Материаловедение

Издание седьмое, стереотипное

Допущено Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки
и специальностям в области
техники и технологии

Москва
Издательство МГТУ имени Н.Э. Баумана
2005

УДК 621.002.3(075.8)
ББК 34.651
М34

Рецензенты: *д-р техн. наук, проф. М.Г. Карпман; кафедра материаловедения и технологии обработки материалов «МАТИ» – Российского государственного технологического университета им. К.Э. Циолковского*

Авторы: *Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин, Н.М. Рыжов, В.И. Силаева*

М34 **Материаловедение**: Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. – 7-е изд., стереотип. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 648 с.: ил.

ISBN 5–7038–1860–5

В седьмом, стереотипном издании учебника (6-е изд. в 2004 г.) изложены закономерности формирования структуры материалов при затвердевании, пластическом деформировании и термической обработке; показана взаимосвязь комплекса физико-механических свойств материалов со структурой; обосновано обеспечение прочности, надежности и долговечности деталей благодаря рациональному выбору материалов с учетом условий эксплуатации. С позиций эксплуатационных требований рассмотрены особенности свойств, обработки и применения металлических и неметаллических материалов современных приборов и машин.

Содержание учебника соответствует программе и курсу лекций, которые авторы читают в МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Для студентов высших технических учебных заведений машиностроительных и приборостроительных специальностей.

УДК 621.002.3(075.8)
ББК 34.651

© Коллектив авторов, 2001
© Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001

ISBN 5–7038–1860–5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Седьмое, стереотипное (6-е изд. в 2004 г.) издание учебника «Материаловедение» соответствует учебным программам курса «Материаловедение», который авторы на протяжении многих лет читают в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана.

Издание учебников по этой дисциплине стало традицией кафедры материаловедения. Первый в нашей стране учебник для машиностроительных вузов был издан в МВТУ им. Н.Э. Баумана профессором И.И. Сидориным в 1930 г. В 1976 г. под его редакцией вышел в свет учебник «Основы материаловедения», в котором был обобщен опыт преподавания этой дисциплины студентам машиностроительных и приборостроительных специальностей. Во втором издании учебника, выпущенного в 1986 г. под общей редакцией профессора Б.Н. Арзамасова, промышленные материалы были классифицированы по эксплуатационным свойствам. Это усилило практическую направленность его разделов и предоставило будущим конструкторам и технологам лучшие возможности для оценки и выбора материалов. Авторы учебника были удостоены Государственной премии СССР. Положительная оценка учебника со стороны научно-технической общественности позволила авторам сохранить такую же структуру в настоящем издании.

Переработку учебника проводили с учетом развития конструкционных и инструментальных материалов, а также способов их обработки. Несмотря на то, что некоторые вопросы, рассмотренные в учебнике, являются факультативными для машиностроительных либо приборостроительных специальностей вузов, авторский коллектив считает их изложение целесообразным, полагая, что факультативность определяется учебной программой каждого вуза в отдельности.

Новый вариант учебника подготовлен авторским коллективом: профессорами Б.Н. Арзамасовым, Г.Г. Мухиным, Н.М. Рыжовым и доцентами В.И. Макаровой и В.И. Силаевой.

Авторы выражают благодарность Фонду авиационно-космических технологий за финансовую поддержку этого издания.

Авторы благодарны рецензентам, чл.-корр. РАН, д-ру техн. наук, проф. А.А. Ильину и д-ру техн. наук, проф. М.Г. Карпману, а также коллективу кафедры «Материаловедение». Авторы признательны инженеру кафедры С.А. Котуновой за помощь в оформлении книги.

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение – наука о материалах, их строении и свойствах уходит своими корнями в далекое прошлое. Во все времена использование природных и созданных человеком материалов зависело от прочности, надежности и долговечности выполненных из них изделий. Сегодня металлы и их сплавы являются самым обширным и универсальным по применению классом материалов. Центральное место среди них занимают две группы сплавов железа – стали и чугуны. Производство стали превышает производство алюминия – второго после железа металла по масштабам производства и применения – в несколько десятков раз.

Как всякая наука, материаловедение представляет собой совокупность знаний, полученных расчетным и экспериментальным путем, которые позволяют сделать обобщения и выводы, а также предвидеть пути развития науки о материалах.

Теоретической основой материаловедения являются соответствующие разделы физики и химии, однако наука о материалах развивается в основном экспериментальным путем.

Материаловедение является поистине интернациональной наукой, ее теоретические основы были заложены трудами ученых разных стран. Среди них необходимо выделить американца Джозайи Уилларда Гиббса (1839 – 1903 гг.) – основоположника физической химии.

Д.К. Чернов (1839 – 1921 гг.) открыл в 1868 г. критические точки в сталях, заложив тем самым научные основы термической обработки.

Значительный вклад в развитие материаловедения внесли русские ученые П.П. Аносов (1799 – 1851 гг.) и Д.И. Менделеев (1834 – 1907 гг.), англичанин Роберт Аустен (1843 – 1902 гг.), немец А. Мартенс (1850 – 1914 гг.).

XX век ознаменовался крупными достижениями в теории и практике материаловедения: были созданы высокопрочные материалы для деталей и инструментов, разработаны композиционные материалы, открыты сверхпроводники, применяющиеся в энергетике и других отраслях техники, открыты и использованы свойства полупроводников. Одновременно

совершенствовались способы упрочнения деталей термической и химико-термической обработкой. Огромное значение для развития отечественного материаловедения в наше время имели работы А.А. Бочвара, Г.В. Курдюмова, В.Д. Садовского и В.А. Каргина.

Условия работы современных машин и приборов выдвигают требования прочности и стойкости материалов в широком интервале температур – от $-269\,^{\circ}C$ у сжиженного гелия до $1000\,^{\circ}C$ и выше при динамических нагрузках, в вакууме и в горячих потоках активных газов. Решение важнейших технических задач, связанных с экономным расходом материалов, уменьшением массы машин и приборов во многом зависит от развития материаловедения. Непрерывный процесс создания новых материалов для современной техники обогащает науку о материалах.

Авторы учебника принадлежат к школе профессора Ивана Ивановича Сидорина, который в 1925 г. начал читать курс лекций по материаловедению и термической обработке для студентов-механиков в МВТУ им. Н.Э. Баумана, а в 1929 г. там же организовал кафедру. Его инженерная и научная деятельность были связаны с развитием отечественной авиации, он активный участник создания первых металлических самолетов, построенных по проектам А.Н. Туполева. Профессор И.И. Сидорин был инициатором открытия Всероссийского института авиационных материалов, где в течение ряда лет он был заместителем начальника.

В годы Великой Отечественной войны профессор И.И. Сидорин был главным металлургом завода № 45, ныне Московского машиностроительного производственного предприятия «Салют», которому присвоен статус Федерального государственного унитарного предприятия.

Раздел 1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

Глава 1

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

1.1. Кристаллические и аморфные тела

В природе существуют две разновидности твердых тел, различающиеся по своим свойствам, — кристаллические и аморфные.

Кристаллические тела остаются твердыми, т.е. сохраняют приданную им форму до вполне определенной температуры, при которой они переходят в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратном направлении. Так, у чистых металлов переход из одного состояния в другое протекает (рис. 1.1) при определенной температуре плавления.

Аморфные тела при нагреве размягчаются в большом температурном интервале, становятся вязкими, а затем переходят в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратном направлении.

Кристаллическое состояние твердого тела более стабильно, чем аморфное.

Аморфные тела в отличие от жидкостей имеют пониженную подвижность частиц. Аморфное состояние можно зафиксировать во многих органических и неорганических веществах ускоренным охлаждением из жидкого состояния. Однако при повторном нагреве, длительной выдержке 20...25 °С, а в некоторых случаях при деформации нестабильность аморфного твердого тела проявляется в частичном или полном переходе в кристаллическое состояние.

Примерами такого перехода могут служить помутнение неорганических стекол при нагреве, частичная кристаллизация плавленого янтаря при нагреве, а также резины при растяжении, сопровождающаяся упрочнением.

Кристаллические тела характеризуются упорядоченным расположением в пространстве частиц, из которых они составлены (ионов, атомов, молекул).

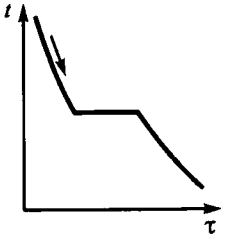


Рис. 1.1. Кривая охлаждения при кристаллизации металла

Свойства кристаллов зависят от электронного строения атомов и характера взаимодействия их в кристалле, от пространственного расположения частиц, химического состава. Все эти детали строения кристаллов описывает понятие «структура».

В зависимости от размеров структурных составляющих и применяемых методов их выявления используют следующие понятия: тонкая структура, микро- и макроструктура.

Тонкая структура описывает расположение частиц в кристалле и электронов в атоме; изучают ее дифракционными методами (рентгенография, электронография, нейтронография). Анализируя дифракционную картину, получаемую при взаимодействии атомов кристалла с короткими волнами ($\lambda = 10^{-10} \ldots 10^{-12}$ м) рентгеновских лучей (или волн электронов, нейтронов), можно получить обширную информацию о строении кристаллов.

Большинство материалов состоит из мелких кристалликов (зерен). Наблюдать такие мелкие структурные составляющие — *микроструктуру* можно с помощью оптического (до 10^{-7} м) или электронного (до $2 \cdot 10^{-10}$ м) микроскопа.

Микроскопические методы дают возможность определить размеры и форму кристаллов, наличие различных по своей природе кристаллов, их распределение и относительные объемные количества, форму инородных включений и микропустот, ориентирование кристаллов, наличие специальных кристаллографических признаков (двойникование, линии скольжения и др.). Это далеко не полное перечисление характеризует обширность тех сведений, которые можно получить при помощи микроскопа.

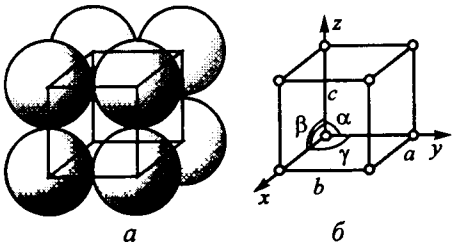
Изучая строение кристаллов — макроструктуру — невооруженным глазом или при небольших увеличениях с помощью лупы, можно выявить характер излома, усадочные раковины, поры, размеры и форму крупных кристаллов. Используя специально приготовленные образцы (шлифованные и травленые), обнаруживают трещины, химическую неоднородность, волокнистость.

Исследование макроструктуры, несмотря на свою простоту, является очень ценным методом изучения материалов.

1.2. Элементы кристаллографии

1.2.1. Кристаллическая решетка

В кристалле *частицы* (ионы, атомы, молекулы), из которых построен кристалл, сближены до соприкосновения и располагаются различно, но закономерно по разным направлениям (рис. 1.2, *а*). Для упрощения



а *б*

Рис. 1.2. Расположение частиц в кристалле:
а – пространственное изображение; *б* – схема

пространственное изображение заменяют схемами (рис. 1.2, *б*), отмечая точками центры тяжести частиц. Кристаллы различаются симметрией расположения частиц.

Если в кристалле провести три направления x, y, z, не лежащих в одной плоскости, то расстояния между частицами, расположенными по этим направлениям, в общем случае неодинаковы и соответственно равны a, b, c.

Плоскости, параллельные координатным плоскостям, находящиеся на расстоянии a, b, c разбивают кристалл на множество параллелепипедов, равных и параллельно ориентированных. Наименьший параллелепипед называют *элементарной ячейкой*. Последовательное перемещение его образует пространственную *кристаллическую решетку*. Вершины параллелепипеда называют *узлами* пространственной решетки. С этими узлами совпадают центры тяжести частиц, из которых построен кристалл.

Для описания элементарной ячейки кристаллической решетки используют шесть величин: три отрезка, равные расстояниям a, b, c до ближайших частиц по осям координат, и три угла α, β, γ между этими отрезками.

Соотношения между этими величинами определяются симметрией, согласно которой все кристаллы подразделяют на семь систем (табл. 1.1).

Размер элементарной ячейки кристаллической решетки оценивают отрезки a, b, c. Их называют *периодами решетки*.

В большинстве случаев решетки имеют сложное строение, так как частицы находятся не только в узлах, но и на гранях или в центре решетки (рис. 1.3). О степени сложности судят по *числу частиц*, приходящихся на одну элементарную ячейку. В простой пространственной решетке (см. рис. 1.3, *а*) всегда на одну ячейку приходится одна частица. В каждой ячейке имеется восемь вершин, но каждая частица в вершине относится, в свою очередь, к восьми ячейкам. Таким образом, от узла на долю каждой ячейки приходится 1/8 объема, а всего узлов в ячейке восемь, следовательно, на ячейку приходится одна частица.

Таблица 1.1. **Кристаллические системы элементов**

Система	Ребра	Углы
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$
		$\gamma \neq 90°$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$
		$\gamma = 120°$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

В сложной пространственной решетке на одну ячейку всегда приходится больше одной частицы. На объемно-центрированную ячейку (см. рис. 1.3, *б*) приходятся две частицы: одна от вершины и другая центрирующая, которая относится только к данной ячейке. В гранецентрированной ячейке (см. рис. 1.3, *в*) имеются четыре частицы: одна от вершины и три от шести центрированных плоскостей, так как частица, находящаяся в центре плоскости, относится одновременно к двум ячейкам.

Система, период и число частиц, приходящихся на элементарную ячейку, полностью определяют расположение частиц в кристалле. Дополнительными характеристиками кристаллической решетки являются координационное число и коэффициент компактности.

Число ближайших равноудаленных частиц определяет *координационное число* К. Например, в решетке объемно-центрированного куба (ОЦК)

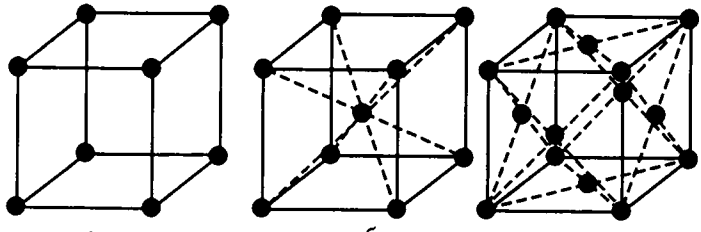


Рис. 1.3. Типы элементарных ячеек кристаллических решеток:
а – простая; *б*, *в* – сложные

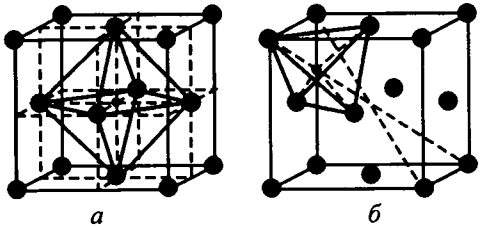


Рис. 1.4. Октаэдрические (*а*) и тетраэдрические (*б*) поры в металлах с ГЦК решеткой

для каждого атома число таких соседей будет равно восьми (К8). Для простой кубической решетки координационное число будет 6 (К6), для гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) — 12 (К12).

Отношение объема всех частиц, приходящихся на одну элементарную ячейку, ко всему объему элементарной ячейки определяет *коэффициент компактности*. Для простой кубической решетки его значение равно 0,52, для ОЦК — 0,68 и для ГЦК — 0,74.

Оставшееся пространство образуют поры, которые подразделяют на октаэдрические и тетраэдрические. На рис. 1.4 центры этих пор показаны маленькими точками на ГЦК решетке. Радиус октаэдрической поры составляет 0,41, а тетраэдрической поры — лишь 0,22 радиуса частицы.

Для многих металлов характерна плотная упаковка частиц. Если частицы изобразить в виде шаров, а для большинства частиц это справедливо, так как они обладают шаровой симметрией, то при упаковке получаются структуры, показанные на рис. 1.5.

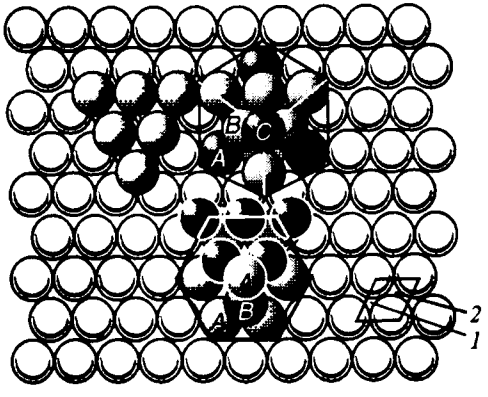


Рис. 1.5. Плотная упаковка атомов в кристаллах

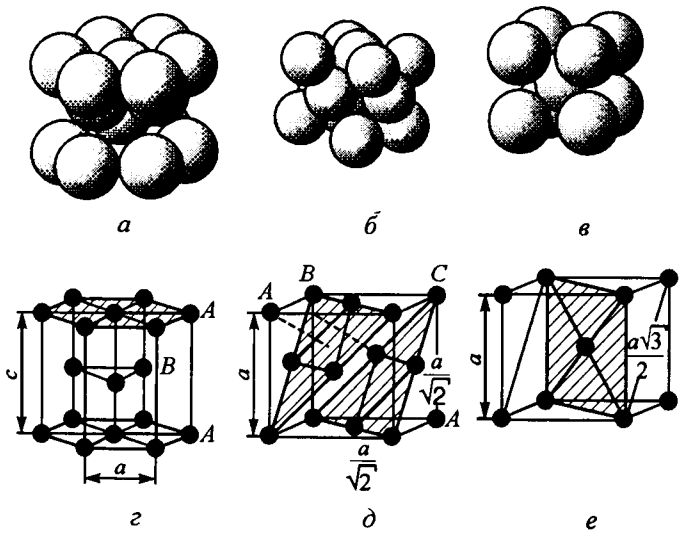


Рис. 1.6. Элементарные ячейки кристаллических решеток:
а, г – ГП; *б, д* – ГЦК; *в, е* – ОЦК

На первый слой шаров, обозначенных A, в лунки *1* накладывается второй слой шаров, обозначенных B. Для следующего слоя шаров возможны два варианта: если шары укладываются над первым слоем, то решетка получается гексагональная плотноупакованная (ГП) (внизу); если третий слой шаров C укладывается на второй над лунками *2* и только четвертый слой повторяет первый слой шаров A, то получается ГЦК решетка (вверху).

Шестигранная призма на рис. 1.6 изображает ГП кристаллическую решетку. Однако элементарной ячейкой здесь является элемент, выделенный жирными линиями. В нем $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$. Исходя из чисто геометрических соображений, можно определить отношение периодов c/a, если частицы обладают сферической симметрией. Оно равно 1,633.

При отклонении частиц от сферической симметрии возможно образование гексагональных структур с отношением периодов, отличающихся от 1,633, а также ОЦК структур (см. рис. 1.6).

1.2.2. Кристаллографические индексы

По параллельным направлениям свойства одинаковы, поэтому достаточно указать для всего семейства параллельных прямых одно направление, проходящее через начало координат. Это дает возможность задать

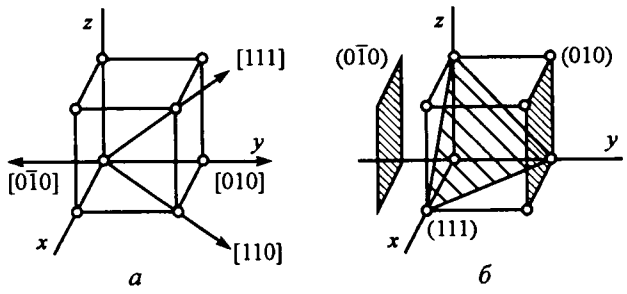


Рис. 1.7. Кристаллографические индексы направлений (*а*) и плоскостей (*б*)

направление прямой только одной точкой, так как другой всегда является начало координат. Такой точкой является узел кристаллической решетки, занимаемый частицей. Координаты этого узла выражают целыми числами u, v, w в единицах отрезков a, b, c, заключают в квадратные скобки $[u, v, w]$ и называют *индексами направления*. Отрицательное значение индекса обозначают знаком «минус» над ним (рис. 1.7, *а*).

Положение плоскости в пространстве определяется отрезками, отсекаемыми плоскостью по координатным осям. Эти отрезки выражают целыми числами m, n, p в единицах отрезков a, b, c. Принято за индексы плоскостей брать обратные отрезки: $h = 1/m$; $k = 1/n$; $l = 1/p$. Три числа h, k, l, заключенные в круглые скобки, называют *индексами плоскости* (рис. 1.7, *б*). Если плоскость отсекает по осям отрицательные отрезки, то это отмечают знаком «минус» над соответствующим индексом.

1.2.3. Анизотропия

Анизотропия — это зависимость свойств кристалла от направления, возникающая в результате упорядоченного расположения атомов (ионов, молекул) в пространстве. Свойства кристаллов определяются взаимодействием атомов. В кристалле расстояния между атомами в различных кристаллографических направлениях различны, а поэтому различны и свойства.

Анизотропия присуща многим свойствам кристаллов. Наиболее сильно она проявляется в кристаллах со структурами, обладающими малой симметрией (табл. 1.2).

Из приведенных значений температурных коэффициентов линейного расширения в кристаллах по трем координатным осям можно заключить, что анизотропия резко проявляется у моноклинных и ромбических кристаллов и практически незаметна у кубических.

Таблица 1.2. **Температурный коэффициент линейного расширения кристаллов**

Система	Кристалл	α_1	α_2	α_3
		$^\circ C^{-1}$		
Моноклинная	Нитроанилин	150	8	24
Ромбическая	U_α	82	−1,5	23
Гексагональная	Графит	−1,5	−1,5	28
	Zn	8	8	65
Тетрагональная объемно-центрированная	Sn_β	31	31	16
Кубическая	Алмаз	0,6	0,6	0,6
	Cu	17	17	17

Анизотропия свойств проявляется при использовании *монокристаллов*, полученных искусственным путем. В природных условиях кристаллические тела — *поликристаллы*, т.е. состоят из множества мелких различно ориентированных кристаллов. В этом случае анизотропии нет, так как среднестатистическое расстояние между атомами по всем направлениям оказывается примерно одинаковым. В связи с этим поликристаллические тела считают мнимоизотропными. В процессе обработки давлением поликристалла кристаллографические плоскости одного индекса в различных зернах могут ориентироваться параллельно. Такие поликристаллы называют *текстурованными* и они, подобно монокристаллам, анизотропны.

Ниже приведены значения модуля упругости для моно- и поликристаллов трех металлов, ГПа:

	Монокристалл*	Поликристалл
Cu (ГЦК)	68/104	121
Fe (ОЦК)	135/290	214
Zn (ГП)	35/126	100

* В числителе – минимальное значение, в знаменателе – максимальное.

Видно, что значения свойств поликристаллов занимают промежуточные положения в интервалах значений для монокристаллов.

Прочность и пластичность монокристалла меди изменяются в зависимости от направления ($\sigma_в = 350 \ldots 180$ МПа; $\delta = 10 \ldots 50$ %). Для поликристаллической меди $\sigma_в = 250$ МПа и $\delta = 40$ %.

1.3. Влияние типа связи на структуру и свойства кристаллов

1.3.1. Взаимодействие частиц в кристаллах

Тип связи, возникающий между частицами в кристалле, определяется электронным строением атомов, вступающих во взаимодействие. Частицы в кристалле сближаются на определенное расстояние, которое обеспечивает кристаллу наибольшую термодинамическую стабильность. Расстояние, на которое сближаются частицы, определяется взаимодействием сил, действующих в кристалле.

Силы притяжения возникают благодаря взаимодействию электронов с положительно заряженным ядром собственного атома, а также с положительно заряженными ядрами соседних атомов. Силы отталкивания образуются в результате взаимодействия положительно заряженных ядер соседних атомов при их сближении. Они проявляются при сильном сближении и растут интенсивнее, чем силы притяжения (рис. 1.8).

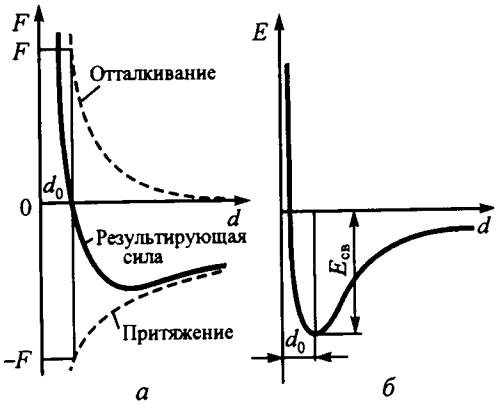


Рис. 1.8. Изменение силы взаимодействия (*а*) и энергии связи (*б*) при сближении атомов в кристалле

Уравновешивание сил происходит при сближении частиц на расстояние d_0. Этому сближению соответствует минимум энергии связи $E_{св}$, что делает кристалл термодинамически стабильным. Энергия связи для различных кристаллов приведена ниже:

Кристалл	Ar	CH_4	Алмаз	SiC	LiF	NaCl	Fe	Na
Энергия, кДж/моль	7,5	10	750	1180	1000	750	390	110
Тип связи	Молекулярная		Ковалентная		Ионная		Металлическая	

Она определяет температуру плавления, модуль упругости, температурный коэффициент линейного расширения и др.

Электронное строение атомов при сближении в кристалле претерпевает существенные изменения. Энергетические подуровни превращаются в зоны, которые, перекрываясь, делают возможным обмен и обобществление валентных электронов. Плотность заполнения электронами валентных зон определяет электрические и тепловые свойства.

Наличие незаполненных подуровней в валентной зоне кристаллов, что наблюдается в металлах, обеспечивает кристаллам хорошую электрическую проводимость.

При полном заполнении валентной зоны переход электронов возможен только в том случае, если они сумеют преодолеть зону запрещенных энергий и перейдут в зону более высоких энергий, имеющую свободные подуровни. Для такого перехода электрону необходима большая энергия. Кристаллы с такой электронной структурой по своим электрическим свойствам относятся к полупроводниковым или диэлектрикам.

Все кристаллы по характеру превалирующей связи подразделяют на молекулярные, ковалентные, металлические и ионные. Однако такое разделение условно, так как в некоторых случаях может действовать не один тип связи, а несколько.

1.3.2. Молекулярные кристаллы

Кристаллы, в которых преобладает молекулярная связь, возникающая между любыми частицами (ионами, атомами, молекулами), называют молекулярными. Для многих кристаллов она мала по сравнению с другими, более прочными связями.

В кристаллах инертных газов эта связь единственная, а следовательно, она определяет структуру и свойства кристаллов.

Известно, что аргон, так же как и другие инертные газы, может переходить в жидкое и даже твердое состояние при очень низких температурах.

Атомы инертных газов имеют полностью достроенные энергетические уровни, а поэтому при сближении атомов обмен электронами невозможен. Возникновение сил притяжения между атомами объясняют их мгновенной поляризацией при сближении (рис. 1.9).

Аналогичные связи действуют между молекулами с насыщенными связями в кристаллах двухатомных газов H_2, N_2, Cl_2, существование которых возможно лишь при очень низких температурах; в кристаллах J_2, H_2O, CO_2, а также в кристаллах CH_4 и других органических веществ — при нормальных условиях.

Силы Ван-дер-Ваальса между частицами не имеют направленного характера, так как мгновенный диполь образуется с каждым из соседних атомов. В результате атомы, стремясь увеличить число соседей в кристаллической решетке, укладываются наиболее компактным образом. Типичной решеткой для инертных газов является ГЦК (см. рис. 1.6, *б*, *д*).

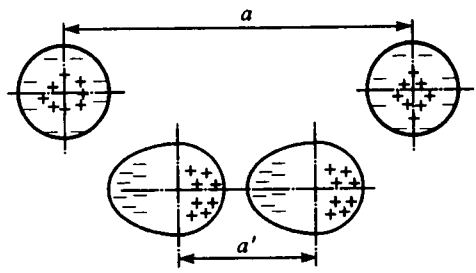


Рис. 1.9. Образование диполей при сближении атомов аргона

Кристалл иода имеет ромбическую гранецентрированную решетку (рис. 1.10).

Энергия связи сил Ван-дер-Ваальса невелика, поэтому молекулярные кристаллы имеют низкие температуры плавления и легко возгоняются. Молекулярные кристаллы — диэлектрики, так как кристалл построен из электрически нейтральных атомов (молекул), у которых энергетические зоны полностью достроены.

1.3.3. Ковалентные кристаллы

Кристаллы, в которых преобладает ковалентный тип связи, называют ковалентными. Их образуют элементы IV, V, VI подгруппы В Периодической системы Д.И. Менделеева: углерод, кремний, германий, сурьма, висмут и др. При взаимодействии атомы обобществляют свои валентные электроны с соседними атомами, достраивая таким образом валентную зону. Каждая связь образуется парой электронов, движущихся по замкнутым орбитам между двумя атомами. Число атомов n, с которыми происходит обобществление электронов, зависит от валентности элемента

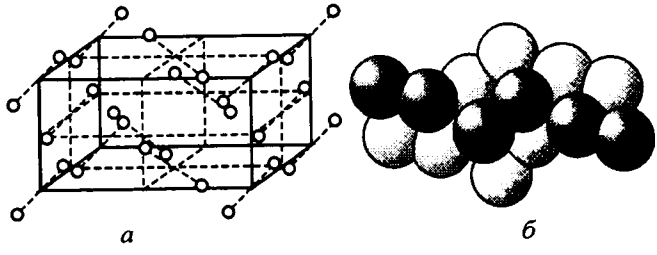
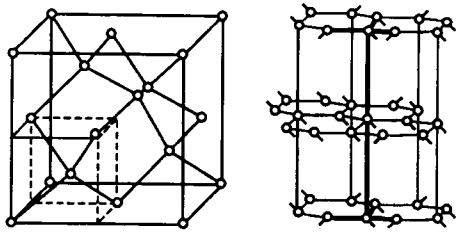


Рис. 1.10. Кристаллическая решетка иода:
а – схема; *б* – пространственное изображение



а *б*

Рис. 1.11. Кристаллические решетки алмаза (*а*) и графита (*б*)

и может быть определено по формуле $n = 8 - N$, где N — валентность элемента. Например, для углерода это число $n = 4$, т.е. атом углерода имеет четыре валентных электрона, посредством которых он образует четыре направленные связи и вступает в обменное взаимодействие с четырьмя соседними атомами.

В природе углерод встречается в двух кристаллических формах (рис. 1.11). Обе кристаллические решетки характеризует наличие у каждого атома четырех соседей. В сложной решетке алмаза все четыре соседа располагаются на одинаковом расстоянии от центрального атома (хорошо видно в элементе, показанном штриховой линией).

В слоистой ГП решетке графита один из четырех соседей (см. жирные линии на рис. 1.11) находится на значительном удалении. Между тремя атомами в плоскости основания решетки действуют ковалентные силы, а между основаниями — слабые силы Ван-дер-Ваальса. При деформации графита в первую очередь разрушаются связи между слоями, чем и объясняется низкая твердость графита. Коэффициент линейного расширения велик в направлении действия сил Ван-дер-Ваальса (см. табл. 1.2).

Ковалентная связь характеризуется направленностью. Вследствие этого атомы в ковалентных кристаллах укладываются некомпактно и образуют кристаллические структуры с небольшим координационным числом. Так, ГЦК решетка алмаза имеет координационное число 4 (К4).

Вследствие большой энергии связи ковалентные кристаллы характеризуются высокими температурами плавления.

Образование заполненных валентных зон при такой связи превращает ковалентные кристаллы в полупроводники и даже диэлектрики. Алмаз — диэлектрик. Хорошая электрическая проводимость графита объясняется заменой одной из четырех ковалентных связей металлической связью, в результате чего появляются свободные носители электрического тока.

Температурный коэффициент электрического сопротивления у ковалентных кристаллов имеет отрицательное значение, т.е. при нагреве электрическое сопротивление снижается. К ковалентным кристаллам относятся многие сложные кристаллические вещества, состоящие из разнородных атомов, например карбид кремния, нитрид алюминия и др.

1.3.4. Металлические кристаллы

Это кристаллы, в которых преобладает металлический тип связи. Их образуют элементы всех подгрупп А и I — III подгрупп В Периодической системы элементов. В металлическом кристалле при взаимодействии с элементами других групп атомы легко отдают свои валентные электроны и превращаются в положительные ионы.

При взаимодействии валентные энергетические зоны атомов перекрываются, образуя общую зону со свободными подуровнями. Это дает возможность валентным электронам свободно перемещаться в пределах этой зоны.

Таким образом, валентные электроны в металле нельзя считать потерянными или приобретенными атомами. Они обобществлены атомами в объеме всего кристалла в отличие от ковалентных кристаллов, в которых такое обобществление ограничено одной парой атомов.

Металлическая связь ненаправленная. Следствием этого является высокое координационное число и большая компактность кристаллических структур металлов. Как указывалось, большим координационным числом, характеризующим компактность решетки, обладают кристаллические структуры ГЦК и ГП. ГЦК решетку имеют такие металлы, как Ni, Ag, Cu, Au, Fe, Pt, Al и Pb. ГП решетка встречается у многих металлов, но отношение $c/a = 1{,}633$, соответствующее сферической симметрии атомов, имеют лишь Mg и Co. Отклонение c/a от значения 1,633 объясняют наличием доли ковалентной связи и возникшей в результате этого несферической симметрии атомов. При расположении несферических атомов в кристалле своей большой осью вдоль оси z отношение $c/a > 1{,}633$ (Zn и Cd). При расположении атомов малой осью вдоль оси z отношение $c/a < 1{,}633$ (Be, Ti_α, Zr_α). ОЦК решетку имеют Fe_α, Cr, Mo, W, V, Ta, Ti_β, Nb, Zr_β. Такая структура не обладает большой плотностью упаковки.

Среди кристаллов распространено явление *полиморфизма* — способность в твердом состоянии при различных температурах (или давлении) иметь различные типы кристаллических структур. Эти кристаллические структуры называют *аллотропическими формами*, или *модификациями*. Низкотемпературную модификацию называют α, а высокотемпературные — β, γ, δ и т.д.

Стабильность модификаций при определенных температуре[1] и давлении определяется значением термодинамического потенциала

$$G = H - ST. \tag{1.1}$$

[1] В термодинамических расчетах температура приведена в кельвинах, в остальных случаях — в градусах Цельсия.

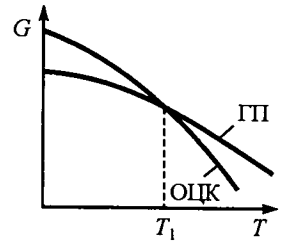


Рис. 1.12. Изменение термодинамического потенциала двух модификаций металла при нагреве

Более стабильной при данной температуре будет модификация, имеющая меньшее алгебраическое значение термодинамического потенциала, что может быть достигнуто либо вследствие уменьшения энтальпии H, либо путем увеличения энтропии S.

В металлических кристаллах плотноупакованные структуры ГП (К12) и ГЦК (К12) (рис. 1.12) вследствие меньшей энтальпии устойчивы при низких температурах (до T_1). Более «рыхлая» структура ОЦК (К8) имеет большую энтропию, а поэтому устойчива при повышенных температурах. Этим объясняется стабильность ОЦК решетки при высоких температурах во многих металлах Ti, Zr, Fe, U. Стабильность ОЦК решетки в железе при низких температурах связывают с возрастанием электронной составляющей энтропии.

Температурным полиморфизмом обладают около тридцати металлов (табл. 1.3). Быстрое охлаждение может сохранить высокотемпературную модификацию в течение длительного времени при 20 ... 25 °С, так как низкая диффузионная подвижность атомов при таких температурах не способна вызвать перестройку решетки.

При нагреве до 2000°С и давлении $\sim 10^{10}$ Па углерод в форме графита перекристаллизуется в алмаз. При очень больших давлениях в железе обнаружена низкотемпературная модификация с ГП решеткой.

Рост давления может приводить к превращению при низких температурах менее плотноупакованных модификаций в плотноупакованные структуры. В Ge, Si и Sn при больших давлениях обнаружено превращение ковалентных кристаллов с решеткой алмаза (К4) в металлические кристаллы с тетрагональной объемно-центрированной решеткой (К8).

Энергия металлической связи несколько меньше, чем ковалентной, поэтому металлы в большинстве случаев по сравнению с ковалентными кристаллами имеют более низкие температуры плавления, модуль упругости, но более высокий температурный коэффициент линейного расширения.

Для большинства случаев с увеличением энергии связи $E_{\text{св}}$ растут температура плавления $t_{\text{пл}}$, модуль упругости E, энергия активации самодиффузии $Q_{\text{диф}}$, а коэффициент линейного расширения α, наоборот, уменьшается (табл. 1.4). Закономерность обнаружена экспериментально и имеет ряд исключений: аномально завышен модуль упругости у бериллия,

Таблица 1.3. **Кристаллическая структура полиморфных металлов**

Металл	Кристаллическая структура	Температура существования данной модификации, °С
Титан	ГП	До 882
	ОЦК	882-1668
Цирконий	ГП	До 862
	ОЦК	862-1852
Олово	Алмазная	До 13
	ТОЦ*	13-232
Уран	Ромбическая	До 663
	ТОЦ*	663-764
	ОЦК	764-1130
Железо	ОЦК	До 911
	ГЦК	911-1392
	ОЦК	1392-1539
Кобальт	ГП	До 477
	ГЦК	477-1490

*Тетрагональная объемно-центрированная.

Таблица 1.4. **Энергия межатомной связи и свойства металлов**

Металл	$E_{св}$, кДж/моль	$t_{пл}$, °С	$\alpha \cdot 10^6$, °С$^{-1}$ (25 – 100 °С)	E, ГПа	$Q_{диф}$, кДж/моль	γ, г/см^3 (25 °С)
Mg	151	650	26	45	134	1,7
Al	232	660	24	71	142	2,7
Cu	340	1083	16	121	197	8,9
Be	–	1284	12	310	160	1,8
Fe	396	1539	12	214	250	7,8
Ti	419	1665	9,9	112	122	4,5
Zr	460	1852	9,6	70	92	6,5
Cr	–	1875	6,2	280	310	7,1
V	–	1919	8,7	135	398	6,1
Nb	–	2468	7,2	124	398	8,6
Mo	670	2625	5,1	334	424	10,2
Ta	–	3000	6,5	185	460	16,6
W	880	3410	4,4	420	500	19,3

что позволяет использовать его сплавы как материалы повышенной жесткости; титан и цирконий имеют заниженные значения не только модуля упругости, но и энергии активации самодиффузии (последнее объясняет их пониженную жаропрочность).

Вследствие ненаправленности металлической связи и образования плотноупакованных структур металлические кристаллы более пластичны и менее тверды, чем ковалентные. Хорошая электрическая проводимость обеспечивается наличием у них свободных подуровней в валентной энергетической зоне. Температурный коэффициент электрического сопротивления у металлических кристаллов имеет положительное значение, т.е. электрическое сопротивление при нагреве растет.

1.3.5. Ионные кристаллы

В сложных кристаллах, состоящих из элементов различной валентности, возможно образование ионного типа связи. Такие кристаллы называют ионными.

При сближении атомов и перекрытии валентных энергетических зон между элементами происходит перераспределение электронов: электроположительный элемент теряет валентные электроны, превращаясь в положительный ион, а электроотрицательный — приобретает их, достраивая тем самым свою валентную зону до устойчивой конфигурации, как у инертных газов. Таким образом, в узлах ионного кристалла располагаются ионы. Представитель этой группы — кристалл FeO, решетка которого состоит из отрицательно заряженных ионов кислорода и положительно заряженных ионов железа.

Для ионных кристаллов координационное число определяется соотношением радиусов металлического и неметаллического ионов, так как каждый ион стремится притянуть к себе как можно больше ионов противоположного знака. В решетке ионы укладываются как шары разных диаметров. Радиус неметаллического иона больше радиуса металлического, и поэтому металлические ионы заполняют поры в кристаллической решетке, образованной ионами неметалла. В ионных кристаллах координационное число определяет число ионов противоположного знака, которые окружают данный ион.

Приведенные ниже значения отношений радиуса металла $R_м$ к радиусу неметалла $R_{нм}$ и соответствующие им координационные числа вытекают из геометрии упаковки шаров разных диаметров:

K	8	6	4	2
$R_м/R_{нм}$ . . .	1—0,73	0,73—0,41	0,41—0,22	0,22

Для FeO координационное число будет равно 6, так как указанное соотношение равно 0,54. На рис. 1.13 приведена кристалличеcкая решетка FeO. Ионы кислорода образуют ГЦК решетку, ионы железа занимают в ней поры. Каждый ион железа окружен шестью ионами кислорода, и, наоборот, каждый ион кислорода окружен шестью ионами железа. В связи с этим в ионных кристаллах нельзя выделить пару ионов, которые можно было бы считать молекулой. При испарении такой кристалл распадается на молекулы.

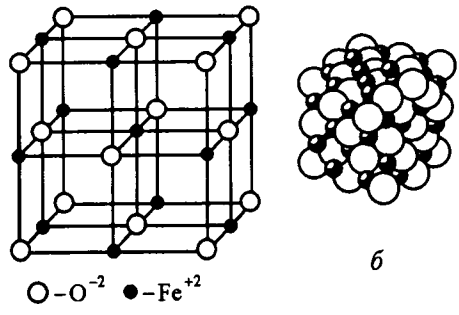


Рис. 1.13. Кристаллическая решетка FeO:
а – схема; *б* – пространственное изображение

При нагреве соотношение ионных радиусов может изменяться, так как у неметалла он возрастает интенсивнее, чем у металла. Это приводит к изменению типа кристаллической структуры, т.е. к полиморфизму. Например, у оксида Fe_2O_3 при нагреве шпинельная кристаллическая решетка изменяется на ромбоэдрическую решетку.

Энергия связи ионного кристалла по своему значению близка к энергии связи ковалентного кристалла и превышает энергию связи металлического и тем более молекулярного кристаллов. В связи с этим ионные кристаллы имеют высокие температуру плавления и модуль упругости и низкие коэффициенты сжимаемости и линейного расширения. Заполнение энергетических зон вследствие перераспределения электронов делает ионные кристаллы полупроводниками или диэлектриками.

1.4. Фазовый состав сплавов

Термин «сплав» в настоящее время имеет более широкое значение, чем во время его появления. Если раньше промышленные материалы, содержащие несколько элементов, получали преимущественно путем сплавления, то сейчас для этого используют различные технологические способы: порошковую металлургию (прессование твердых частиц и их последующее спекание при высоких температурах), диффузионный метод (проникновение одного вещества в другое твердое вещество при высоких температурах), плазменное напыление, кристаллизацию из паров в вакууме, электролиз и т.д. Преимущественное использование в промышленности находят сплавы металлов с металлами или неметаллами. В сплавах элементы могут по-разному взаимодействовать между собой, образуя различные по химическому составу, типу связи и строению кристаллические

фазы. *Фазой* называется однородная, отделенная поверхностью раздела часть металла или сплава, имеющая одинаковые состав, строение и свойства. В зависимости от атомно-кристаллической структуры различают твердые растворы и промежуточные фазы. *Твердыми растворами* называются кристаллы, в которых сохраняется тип кристаллической решетки элемента-растворителя. В промежуточных фазах образуется новый тип кристаллической решетки, отличающийся от решеток элементов, его образующих.

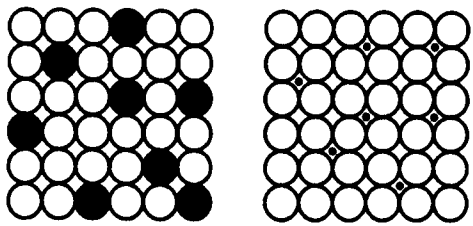
Таким образом, помимо классификации кристаллов по видам связи используют классификацию по типам кристаллической решетки, которая позволяет прогнозировать характер изменения свойств сплава в зависимости от химического состава.

1.4.1. Твердые растворы

Твердые растворы являются кристаллическими фазами переменного состава. Атомы растворенного элемента В размещаются в кристаллической решетке растворителя — элемента А, замещая атомы в узлах решетки или внедряясь между узлами. В первом случае кристаллы называют *твердыми растворами замещения*, во втором — *твердыми растворами внедрения* (рис. 1.14). Количество замещенных атомов, так же как и количество внедренных, может изменяться в широких пределах, что и приводит к переменной растворимости твердых растворов.

Твердые растворы обозначаются буквами греческого алфавита: α, β, γ и т.д. или А(В), где А — растворитель, В — растворенный элемент.

Твердые растворы замещения. Замещение атомов растворителя А атомами растворенного элемента В возможно, если атомные радиусы отличаются не более, чем на 15 %. Это условие называют *размерный фактор*. В твердых растворах атомы растворенного вещества, как правило, распределяются в решетке растворителя статистически. Вокруг атома растворенного вещества возникают местные искажения пространственной решетки, которые приводят к изменению свойств и среднего периода решетки. Растворение элементов с меньшим атомным радиусом, чем атомный радиус растворителя, вызывает уменьшение среднего периода решетки, а с большим — его увеличение.



а *б*

Рис. 1.14. Атомно-кристаллическая структура твердого раствора (схема):
а – твердый раствор замещения;
б – твердый раствор внедрения

Образование твердых растворов всегда сопровождается увеличением электрического сопротивления и уменьшением температурного коэффициента электрического сопротивления; твердые растворы обычно менее пластичны (исключение составляют твердые растворы на основе меди) и всегда более твердые и прочные, чем чистые металлы.

Растворимость элементов в твердом состоянии уменьшается при увеличении различия в атомных радиусах сплавленных элементов и их валентности.

При образовании твердых растворов замещения возможна и неограниченная растворимость элементов в твердом состоянии, т.е. когда при любом количественном соотношении сплавляемых элементов все разнородные атомы размещаются в узлах общей пространственной решетки.

Неограниченная растворимость наблюдается при соблюдении размерного фактора и если элементы имеют одинаковый тип кристаллической решетки. Неограниченная растворимость в твердом состоянии наблюдается в сплавах Cu–Au, Cu–Ni, Ge–Si. В полиморфных металлах встречается неограниченная растворимость в пределах одной модификации пространственной решетки. Например, Fe_α дает неограниченный ряд твердых растворов с хромом (ОЦК решетки), а Fe_γ — неограниченный ряд твердых растворов с никелем (ГЦК решетки).

Многие твердые растворы замещения при относительно невысоких температурах способны находиться в упорядоченном состоянии, т.е. вместо статистического распределения разносортных атомов в узлах пространственной решетки атомы одного и другого металла размещаются в совершенно определенном порядке. Такие твердые растворы называются упорядоченными[1].

Переход из неупорядоченного в упорядоченное состояние происходит при определенной температуре или в определенном интервале температур. Температура, при которой твердый раствор полностью разупорядочивается, называется *точкой Курнакова* и обозначается $\theta_к$. Упорядочение происходит обычно только при медленном охлаждении твердого раствора из температурной области выше $\theta_к$.

Упорядоченные твердые растворы встречаются в системах с значительной или неограниченной растворимостью в твердом состоянии; при этом полная упорядоченность возникает при концентрациях твердого раствора, соответствующих простым атомным соотношениям компонентов типа AB или AB_3. Частичная упорядоченность наблюдается при составах, близких к указанным. Расположение атомов в упорядоченных твердых растворах двух сплавов меди с золотом, составов, соответствующих концентрациям $AuCu_3$ и AuCu, показано на рис. 1.15.

[1] Используется также термин «сверхструктура».

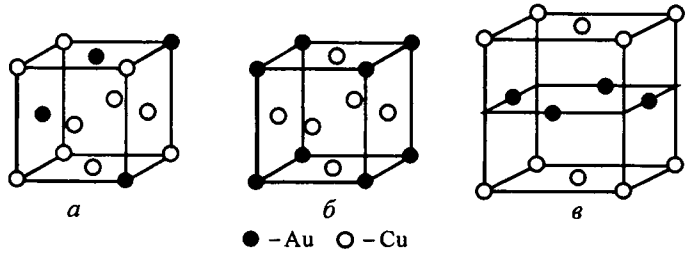


Рис. 1.15. Кристаллическая решетка сплавов меди с золотом:
а – неупорядоченный твердый раствор; *б* – упорядоченный твердый раствор (сплав $AuCu_3$); *в* – упорядоченный твердый раствор (сплав AuCu)

Возникновение и исчезновение порядка в расположении атомов твердых растворов сопровождается изменением свойств. При упорядочении возрастают электропроводность, температурный коэффициент электрического сопротивления, твердость и прочность; снижается пластичность сплава. У ферромагнитных сплавов изменяются магнитные свойства: например, у пермаллоев (магнитные сплавы железа с никелем) при упорядочении в несколько раз уменьшается магнитная проницаемость. Некоторые сплавы в неупорядоченном состоянии парамагнитны, а после упорядочения становятся ферромагнитными, например сплавы Гейслера (Mn–Cu–Al).

Твердые растворы внедрения. Такие твердые растворы возникают при сплавлении переходных металлов с неметаллами, имеющими малый атомный радиус — водородом, азотом, углеродом, бором.

Основным условием, определяющим возможность растворения путем внедрения, является размерный фактор. Размер межузельного атома должен быть несколько больше размера поры.

Твердые растворы внедрения всегда имеют ограниченную растворимость и встречаются преимущественно тогда, когда растворитель имеет ГП или ГЦК решетки, в которых имеются поры с радиусом $0{,}41R$, где R — радиус атома растворителя. В ОЦК решетке растворимость путем внедрения мала, так как размер пор не превосходит $0{,}29R$.

Примером твердых растворов внедрения, имеющих промышленное значение, являются твердые растворы углерода в Fe_γ и Fe_α. Так, Fe_γ с ГЦК решеткой растворяет до 2,14 % (мас.) углерода, а Fe_α с ОЦК решеткой почти совсем его не растворяет (максимальная растворимость составляет около 0,02 % (мас.)).

Искажения решетки при образовании твердых растворов внедрения больше, чем при образовании твердых растворов замещения, поэтому у них более резко изменяются и свойства. По мере увеличения концентрации растворенного элемента в твердом растворе заметно возрастают электрическое сопротивление, твердость и прочность, но и значительно понижаются пластичность и вязкость.

В сплавах, содержащих более двух элементов, возможно растворение в одном и том же растворителе и путем замещения, и путем внедрения. Так, при сплавлении железа с марганцем и углеродом получится твердый раствор, в котором марганец растворяется путем замещения, а углерод — путем внедрения.

В заключение следует подчеркнуть, что твердые растворы — это кристаллы, наиболее близкие по свойствам к растворителю, так как сохраняют его кристаллическую решетку и тип связи. В частности, твердые растворы на основе металлов отличаются высокой технологической пластичностью: хорошо деформируются в горячем, а многие и в холодном состоянии.

Твердые растворы составляют основу большинства промышленных конструкционных сплавов и сплавов специального назначения.

1.4.2. Промежуточные фазы

Кристаллы, образованные различными элементами и имеющие собственный тип кристаллической решетки, отличающийся от решеток, составляющих их элементов, называются *промежуточной фазой.*

В зависимости от природы элементов в промежуточных фазах может быть любой тип связи, который, в первую очередь, и определяет свойства кристаллов, в частности электрические свойства.

Расположение атомов (или ионов) в решетке может быть неупорядоченным либо полностью или частично упорядоченным.

Промежуточные фазы, как и твердые растворы, являются кристаллами, существующими в некотором интервале концентраций, иногда очень малом. Переменный состав объясняется либо наличием небольших межузельных «лишних» атомов (или ионов) в кристаллической решетке промежуточной фазы, либо недостатком атомов в узлах решетки.

Промежуточные фазы обозначают так же, как и твердые растворы, буквами греческого алфавита. Однако допускаются обозначения и химическими формулами, которые отражают состав (стехиометрический), при котором кристаллы не имеют дефектов — межузельных атомов и вакансий.

Пока не существует полной классификации многочисленных и разнообразных промежуточных фаз. Замечено, что структура промежуточной фазы зависит от трех факторов: относительного размера атомов, их валентности и от положения в Периодической системе элементов, что определяет их электронную структуру.

Системы металл — неметалл

Фазы с ионным типом связи. К ним относятся оксиды металлов. Простой оксид железа FeO имеет ГЦК решетку (см. рис. 1.13). Все кислородные узлы решетки заполнены, тогда как часть металлических узлов свободна. Таким образом, оксид FeO имеет структуру с большим дефицитом металлических ионов, что определяет появление полупроводниковых свойств.

Оксид железа Fe_3O_4 — это двойной оксид $FeO \times Fe_2O_3$ (рис. 1.16). Его кристаллическая решетка — шпинель содержит двух- и трехвалентные ионы железа, расположенные в межузельных порах ионов кислорода. Два вида ионов железа и ионный тип связи обеспечивают оксиду особые магнитные свойства в высокочастотных полях. Большая плотность упаковки ионов в решетке, несмотря на небольшой дефицит ионов железа, способствует высокому сопротивлению химической коррозии.

Фазы с ионно-ковалентным типом связи. Такие фазы образуются при взаимодействии металлов I — III группы с неметаллами V — VI группы подгруппы B Периодической системы элементов (например, ZnS и AlP). Эти фазы обладают полупроводниковыми свойствами.

Фазы с ковалентно-металлическим типом связи. Фазы, в которых преобладает металлический тип связи, образуются при взаимодействии переходных металлов с углеродом, азотом, бором и водородом и называются соответственно карбидами, нитридами, боридами, гидридами.

Кристаллическая структура этих соединений зависит от относительных размеров атомов неметалла $R_{нм}$ и металла $R_м$. Если отношение

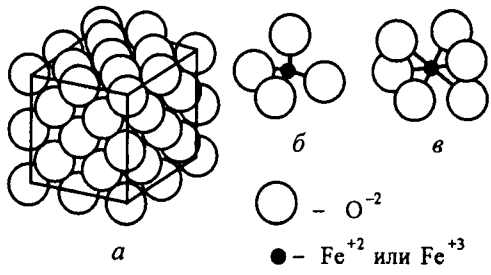


Рис. 1.16. Кристаллическая решетка Fe_3O_4:
а – расположение ионов кислорода; *б, в* – металлический ион в тетраэдрической и октаэдрической порах соответственно

$R_{нм}/R_м < 0{,}59$, образуются промежуточные фазы с простыми пространственными решетками, в которых атомы неметалла располагаются в порах. Эти промежуточные фазы называют *фазами внедрения*. Если отношение $R_{нм}/R_м > 0{,}59$, то атом неметалла не может разместиться в поре, тогда образуются сложные пространственные решетки с большим числом атомов в элементарной ячейке.

Фазы внедрения имеют кристаллические решетки (чаще всего плотноупакованные ГЦК и ГП); при этом тип решетки фазы внедрения не совпадает с типом решетки металла, образующего эту фазу (исключением являются некоторые гидриды). Атомы металла в фазах внедрения размещаются в узлах решетки, тогда как атомы неметалла закономерно распределяются в октаэдрических или тетраэдрических порах решетки.

Химический состав фаз внедрения указывается формулами: MeX, Me_2X, Me_4X и MeX_4, где Me — металл, X — неметалл; однако это фазы переменного состава, в которых число неметаллических атомов отличается от стехиометрического состава.

К фазам внедрения типа MeX относятся следующие карбиды: TiC, NbC, WC, MoC, VC. Вольфрам и молибден могут образовывать и фазы внедрения типа Me_2X: Mo_2C и W_2C. Примером фазы внедрения типа Me_4X является нитрид железа Fe_4N, а фазы типа MeX_4 — гидрид циркония ZrH_4.

В карбиде TiC фактическое содержание углерода, который располагается в межузельных порах, может колебаться в пределах 38... ...50 % (ат.). Очевидно, что только при 50 % (ат.) C состав карбида точно описывается формулой TiC.

В фазах внедрения преобладает металлическая связь, чем и определяются такие их свойства, как высокая электрическая проводимость, положительный коэффициент электросопротивления (как у чистых металлов и твердых растворов на их основе); некоторые фазы внедрения обладают сверхпроводимостью. Однако есть свойства, которые указывают на значительную долю в фазах внедрения ковалентной связи. Большинство фаз внедрения чрезвычайно тугоплавки и имеют высокую твердость.

Карбиды и нитриды, относящиеся к фазам внедрения, присутствуют в структуре многих коррозионно-стойких, износостойких и жаропрочных конструкционных сталей. Карбиды TiC, TaC, WC, W_2C служат основой порошковых твердых сплавов для режущих инструментов.

К карбидам с отношением $R_{нм}/R_м > 0{,}59$ относятся Fe_3C (в сталях его называют цементитом), MnC, $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 (например, в Fe_3C отношение $R_C/R_{Fe} = 0{,}605$). Карбиды Fe_3C, $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 — важнейшие промежуточные фазы в конструкционных и инструментальных сталях, во

многом, определяющие их свойства. В последних двух карбидах преобладает металлическая связь, хотя имеется и определенная доля ковалентной. Эти промежуточные фазы отличаются высокой твердостью и хрупкостью, они также достаточно тугоплавки, но уступают по этим свойствам карбидам, являющимся фазами внедрения.

Системы металл—металл

При сплавлении металлов могут образовываться промежуточные фазы с металлическим типом связи. К ним относятся электронные фазы, фазы Лавеса и σ-фазы.

Электронные фазы. Для максимального содержания металла более высокой валентности характерно совершенно определенное значение электронной концентрации[1]: 3/2, 21/13, 7/4. Фазы с указанными значениями электронной концентрации принято обозначать β, γ и ε соответственно.

Указанным электронным концентрациям можно приписать соответствующие химические формулы. Например, в сплавах меди с цинком, в которых могут образоваться все фазы с указанными концентрациями, такими формулами будут соответственно CuZn, Cu_5Zn_8, $CuZn_3$.

В большинстве сплавов β-фазы имеют ОЦК решетку, γ-фазы — сложную кубическую решетку с 52 атомами в элементарной ячейке и ε-фазы — ГП решетку.

Свойства электронных соединений, в частности механические свойства, зависят в значительной мере от упорядоченности атомов компонентов в кристаллической решетке электронного соединения. Так, β-фазы с ОЦК решеткой почти во всех системах при высоких температурах неупорядочены, и в этом состоянии их свойства близки к свойствам твердых растворов, т.е. они не отличаются высокой твердостью и обладают хорошей пластичностью. При низких температурах неупорядоченные β-фазы неустойчивы: они либо распадаются на двухфазные смеси, либо упорядочиваются, как, например, в системе Cu—Zn. Упорядоченные β-фазы значительно более тверды и хрупки. Почти всегда упорядочены, причем вплоть до температуры плавления, и во всех системах обладают хрупкостью γ-фазы, ε-фазы всегда имеют неупорядоченное строение.

Электронные соединения присутствуют в структуре многих сплавов на медной основе: латунях (Cu—Zn), бронзах (Cu—Al, Cu—Sn и др.); они являются упрочняющими фазами.

Фазы Лавеса. Эти промежуточные фазы практически постоянного состава AB_2 образуются при взаимодействии металлов самых различных групп Периодической системы элементов; при этом атомный радиус

[1] Отношение числа валентных электронов к числу атомов.

элемента B должен быть меньше, чем атомный радиус элемента A, на 20...30 %.

Фазы Лавеса имеют упорядоченные сложные кубические или гексагональные решетки, в магнитном поле они ведут себя как диамагнетики. Фазы Лавеса, образованные переходными металлами ($NbFe_2$, $MoFe_2$, $TiFe_2$, $TiCr_2$), присутствуют в структуре некоторых жаропрочных сплавов и способствуют их упрочнению.

Сигма-фазы. Эти фазы переменного состава образуются при сплавлении переходных металлов, имеющих близкие размеры атомов. σ-фазы имеют частично упорядоченную сложную решетку. В железных сплавах, содержащих более 20 % (мас.) Cr (используются как коррозионно-стойкие конструкционные материалы), медленное охлаждение из области твердого раствора или изотермическая выдержка при 800...600°C приводит к образованию кристаллов σ-фазы, которое сопровождается увеличением твердости и охрупчиванием сплавов.

1.5. Дефекты кристаллов

Строение реальных кристаллов отличается от идеальных. В реальных кристаллах всегда содержатся дефекты, которые подразделяют на точечные, линейные, поверхностные и объемные. Размеры точечного дефекта близки к межатомному расстоянию. У линейных дефектов длина на несколько порядков больше ширины; у поверхностных дефектов мала толщина, а ширина и длина больше ее на несколько порядков. Объемные дефекты (поры, трещины) имеют значительные размеры во всех трех направлениях.

Дефекты сохраняют подвижность, способны перемещаться в кристаллической решетке и при сближении взаимодействуют между собой. В большинстве случаев подвижность дефектов контролируется диффузией. Передвижение дислокаций под действием напряжений не связано с массопереносом, дислокации подвижны и при низких температурах, когда диффузия уже не играет никакой роли.

1.5.1. Точечные дефекты

К самым простым точечным дефектам относятся вакансии, межузельные атомы основного вещества, чужеродные атомы внедрения (рис. 1.17).

Вакансией называется пустой узел кристаллической решетки, а межузельным атомом — атом, перемещенный из узла в позицию между узлами.

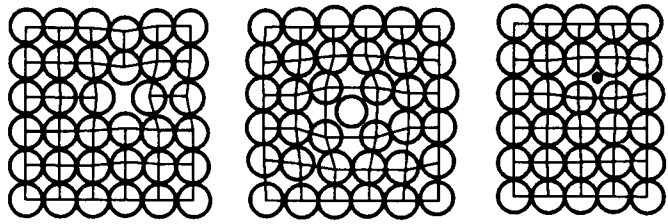


Рис. 1.17. Точечные дефекты в кристаллической решетке:
а – вакансия; *б* – межузельный атом; *в* – примесный атом внедрения

Вакансии и межузельные атомы появляются в кристаллах при любой температуре выше абсолютного нуля из-за тепловых колебаний атомов. Каждой температуре соответствует равновесная концентрация вакансий, а также межузельных атомов. Например, в меди при 20–25 °С содержится 10^{-13} % (ат.) вакансий, а вблизи точки плавления — уже 0,01 % (ат.) (одна вакансия приходится на 10^4 атомов).

Пересыщение точечными дефектами достигается при резком охлаждении после высокотемпературного нагрева, при пластическом деформировании и при облучении нейтронами. В последнем случае концентрация вакансий и межузельных атомов одинакова: выбитые из узлов решетки атомы становятся межузельными атомами, а освободившиеся узлы становятся вакансиями.

С течением времени избыток вакансий сверх равновесной концентрации уничтожается на свободных поверхностях кристалла, порах, границах зерен и других дефектах решетки. Места, где исчезают вакансии, называются стоками вакансий. Вакансии являются самой важной разновидностью точечных дефектов; они ускоряют все процессы, связанные с перемещениями атомов (диффузия, спекание порошков и т.д.).

В ионных и ковалентных кристаллах вакансии и другие точечные дефекты электрически активны и могут быть как донорами, так и акцепторами. Это создает в кристаллах преобладание определенного типа проводимости. В ионных кристаллах электрическая нейтральность кристалла сохраняется благодаря образованию пары точечных дефектов: вакансия-ион, у которых электрические заряды имеют противоположные знаки.

Все виды точечных дефектов искажают кристаллическую решетку и, в определенной мере, влияют на физические свойства. В технически чистых металлах точечные дефекты повышают электросопротивление, а на

механические свойства почти не влияют. Лишь при больших концентрациях дефектов в облученных металлах понижается пластичность и заметно изменяются другие свойства.

1.5.2. Линейные дефекты

Важнейшие виды линейных несовершенств — краевые и винтовые дислокации (рис. 1.18). Краевая дислокация в сечении представляет собой край «лишней» полуплоскости в решетке (см. рис. 1.18, *а*). Вокруг дислокаций решетка упруго искажена.

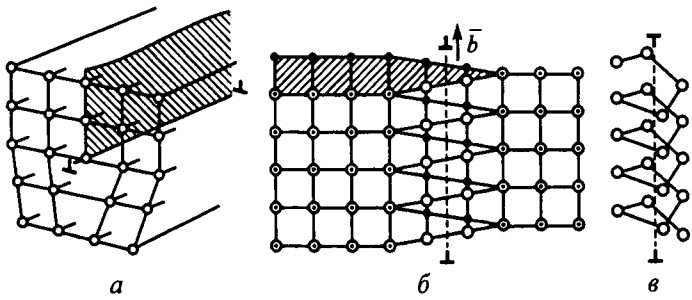


Рис. 1.18. Схемы краевой (*а*) и винтовой (*б*) дислокаций

Мерой искажения служит так называемый вектор Бюргерса. Он получается, если обойти замкнутый контур в идеальном кристалле (рис. 1.19, *а*), переходя от узла к узлу, а затем этот же путь повторить в реальном кристалле, заключив дислокацию внутрь контура. Как видно на рис. 1.18, *б* в реальном кристалле контур окажется незамкнутым. Вектор b, который нужен для замыкания контура, называется *вектором Бюргерса*. У краевой дислокации вектор Бюргерса равен межатомному расстоянию и перпендикулярен дислокационной линии, у винтовой дислокации — параллелен ей.

Полные дислокации легко перемещаются под действием напряжений в отличие от частичных дислокаций, у которых вектор Бюргерса меньше межатомного расстояния.

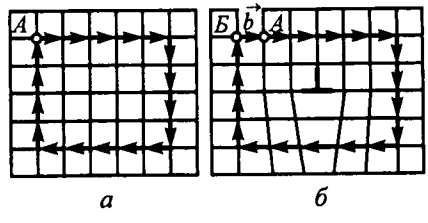


Рис. 1.19. Определение вектора Бюргерса $\vec{b}$

Внутри кристалла дислокации связаны в единую объемную сетку; в каждом узле сетки соединены три дислокации и сумма их векторов Бюргерса равна нулю.

В кристаллах содержатся дислокации разных знаков, различающиеся ориентацией векторов Бюргерса. Дислокации одного знака, расположенные в одной плоскости, отталкиваются друг от друга, а противоположных знаков — притягиваются.

Плотность дислокаций — это суммарная длина всех линий дислокаций в единице объема. В полупроводниковых кристаллах она равна $10^4 - 10^5$ см$^{-2}$, у отожженных металлов — $10^6 - 10^8$ см$^{-2}$. При холодном пластическом деформировании плотность дислокаций возрастает до $10^{11} - 10^{12}$ см$^{-2}$. Попытка увеличить плотность свыше 10^{12} см$^{-2}$ быстро приводит к появлению трещин и разрушению металла.

Дислокации возникают при кристаллизации, плотность их большая, поэтому они значительно влияют на свойства материалов. Дислокации наряду с другими дефектами участвуют в фазовых превращениях.

Вдоль дислокаций скорость диффузии на несколько порядков выше, чем сквозь кристаллическую решетку без дефектов. Дислокации служат местом концентрации примесных атомов, в особенности примесей внедрения, так как это уменьшает искажения решетки. Примесные атомы образуют вокруг дислокации зону повышенной концентрации — так называемую *атмосферу Коттрелла*, которая мешает движению дислокаций и упрочняет металл.

Особенно велико влияние дислокаций на прочность кристаллов. Благодаря подвижным дислокациям экспериментально определенный предел текучести металлов в 1000 раз меньше теоретического значения. При значительном увеличении плотности дислокаций и уменьшении их подвижности прочность увеличивается в несколько раз по сравнению с отожженным состоянием. Прочность бездефектных участков (в том числе длинных и тонких «усов», полученных кристаллизацией из газовой фазы) приближается к теоретической (рис. 1.20).

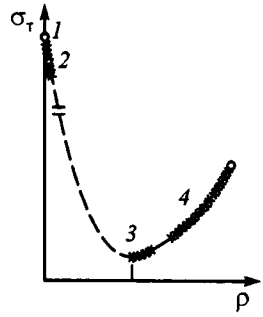


Рис. 1.20. Зависимость предела текучести $\sigma_т$ от плотности дислокаций ρ: *1* – идеальный кристалл без дефектов; *2* – бездефектные кристаллы «усы»; *3* – отожженные металлы; *4* – металлы с увеличенной плотностью дефектов после обработки

1.5.3. Поверхностные дефекты

Наиболее важными поверхностными дефектами являются большеугловые и малоугловые границы, дефекты упаковки, границы двойников.

Поликристаллический сплав содержит огромное число мелких зерен. В соседних зернах решетки ориентированы различно (рис. 1.21), и граница между зернами представляет собой переходный слой шириной 1 – 5 нм. В нем нарушена правильность расположения атомов, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей. Границы между зернами называются *большеугловыми*, так как соответственные кристаллографические направления в соседних зернах образуют углы в десятки градусов (см. рис. 1.21, *а*).

Каждое зерно, в свою очередь, состоит из субзерен (блоков). Субзерно представляет собой часть кристалла относительно правильного строения, а его границы — стенки дислокаций, которые разделяют зерно на отдельные субзерна (см. рис. 1.21, *б*). Угол взаимной разориентации между соседними субзернами невелик (не более 5°), поэтому такие границы называются *малоугловыми*. На малоугловых границах также скапливаются примеси.

Дефект упаковки представляет собой часть атомной плоскости, ограниченную дислокациями, в пределах которой нарушен нормальный порядок чередования атомных слоев. Например, в сплавах с ГЦК решеткой чередуются плотноупакованные слои $ABCABCAB\ldots$, а при прохождении через дефект упаковки слои чередуются в последовательности $ABCBCABC\ldots$ Чередование слоев $BCBC\ldots$ типично для кристаллов с ГП решеткой, и, таким образом, дефект упаковки представляет собой как бы тонкую пластинку с ГП решеткой в ГЦК решетке.

Поверхностные дефекты влияют на механические и физические свойства материалов. Особенно большое значение имеют границы зерен. Предел текучести $\sigma_т$ связан с размером зерен d зависимостью $\sigma_т = \sigma_0 + kd^{-1/2}$,

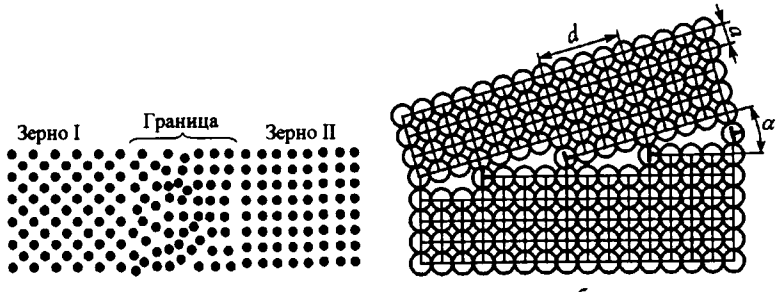


Рис. 1.21. Схемы строения большеугловых (*а*) и малоугловых (*б*) границ

где σ_0 и k — постоянные для данного материала. Чем мельче зерно, тем выше предел текучести, вязкость и меньше опасность хрупкого разрушения. Аналогично, но более слабо влияет на механические свойства размер субзерен.

Вдоль границ зерен и субзерен быстро протекает диффузия (во много раз быстрее, чем сквозь кристалл), особенно при нагреве. Взаимодействие между дефектами, перемещение их в кристаллах, изменение концентрации дефектов — все это отражается на свойствах и имеет большое практическое значение.

1.6. Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы — это жидкости с упорядоченной молекулярной структурой. Благодаря упорядочению молекул они занимают промежуточное положение между кристаллами и обычными жидкостями с беспорядочным расположением молекул. Жидкие кристаллы текучи, как обычные жидкости, но в то же время обладают анизотропией свойств, как кристаллы.

Жидкие кристаллы образуются органическими веществами, молекулы которых имеют удлиненную форму и проявляют определенную жесткость вдоль продольной оси. Повышению жесткости способствуют плоские сегменты в самих молекулах, например бензольные кольца. Наличие полярных групп на концах молекул (или легко поляризуемых групп атомов) также способствует появлению жидкокристаллического состояния.

Упорядоченная молекулярная структура возникает при достаточной подвижности молекул вещества, образующего жидкие кристаллы. Это необходимое условие достигается при плавлении или растворении вещества. В первом случае жидкие кристаллы называются *термотропными*, во втором — *лиотропными*.

Жидкокристаллическое состояние, возникшее при плавлении органического вещества, сохраняется от точки плавления вещества до точки перехода в изотропную жидкость. При переходе из-за усилившихся тепловых колебаний упорядоченная молекулярная структура полностью исчезает, увеличивается прозрачность вещества, и поэтому верхнюю температурную точку существования жидкого кристалла часто называют *точкой просветления*.

Жидкокристаллическое состояние называют также мезофазой, промежуточной фазой или мезоморфной фазой.

У лиотропных кристаллов температурный интервал жидкокристаллического состояния зависит от вида и количества растворителя. Структурными единицами жидких кристаллов являются либо удлиненные молекулы растворенного вещества, либо мицеллы — ассоциированные группы

молекул. Мицеллы обычно имеют форму дисков; параллельность нормалей к поверхности мицелл — характерный признак жидкокристаллического состояния.

Для получения жидких кристаллов наряду с отдельными веществами используют смеси веществ. Для смесей характерно понижение точки плавления и расширение интервала температур, в котором существуют жидкие кристаллы.

По структуре жидкие кристаллы разделяют на три класса: нематические; смектические и холестерические.

В нематических кристаллах (рис. 1.22, *а*) молекулы выстроены в цепочки; направление преимущественной ориентации молекул является оптической осью жидкого кристалла.

В смектических кристаллах (рис. 1.22, *б*) молекулы образуют параллельные слои, которые легко смещаются один относительно другого.

В холестерических кристаллах (рис. 1.22, *в*) структура наиболее сложная: молекулы размещаются по пространственной спирали. Длинные молекулы образуют параллельные слои, в каждом слое имеется структура жидкого кристалла первого класса. Направление преимущественной ориентации плавно меняется при переходе от слоя к слою, образуя спираль с определенным шагом.

Среди жидких кристаллов наблюдается полиморфизм. Например, известны несколько разновидностей смектических кристаллов, различающихся расположением молекул. При нагреве полиморфных жидких кристаллов одна форма сменяет другую, общим является появление нематических кристаллов в определенном интервале температур перед точкой просветления.

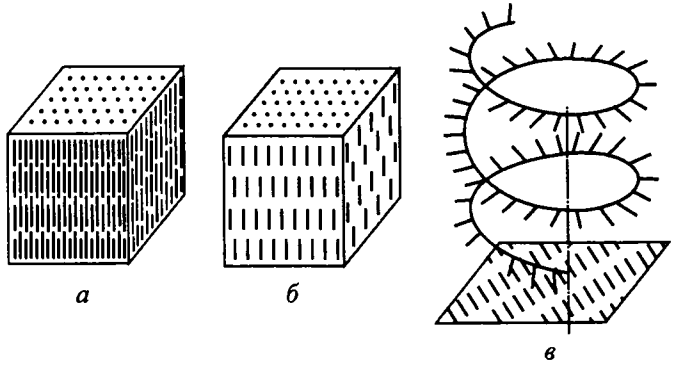


Рис. 1.22. Типы структур жидких кристаллов:
а – нематические; *б* – смектические; *в* – холестерические

Ориентационный порядок в расположении молекул создает анизотропию. Так, показатель преломления света, диэлектрическая проницаемость, удельное электросопротивление, вязкость и многие другие свойства зависят от направления, вдоль которого измеряют их значения (например, параллельно или перпендикулярно осям молекул).

Ориентация молекул в жидком кристалле зависит от состояния поверхности той емкости, в которой находится жидкий кристалл. В зависимости от обработки поверхности молекулы могут быть ориентированы параллельно или перпендикулярно этой поверхности.

Структура жидких кристаллов легко изменяется под действием давления, механических нагрузок, электрических или магнитных полей, нагрева. Критические значения воздействий на жидкие кристаллы на несколько порядков меньше воздействий на изотропную жидкость, необходимых для создания в ней упорядоченной структуры. Эта особенность жидких кристаллов позволяет изменять исходную структуру и управлять свойствами путем слабых воздействий, что делает жидкие кристаллы незаменимыми материалами для изготовления особо чувствительных индикаторов.

Изменение структуры жидких кристаллов при внешних воздействиях сопровождается перемещениями молекул. Причем на такие перемещения требуется 1 – 10 мс, а на возврат к исходному состоянию после прекращения воздействия еще большее время — 20 – 200 мс. Такая особенность жидких кристаллов ограничивает их применение областью низких частот (не выше 2 – 5 кГц).

В жидких кристаллах первого класса наблюдается электрооптический эффект динамического рассеяния света. Сущность эффекта заключается в нарушении исходной упорядоченности молекул под действием электрического поля достаточной напряженности, появлением турбулентного перемешивания молекул и увеличением прозрачности. Жидкие кристаллы используют в цветных индикаторах и других цветовых устройствах. Для цветных изображений применяют смеси жидких кристаллов с красителями, также имеющими продолговатые молекулы. При низкой напряженности поля молекулы жидкого кристалла размещаются перпендикулярно электродам ячейки и увлекают за собой молекулы красителя. В таком положении окраска не видна. При вращении молекул под влиянием поля более высокой напряженности молекулы красителя окрашивают изображение в определенный цвет. В жидких кристаллах третьего класса при нагреве шаг спирали увеличивается, что меняет условия интерференции света на кристаллах и сопровождается изменением окраски отраженного света.

Оптические характеристики кристаллов весьма разнообразны, в среднем длина волны отраженного света при нагреве на 1 °С уменьшается на 1 – 2 нм. Эту особенность используют для регистрации и измерения стационарных и медленно меняющихся температурных полей. При этом учитывают как увеличение прозрачности при переходе жидкого кристалла в изотропную жидкость, так и изменение цвета отраженного потока света.

По изменению окраски можно различать разницу температур 0,1 – 0,2 °С на площадках диаметром около 1 мкм. Температурные датчики на холестерических жидких кристаллах используют при неразрушающем контроле, в частности при испытаниях на усталость, когда местная пластическая деформация сопровождается повышением температуры.

На основе жидких кристаллов изготовляют медицинские термометры, датчики температуры для контроля перегрева узлов и деталей, преобразователи невидимого инфракрасного излучения в видимый свет. В последнем случае поглощение инфракрасного излучения нагревает жидкий кристалл так, что изменяется окраска отраженного света. Жидкие кристаллы применяют в модуляторах, системах отображения информации — калькуляторах, ручных часах, измерительных приборах автомобилей, устройствах для отклонения светового потока и др.

1.7. Структура неметаллических материалов

1.7.1. Строение полимеров

Полимерами называются вещества с большой молекулярной массой ($\geq 10^4$), у которых молекулы состоят из одинаковых групп атомов — звеньев (рис. 1.23). Каждое звено представляет собой измененную молекулу исходного низкомолекулярного вещества — мономера.

В зависимости от характера связей между линейными молекулами полимеры разделяют на *термопластичные* и *термореактивные*.

Первые способны многократно размягчаться при нагреве и твердеть при охлаждении без изменения своих свойств, вторые при нагреве остаются твердыми вплоть до полного термического разложения.

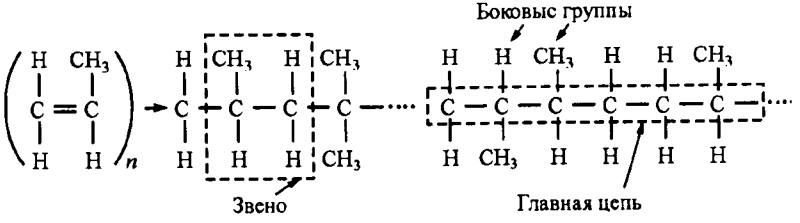


Рис. 1.23. Схема строения линейной макромолекулы

Это различие поведения при нагреве объясняется тем, что у термопластичных полимеров между молекулами действуют относительно слабые силы Ван-дер-Ваальса. При нагреве связи между молекулами значительно ослабляются, материал становится мягким и податливым. У термореактивных полимеров кроме сил Ван-дер-Ваальса имеются поперечные ковалентные связи между молекулами. Благодаря им термореактивный материал остается твердым при нагреве.

Линейные молекулы имеют главные цепи и боковые группы (см. рис. 1.23). При молекулярной массе $10^4 - 10^6$ в линейной молекуле объединяются сотни звеньев и длина главной цепи во много раз больше размеров боковых групп. Боковые группы образуют атомы (водород, галоиды), радикалы (OH–, CN–, C_6H_5– и др.), короткие полимерные цепи из нескольких звеньев. Очевидно, что при наличии боковых групп нескольких видов имеются возможности разместить их вдоль главной цепи как неупорядоченно, так и в определенном порядке. Полимеры с неупорядоченным чередованием групп называются *нерегулярными*, а с упорядоченным — *регулярными*.

Структура молекул определяется способом производства полимера. При обработке полимеров (нагрев, растворение и т.д.) структура молекул почти не изменяется, и нельзя, например, нерегулярный полимер сделать регулярным. Общая структура полимеров складывается из структуры молекул и надмолекулярной структуры, т.е. взаимной укладки линейных молекул в полимерном веществе. Надмолекулярная структура появляется под влиянием сил притяжения между молекулами и теплового движения самих молекул. Для нерегулярных полимеров характерны пачечные структуры, когда на сравнительно больших участках главные цепи соседних молекул располагаются параллельно. У регулярных полимеров типичными надмолекулярными структурами являются кристаллы.

Макромолекулы в полимерном веществе не упакованы плотно, и мерой плотности упаковки является так называемый свободный объем, т.е. разность между фактическим удельным объемом вещества и теоретическим удельным объемом при самой плотной упаковке. При нагреве свободный объем увеличивается. В зависимости от свободного объема полимерное вещество находится в одном из физических состояний: стеклообразном, высокоэластичном, вязкотекучем. Переходы из одного состояния в другое происходят без выделения или поглощения теплоты. Температуры переходов называются температурами стеклования $t_{ст}$ и текучести $t_{тек}$.

Различия между физическими состояниями полимеров наглядно проявляются при деформировании (рис. 1.24). В стеклообразном состоянии *I* повороты вокруг связей в макромолекулах затруднены, полимер является

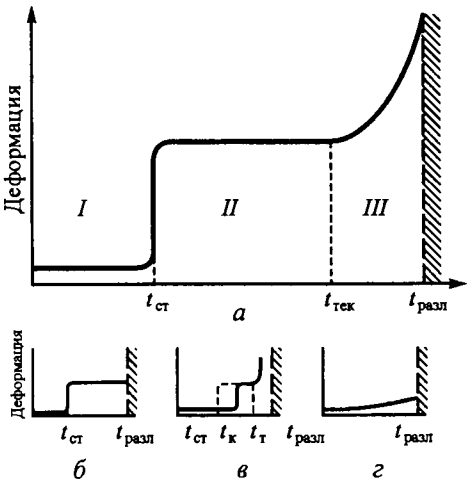


Рис. 1.24. Зависимость деформации полимеров от температуры:
а – термопластичный аморфный полимер; *б* – полимер с редкими поперечными связками; *в* – термопластичный кристаллический полимер; *г* – полимер с частыми поперечными связями (заштрихована область быстрого разложения)

упругим твердым телом. Под нагрузкой упругая деформация не превышает нескольких процентов и падает до нуля при снятии нагрузки. При деформации происходит искажение валентных углов α.

Высокоэластичное состояние *II* появляется тогда, когда свободный объем становится $\sim 2{,}5\ \%$. В этом состоянии полимер ведет себя как эластичное тело. Под действием нагрузки скрученные макромолекулы выпрямляются и вытягиваются, деформация достигает $500 - 800\ \%$. Расстояния между атомами в макромолекулах при этом меняются незначительно. При снятии нагрузки тепловое движение за доли секунды возвращает макромолекулы к равновесным формам, и поэтому высокоэластичная деформация обратима.

В вязкотекучем состоянии *III* полимер ведет себя как вязкая жидкость. Под нагрузкой макромолекулы выпрямляются и скользят одна относительно другой. Главную часть деформации составляет необратимое вязкое течение. Течение прекращается после снятия нагрузки, и вязкая жидкость сохраняет полученную форму. Нагрев сопровождается разрывом ковалентных связей в макромолекулах. Начиная с температуры разложения $t_{разл}$ термический распад макромолекул быстро приводит к полному разрушению полимера.

Таким образом, конфигурация молекул полимера остается неизменной в разных физических состояниях. В то же время надмолекулярная структура легко изменяется. Неравновесные надмолекулярные структуры при нагреве выше $t_{ст}$ заменяются равновесными. При охлаждении ниже $t_{ст}$ в материале легко фиксируются неравновесные надмолекулярные структуры. Если растянуть нагретый выше $t_{ст}$ термопластичный полимер и, не

снимая нагрузки, охладить его ниже $t_{ст}$, то высокоэластичное состояние «замораживается», вытянутые макромолекулы сохранят свою форму и после снятия нагрузки. Ориентация молекул обусловливает анизотропию свойств. Отклонения надмолекулярной структуры от равновесной имеются в изделиях из полимеров и влияют на прочность.

Регулярные полимеры кристаллизуются при переохлаждении ниже равновесной температуры кристаллизации $t_к$. Кристаллизация сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема, при этом гибкие макромолекулы укладываются в порядке, который соответствует определенной кристаллической решетке. Степень кристаллизации обычно высока (не менее 60 – 70 %), однако полная кристаллизация не достигается.

В кристаллических полимерах размеры кристаллов и их форма зависят от конкретных условий кристаллизации, а механические свойства определяются полученной структурой.

Надмолекулярные структуры в термореактивных полимерах зависят от плотности поперечных связей. При небольшой плотности поперечных связей образуются как пачечные структуры, так и кристаллы. При увеличении плотности поперечных связей возможность образования надмолекулярных структур уменьшается. Полимерные молекулы образуют общую сетку, в которой подвижны участки молекул между соседними поперечными связями.

Наиболее характерной и важной формой теплового движения макромолекул являются повороты частей молекул по отношению друг к другу (рис. 1.25). Равновесному состоянию соответствуют определенные значения углов α между связями (см. рис. 1.25). Форма линейной молекулы все время изменяется. Установлено, что равновесной формой изолированной макромолекулы, например в растворе, является эллипсоид. Неравновесные изменения формы молекулы быстро уничтожаются при тепловом движении, когда повороты вокруг связей внутри макромолекулы легко осуществляются.

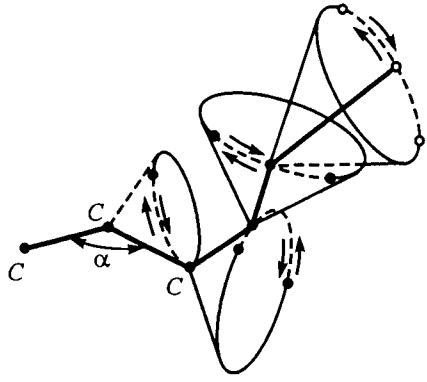


Рис. 1.25. Схема поворотов вокруг связей в главной цепи макромолекулы

Это происходит выше $t_{ст}$ ($t_к$) и, разумеется, выше $t_{тек}$, когда тепловое движение доминирует над межмолекулярным притяжением. Благодаря поворотам вокруг связей надмолекулярная структура

максимально близка к равновесной, а сами молекулы имеют формы спиралей. Если исходная структура полимера неравновесная, то нагрев выше $t_{ст}$ ($t_к$) обеспечивает возможность поворота вокруг связей и перехода к равновесной структуре.

Ниже $t_{ст}$ ($t_к$) межмолекулярное притяжение исключает повороты вокруг связей, однако оно недостаточно сильно, чтобы исключить такие повороты под действием внешней нагрузки.

Полимеры под нагрузкой проявляют низкую жесткость и ползучесть. Низкая жесткость является результатом обратимых поворотов вокруг связей и искажений углов между связями при кратковременном действии нагрузки. При длительном действии нагрузки деформация по сути является результатом необратимых поворотов вокруг связей и называется вынужденной высокоэластичной деформацией. Вытянутые молекулы представляют одну из разновидностей неравновесных структур.

Надмолекулярные структуры термопластов ниже $t_{ст}$ ($t_к$) зависят от условий обработки и охлаждения материала и обычно оказываются неравновесными. Сохранение неравновесных структур в изделиях является характерной особенностью термопластов. Получение одно- или двухосной ориентации в полимерных пленках используют для повышения прочности; полимерные волокна с ориентированной структурой образуют важную группу высокопрочных волокон.

Переход неравновесных структур в равновесные сопровождается короблением и усадкой изделий во время эксплуатации. Для уменьшения этого недостатка используют термическую стабилизацию — отжиг при температурах, превышающих максимальные температуры эксплуатации.

Надмолекулярные структуры, в которых растягивающие напряжения от внешней нагрузки действуют вдоль валентных связей, отличаются большой жесткостью. Подобные структуры образуются после очень большой вытяжки полимерных волокон. Элементарная структурная единица волокна — фибрилла содержит чередующиеся кристаллические и аморфные участки (рис. 1.26). На аморфных

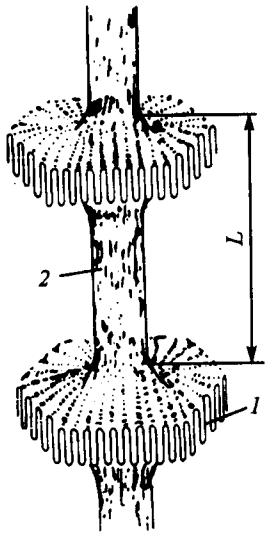


Рис. 1.26. Схема структуры фибриллы полиэтилена:
1 – кристалл; *2* – участок с вытянутыми молекулами; *L* – длинный период

участках молекулы предельно растянуты. Именно эти участки нагружаются при растяжении волокна, в результате чего модуль упругости оказывается очень большим.

У обычного полиэтилена с аморфно-кристаллической структурой $E = 120 \ldots 260$ МПа, у полипропилена $E = 160 \ldots 320$ МПа. Сополимер этилена и пропилена при соотношении мономеров 1:1 не кристаллизуется и при температуре 20 – 25 °С является каучуком. Его модуль (при растяжении 300 %) всего 9 – 15 МПа. У полиэтиленового волокна в зависимости от технологии изготовления $E = 100 \ldots 170$ ГПа (для сравнения у железа $E = 214$ ГПа).

1.7.2. Строение стекла

Стекло представляет собой изотропное твердое вещество, образующееся при охлаждении расплава компонентов, среди которых хотя бы один является стеклообразующим. Стеклообразующими являются оксиды SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2, а также некоторые бескислородные соединения мышьяка, селена, теллура.

Основу стекла образует объемная сетка из однородных структурных элементов. В наиболее простом по составу кварцевом стекле такими элементами являются тетраэдры SiO_4, которые соединяются своими вершинами (рис. 1.27). Из таких же тетраэдров образована структура кристаллического кварца. Различие между двумя веществами одинакового химического состава объясняется размещением SiO_4. Углы между связями Si – O в более широких пределах (120 – 180 °), чем в кристаллическом кварце.

Структура аморфного стекла возникает при охлаждении стеклянной массы, когда повышение ее вязкости препятствует кристаллизации.

Основную массу промышленных стекол составляют силикатные стекла с добавками других оксидов. По сравнению с кварцевым стеклом они размягчаются при более низких температурах и легче перерабатываются в изделия. В силикатных стеклах атомы соединяются ковалентно-ионными связями; в объемную сетку кроме кремния и кислорода входят также алюминий, титан, германий, бериллий; ионы щелочных и щелочно-земельных металлов размещаются в ячейках этой сетки. Усложнение химического состава силикатных

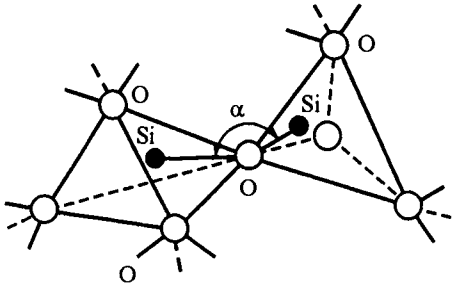


Рис. 1.27. Расположение тетраэдров SiO_4 в стекле (α — угол между связями Si – O)

стекол приводит к изменению их свойств, в том числе и цвета, и является причиной *структурной неоднородности.*

При охлаждении однофазный расплав расслаивается на две или несколько жидких фаз разного химического состава. Затвердевшее стекло имеет многофазную структуру. Расслоение силикатных стекол — характерная особенность их структуры.

При определенном соотношении содержания кремния, кислорода и других элементов очень трудно предупредить зарождение и рост кристаллов. Кристаллизация или «расстекловывание» с образованием крупных кристаллов отрицательно влияет на прочность и прозрачность стекла. Кристаллизацию предупреждают подбором химического состава стекла и условий его варки. Напряжения в стеклянных изделиях из-за различия плотности в разных участках устраняют нагревом, достаточным для перестройки элементов структуры и выравнивания плотности. Из стекол специального состава при помощи контролируемой кристаллизации получают *ситаллы*, или *стеклокристаллические материалы.* Структура ситаллов представляет собой смесь очень мелких (0,01–1 мкм), беспорядочно ориентированных кристаллов (60 – 95 %) и остаточного стекла (5 – 40 %). Исходное стекло по химическому составу отличается от остаточного стекла, в котором накапливаются ионы, не входящие в состав кристаллов. Такая структура создается в стеклянных изделиях после двойного отжига (первый нужен для формирования центров кристаллизации, второй — для выращивания кристаллов на готовых центрах). Для образования кристаллов в стекла вводят Li_2O, TiO_2, Al_2O_3 и другие соединения.

В зависимости от условий образования центров кристаллизации ситаллы подразделяют на *термоситаллы* и *фотоситаллы.* В термоситаллах для образования центров кристаллизации используют оксиды или фториды TiO_2, P_2O_5, NaF и др. (несколько процентов). При отжиге термоситалла получается высокая и однородная плотность кристаллов. В фотоситаллах используют малые добавки золота, серебра, платины или меди. Центры кристаллизации формируются под действием облучения ультрафиолетовым светом и отжига. Необлученные участки после отжига остаются аморфными.

Фотоситаллы применяются как фоточувствительные материалы. Термоситаллы имеют универсальное применение: как износостойкие материалы используются для деталей гидромашин, узлов трения, защитных эмалей; как прочные стабильные диэлектрики — для радиодеталей, плат и т.п.

1.7.3. Строение керамики

Керамикой называются материалы, полученные при высокотемпературном спекании минеральных порошков. При нагреве исходные вещества взаимодействуют между собой, образуя кристаллическую и аморфную фазы. Керамика представляет собой пористый материал, содержащий ковалентные или ионные кристаллы — сложные оксиды, карбиды или твердые растворы на их основе. Аморфная фаза является стеклом, которое по своему химическому составу отличается от кристаллов. Керамический материал содержит одну или несколько кристаллических фаз; отдельные виды керамики совсем не имеют стекла в своей структуре. Как правило, керамика имеет поликристаллическую структуру с прослойками стекла и с беспорядочным расположением зерен и поэтому однородна по свойствам.

Характерной особенностью керамических материалов является хрупкость. Сопротивление разрушению тем выше, чем мельче кристаллы и меньше пористость. Например, плотная микрокристаллическая керамика на основе Al_2O_3 с размерами зерен $1-5$ мкм в $5-6$ раз прочнее обычной. Изделия из плотной мелкозернистой керамики — тонкой керамики — получают по более сложной технологии, и поэтому они дороги. Пористую керамику используют в качестве огнеупорных материалов, фильтров, диэлектриков в электротехнике. Более прочную плотную керамику применяют для некоторых деталей машин.

Глава 2

СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

2.1. Критерии выбора материала

Свойство — это количественная или качественная характеристика материала, определяющая его общность или различие с другими материалами.

Выделяют три основные группы свойств: эксплуатационные, технологические и стоимостные, которые лежат в основе выбора материала, определяют техническую и экономическую целесообразность его применения. Первостепенное значение имеют эксплуатационные свойства.

Эксплуатационными называют свойства материала, которые определяют работоспособность деталей машин, приборов или инструментов, их силовые, скоростные, стойкостные и другие технико-эксплуатационные показатели.

Работоспособность подавляющего большинства деталей машин и изделий обеспечивает уровень механических свойств. Механические свойства характеризуют поведение материала под действием внешней нагрузки. Так как условия нагружения деталей машин чрезвычайно разнообразны, то механические свойства включают большую группу показателей.

Работоспособность отдельной группы деталей машин зависит не только от механических свойств, но и от сопротивления воздействию химически активной рабочей среды. Если такое воздействие становится значительным, то определяющим становятся физико-химические свойства материала — жаростойкость и коррозионная стойкость.

Жаростойкость характеризует способность материала противостоять химической коррозии, развивающейся в атмосфере сухих газов при повышенной и высокой температуре. У металлов нагрев сопровождается образованием на поверхности оксидного слоя (окалины). Количественными показателями жаростойкости являются:

скорость окисления, оценивающая интенсивность изменения массы металла (в г/(м^2 · ч)) или скорость роста толщины оксидной пленки на его поверхности (в мкм/ч);

допустимая рабочая температура металла, при которой скорость его окисления не превышает заданного значения.

Коррозионная стойкость — это способность металла противостоять электрохимической коррозии, которая развивается при наличии жидкой среды на поверхности металла и ее электрохимической неоднородности. Количественными показателями коррозионной стойкости являются:

скорость электрохимической коррозии, оценивающая интенсивность изменения массы металла (в г/(м^2 · ч)) или линейных размеров образца (в мкм/ч);

степень изменения механических свойств под влиянием повреждения поверхности.

Для некоторых деталей машин и изделий важное значение имеют физические свойства, характеризующие поведение материалов в магнитных, электрических и тепловых полях, а также под воздействием потоков высокой энергии или радиации. Их принято подразделять на магнитные, электрические, теплофизические и радиационные.

Среди *технологических* свойств главное место занимает технологичность материала — его пригодность для изготовления деталей машин, приборов и инструментов требуемого качества при минимальных трудовых затратах. Она оценивается обрабатываемостью резанием, давлением, свариваемостью, способностью к литью, а также прокаливаемостью, склонностью к деформации и короблению при термической обработке. Технологичность материала имеет важное значение, так как от нее зависят производительность и качество изготовления деталей.

Наконец, к последней группе основных свойств относится стоимость материала, которая оценивает экономичность его использования. Ее количественным показателем является оптовая цена — стоимость единицы массы материала в виде заготовок, проката, слитков, порошка, по которой завод-изготовитель реализует свою продукцию машиностроительным предприятиям.

2.2. Механические свойства материалов

Механические свойства характеризуют сопротивление материала деформации, разрушению или особенность его поведения в процессе разрушения. Эта группа свойств включает показатели прочности, жесткости (упругости), пластичности, твердости и вязкости. Основную группу таких показателей составляют стандартные характеристики механических

свойств, которые определяют в лабораторных условиях на образцах стандартных размеров. Полученные при таких испытаниях показатели механических свойств оценивают поведение материалов под внешней нагрузкой без учета конструкции детали и условий их эксплуатации. Кроме того, дополнительно определяют показатели конструкционной прочности, которые находятся в наибольшей корреляции со служебными свойствами конкретного изделия и оценивают работоспособность материала в условиях эксплуатации (показатели конструкционной прочности будут рассмотрены в гл. 9).

2.2.1. Механические свойства, определяемые при статических нагрузках

Статические испытания предусматривают медленное и плавное нарастание нагрузки, прилагаемой к испытываемому образцу. По способу приложения нагрузок различают статические испытания на растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сдвиг или срез. Наиболее распространены испытания на растяжение (ГОСТ 1497 – 84), которые дают возможность определить несколько важных показателей механических свойств.

Испытания на растяжение

При растяжении стандартных образцов с площадью поперечного сечения F_0 и рабочей (расчетной) длиной l_0 строят диаграмму растяжения в координатах нагрузка — удлинение образца (рис. 2.1). На диаграмме выделяют три участка: упругой деформации до нагрузки $P_{\text{упр}}$; равномерной пластической деформации от $P_{\text{упр}}$ до $P_{\max}$ и сосредоточенной пластической деформации от $P_{\max}$ до $P_{\text{к}}$. Прямолинейный участок сохраняется до нагрузки, соответствующей пределу пропорциональности $P_{\text{пц}}$. Тангенс угла наклона прямолинейного участка характеризует модуль упругости первого рода E.

На небольшом участке от $P_{\text{пц}}$ до $P_{\text{упр}}$ нарушается линейная зависимость между P и Δl из-за упругих несовершенств материала, связанных с дефектами решетки.

Пластическое деформирование выше $P_{\text{упр}}$ идет при возрастающей нагрузке, так как металл в процессе деформирования упрочняется. Упрочнение металла при деформировании называется *наклепом*.

Наклеп металла увеличивается до момента разрыва образца, хотя растягивающая нагрузка при этом уменьшается от $P_{\max}$ до $P_{\text{к}}$ (см. рис. 2.1, *а*). Это объясняется появлением в образце местного утонения —

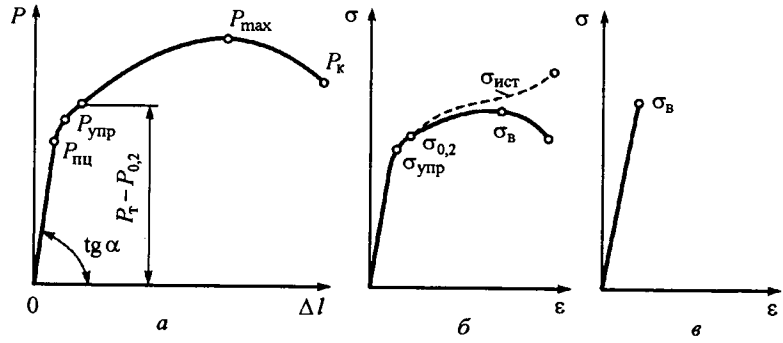


Рис. 2.1. Диаграмма растяжения пластичного металла (*а*) и диаграммы условных напряжений пластичного (*б*) и хрупкого (*в*) металлов. Диаграмма истинных напряжений (штриховая линия) дана для сравнения

шейки, в которой в основном сосредотачивается пластическая деформация. Несмотря на уменьшение нагрузки, растягивающие напряжения в шейке повышаются до тех пор, пока образец не разорвется. Об этом свидетельствует диаграмма истинное напряжение — деформация (рис. 2.1, *б*).

При растяжении образец удлиняется, а его поперечное сечение непрерывно уменьшается. Истинное напряжение определяется делением действующей в определенный момент нагрузки на площадь, которую образец имеет в этот момент. Истинные напряжения в повседневной практике не определяют, а пользуются условными напряжениями, считая, что поперечное сечение F_0 образца остается неизменным. Напряжения $\sigma_{упр}$, $\sigma_т$ и $\sigma_в$ — стандартные характеристики прочности. Каждая получается делением соответствующей нагрузки $P_{упр}$, $P_т$ и P_{max} на начальную площадь поперечного сечения F_0.

Пределом упругости $\sigma_{упр}$ называют напряжение, при котором пластическая деформация достигает заданного значения, установленного условиями. Обычно используют значения остаточной деформации 0,005; 0,02 и 0,05 %. Соответствующие пределы упругости обозначают $\sigma_{0,005}$, $\sigma_{0,02}$, $\sigma_{0,05}$. Предел упругости — важная характеристика пружинных материалов, которые используют для упругих элементов приборов и машин.

Условный предел текучести — это напряжение, которому соответствует пластическая деформация 0,2 %; его обозначают $\sigma_{0,2}$. Физический предел текучести $\sigma_т$ определяют по диаграмме растяжения, когда на ней имеется площадка текучести. Однако при испытаниях на растяжение большинства сплавов площадки текучести на диаграммах нет. Выбранная пластическая деформация 0,2 % достаточно точно характеризует

переход от упругих деформаций к пластическим, а напряжение $\sigma_{0,2}$ несложно определить при испытаниях независимо от того, имеется или нет площадка текучести на диаграмме растяжения.

Временное сопротивление характеризует максимальную несущую способность материала, его прочность, предшествующую разрушению,

$$\sigma_{\text{в}} = P_{\max}/F_0.$$

Пластичность характеризуется относительным удлинением δ и относительным сужением ψ:

$$\delta = [(l_{\text{к}} - l_0)/l_0]100\,\%; \quad \psi = [(F_0 - F_{\text{к}})/F_0]100\,\%,$$

где $l_{\text{к}}$ — конечная длина образца; l_0 и F_0 — начальные длина и площадь попречного сечения образца; $F_{\text{к}}$ — площадь поперечного сечения в месте разрыва.

Допустимое напряжение, которое используют в расчетах, выбирают меньше $\sigma_{0,2}$ (обычно в 1,5 раза) или меньше $\sigma_{\text{в}}$ (в 2,4 раза).

Для малопластичных материалов испытания на растяжения вызывают значительные затруднения. Незначительные перекосы при установке образца вносят существенную погрешность в определение разрушающей нагрузки. Такие материалы, как правило, подвергают испытанию на изгиб.

Испытания на изгиб

При испытании на изгиб в образце возникают как растягивающие, так и сжимающие напряжения. По этой причине изгиб — более мягкий способ нагружения, чем растяжение. На изгиб испытывают малопластичные материалы: чугуны, инструментальные стали, стали после поверхностного упрочнения, керамику. Испытания проводят на образцах большой длины ($l : h \geq 10$) цилиндрической или прямоугольной формы, которые устанавливают на две опоры (рис. 2.2). Используют две схемы нагружения: сосредоточенной силой (этот способ применяют чаще) и двумя симметричными силами (испытания на чистый изгиб). Определяемыми характеристиками служат предел прочности и стрела прогиба.

Предел прочности при изгибе вычисляют по формуле

$$\sigma_{\text{и}} = M/W,$$

где M — наибольший изгибающий момент; W — момент сопротивления сечения, для образцов круглого сечения $W = \pi d^2/32$ (где d — диаметр

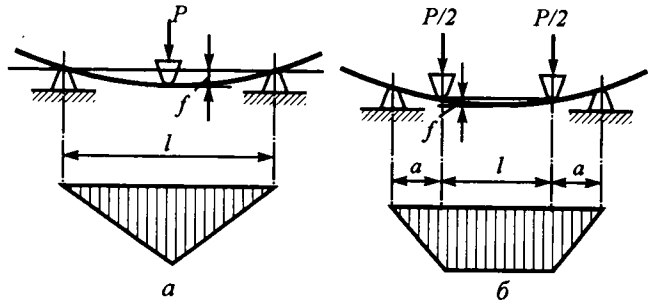


Рис. 2.2. Схема испытаний на сосредоточенный (*а*) и чистый (*б*) изгиб

образца), а для образцов прямоугольного сечения $W = bh^2/6$ (где b, h — ширина и высота образца).

Для пластичных материалов испытания на изгиб не применяют, так как образцы изгибаются без разрушения до соприкосновения обоих концов.

Испытания на твердость

Под твердостью понимается способность материала сопротивляться внедрению в его поверхность твердого тела — индентора. В качестве индентора используют закаленный стальной шарик или алмазный наконечник в виде конуса или пирамиды. При вдавливании поверхностные слои материала испытывают значительную пластическую деформацию. После снятия нагрузки на поверхности остается отпечаток. Особенность происходящей пластической деформации состоит в том, что она протекает в небольшом объеме и вызвана действием значительных касательных напряжений, так как вблизи наконечника возникает сложное напряженное состояние, близкое к всестороннему сжатию. По этой причине пластическую деформацию испытывают не только пластичные, но хрупкие материалы. Таким образом, твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации. Такое же сопротивление оценивает и предел прочности, при определении которого возникает сосредоточенная деформация в области шейки. Поэтому для целого ряда материалов численные значения твердости и временного сопротивления пропорциональны. Отмеченная особенность, а также простота измерения позволяют считать испытания на твердость одним из наиболее распространенных видов механических испытаний. На практике широко применяют четыре метода измерения твердости.

Твердость по Бринеллю. При этом стандартном (ГОСТ 9012 – 59) методе измерения твердости в поверхность образца вдавливают закаленный стальной шарик диаметром 10; 5 или 2,5 мм при действии нагрузки от 5000 Н до 30000 Н. После снятия нагрузки на поверхности образуется отпечаток в виде сферической лунки диаметром d (рис. 2.3, *а*). Диаметр лунки измеряют лупой, на окуляре которой нанесена шкала с делениями. Число твердости по Бринеллю НВ определяют путем деления нагрузки P на площадь поверхности сферического отпечатка:

$$\text{НВ} = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})},$$

где D — диаметр вдавливаемого шарика, мм.

Число твердости по Бринеллю по ГОСТ 9012 – 59 записывают без единиц измерения.

На практике при измерении твердости расчет по указанной выше формуле не производят, а используют заранее составленные таблицы, указывающие значение НВ в зависимости от диаметра отпечатки и выбранной нагрузки. Чем меньше диаметр отпечатка, тем выше твердость.

Способ измерения по Бринеллю не является универсальным. Его используют для материалов малой и средней твердости: сталей с твердостью $\leq$ 450 НВ, цветных металлов с твердостью $\leq$ 200 НВ и т.п. Для них установлена корреляционная связь между временным сопротивлением (в МПа) и числом твердости НВ: $\sigma_в \approx 3{,}4$ НВ — для горячекатаных углеродистых сталей, $\sigma_в \approx$ $\approx 4{,}5$ НВ — для медных сплавов, $\sigma_в \approx 3{,}5$ НВ — для алюминиевых сплавов.

Твердость по Виккерсу. При стандартном методе измерения твердости по Виккерсу (ГОСТ 2999 – 75) в поверхность образца вдавливают четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136°. Отпечаток получается в виде квадрата (рис. 2.3, *б*), диагональ которого измеряют после снятия нагрузки, число твердости вычисляют по формуле

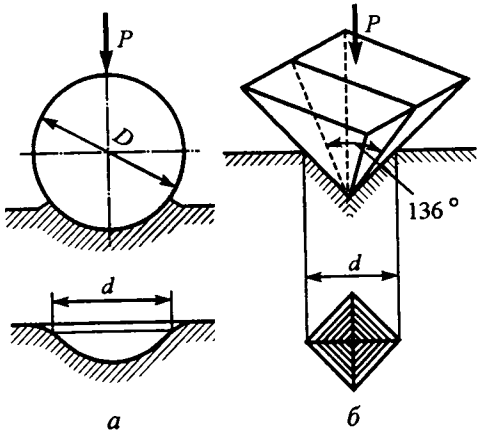


Рис. 2.3. Схемы определения твердости по Бринеллю (*а*) и Виккерсу (*б*)

$$\text{HV} = 0,189\frac{P}{d^2},$$

где P в Н, d в мм. На практике число твердости определяют по специальным таблицам по значению диагонали отпечатка при выбранной нагрузке.

Метод Виккерса применяют главным образом для материалов, имеющих высокую твердость, а также для испытания на твердость деталей малых сечений или тонких поверхностных слоев. Как правило, используют небольшие нагрузки: 10, 30, 50, 100, 200, 500 Н. Чем тоньше сечение детали или исследуемый слой, тем меньше выбирают нагрузку.

Числа твердости по Виккерсу и по Бринеллю для материалов, имеющих твердость до 450 НВ, практически совпадают.

Твердость по Роквеллу. Этот метод измерения твердости (ГОСТ 9013 – 59) наиболее универсален и наименее трудоемок. Здесь не нужно измерять размеры отпечатка, так как число твердости отсчитывают непосредственно по шкале твердомера. Число твердости зависит от глубины вдавливания наконечника, в качестве которого используют алмазный конус с углом при вершине 120° или стальной шарик диаметром 1,588 мм. Нагрузку выбирают в зависимости от материала наконечника. Для различных комбинаций нагрузок и наконечников прибор Роквелла имеет три измерительных шкалы: A, B, C. Твердость по Роквеллу обозначают цифрами, определяющими уровень твердости, и буквами HR с указанием шкалы твердости, например: 70 HRA, 58 HRC, 50 HRB.

Шкала A (наконечник — алмазный конус, общая нагрузка 600 Н). Эту шкалу применяют для особо твердых материалов, для тонких листовых материалов или тонких (0,5 – 1,0 мм) слоев. Измеренную твердость обозначают HRA. Пределы измерения твердости по этой шкале 70 – 85.

Шкала B (наконечник — стальной шарик, общая нагрузка 1000 Н). По этой шкале определяют твердость сравнительно мягких материалов (< 400 НВ). Пределы измерения твердости по шкале B 25 – 100.

Числа твердости по Роквеллу не имеют точных соотношений с числами твердости по Бринеллю и Виккерсу.

Шкала C (наконечник — алмазный конус, общая нагрузки 1500 Н). Эту шкалу используют для твердых материалов (> 450 НВ), например закаленных сталей. Измеренную твердость обозначают HRC. Пределы измерения твердости по этой шкале 20 – 67.

Микротвердость. Метод стандартизован (ГОСТ 9450 – 76). Микротвердость определяют вдавливанием в поверхность образца алмазной пирамиды при небольших нагрузках (0,05 – 5 Н) и измерением диагонали отпечатка. Число твердости Н определяют по той же формуле, что и

вычисление числа твердости по Виккерсу. Методом определения микротвердости оценивают твердость отдельных зерен, структурных составляющих, тонких слоев или тонких деталей.

2.2.2. Механические свойства, определяемые при динамических нагрузках

При работе деталей машин возможны динамические нагрузки, при которых многие металлы проявляют склонность к хрупкому разрушению. Опасность разрушения усиливают надрезы — концентраторы напряжений. Для оценки склонности металла к хрупкому разрушению под влиянием этих факторов проводят динамические испытания на ударный изгиб на маятниковых копрах (рис. 2.4). Стандартный образец устанавливают на две опоры и посредине наносят удар, приводящий к разрушению образца. По шкале маятникового копра определяют работу K, затраченную на разрушение, и рассчитывают основную характеристику, получаемую в результате этих испытаний — ударную вязкость:

$$KC = K/S_0',$$

где S_0' — площадь поперечного сечения образца в месте надреза.

Единица измерения ударной вязкости — мегаджоуль на квадратный метр (МДж/м^2).

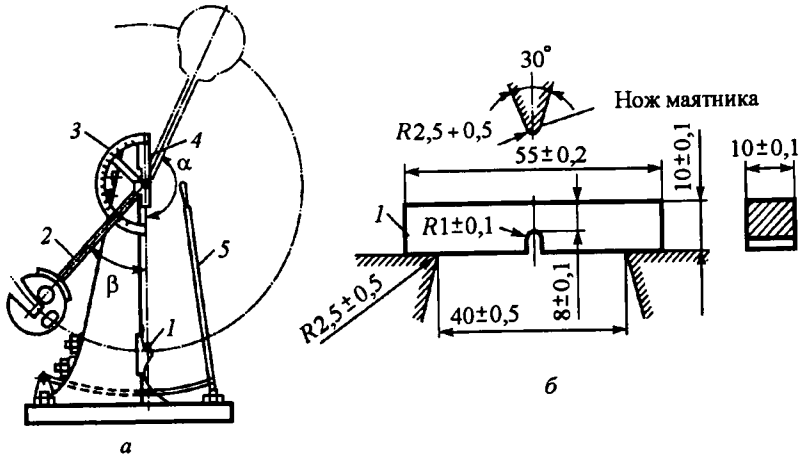


Рис. 2.4. Схема маятникова копра (*а*) и испытание под удар (*б*):
1 – образец; *2* – маятник; *3* – шкала; *4* – стрелка шкалы; *5* – тормоз

В соответствии с ГОСТ 9454 – 78 предусмотрены испытания образцов с концентратором напряжений трех видов: U-образным (радиус надреза $r = 1$ мм); V-образным ($r = 0,25$ мм) и T-образным (трещина усталости, созданная в основании надреза). Соответственно ударную вязкость обозначают: KCU, KCT, KCV.

Основным критерием ударной вязкости является KCU. Она состоит из двух составляющих:

$$KCU = KC_з + KC_р,$$

где $KC_з$ — работа зарождения трещины; $KC_р \approx KCT$ — работа распространения трещины. Чем острее надрез, тем меньше $KC_з$. Критерий KCT является критерием трещиностойкости, оценивающим сопротивление материала распространению трещины.

Ударная вязкость из всех характеристик механических свойств наиболее чувствительна к снижению температуры. Поэтому испытания на ударную вязкость при пониженных температурах используют для определения порога *хладноломкости* — температуры или интервала температур, в котором происходит снижение ударной вязкости.

Хладноломкость — свойство металлического материала терять вязкость, хрупко разрушаться при понижении температуры. Хладноломкость проявляется у железа, стали, металлов и сплавов, имеющих ОЦК или ГП решетку. Она отсутствует у металлов с ГЦК решеткой.

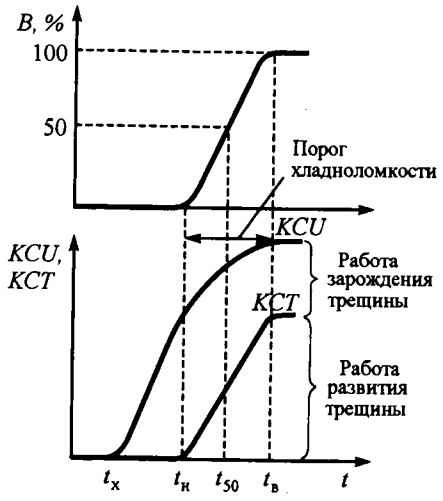


Рис. 2.5. Влияние температуры испытания на процент вязкой составляющей в изломе (B) и ударную вязкость материала KCU, KCT

На переход от вязкого разрушения к хрупкому указывают изменения строения излома и резкое снижение ударной вязкости (рис. 2.5) в интервале температур ($t_в - t_х$) (граничные значения температур вязкого и хрупкого разрушения). Строение излома изменяется от волокнистого матового при вязком разрушении ($t \geq t_в$) до кристаллического блестящего при хрупком разрушении ($t \leq t_х$). Порог хладноломкости обозначают интервалом температур ($t_в - t_н$) либо одной температурой t_{50}, при которой в изломе образца имеется 50 % волокнистой составляющей и КСТ снижается наполовину.

2.2.3. Механические свойства, определяемые при переменных (циклических) нагрузках

Многие детали машин (валы, шатуны, зубчатые колеса) испытывают во время работы повторяющиеся циклические нагружения. *Цикл напряжения* — совокупность изменения напряжений между двумя его предельными значениями $\sigma_{\max}$ и $\sigma_{\min}$ в течение периода T. При экспериментальном исследовании сопротивления усталости материала за основной принят синусоидальный цикл изменения напряжения (рис. 2.6). Он характеризуется коэффициентом асимметрии цикла $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$; амплитудой напряжения $\sigma_a = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2$; средним напряжением цикла $\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})/2$.

Различают симметричные циклы ($R = -1$) и асимметричные (R изменяется в широких пределах). Различные виды циклов характеризуют различные режимы работы деталей машин.

Процессы постепенного накопления повреждений в материале под действием циклических нагрузок, приводящие к изменению его свойств, образованию трещин, их развитию и разрушению, называют *усталостью*, а свойство противостоять усталости — *выносливостью* (ГОСТ 23207 - 78).

Разрушение от усталости по сравнению с разрушением от статической нагрузки имеет ряд особенностей.

1. Оно происходит при напряжениях, меньших, чем при статической нагрузке (меньших предела текучести или временного сопротивления).

2. Разрушение начинается на поверхности (или вблизи от нее) локально, в местах концентрации напряжений (деформации). Локальную концентрацию напряжений создают повреждения поверхности в результате циклического нагружения либо надрезы в виде следов обработки, воздействия среды.

3. Разрушение протекает в несколько стадий, характеризующих процессы накопления повреждений в материале, образования трещин усталости, постепенное развитие и слияние некоторых из них в одну магистральную трещину и быстрое окончательное разрушение.

4. Разрушение имеет характерное строение излома, отражающее последовательность процессов усталости. Излом состоит из очага разрушения (места образования микротрещин) и двух зон — усталости и долома (рис. 2.7). Очаг разрушения примыкает к поверхности и имеет небольшие размеры и гладкую поверхность.

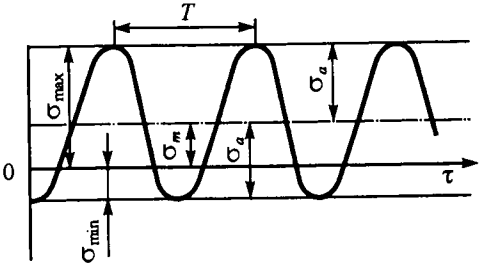


Рис. 2.6. Синусоидальный цикл изменения напряжений

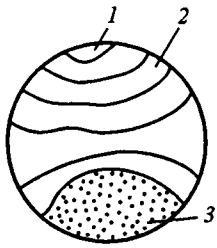


Рис. 2.7. Излом усталостного разрушения: *1* – очаг зарождения трещины; *2* – зона усталости; *3* – зона долома (схема)

Зону усталости формирует последовательное развитие трещины усталости. В этой зоне видны характерные бороздки, которые имеют конфигурацию колец, что свидетельствует о скачкообразном продвижении трещины усталости. Зона усталости развивается до тех пор, пока в уменьшающемся рабочем сечении напряжения возрастут настолько, что вызовут его мгновенное разрушение. Эту последнюю стадию разрушения характеризует зона долома.

О способности материала работать в условиях циклического нагружения судят по результатам испытаний образцов на усталость (ГОСТ 25.502 – 79). Их проводят на специальных машинах, создающих в образцах многократное нагружение (растяжение-сжатие, изгиб, кручение). Образцы (не менее 15 шт.) испытывают последовательно на разных уровнях напряжений, определяя число циклов до разрушения. Результаты испытаний изображают в виде кривой усталости, которая в логарифмических координатах: максимальное напряжение цикла σ_{max} (или σ_a) – число циклов нагружений N состоит из участков прямых линий (рис. 2.8). Горизонтальный участок определяет напряжение, которое не вызывает усталостного разрушения после неограниченно большого или заданного (базового $N_б$) числа циклов[1]. Это напряжение представляет собой *физический предел выносливости* σ_R (R — коэффициент асимметрии цикла), при симметричном цикле σ_{-1}. Наклонный участок кривой усталости характеризует *ограниченный предел выносливости*, равный напряжению $\sigma_к$, которое может выдержать материал в течение определенного числа циклов ($N_к$).

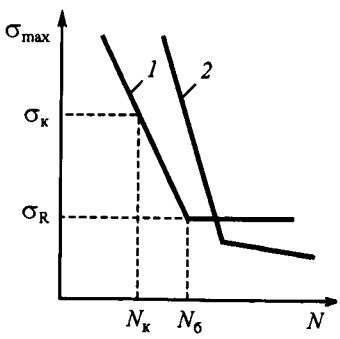


Рис. 2.8. Кривые усталости для стали (*1*) и цветных металлов (*2*)

Кривые с горизонтальным участком типичны для сталей при невысоких температурах испытаний. Кривые без горизонтального

[1] За базу испытаний $N_б$ (отвечает точке начала горизонтального участка или точке перегиба) принимают 10^7 циклов для стали и 10^8 циклов для цветных металлов.

участка (кривая *2* на рис. 2.8) характерны для цветных металлов, а также для всех материалов, работающих при высоких температурах или в коррозионной среде. Такие материалы имеют только ограниченный предел выносливости.

Кривые усталости позволяют определить следующие критерии выносливости:

1) *циклическую прочность* — физический или ограниченный предел выносливости. Она характеризует несущую способность материала, т.е. то наибольшее напряжение, которое он способен выдержать за определенное время работы;

2) *циклическую долговечность* — число циклов (или эксплуатационных часов), которые выдерживают материал до образования усталостной трещины определенной протяженности или до усталостного разрушения при заданном напряжении. Долговечность также может быть неограниченной (при $\sigma_{\max} < \sigma_{-1}$) и ограниченной (при $\sigma_{\max} > \sigma_{-1}$).

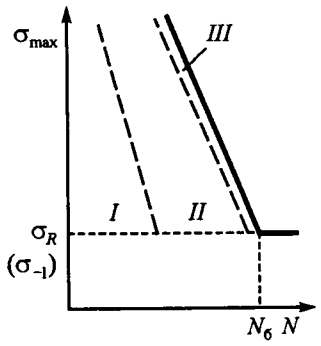


Рис. 2.9. Обобщенная диаграмма усталостного разрушения (схема):
I – стадия постепенного накопления повреждений до возникновения трещины усталости; *II* – стадия распространения трещины; *III* – стадия долома

Кривые выносливости в области ограниченной долговечности определяют на основе статистической обработки результатов испытаний. Это связано с значительным разбросом долговечности из-за ее высокой чувствительности к состоянию поверхности образцов.

Кроме определения рассмотренных выше критериев многоцикловой выносливости, для некоторых специальных случаев применяют испытания на *малоцикловую усталость*. Их проводят при высоких напряжениях (выше $\sigma_{0,2}$) и малой частоте нагружения (обычно не более 5 Гц). Эти испытания имитируют условия работы конструкций (например, самолетных), которые воспринимают редкие, но значительные циклические нагрузки. База таких испытаний не превышает $5 \cdot 10^4$ циклов, поэтому малоцикловую усталость материала характеризует левая верхняя ветвь кривой усталости (см. рис. 2.8).

Кривые усталости характеризуют стадию разрушения и не отражают процессы, ему предшествующие. Более показательна обобщенная диаграмма усталости (рис. 2.9). Она содержит дополнительные линии (штриховые), выделяющие в процессах усталости три стадии.

Обобщенная диаграмма позволяет установить дополнительные критерии выносливости. Из них наиболее важное значение имеет живучесть,

определяемая скоростью роста трещины усталости (СРТУ). *Живучесть* характеризует способность материала работать в поврежденном состоянии после образования трещины (в области *II* на рис. 2.9). Живучесть (СРТУ) — критерий надежности материала, с помощью которого прогнозируют работоспособность детали, рассчитанную на циклическую прочность по ограниченному пределу выносливости. При высокой живучести (малой СРТУ) можно своевременно путем дефектоскопии обнаружить трещину, заменить деталь и обеспечить безаварийную работу конструкции.

2.3. Физические свойства материалов

Наиболее важными физическими свойствами, значения которых учитывают при практическом использовании материалов, являются плотность, теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение, электропроводность. Особые магнитные свойства железа, никеля, кобальта и их сплавов, а также ферритов, выделили их в группы материалов исключительной ценности — ферро- и ферримагнетики.

Физические свойства определяются типом межатомной связи и химическим составом материалов, температурой и давлением. Для большинства процессов обработки материалов давления не превышают 500 МПа. Такие давления практически не влияют на значения физических свойств. Различают зависимые и независимые от структуры материала физические свойства. Значения последних определяются только химическим составом материала и температурой.

При нагреве физические свойства изменяются нелинейно. Приближенно они характеризуются соответствующими температурными коэффициентами. Например, удельное электросопротивление ρ при нагреве на ΔT определяется зависимостью

$$\rho_T = \rho_0(1 + \beta\Delta T),$$

где ρ_0, ρ_T — удельное электросопротивление на нижней и верхней границе интервала температур ΔT; β — температурный коэффициент. Так как значения температурных коэффициентов малы, то аналогичные линейные зависимости свойств от температуры применимы в широких интервалах температур с достаточной для практических целей точностью.

Плотность существенно зависит от типа межатомной связи. Максимальную плотность имеют материалы с ненаправленными металлическими или ионными связями. Направленная ковалентная связь предопределяет менее плотное расположение атомов.

У металлов плотность изменяется от 22,5 г/см^3 у осмия до 0,534 г/см^3 у лития. Легирование сплава более тяжелыми элементами, чем основа, увеличивает, а более легкими — уменьшает его плотность. Масштабы легирования ограничены техническими и экономическими соображениями. Плотность основы является определяющей для группы сплавов разного химического состава на основе данного металла.

Пористость уменьшает плотность. Для порошковых сплавов и других пористых материалов она является одним из критериев качества. Пористость оценивают по фактической плотности материала и определяют методом гидростатического взвешивания или другими способами.

Уменьшение расхода конструкционных материалов и снижение массы металлоконструкций и машин является тенденцией современного машиностроения. Чем меньше плотность материалов, тем ниже динамические нагрузки на детали и меньше расход энергии на эксплуатацию машины.

Преимущество легких материалов над тяжелыми становится более наглядным при сравнении материалов по их удельной прочности $\sigma_в/\gamma g$ и удельной жесткости $E/\gamma g$. По этим характеристикам первое место занимают композиционные материалы, а сплавы алюминия (дуралюмины) не уступают более прочным легированным конструкционным сталям.

При нагреве плотность материалов уменьшается из-за теплового расширения.

Тепловое расширение — это изменение объема (линейных размеров) тела при повышении температуры при постоянном давлении. В основе теплового расширения лежит несимметричность тепловых колебаний атомов, поэтому при повышении температуры увеличиваются средние межатомные расстояния.

Для практических целей пользуются средними значениями коэффициентов объемного и линейного α_l расширения:

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta T}; \quad \alpha_l = \frac{1}{l}\frac{\Delta l}{\Delta T},$$

где V, l — объем и длина образца соответственно; ΔV, ΔL — изменения объема и длины при повышении температуры на ΔT.

В общем случае

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3,$$

где α_1; α_2 и α_3 — соответственно коэффициенты линейного расширения по тремя осям симметрии кристалла (табл. 2.1).

Таблица 2.1. **Значение коэффициента линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}**

Материалы	α_1	α_2	α_3
Be	8,6	11,7	11,7
Графит	17,2	−1,5	−1,5
Co	16,1	12,6	12,6
Mg	26,4	25,6	25,6
SiO_2	8,0	14,4	14,4
SiC	12,2	20,9	20,9
Sb	16	7	7
Zr	4,0	13,0	13,0

Для кристаллов кубической системы, а также для стекла и других изотропных материалов с аморфной структурой $\beta = 3\alpha$. В кристаллах с низкой симметрией отдельные слагаемые коэффициента объемного расширения могут принимать отрицательные значения. При поляризации атомов и появлении дальнодействующих составляющих межатомного взаимодействия коэффициент β становится отрицательным. Например, германий при нагреве от 15 до 40 К не расширяется, а сжимается. Среди полимеров самое большое тепловое расширение имеют неполярные полимеры, у которых силы Ван-дер-Ваальса малы.

Создание текстур в металлических сплавах, ориентация макромолекул в полимерах отражаются на значениях коэффициента линейного расширения: они существенно различаются в направлении преимущественной ориентации и в поперечном направлении.

Тепловое расширение полимеров уменьшается при усилении межмолекулярного притяжения благодаря взаимодействию диполей, наличии водородных и химических связей между молекулами.

Тепловое расширение стекол по мере повышения содержания щелочных оксидов Me_2O возрастает от $\alpha = 0,56 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ у кварцевого стекла до $\alpha < 6 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ у так называемых твердых стекол и $\alpha > 6 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ у так называемых мягких стекол, к которым относится большая часть промышленных стекол $\left(\alpha = (6 \ldots 9) \cdot 10^{-6}\ K^{-1}\right)$.

Различие значений коэффициента теплового расширения двух соединяемых материалов является причиной появления значительных термических напряжений. Согласование значений α при соединении стекол с

металлами необходимо при впаивании металлических проводников в стекла. Получаемые спаи отличаются простотой конструкции и надежностью в эксплуатации.

Тепловое расширение учитывают при расчете прессовых посадок, сварке и пайке разнородных материалов, изготовлении аппаратуры из двухслойных сталей и ее эксплуатации, при выборе клеев и эксплуатации машин и приборов в изменяющихся температурных полях. У большинства материалов при повышении температуры коэффициенты теплового расширения увеличиваются. При термоциклировании или частых колебаниях температур в изделиях и деталях создаются неоднородные температурные поля и возникают напряжения. Работа материала при повышенных температурах и меняющихся напряжениях сопровождается появлением трещин и разрушением даже, если эти материалы являются высокопластичными. Наиболее стойки к термической усталости и разрушению при термических ударах материалы, в которых малое тепловое расширение сочетается с высокой теплопроводностью.

Теплопроводностью называется перенос тепловой энергии в твердых телах, жидкостях и газах при макроскопической неподвижности частиц. Перенос теплоты происходит от более горячих частиц к холодным и подчиняется закону Фурье:

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T,$$

где q — плотность теплового потока, Дж/м^2·с; λ — теплопроводность, Вт/(м·К).

Теплопроводность зависит от типа межатомной связи, температуры, химического состава и структуры материала.

Теплота в твердых телах переносится электронами и фононами, т.е.

$$\lambda = \lambda_э + \lambda_ф.$$

Механизм передачи теплоты в первую очередь определяется типом связи: в металлах теплоту переносят электроны; в материалах с ковалентным или ионным типом связи — фононы. Самым теплопроводным является алмаз. В полупроводниках при весьма незначительной концентрации носителей заряда теплопроводность осуществляется в основном фононами. Чем совершеннее кристаллы, тем выше их теплопроводность. Монокристаллы лучше проводят теплоту, чем поликристаллы, так как границы зерен и другие дефекты кристаллической структуры рассеивают фононы и увеличивают электросопротивление.

Кристаллическая решетка создает периодическое энергетическое пространство, в котором передача теплоты электронами или фононами облегчена по сравнению с аморфным состоянием (табл. 2.2).

Таблица 2.2. **Теплопроводность кварцевого стекла, кварца, поликристаллических и жидких металлов**

Материал	t, °С	λ, Вт/(м·К)
Кварцевое стекло	–200	0,93
	–100	1,56
	0	1,90
	100	2,08
Кварц*	–200	39,8/100,3
	–100	17,3/34,5
	0	10,4/19,0
	100	6,9/12,1
Алюминий**	~ 650	85/225
Свинец**	~ 327	15/31
Цинк**	~ 419	60/93

* В числителе – в перпендикулярном, а в знаменателе – в параллельном оси направлении. ** В числителе – в расплавленном, а в знаменателе – в поликристаллическом состоянии.

Чем больше примесей содержит металл, мельче зерна и больше искажена кристаллическая решетка, тем меньше теплопроводность. Легирование вносит искажение в кристаллические решетки твердых растворов и понижает теплопроводность по сравнению с чистым металлом — основой сплава. Структурные составляющие, представляющие дисперсные смеси нескольких фаз (эвтектики, эвтектоиды), снижают теплопроводность. Структуры с равномерным распределением частиц фаз имеют меньшую теплопроводность, чем основа сплава. Предельным видом подобной структуры является пористый материал. По сравнению с твердыми телами газы являются теплоизоляторами.

Теплопроводность пористых керамических и металлических материалов независимо от типа межатомной связи можно оценить по формуле

$$\lambda_{\text{пор}} \cong \lambda(1 - p),$$

где λ — теплопроводность беспористого материала, Вт/(м·К); p — доля пор в объеме пористого материала.

Графит имеет высокую теплопроводность. При передаче теплоты параллельно слоям атомов углерода базисной плоскости теплопроводность графита превышает теплопроводность меди более чем в 2 раза (табл. 2.3).

Таблица 2.3. **Физические свойства материалов с металлической, ковалентной и ионной межатомной связью**

Материал	γ, г/см^3	$\alpha \cdot 10^6$, К$^{-1}$	λ, Вт/(м · К)
Металлическая связь			
Cu	8,93	16,7	399
Be	1,84	12,8	205
Mg	1,71	25,9	156
Al	2,7	24	236
Ti	4,5	7,5	22
Zr	6,44	6,3	21,4
Fe	7,87	12,1	80
Ni	8,7	14,0	91
Ковалентная связь			
Алмаз	3,52	1,2	1350
Графит	2,25	8,1	100
SiC	3,22	4,3	100
Si_3N_4	3,19	2,75	17,1
Поливинилхлорид	1,38–1,43	40	0,16
Полиэтилен	0,92–0,96	230	0,4
Полистирол	1,05	60	0,16
Поликарбонат	1,2	60–70	0,24
Фторопласт-4	2,14– 2,25	–	0,24
BN	2,29	7,5	15,1
AlN	3,05	4,03	150
Ионная связь			
BeO	2,7–2,86	10,6	152,4
MgO	3,3–3,5	15,6	58,6
Al_2O_3	3,7–3,8	8,4	28,9
SiO_2	2,3–2,6	0,5	12,6
TiO_2	4,0–5,1	7,1	34,7
ZrO_2	5,2–5,35	7,6	1,6

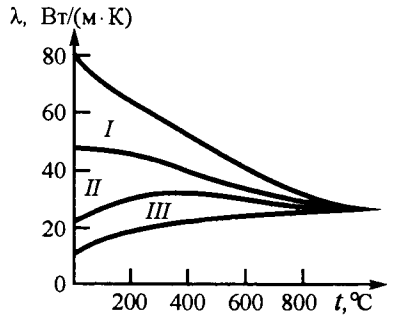


Рис. 2.10. Зависимость теплопроводности нелегированных (*I*), низколегированных (*II*) и высоколегированных (*III*) сталей от температуры

Разветвленные пластины графита в сером чугуне имеют структуру монокристалла, и поэтому он имеет высокую теплопроводность (50 – 70 Вт/(м · К)). Высокопрочный чугун с шаровидным графитом при той же объемной доле графита имеет теплопроводность 25 ... 40 Вт/м · К, что почти вдвое меньше по сравнению с серым чугуном.

При нагреве теплопроводности сталей разных классов сближаются (рис. 2.10).

Стекло имеет низкую теплопроводность. Полимерные материалы плохо проводят теплоту, теплопроводность большинства термопластов не превышает 1,5 Вт/(м·К).

Теплоемкость — это способность вещества поглощать теплоту при нагреве. Ее характеристикой является удельная теплоемкость — количество энергии, поглощаемой единицей массы при нагреве на один градус.

У металлических сплавов удельная теплоемкость находится в пределах 100 ... 2000 Дж/(кг · К). Тугоплавкие металлы характеризуются низкими значениями (134 Дж/(кг·К) у W и 254 Дж/(кг·К) у Mo, а легкие металлы, напротив, высокими значениями теплоемкости (896, 1017 и 1750 Дж/(кг·К), у Al, Mg и Be соответственно). У большинства металлов теплоемкость составляет 300 – 400 Дж/(кг·К). Теплоемкость металлических материалов растет с повышением температуры.

Полимерные материалы, как правило, имеют удельную теплоемкость 1000 Дж/(кг·К) и более.

Электрические свойства материалов характеризуются наличием носителей зарядов — электронов или ионов — и свободой их передвижения под действием электрического поля.

Высокие энергии ковалентной и ионной связи сообщают материалам с этими типами связи свойства диэлектрика. Их слабая электрическая

проводимость обусловлена влиянием примесей, причем под влиянием влаги, образующей с примесями проводящие растворы, электропроводность таких материалов возрастает.

Материалы с разными типами связи имеют различные температурные *коэффициенты электросопротивления*: у металлов он положителен, у материалов с ковалентным и ионным типом связи — отрицателен. При нагреве металлов концентрация носителей зарядов — электронов не увеличивается, а сопротивление их движению возрастает из-за увеличения амплитуд колебаний атомов. В материалах с ковалентной или ионной связью при нагреве концентрация носителей зарядов повышается настолько, что нейтрализуется влияние помех от увеличения колебаний атомов. По этой причине удельное электросопротивление таких материалов при нагреве снижается. Начиная с $(0{,}8-0{,}9)\,T_{\text{пл}}$ концентрация носителей заряда становится большой, а сами материалы делаются проводящими.

Глава 3

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Переход металла из жидкого или парообразного состояния в твердое с образованием кристаллической структуры называется *первичной кристаллизацией.*

Образование новых кристаллов в твердом кристаллическом веществе называется *вторичной кристаллизацией.* Процесс кристаллизации состоит из двух одновременно идущих процессов — зарождения и роста кристаллов. Кристаллы могут зарождаться самопроизвольно — самопроизвольная кристаллизация — или расти на имеющихся готовых центрах кристаллизации — несамопроизвольная кристаллизация.

3.1. Самопроизвольная кристаллизация

Самопроизвольная кристаллизация обусловлена стремлением вещества иметь более устойчивое состояние, характеризуемое уменьшением термодинамического потенциала G.

С повышением температуры термодинамический потенциал вещества как в твердом, так и в жидком состоянии уменьшается, что показано на рис. 3.1.

Температура, при которой термодинамические потенциалы вещества в твердом и жидком состояниях равны, называется *равновесной температурой кристаллизации.* Кристаллизация происходит в том случае, если термодинамический потенциал вещества в твердом состоянии будет меньше термодинамического потенциала вещества в жидком состоянии, т.е. при переохлаждении жидкого металла до температур ниже равновесной. *Плавление* — процесс, обратный кристаллизации, происходит при температуре выше равновесной, т.е. при перегреве. Разница между реальными температурами плавления и кристаллизации называется *температурным гистерезисом.*

Поскольку жидкий металл обладает большей внутренней энергией, чем твердый, при кристаллизации выделяется теплота. Между теплотой Q и температурой кристаллизации $T_к$ существует определенная связь. Так как при равновесной температуре кристаллизации термодинамические потенциалы в жидком и твердом состояниях равны, из формулы (1.1) следует, что

$$\Delta H_ж - T_к \Delta S_ж = \Delta H_к - T_к \Delta S_к;$$
$$\Delta H_ж - \Delta H_к = T_к(\Delta S_ж - \Delta S_к);$$
$$Q = T_к \Delta S.$$

Параметр $\Delta S = Q/T_к$ характеризует упорядоченность в расположении атомов при кристаллизации. В зависимости от сил межатомной связи теплота кристаллизации для различных металлов изменяется от 2500 Дж/моль (например, Na, K) до 20000 Дж/моль (например, W). Когда кристаллизуется чистый элемент, отвод теплоты, происходящий вследствие охлаждения, компенсируется теплотой кристаллизации. В связи с этим на кривой охлаждения, изображаемой в координатах температура — время, процессу кристаллизации соответствует горизонтальный участок (рис. 3.2). При большом объеме жидкого металла выделяющаяся при кристаллизации теплота повышает температуру практически до равновесной (см. рис. 3.2, кривая *а*); при малом объеме металла выделяющейся теплоты недостаточно, вследствие чего кристаллизация происходит с переохлаждением по сравнению с равновесной температурой (см. рис. 3.2, кривая *б*).

Разница между равновесной $T_к$ и реальной T температурой кристаллизации называется *степенью переохлаждения* ΔT. Степень переохлаждения зависит от природы металла. Она увеличивается с повышением

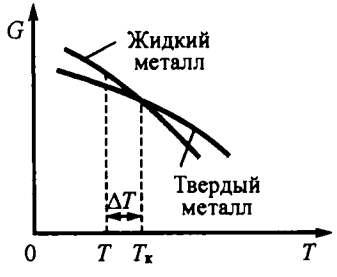


Рис. 3.1. Изменение термодинамического потенциала в зависимости от температуры для металла в твердом и жидком состояниях

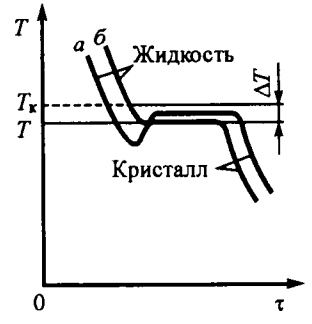


Рис. 3.2. Кривые охлаждения металла при малых (*а*) и высоких (*б*) скоростях охлаждения

чистоты металла и ростом скорости охлаждения. Обычная степень переохлаждения металлов при кристаллизации в производственных условиях колеблется от 10 до 30 °С; при больших скоростях охлаждения она может достигать сотен градусов. Ниже приведены значения степени переохлаждения для некоторых металлов:

Me	Pb	Sn	Sb	Au	Cu	Fe	Ni	Co	Pt
ΔT, °С . . .	80	118	135	230	236	295	319	330	370

Степень перегрева при плавлении металлов, как правило, не превышает нескольких градусов.

В жидком состоянии атомы вещества вследствие теплового движения перемещаются беспорядочно. В то же время в жидкости имеются группировки атомов небольшого объема, в пределах которых расположение атомов вещества во многом аналогично их расположению в решетке кристалла. Эти группировки неустойчивы, они рассасываются и вновь появляются в жидкости. При переохлаждении жидкости некоторые из них (наиболее крупные) становятся устойчивыми и способными к росту. Эти устойчивые группировки атомов называют *центрами кристаллизации* (зародышами). Образованию зародышей способствуют флуктуации энергии, т.е. отклонения энергии группировок атомов в отдельных зонах жидкого металла от некоторого среднего значения. Размер образовавшегося зародыша зависит от величины зоны флуктуации.

Появление центров изменяет термодинамический потенциал системы $\Delta G_{\text{общ}}$ (рис. 3.3). С одной стороны, при переходе жидкости в кристаллическое состояние термодинамический потенциал уменьшается на $V\Delta G_V(G_1)$, с другой — он увеличивается вследствие появления поверхности раздела между жидкостью и кристаллическим зародышем на величину, равную $S\sigma(G_2)$:

$$\Delta G_{\text{общ}} = -V\Delta G_V + S\sigma, \tag{3.1}$$

где V — объем зародыша, см^3; ΔG_V — удельная разность термодинамических потенциалов при переходе жидкости в кристаллическое состояние Дж/см^3,

$$\Delta G_V = Q\Delta T/T_{\text{к}}, \tag{3.2}$$

S — поверхность зародыша, см^2; σ — удельное поверхностное натяжение на границе кристалл — жидкость, Н/м.

Если принять, что зародыш имеет форму куба с ребром A, то общее изменение термодинамического потенциала

$$\Delta G_{\text{общ}} = A^3 \Delta G_V + 6A^2\sigma. \tag{3.3}$$

Из уравнения (3.3) следует, что зависимость изменения термодинамического потенциала от размера зародыша имеет максимум (см. рис. 3.3) при некотором значении A, названном критическим. Зародыши с размером больше критического вызывают уменьшение $\Delta G_{\text{общ}}$ и поэтому являются устойчивыми, способными к росту. Зародыши, имеющие размер меньше критического, нестабильны и растворяются в жидкости, поскольку вызывают увеличение $\Delta G_{\text{общ}}$. Для определения критического значения A нужно продифференцировать ΔG по A и приравнять производную к нулю: $d\Delta\sigma_{\text{общ}}/dA = 0$. Тогда

$$A_{\text{кр}} = 4\sigma/\Delta G_V, \tag{3.4}$$

С увеличением степени переохлаждения поверхностное натяжение изменяется незначительно, а ΔG_V быстро повышается, а следовательно, критический размер зародыша убывает и появляется больше зародышей, способных к росту. В этом легко убедиться, если подсчитать критический размер зародыша, например железа, при разных степенях переохлаждения, например: $\Delta T_1 = 10\,\text{К}$ и $\Delta T_2 = 100\,\text{К}$. Зная удельную скрытую теплоту плавления железа $Q = 1{,}5 \cdot 10^3\,\text{Дж/см}^3$ и температуру его плавления (кристаллизации) $T_{\text{к}} = 1812\,\text{К}$, по формуле (3.2) определяем ΔG_V при $\Delta T_1 = 10\,\text{К}$: $\Delta G_V = 1{,}5 \cdot 10^3 \cdot 10/1812 = 8{,}278\,\text{Дж/см}^3$. Подставляя полученное значение ΔG_V и значение σ (для железа оно равно $204 \cdot 10^{-7}\,\text{Дж/см}^2$) в формулу (3.4), находим

$$A_{\text{кр}} = 4 \cdot 204 \cdot 10^{-7}/8{,}278 = 98{,}6 \times 10^{-7}\,\text{см} = 98{,}6\,\text{нм}.$$

Аналогичные расчеты, проведенные для $\Delta T_2 = 100\,^\circ\text{C}$, показывают, что в этом случае $A_{\text{кр}} = 9{,}86\,\text{нм}$.

Скорость процесса и окончательный размер кристаллов при затвердевании определяются соотношением между скоростью образования центров кристаллизации и скоростью роста. Первая измеряется числом зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема ($\text{мм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), вторая — увеличением линейного размера растущего кристалла в единицу

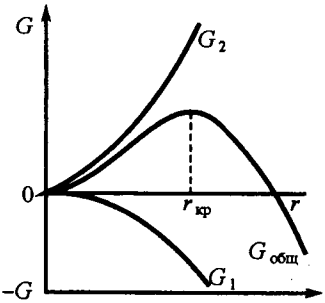


Рис. 3.3. Изменение термодинамического потенциала при образовании зародышей в зависимости от их размера

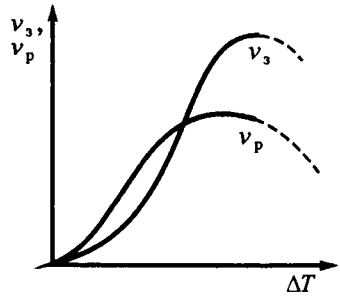


Рис. 3.4. Изменение скорости образования зародышей $v_з$ и скорости роста кристаллов $v_р$ в зависимости от степени переохлаждения ΔT

времени (мм/с). Оба процесса связаны с перемещениями атомов и зависят от температуры (рис. 3.4).

Для металлов, которые в обычных условиях кристаллизации не склонны к большим переохлаждениям, как правило, характерны восходящие ветви кривых. При небольших степенях переохлаждения, когда зародыш критического размера велик, а скорость образования зародышей мала, при затвердевании формируется крупнокристаллическая структура. Небольшие степени переохлаждения достигаются при заливке жидкого металла в форму с низкой теплопроводностью (земляная, шамотовая) или в подогретую металлическую форму. Увеличение переохлаждения происходит при заливке жидкого металла в холодные металлические формы, а также при уменьшении толщины стенок отливки. Поскольку при этом скорость образования зародышей увеличивается более интенсивно, чем скорость их роста, получаются более мелкие кристаллы.

3.2. Несамопроизвольная кристаллизация

В реальных условиях процессы кристаллизации и характер образующейся структуры в значительной мере зависят от имеющихся центров кристаллизации. Такими центрами, как правило, являются частицы тугоплавких неметаллических включений, оксидов, интерметаллических соединений, образуемых примесями. К началу кристаллизации центры находятся в жидком металле в виде твердых включений. При кристаллизации атомы металла откладываются на активированной поверхности примеси, как на готовом зародыше. Такая кристаллизация называется *несамопроизвольной*, или *гетерогенной*. При несамопроизвольной кристаллизации роль зародышей могут играть и стенки формы.

Наличие готовых центров кристаллизации приводит к уменьшению размера кристаллов при затвердевании. Эффект измельчения структуры значительно увеличивается при соблюдении структурного и размерного соответствия (расхождение в межатомных размерах не должно превышать 5 – 7 %) примесной фазы с основным металлом, которое способствует сопряжению их кристаллических решеток. Например, примесь титана в алюминии образует тугоплавкие включения фазы $TiAl_3$ с тетрагональной кристаллической решеткой, которая хорошо сопрягается с ГЦК решеткой алюминия по плоскости (001) (рис. 3.5), чем способствует значительному измельчению структуры.

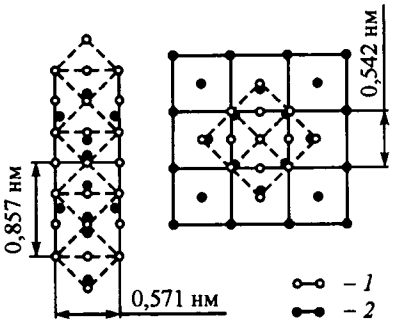


Рис. 3.5. Схема сопряжения кристаллических решеток Al (*1*) и $TiAl_3$ (*2*)

В жидком металле могут присутствовать и растворенные примеси, которые также вызывают измельчение структуры. Адсорбируясь на поверхности зарождающихся кристаллов, они уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — твердая фаза и линейную скорость роста кристаллов. Из формулы (3.4) следует, что это способствует уменьшению $A_{кр}$ и появлению новых зародышей, способных к росту. Примеси, понижающие поверхностное натяжение, называют *поверхностно-активными.*

Измельчение структуры способствует улучшению механических свойств металла. На практике для измельчения структуры металлов и сплавов широко применяют технологическую операцию, называемую *модифицированием.* Она состоит во введении в жидкий сплав перед разливкой специальных добавок — модификаторов. В качестве последних используют поверхностно-активные вещества (например, бор в сталях, натрий в алюминии и его сплавах), а также элементы, образующие тугоплавкие тонкодисперсные частицы (например, титан, цирконий в алюминии и его сплавах; алюминий, титан в сталях). Модификаторы добавляют в сплавы в количествах от тысячных до десятых долей процента.

При увеличении температуры жидкого металла примеси, играющие роль дополнительных центров кристаллизации, растворяются или дезактивируются, поэтому повышение температуры жидкого металла перед разливкой приводит к укрупнению зерна при кристаллизации. Наоборот, подстуживание металла перед разливкой до температур, незначительно превышающих температуру плавления металла, способствует уменьшению размера зерна. Подстуживание эффективно при наличии примесей

(или модификаторов), образующих фазы со структурным и размерным соответствием с основным металлом; в этом случае даже после значительных перегревов можно получить мелкое зерно, особенно если удлинить выдержку перед разливкой.

3.3. Форма кристаллов и строение слитков

Форма и размер зерен, образующихся при кристаллизации, зависят от условий их роста, главным образом от скорости и направления отвода теплоты и температуры жидкого металла, а также от содержания примесей.

Рост зерна происходит по дендритной (древовидной) схеме (рис. 3.6). Установлено, что максимальная скорость роста кристаллов наблюдается по таким плоскостям и направлениям, которые имеют наибольшую плотность упаковки атомов. В результате вырастают длинные ветви, которые называются осями первого порядка. По мере роста на осях первого порядка появляются и начинают расти ветви второго порядка, от которых ответвляются оси третьего порядка и т.д. В последнюю очередь идет кристаллизация в участках между осями дендритов.

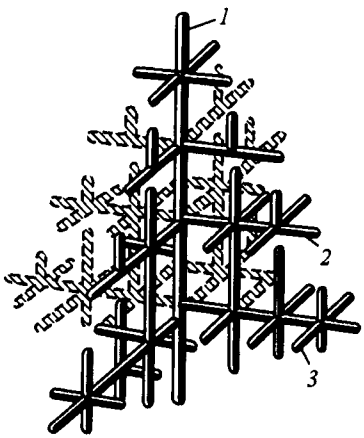


Рис. 3.6. Схема строения дендрита:
1 – 3 – оси соответственно первого, второго и третьего порядков

Дендриты растут до тех пор, пока не соприкоснутся между собой. После этого окончательно заполняются межосные пространства, и дендриты превращаются в полновесные кристаллы с неправильной внешней огранкой. Такие кристаллы называют *зернами* или *кристаллитами*. При недостатке жидкого металла для заполнения межосных пространств (например, на открытой поверхности слитка или в усадочной раковине) кристалл сохраняет дендритную форму. Такой дендрит обнаружен Д.К. Черновым на поверхности усадочной раковины стального слитка массой 100 т. На границах между зернами в участках между осями дендритов накапливаются примеси, появляются поры из-за усадки и трудностей подхода жидкого металла к фронту кристаллизации.

Условия отвода теплоты при кристаллизации значительно влияют на форму зерен. Кристаллы растут преимущественно в направлении, обратном отводу теплоты. Поэтому при направленном теплоотводе образуются вытянутые (столбчатые) кристаллы. Если теплота от растущего кристалла отводится во всех трех направлениях с приблизительно одинаковой скоростью, формируются равноосные кристаллы.

Структура слитка зависит от многих факторов, основные из которых следующие: количество и свойства примесей в чистом металле или легирующих элементов в сплаве, температура разливки, скорость охлаждения при кристаллизации, а также конфигурация, температура, теплопроводность, состояние внутренней поверхности литейной формы. На рис. 3.7 приведены схемы макроструктур слитков, полученных в простой вертикальной металлической форме.

Типичная структура слитка сплавов состоит из трех зон (см. рис. 3.7, *а*). Жидкий металл прежде всего переохлаждается в местах соприкосновения с холодными стенками формы. Большая степень переохлаждения способствует образованию на поверхности слитка зоны *1* мелких равноосных кристаллов. Отсутствие направленного роста кристаллов этой зоны объясняется их случайной ориентацией, которая является причиной столкновения кристаллов и прекращения их роста. Ориентация кристаллов, в свою очередь, зависит от состояния поверхности формы (шероховатость, адсорбированные газы, влага) и наличия в жидком металле оксидов, неметаллических включений. Эта зона очень тонка и не всегда различима невооруженным глазом. Затем происходит преимущественный рост кристаллов, наиболее благоприятно ориентированных по отношению к теплоотводу. Так образуется зона *2* столбчатых кристаллов,

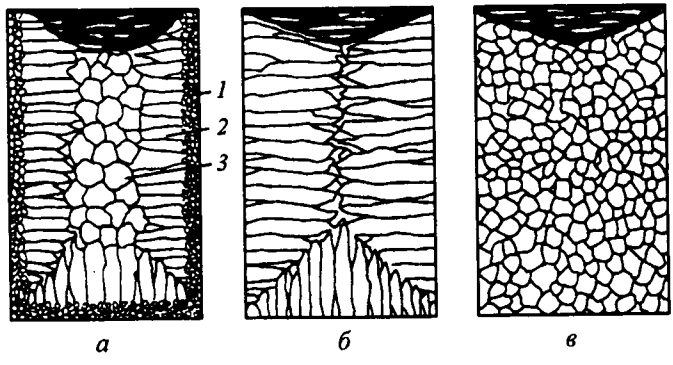


Рис. 3.7. Схемы макроструктур слитков:
а – типичная; *б* – транскристаллическая; *в* – однородная мелкозернистая

расположенных нормально к стенкам формы. Наконец, в середине слитка, где наблюдается наименьшая степень переохлаждения и не ощущается направленного отвода теплоты, образуются равноосные кристаллы больших размеров (зона *3*).

Применяя различные технологические приемы, можно изменить количественное соотношение зон или исключить из структуры слитка какую-либо зону вообще. Например, перегрев сплавов перед разливкой и быстрое охлаждение при кристаллизации приводят к формированию структуры, состоящей практически из одних столбчатых кристаллов (рис. 3.7, *б*). Такая структура называется транскристаллической. Подобную структуру имеют слитки очень чистых металлов. Зона столбчатых кристаллов характеризуется наибольшей плотностью, но в месте стыка столбчатых кристаллов собираются нерастворимые примеси, и слитки с транскристаллической структурой часто растрескиваются при обработке давлением. Транскристаллическая структура, образовываясь в сварных швах, уменьшает их прочность.

Низкая температура разливки сплавов, продувка жидкого металла инертными газами, вибрация, модифицирование приводят к уменьшению и даже исчезновению зоны столбчатых кристаллов и получению слитков со структурой, состоящей из равноосных кристаллов (см. рис. 3.7, *в*).

В верхней части слитка, которая затвердевает в последнюю очередь, концентрируется усадочная раковина. Под усадочной раковиной металл получается рыхлым, в нем содержится много усадочных пор. Часть слитка с усадочной раковиной и рыхлым металлом отрезают.

Наконец, качественная структура формируется при непрерывной разливке. В этом случае жидкий металл поступает из печи через специальное устройство непосредственно в водоохлаждаемый кристаллизатор, а затвердевший металл непрерывно вытягивается с противоположного конца кристаллизатора. При этом литой металл отличается высокой пластичностью и мелкозернистой структурой, приближаясь по качеству к деформированному металлу. Применение этого способа разливки позволяет автоматизировать и механизировать технологический процесс, сократить производственные площади, полностью исключить применение изложниц, разгрузить обжимное оборудование, облегчить труд обслуживающего персонала, увеличить выход годного металла вследствие заполнения жидким металлом усадочной раковины. Все это приводит к уменьшению себестоимости металла.

Слитки сплавов имеют неоднородный состав. Например, в стальных слитках по направлению от поверхности к центру и снизу вверх увеличивается концентрация углерода и вредных примесей — серы и фосфора.

Химическая неоднородность по отдельным зонам слитка называется *зональной ликвацией*. Она отрицательно влияет на механические свойства. В реальных слитках помимо зональной встречаются и другие виды ликвации. Так, *дендритная ликвация* свойственна сплавам с широким интервалом кристаллизации. Она характеризуется неодинаковым химическим составом по сечению зерна (дендрита). Центр зерна обогащен более тугоплавким элементом, к периферии его количество уменьшается.

Гравитационная ликвация образуется в результате разницы в плотностях твердой и жидкой фаз, а также при кристаллизации несмешивающихся жидких фаз. Это, например, свойственно антифрикционным сплавам олова с сурьмой и меди со свинцом. В зависимости от того, легче или тяжелее твердая фаза по сравнению с жидкой, она при кристаллизации соответственно всплывает на поверхность или опускается на дно отливки. Такое расслоение отливки (слитка) по плотности недопустимо для антифрикционных сплавов, поскольку коэффициент трения в работающей паре в большой степени зависит как от особенности, так и однородности структуры.

Для уменьшения гравитационной ликвации используют большие скорости охлаждения отливок (слитков). Применение космической технологии полностью устраняет этот вид дефекта, поскольку в условиях космоса гравитационные силы чрезвычайно малы.

3.4. Получение монокристаллов

Большое научное и практическое значение имеют монокристаллы. Монокристаллы отличаются минимальными структурными несовершенствами. Получение монокристаллов позволяет изучать свойства металлов, исключив влияние границ зерен. Применение в монокристаллическом состоянии германия и кремния высокой чистоты дает возможность использовать их полупроводниковые свойства и свести к минимуму неконтролируемые изменения электрических свойств.

Монокристаллы можно получить, если создать условия для роста кристалла только из одного центра кристаллизации. Существует несколько методов, в которых использован этот принцип. Важнейшими из них являются методы Бриджмена и Чохральского.

Метод Бриджмена (рис. 3.8, *а*) состоит в следующем: металл, помещенный в тигель с коническим дном *3*, нагревается в вертикальной трубчатой печи *1* до температуры на 50 – 100 °С выше температуры его плавления. Затем тигель с расплавленным металлом *2* медленно удаляется из печи. Охлаждение наступает в первую очередь в вершине конуса,

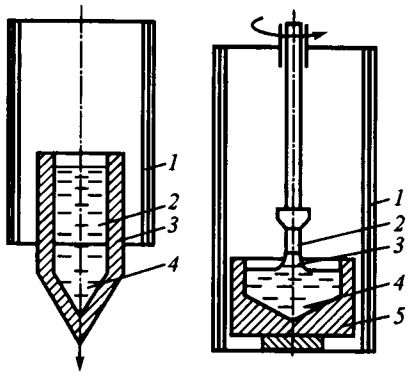


Рис. 3.8. Схемы установок для выращивания монокристаллов: *а* – метод Бриджмена; *б* – метод Чохральского

где и появляются первые центры кристаллизации. Монокристалл *4* вырастает из того зародыша, у которого направление преимущественного роста совпадает с направлением перемещения тигля. При этом рост других зародышей подавляется. Для непрерывного роста монокристалла необходимо выдвигать тигель из печи со скоростью, не превышающей скорость кристаллизации данного металла.

Метод Чохральского (рис. 3.8, *б*) состоит в вытягивании монокристалла из расплава, нагретого в печи *1*. Для этого используется готовая затравка *2* — небольшой образец, вырезанный из монокристалла. Затравка вводится в поверхностный слой жидкого металла *4*, имеющего температуру чуть выше температуры плавления. Плоскость затравки, соприкасающаяся с поверхностью расплава, должна иметь кристаллографическую ориентацию, которую желательно получить в растущем монокристалле *3*. Затравку выдерживают в жидком металле для оплавления и установления равновесия в системе жидкость — кристалл. Затем затравку медленно, со скоростью, не превышающей скорости кристаллизации ($\sim 1-2$ мм/мин), удаляют из расплава. Тянущийся за затравкой жидкий металл в области более низких температур над поверхностью ванны кристаллизуется, наследуя структуру затравки. Для получения симметричной формы растущего монокристалла и равномерного распределения примесей в нем ванна *5* с расплавом вращается со скоростью до 100 об/мин, а навстречу ей с меньшей скоростью вращается монокристалл.

Диаметр растущего монокристалла зависит от скорости выращивания и температуры расплава. Увеличение скорости выращивания ведет к выделению большей теплоты кристаллизации, перегреву расплава и уменьшению диаметра монокристалла.

Очень перспективно выращивание монокристаллов в космосе, где удачно сочетаются глубокий вакуум и невесомость. Космический ваку-

ум до 10^{-13} Па, практически недостижимый в земных условиях, способствует значительной очистке от примесей. Вследствие того, что в невесомости силы гравитации ничтожно малы, в расплавах практически не возникает конвекция, которая в земных условиях вызывает нестабильность роста кристаллов. Нестабильность роста, в свою очередь, служит причиной появления несовершенств кристаллического строения, неоднородности химического состава и свойств кристаллов. Отсутствие конвекции не исключает образования микронеоднородностей, вызванных другими причинами. Однако монокристаллы, выращенные в космосе, совершеннее по структуре, распределению легирующих добавок (примесей), лучше по свойствам и значительно больше по размерам.

Примером промышленного использования монокристаллической структуры является производство лопаток для газотурбинного двигателя из жаропрочного никелевого сплава (рис. 1, цветная вклейка).

Лопатки, изготовленные по традиционной технологии, имели поликристаллическую структуру и содержали мелкие литейные поры. Под действием статических и переменных нагрузок, а также высоких температур, свойственных условиям эксплуатации лопаток, на границах зерен и пор возникали трещины и другие дефекты, вызывающие преждевременное разрушение изделия.

Новая технология, созданная во Всероссийском институте авиационных материалов под руководством чл.-корр. РАН Е.Н. Каблова, обеспечивает получение монокристаллической практически беспористой структуры. Такая структура формируется благодаря направленной кристаллизации из одного центра, для чего используется монокристаллическая затравка с заданной кристаллографической ориентацией.

Литейная пористость уменьшается благодаря увеличению температурного градиента на фронте кристаллизации с 40 °С/мм до 200 °С/мм при постоянной скорости кристаллизации. В этом случае объемная доля микропор уменьшается приблизительно в 10 раз.

Монокристаллическая структура лопаток, уменьшение количества и размера пор обеспечивают существенное повышение прочностных характеристик.

Временное сопротивление, предел текучести при 20 °С и сточасовая длительная прочность при 1100 °С увеличиваются приблизительно в 2 раза, достигая соответственно 1480, 654 и 110 МПа. Предел усталости при 900 °С, определенный на базе $2 \cdot 10^7$ циклов, повышается в 1,5 раза, достигая 360 МПа.

По сравнению с лопатками с поликристаллической структурой монокристаллические лопатки (при одинаковом химическом составе) имеют повышенную жаропрочность и сопротивление усталости.

3.5. Аморфные металлы

При сверхвысоких скоростях охлаждения из жидкого состояния ($> 10^6$ °C/с) диффузионные процессы настолько замедляются, что подавляется образование зародышей и рост кристаллов. В этом случае при затвердевании образуется аморфная структура. Материалы с такой структурой получили название *аморфные металлические сплавы* (АМС), или *металлические стекла*. Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно практически для всех металлов. В настоящее время аморфная структура получена у более чем 200 сплавов и полупроводниковых материалов. Это сплавы легкоплавких, редкоземельных (Sc, Y, La и др.) и переходных металлов. Для образования аморфной структуры переходных металлов к ним необходимо добавлять так называемые аморфизаторы (C, P, B, N, S и др.). При этом состав аморфного сплава должен отвечать формуле $Me_{80}X_{20}$, где Me — один или несколько переходных металлов, % (ат.); X — элементы, добавляемые для образования и стабилизации аморфной структуры, % (ат.). Так, известны аморфные сплавы, состав которых отвечает формулам $Fe_{80}P_{13}B_7$; $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$; $Ni_{80}S_{20}$; $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}B_6$ и др. У сплавов систем «металл–металл» эта зависисмость не соблюдается.

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла ($> 10^6$ °C/с) для получения аморфной структуры можно реализовать такими способами, как катапультирование капли на холодную пластину, центрифугирование капли или струи, распыление струи газом или жидкостью с высокой охлаждающей способностью и др. Наиболее эффективными способами получения лент, пригодных для практического применения, считают охлаждение жидкого металла на внешней или внутренней поверхностях вращающихся барабанов, изготовленных из материалов высокой теплопроводности, прокатку между холодными валками металла, подаваемого в виде струи.

Тонкий слой аморфного металла получают при расплавлении поверхности изделий лазерным лучом благодаря быстрому отводу теплоты при затвердевании массой основного металла.

АМС можно получить и путем сверхбыстрого охлаждения из газовой среды (парообразного или ионизированного состояния), электролизом и катодным распылением с высокими скоростями осаждения, химическим осаждением (сплавы Ni–P) и механическим легированием.

АМС значительно отличаются от своих кристаллических аналогов по строению и, следовательно, по свойствам. В их структуре отсутствует дальний порядок в размещении атомов и характерные особенности структуры поликристаллических сплавов: границы зерен, дислокации и другие дефекты. У АМС нет зональной ликвации и в целом они более однородны по структуре и химическому составу, чем их кристаллические аналоги. В то же время АМС в зависимости от условий получения сохраняют геометрические и химические неоднородности ближнего порядка. В макромасштабе они проявляются в форме неоднородностей плотности по толщине и длине лент. Как следствие, в лентах возникают остаточные напряжения и изменение свойств.

Границей сохранения аморфного состояния является температура кристаллизации $t_к \approx 0,5t_{пл}$, определяемая при нагреве со скоростью около 20 °С/мин.

Для повышения стабильности свойств АМС применяют отжиг. По сравнению с кристаллическими аналогами АМС имеют более низкую плотность, на 20 – 40 % ниже модуль упругости и в 2...4 раза больше удельное электросопротивление.

АМС систем «металл — неметалл» имеют $\sigma_в = 2000...4000$ МПа, но при растяжении разрушаются с малым удлинением ($\delta \leq 1$ %). Твердость АМС достигает 1000–1400 HV в закаленном состоянии.

В то же время АМС при сжатии деформируются на 40 – 50 % без разрушения, а ленты изгибаются на 180° до параллельности сторон. Особенностью АМС является отсутствие наклепа при различных технологических операциях.

АМС на основе железа являются магнитно-мягкими материалами, в которых нет кристаллографической магнитной анизотропии и существенно снижены потери на перемагничивание. При этом магнитные свойства малочувствительны к механическим воздействиям. Получены магнитные материалы и с высокой магнитной энергией. Они представляют собой соединения редкоземельных и переходных металлов.

По сравнению с кристаллическими аналогами АМС сохраняют избыточную энергию, которая выделяется при кристаллизации. По этой причине АМС химически активны; коррозионно-стойкими являются лишь сплавы, у которых образуется пассивирующая защитная пленка. Это, в первую очередь, сплавы железа с хромом и достаточным количеством фосфора и углерода. По сравнению с коррозионно-стойкими сталями эти АМС оказываются более стойкими и для придания им коррозионной стойкости требуется меньше хрома: 8 – 9 % против 13 % в сталях.

Большое практическое значение имеет возможность получения аморфных металлов в виде ленты, проволоки диаметром несколько микрометров непосредственно при литье, минуя такие операции, как ковка, прокатка, волочение, промежуточные отжиги, зачистки, травление.

3.6. Нанокристаллические материалы

Нанокристаллическими называют материалы с размерами кристаллов (зерен или частиц) менее 100 нм. По комплексу свойств они существенно отличаются от обычных материалов такого же химического состава, даже если структура последних является мелкозернистой с размером зерен в поперечном направлении не более 5 – 10 мкм.

Свойства нанокристаллических материалов определяются размерами отдельных зерен, свойствами граничного слоя, а также коллективным взаимодействием основных составляющих структуры с поверхностными слоями частиц. В нанокристаллических материалах доля граничного слоя быстро возрастает при измельчении зерен от 100 до 4 – 5 нм. Считая, что зерна имеют сферическую форму, и полагая толщину слоя 1 нм (это соответствует 2 – 3-м атомным слоям для большинства металлов), получаем следующие соотношения между диаметром зерна и объемной долей поверхностного слоя:

Диаметр зерна (частицы), нм	100	50	25	20	10	6	4
Объемная доля поверхностного слоя, % . . .	6	12	24	30	60	100	150

Таким образом, в нанокристаллических материалах, начиная с диаметра зерен 6 нм, объем граничного слоя становится больше объема кристаллов.

В компактном виде нанокристаллические материалы получают тремя способами:

1) переработкой частиц размером < 100 нм методами порошковой технологии в компактный материал;

2) кристаллизацией аморфных металлических сплавов в контролируемых условиях;

3) рекристаллизационным отжигом интенсивно деформированных металлических сплавов.

Порошки металлов, карбидов, нитридов, оксидов и других керамических материалов получают физическими и химическими методами: испарением материалов в инертной или активной газовой среде; размолом с интенсивным подводом энергии в зону измельчения; синтезом порошка

с использованием плазмы, лазерного нагрева, термического разложения (веществ-предшественников), электролизом.

Порошки образуются в условиях, далеких от равновесия, поэтому их частицы являются неравновесными, в них запасена избыточная энергия по сравнению с обычным крупнозернистым материалом. Значительная доля избыточной энергии порошковых частиц обусловлена, во-первых, вкладом поверхностного слоя атомов (как уже было отмечено, объем поверхностного слоя составляет десятки процентов объема частиц); во-вторых, под влиянием поверхностного натяжения материал частиц испытывает сжатие, и кристаллическая решетка оказывается упругоискаженной (в частности, при диаметре 10 нм и поверхностном натяжении 2 Н/м давление достигает 1 ГПа).

Концентрированный поток энергии создает условия для испарения графита с образованием метастабильных соединений, с размерами частиц менее 100 нм. Это фуллерены[1] — разновидности новой аллотропической формы углерода. Особенностью фуллеренов является упорядоченное размещение атомов углерода на сферической поверхности. Фуллерены, молекулы которых содержат 60; 70 и 82 атомов углерода, устойчивы, их обозначают C_{60}, C_{70}, C_{82}. Молекулы фуллеренов представляют собой углеродную оболочку диаметром $\sim$ 1 нм со сравнительно большой внутренней полостью ($\sim 0,7$).

Фуллерены растворимы в ароматических углеводородах, участвуют в ряде химических реакций. Взаимодействуя с металлами, они образуют соединения — фуллериды, у которых атом металла располагается внутри углеродной оболочки.

Нанокристаллические порошки имеют громадную удельную поверхность: от 20 – 40 $м^2/г$ при диаметре частиц 100 нм и до 110 – 120 $м^2/г$ при диаметре 10 нм; они легко захватывают примеси, особенно кислород, а также водород.

Большая удельная поверхность нанокристаллических порошков создает трудности при их переработке в компактный материал. Порошки трудно собирать и транспортировать к месту переработки. Для предупреждения их окисления предлагается, в частности, окружать каждую частицу защитной пленкой, которая должна разрушаться и удаляться без остатка при нагреве порошков или прессовок при спекании. Нанокристаллические порошки плохо прессуются. В компактном материале остаточная пористость достигает 10 % (об.), у металлических нанокристаллических материалов ее удается сократить до 3 % (об.), в керамических

[1] Названы по фамилии американского архитектора Б. Фуллера, применявшего плоские строительные элементы в форме многоугольников при изготовлении куполов зданий.

материалах (у которых порошки прессуются еще хуже) остаточная пористость составляет 15 % (об.). Из-за пористости свойства порошковых нанокристаллических материалов непостоянны. В то же время получение и переработка нанокристаллических порошков является наиболее универсальным методом, пригодным для создания нанокристаллической структуры в разнообразных материалах.

При сравнении свойств этих материалов с микрокристаллическими аналогами обращает на себя внимание вклад граничных слоев. Так, модули упругости E и G у нанокристаллических материалов на 30 % ниже, а твердость при $t < 0{,}4 - 0{,}5t_{\text{пл}}$ в 2–7 раз выше, чем у соответствующих аналогов, твердость которых подчиняется известной зависимости Холла – Петча:

$$\text{HV} = \text{HV}_0 + kd^{-1/2},$$

где HV_0 — твердость по Виккерсу монокристалла; k — коэффициент; d — диаметр зерна.

Однако при 20 – 25 °С пластическое деформирование при вдавливании индентора уже сопровождается диффузионным скольжением, когда размер зерен становится менее 10 нм, твердость понижается из-за увеличения вклада диффузионной подвижности пограничных слоев. Несмотря на понижение, твердость нанокристаллических материалов с размерами зерен менее 10 нм в несколько раз превышает твердость микрокристаллических аналогов.

Нанокристаллические материалы отличаются повышенной прочностью как у однофазных (медь, палладий), так и у многофазных, полученных кристаллизацией аморфных сплавов: предел текучести в 2 – 3 раза, а временное сопротивление в 1,5 – 8 раз выше, чем у соответствующих аналогов. Как и для твердости, начиная с размера зерен 10 нм и меньше, установлено понижение предела текучести.

Нанокристаллические материалы имеют высокие демпфирующие свойства, так как из-за различия модулей упругости самих зерен и граничных слоев упругие колебания распространяются неоднородно и существенно рассеиваются. У меди с размером зерен 200 нм уровень фона внутреннего трения, являющегося мерой демпфирующей способности, в 2 – 3 раза выше, чем у серого чугуна, который считается хорошим демпфером.

Теплофизические свойства нанокристаллических и обычных материалов отличаются из-за влияния масштабного фактора (размера зерна), а также содержания и состояния граничных слоев. В порошковых сплавах и в деформированных металлических сплавах после рекристаллизационного отжига состояние граничного слоя максимально неравновесное. При

20 – 25 °С с заметной скоростью и полнотой развиваются процессы рекристаллизации, а следовательно, изменяются свойства. В порошковых керамических материалах свойства более устойчивы, так как для их изменения требуется отжиг при 300 – 500 °С. Теплоемкость нанокристаллических сплавов при низких температурах в 1,2 – 2 раза выше, чем у соответствующих аналогов, а при 20 – 25 °С несколько выше ее из-за высокой теплоемкости граничного слоя. Нанокристаллические сплавы сильнее расширяются при нагреве из-за более интенсивного (в 2,5 – 2 раз) расширения граничного слоя по сравнению с зернами. У нанокристаллической меди при размере зерен 8 нм коэффициент теплового расширения вдвое превысил его значение у поликрасталлической меди.

Удельное электросопротивление нанокристаллических материалов выше, чем у соответствующих аналогов, так как электроны проводимости сильнее рассеиваются на границах зерен. Так, у нанокристаллических меди, никеля и железа с размерами зерен 100 – 200 нм удельное электросопротивление при 20 °С возрастает соответственно на 15, 35 и 55 %. Уменьшение диаметра зерна меди до 7 нм повышает удельное электросопротивление в несколько раз.

Ферромагнетизм у нанокристаллических сплавов, получаемых из аморфных сплавов на основе железа, проявляется необычно. Как и следовало ожидать, образование нанокристаллической структуры в сплавах $Fe_{81}Si_7B_{12}$ и $Fe_{60}Cr_{18}Ni_7Si_xB_{15-x}$ сопровождается повышением магнитной твердости. Коэрцитивная сила от исходного значения 40 А/м для аморфного состояния увеличивается в 125 – 700 раз.

В то же время разработаны сплавы с аморфно-кристаллической структурой, которые имеют комплекс свойств магнитомягкого материала. Сплав $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ является одним из лучших в этой группе. После отжига при 530 – 550 °С в течение 1 ч исходный аморфный сплав приобретает двухфазную аморфно-кристаллическую структуру — зерна твердого раствора кремния в железе с размерами 10 – 20 нм, окруженные аморфной оболочкой. При отжиге кремний концентрируется в нанокристаллах, а медь, ниобий и бор — в аморфной фазе, содержание которой достигает 20 – 40 % (об.), толщина оболочки около 1 нм (соответствует нескольким атомным слоям). Сплавы этого типа имеют близкую к нулю магнитострикцию (как сумму отрицательной магнитострикции нанокристаллов и положительной магнитострикции аморфной фазы) и такую же малую константу магнитной кристаллографической анизотропии. Магнитные характеристики зависят прежде всего от размера зерен. При оптимальном размере зерна (10 – 20 нм) сплав $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ имеет $B_S = 1,24$ Тл, $H_c = 0,53$ А/м и $\mu'_н = 10^5$ (при частоте 1 кГц). Другие

сплавы этой группы в зависимости от содержания меди и условий отжига (простой отжиг, отжиг в продольном или поперечном магнитном поле) имеют разную форму петли гистерезиса ($B_r/B_S = 0,6 \ldots 0,9$).

Нанокристаллические материалы только начинают использовать. Часто основанием применения материала становится какое-либо одно свойство. Так, керамические материалы, содержащие нанокристаллические частицы металла, используют для поглощения электромагнитного излучения в радиодиапазоне длин волн. Суспензии частиц железа с размерами от 30 нм до 1 – 2 мкм в смазочном масле восстанавливают изношенные детали (не прерывая работы) двигателя.

Глава 4

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА РАВНОВЕСНУЮ СТРУКТУРУ СПЛАВОВ

Сплавы состоят из двух и более элементов Периодической системы.

Элементы, образующие сплав, называют *компонентами*. Свойства сплава зависят от многих факторов, но прежде всего они определяются составом фаз и их количественным соотношением. Эти сведения можно получить из анализа диаграмм состояния, изучению которых посвящена данная глава.

Зная диаграмму состояния, можно представить полную картину формирования структуры любого сплава, определить оптимальную температуру заливки сплава для получения литых деталей, оценить жидкотекучесть выбранного сплава и возможность получения химической неоднородности, сделать заключение о возможности и условиях обработки давлением. Диаграммы состояния позволяют определить режим термической обработки, необходимый для данного сплава.

4.1. Методы построения диаграмм состояния

Экспериментальное построение диаграмм состояния возможно благодаря тому, что любое фазовое превращение сплава отмечается изменением физико-механических свойств (электросопротивления, удельных объемов и др.) либо тепловым эффектом. Переход сплава из жидкого состояния в твердое сопровождается значительным выделением теплоты, поэтому, измеряя температуру при нагреве или охлаждении в функции времени, можно по перегибам или остановкам на кривых охлаждения определить критические температуры, при которых происходят фазовые превращения.

Для того чтобы зафиксировать превращения в твердом состоянии, сопровождаемые малыми тепловыми эффектами, обычно наблюдают за какой-либо физической величиной, значительно изменяющейся при фазовых превращениях (электрические, магнитные и другие свойства).

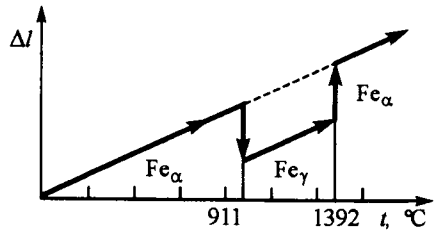


Рис. 4.1. Схема изменения длины железного образца в зависимости от температуры нагрева

На рис. 4.1 приведена зависимость длины железного образца от температуры. При 911 °C наблюдается уменьшение длины образца, что указывает на переход железа из одного фазового состояния в другое, а при 1392 °C отмечается новое превращение. Эти физические эффекты свидетельствуют о фазовых превращениях, не раскрывая атомного строения этих фаз.

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение фазового состава сплавов данной системы в функции температуры и химического состава сплавов. Диаграмму состояния строят в координатах температура — химический состав сплава. Для экспериментального построения диаграммы состояния сплавов, образованных компонентами A и B, необходимо изготовить серию сплавов с различным содержанием этих компонентов. Для каждого сплава экспериментально определяют критические точки, т.е. температуры фазовых превращений. Полученные значения температуры откладывают на вертикальных линиях в соответствии с химическим составом сплавов. Соединяя критические точки, получают линии диаграммы состояния.

Одна из простейших диаграмм состояния приведена на рис. 4.2. Здесь линия ликвидус — геометрическое место всех точек, которые определяют температуру начала кристаллизации сплавов («*ликва*» по латыни означает жидкий), а линия солидус — геометрическое место точек, определяющих температуру конца кристаллизации сплавов («*солид*» — твердый).

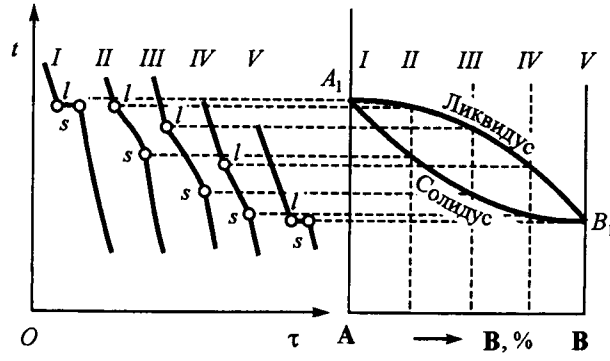


Рис. 4.2. Схема построения диаграммы состояния

Эти линии разделяют диаграммы состояния на области с различным фазовым составом.

Положение линий на диаграмме зависит от скорости охлаждения сплавов, поэтому температуры критических точек при построении диаграмм состояния определяют при медленных охлаждениях или нагревах. Такие диаграммы называют равновесными. Левая крайняя точка на горизонтальной оси соответствует 100 %-му содержанию одного компонента. Процентное содержание второго компонента откладывается по этой оси слева направо. Правая крайняя точка соответствует 100 % второго компонента. Экспериментально построенные диаграммы состояния проверяют по правилу фаз, дающему возможность теоретически обосновать направление протекания процессов превращения для установления равновесного состояния системы.

Общие закономерности существования устойчивых фаз, отвечающих условиям равновесия, в математической форме выражаются правилом фаз (правилом Гиббса). Оно дает возможность предсказать и проверить процессы, происходящие в сплавах при нагреве и охлаждении; показывает, происходит ли процесс кристаллизации при постоянной температуре или в интервале температур, и указывает, какое число фаз может одновременно существовать в системе.

Так как диаграммы состояния обычно строят при постоянном (атмосферном) давлении, то правило фаз выражается следующим уравнением:

$$C = K + 1 - \Phi,$$

где K – число компонентов в системе; Φ — число фаз; C — число степеней свободы (или вариантность системы).

Число степеней свободы — это число независимых переменных внутренних (состав фаз) и внешних (температура, давление) факторов, которые можно изменять без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Из правила фаз следует, что в двойной системе при постоянном давлении не может одновременно существовать более трех фаз. Это возможно при $C = 0$ ($\Phi = 2 + 1$). Три фазы могут существовать только при определенных составе фаз и температуре. Если в двойной системе число фаз больше трех, это значит, что сплав не находится в равновесном состоянии либо неправильно определено число фаз или компонентов. Для однофазного состояния правило фаз не применяют.

Экспериментальное построение диаграмм состояния является весьма трудоемким процессом, требующим приготовления большого числа опытных сплавов. Однако при наличии необходимых термодинамических данных (с помощью правил геометрической термодинамики) можно построить равновесные диаграммы состояния.

4.2. Основные равновесные диаграммы состояния двойных сплавов

Рассмотрим типовые примеры диаграмм состояния двойных систем, обращая особое внимание на фазовые превращения в твердом состоянии.

4.2.1. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком и твердом состояниях

Полная взаимная растворимость в твердом состоянии возможна тогда, когда оба компонента имеют одинаковые кристаллические решетки и атомные диаметры компонентов мало отличаются по размерам. Такая диаграмма (рис. 4.3) имеет простой вид и состоит из двух линий — ликвидус и солидус, пересекающихся между собой в точках кристаллизации чистых компонентов A и B. Все сплавы затвердевают в некотором интервале температур ($C = 1$). Диаграммы такого типа имеют системы Ni–Cu, Ag–Au, Mo–V, Mo–W и др.

Рассмотрим затвердевание одного из сплавов этой системы состава x_c (см. рис. 4.3). Жидкий раствор при температуре t_1 начинает кристаллизоваться. Можно предполагать, что выпадающие кристаллы должны быть того же состава, что и жидкость. Однако из жидкого раствора состава x_c при температуре t_1 начинают выпадать кристаллы, сильно обогащенные более тугоплавким компонентом B. При дальнейшем охлаждении до температуры t_2 в равновесии с жидкостью состава x_a, обогащенной компонентом A, будут находиться кристаллы твердого раствора состава x_b. При медленном охлаждении, а это необходимое условие для получения равновесных состояний, компонент A из жидкости диффундирует в кристаллы состава x_e, и они изменяют состав до x_b. К концу затвердевания при температуре t_3 все кристаллы будут иметь одинаковый состав x_c.

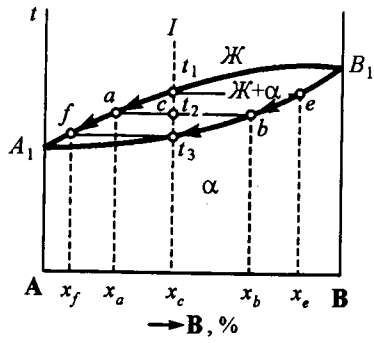


Рис. 4.3. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком и твердом состояниях

На диаграмме утолщенными линиями показано, как изменяется состав жидкого и твердого растворов в процессе кристаллизации от температуры t_1 до t_3. В процессе кристаллизации изменяется не только состав, но и количественное соотношение жидкой и твердой фаз.

После окончания кристаллизации должна наблюдаться однофазная структура.

Если процесс кристаллизации протекает в условиях ускоренного охлаждения, что обычно имеет место при получении литых деталей и слитков, то диффузионное выравнивание состава у кристаллов, выпавших при температурах выше t_3, не успевает происходить, в результате чего получается неодинаковый состав не только у отдельных кристаллов, а в каждом из них. Внутренние участки кристалла будут более богаты тугоплавким компонентом B, наружные — компонентом A. Это явление неоднородности химического состава носит название *микроликвации*. Первые кристаллы поверхности слитка будут обогащены компонентом B, а последние, образовавшиеся в середине слитка, — компонентом A. В результате этого возникает *макроликвация* в слитке.

Ликвация чаще всего играет отрицательную роль и особенно в тех случаях, когда вредные примеси распределяются неравномерно. Повышенное содержание вредных примесей может привести к преждевременному разрушению деталей.

Имея диаграмму состояния, можно проследить за фазовыми превращениями любого сплава и указать состав и количественное соотношение фаз при любой температуре. Это осуществляется при помощи двух простых правил.

Ранее указывалось, что химический состав выделяющихся кристаллов по мере снижения температуры изменяется по линии солидус от x_e до x_c (см. рис. 4.3). В это же время состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидус от x_c до x_f. Это дает основание сформулировать правила определения состава фаз (*правило концентраций*) и *количественного соотношения фаз* (*правило отрезков*). Для определения концентрации компонентов в двух фазах через данную точку (см. рис. 4.3), характеризующую состояние сплава, проводят горизонтальную линию (коноду) до пересечения с линиями, ограничивающими данную область; проекции точек пересечения (a и b) на горизонтальную ось диаграммы покажут составы фаз (x_a и x_b). Отрезки этой линии (коноды) между точкой c и точками a и b, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз:

$$Ж_a/\alpha_b = bc/ac.$$

Эти правила справедливы для любой двухфазной области диаграммы состояния и не имеют смысла в однофазной области. Используя их и привлекая еще дополнительно правило фаз, можно «прочитать» любую сложную диаграмму, состоящую из большого числа ветвей и областей.

4.2.2. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику

Сплавы, составы которых расположены в областях α и β (рис. 4.4), кристаллизуются точно так же, как и сплавы предыдущей диаграммы состояния (см. рис. 4.3), т.е. в этих областях образуются однородные твердые растворы: α, на базе компонента A, с атомной решеткой, характерной для этого компонента, и β с атомной решеткой компонента B.

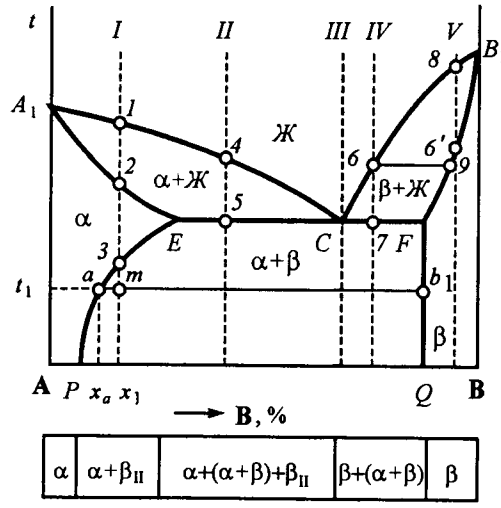


Рис. 4.4. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику

Предельная концентрация компонента A в фазе β определяется линией FQ, и эта концентрация не изменяется или изменяется так мало, что при выбранном масштабе это не отмечается.

Твердый раствор компонента B в компоненте A является твердым раствором не только ограниченной, но и переменной растворимости. Линия EP — это линия растворимости, которая определяет равновесное содержание растворенного компонента при изменении температуры. Мак-

симальное содержание компонента В в α-фазе определяется точкой E и при охлаждении снижается до точки P.

Рассмотрим превращения сплава I состава x_1. После полного затвердевания в точке *2* кристаллы имеют состав x_1 и сохраняют его до точки *3*. При дальнейшем охлаждении концентрация компонента В в твердом растворе уменьшается до состава, соответствующего точке P.

Для данного сплава можно определить фазовое состояние при любой заданной температуре, например, при t_1. Используя правило определения состава фаз, через точку m проводим горизонтальную линию до пересечения с ближайшими линиями диаграммы состояния EP и FQ; проекции точек пересечения a и b на ось концентрации укажут состав фаз. Твердый раствор α имеет состав, соответствующий x_a, а твердый раствор β-состав, соответствующий Q. Количественное соотношение β- и α-фаз при t_1 будет определяться соответственно отрезками am и mb_1 (в масштабе всего отрезка ab_1).

По мере уменьшения концентрации в твердом растворе компонент В выпадает в виде твердого раствора β состава, соответствующего Q. Выпадающие кристаллы твердого раствора β называют вторичными и обозначают β_{II}; этим подчеркивают, что они выпали из твердого раствора, а не из жидкого. Конечная структура данного сплава будет состоять из двух фаз $\alpha+\beta_{II}$ (рис. 4.5, *а*). Твердые растворы α, содержащие компонент В в количестве, меньшем P, при охлаждении ниже линии солидуса A_1E фазовых превращений не испытывают.

Из всех сплавов данной диаграммы выделяется сплав *III* (см. рис. 4.4), который называется эвтектическим (наиболее легкоплавким). Он кристаллизуется с одновременным выделением двух твердых фаз определенной концентрации: твердого раствора α состава точки E и твердого раствора β состава точки F. В результате образуется смесь двух фаз, которую называют *эвтектикой*. Эвтектическая реакция протекает по схеме

$$Ж_c \rightleftarrows \alpha_E + \beta_F,$$

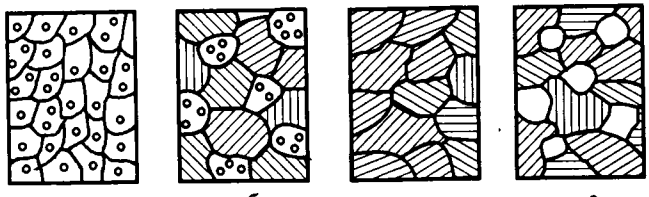


Рис. 4.5. Схемы структур сплавов характерных составов

изотермически и при постоянном составе реагирующих фаз, так как в двухкомпонентном сплаве одновременно сосуществуют три фазы. Число степеней свободы системы равно нулю:

$$C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Для эвтектики характерно определенное количественное соотношение фаз:

$$\alpha_E/\beta_F = CF/CE.$$

На рис. 4.5, *в* в виде схемы показана пластинчатая эвтектика. Кристаллы α и β здесь имеют форму пластин и равномерно чередуются между собой, образуя колонии. При охлаждении эвтектики при температуре ниже точки C состав β-фазы не изменяется, а состав α-фазы, входящей в эвтектику, изменяется по линии EP, в результате чего выделяются вторичные кристаллы β_{II} (см. рис. 4.4). При 20 – 25 °С состав эвтектики в сплаве будет иметь фазы: $\alpha_p + \beta_Q + \beta_{Q\text{II}}$. Однако в этом случае наблюдать под микроскопом фазу $\beta_{Q\text{II}}$ не удается. Так как эвтектика $(\alpha_E + \beta_F)$ содержит фазы строго определенного состава и количественного соотношения, ее принято считать одной структурной составляющей (хотя следует помнить, что она состоит из двух фаз) с присущими ей характерными свойствами. Несмотря на то что диаграмма состояния отражает только фазовый состав, тем не менее на ней часто указывают и структурный состав.

В доэвтектическом сплаве *II* (см. рис. 4.4) эвтектическому превращению предшествует выделение кристаллов α из жидкого раствора в интервале температур точек *4* – *5*. В результате этого выделения жидкая фаза обогащается компонентом **В**. В связи с этим охлаждение до температуры точки *5* приводит к образованию в сплаве двух фаз определенного состава $\alpha_E + Ж_C$. Количество жидкой фазы выражается отрезком *5E*, а количество твердой фазы — отрезком *5C*.

При температуре точки *5* (эвтектическая температура) жидкая часть сплава превратится в эвтектику. При дальнейшем охлаждении доэвтектического сплава будет происходить изменение концентрации α-фазы, не только находящейся в эвтектике, но и первоначально выделившейся при охлаждении в интервале температур между точками *4* – *5* по линии EP.

Конечная структура доэвтектического сплава показана на рис. 4.5, *б*.

Для заэвтектического сплава *IV* кристаллизация в интервале температур точек *6* – *7* сопровождается выделением β-фазы, богатой компонентом **В**, что приводит к обеднению жидкого раствора этим элементом.

Состав выделяющихся кристаллов β изменяется от точки $6'$ до точки F, а состав жидкой фазы — от точки 6 до точки C.

При охлаждении до температуры точки 7 фазовый состав будет $Ж_C + \beta_F$; при этом количество β-фазы определится отрезком $C7$, а жидкой фазы — отрезком $7F$. При температуре точки 7 жидкая часть сплава превратится в эвтектику $(\alpha_E + \beta_F)$. Конечная структура такого сплава показана на рис. 4.5, *г*.

Все сплавы состава от точки E до точки F содержат структурную составляющую эвтектику, количество которой тем больше, чем ближе состав сплава к эвтектическому.

4.2.3. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют перитектику

В сплавах с содержанием компонента В меньше x_C (рис. 4.6) либо больше x_F кристаллизация приводит к образованию однофазных сплавов α и β соответственно.

Сплав II называют перитектическим. После предварительного выделения β-кристаллов из жидкой фазы сплав при температуре $t_п$ испытывает перитектическое превращение, в результате которого жидкая фаза $Ж_D$ и твердая фаза β_F, взаимодействуя между собой, образуют новую твердую фазу α_C.

$$Ж_D + \beta_F \rightleftarrows \alpha_C.$$

Количество фаз $Ж_D$ и β_F, необходимое для образования фазы α_C, определяется соотношением отрезков

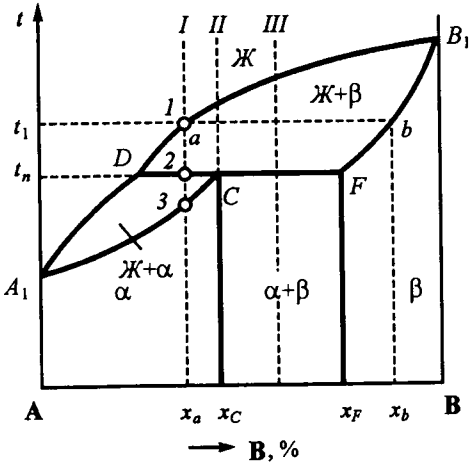


Рис. 4.6. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют перитектику

$$Ж_D/\beta_F = FC/CD.$$

Подсчет числа степеней свободы при температуре t_1 и температуре перитектической реакции $t_п$ дает соответственно следующие значения:

$$C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 2 = 1;$$
$$C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Следовательно, кристаллизация в двухфазной области протекает в интервале температур. При этом каждой температуре соответствует определенная концентрация фаз (при t_1 фазовый состав характеризуется точками x_a и x_b). При перитектическом превращении в результате взаимодействия жидкого раствора с твердой фазой образуется новая твердая фаза.

В сплавах до- и заперитектических при температуре перитектической реакции имеет место избыток жидкой фазы или β-фазы соответственно. В связи с этим в заперитектических сплавах (сплав III) перитектическая реакция заканчивается также образованием новой α-фазы, но остается избыток β-фазы:

$$Ж_D + \beta_F \rightarrow \alpha_C + \beta_F.$$

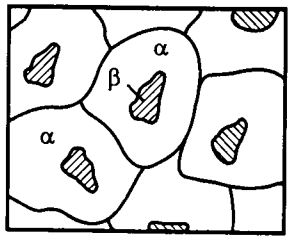


Рис. 4.7. Схема микроструктуры заперитектического сплава

В результате сплав приобретает структуру смеси, состоящей из кристаллов двух типов α_C и β_F (рис. 4.7). Получающиеся смеси при перитектическом превращении характеризуются тем, что фаза, выделившаяся ранее (β-фаза), окружена фазой, выделившейся позднее[1]. Кроме того, количественное соотношение фаз в такой смеси переменно: чем ближе состав сплава к перитектическому, тем в нем больше фазы α_C.

Для доперитектических сплавов (сплав I) перитектическая реакция не приводит к полному затвердеванию сплава, так как наряду с вновь образовавшейся фазой α_C сохраняется жидкая фаза:

$$Ж_D + \beta_F \rightarrow \alpha_C + Ж_{D(\text{ост})}.$$

В интервале температур точек *2* – *3* из оставшейся жидкой фазы выделяются кристаллы α-фазы. Полное затвердевание сплава произойдет в точке *3*, причем структура сплава будет однофазная, где трудно отличить кристаллы α_C, образовавшиеся при перитектической реакции, от кристаллов α, образовавшихся непосредственным выделением из жидкого раствора.

[1] Пери (греч.) — вокруг

4.2.4. Диаграмма состояния сплавов с полиморфным превращением одного из компонентов

Большой практический интерес представляют сплавы, у которых один из компонентов или оба имеют полиморфные превращения. В этих сплавах в результате термической обработки можно получать метастабильные состояния структуры с новыми свойствами.

Диаграмма состояния сплавов с полиморфным превращением одного из компонентов представлена на рис. 4.8. Сплав I после полного затвердевания при температуре точки 2 в твердом состоянии в интервале температур точек 3 и 4 изменяет кристаллическую структуру. Это вызвано полиморфизмом компонента A, который до температуры точки A_1 имеет тип кристаллической решетки A_α, а при температуре более высокой — A_γ. Причем кристаллическая решетка A_γ такая же, как у компонента B, в результате чего между ними образуется непрерывный ряд твердых растворов.

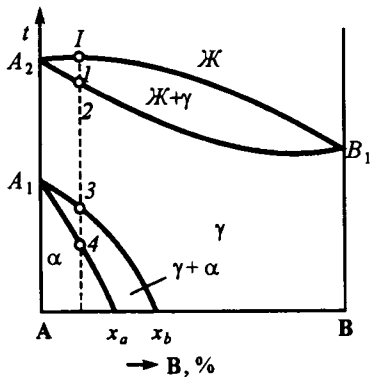


Рис. 4.8. Диаграмма состояния сплавов с полиморфным превращением одного из компонентов

В сплавах, составы которых лежат между точками x_a и x_b, превращение $\gamma \to \alpha$ при охлаждении не заканчивается и сплав остается двухфазным $(\gamma+\alpha)$. Сплавы, составы которых лежат правее точки x_b, в твердом состоянии превращений не имеют, структура у них однофазная — γ-твердый раствор.

4.2.5. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями компонентов и эвтектоидным превращением

Из анализа диаграммы, представленной на рис. 4.9, можно заключить, что после кристаллизации всех сплавов данной системы в определенном интервале температур образуется твердый раствор γ, который при понижении температуры ниже $t_э$ испытывает эвтектоидное превращение

$$\gamma_C \to \alpha_E + \beta_F.$$

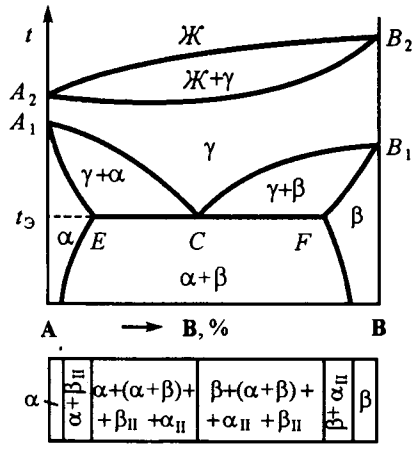


Рис. 4.9. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями компонентов и эвтектоидным превращением

Образовавшуюся смесь двух твердых фаз принято называть *эвтектоидом.* В связи с переменной растворимостью компонентов в твердых растворах α и β при дальнейшем охлаждении следуют вторичные выделения твердых растворов β_{II} и α_{II}, которые показаны на структурной схеме сплавов, приведенной под диаграммой (см. рис. 4.9).

4.2.6. Физические и механические свойства сплавов в равновесном состоянии

Свойства сплава в значительной степени определяются фазовым составом, о котором можно судить по диаграмме состояния. Впервые на связь между видом диаграммы и свойствами указал Н.С. Курнаков.

Для систем, образующих непрерывные твердые растворы, зависимость свойств от состава фаз изображается кривыми, а для двухфазных смесей прямыми линиями (рис. 4.10). Эти закономерности указывают на то, что у твердых растворов такие свойства, как твердость НВ, удельное электросопротивление и другие, всегда превосходят аналогичные свойства исходных компонентов.

Упрочнение при сохранении пластичности твердых растворов используют на практике. Так, при растворении в железе кремния или марганца (в количестве 2 %) прочность увеличивается в 2 раза, а пластичность снижается всего на 10 %. Растворение алюминия (в количестве 5 %) в меди повышает прочность сплава в 2 раза, а пластичность остается на уровне пластичности меди. Твердые растворы обладают и другими уникальными физическими и химическими свойствами. При растворении Ni (в количестве 30 %) в железе теряются ферромагнитные свойства при температурах 20 – 25 °С; раствор, содержащий более 13 % Cr, делает железо коррозионно-стойким. В связи с этим твердые растворы получили

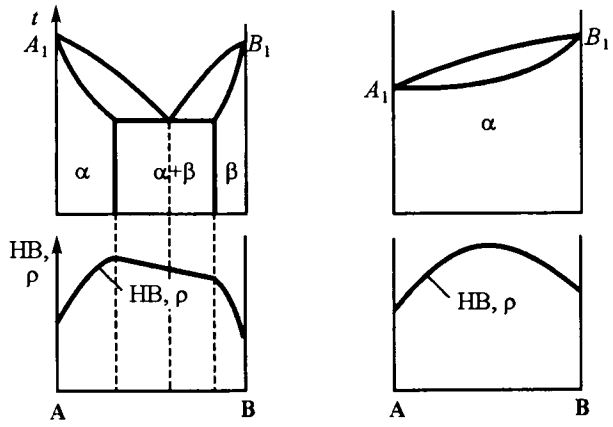


Рис. 4.10. Закономерности Н.С. Курнакова

широкое применение не только как конструкционные материалы, но и как материалы с особыми физическими свойствами.

Большой практический интерес представляют технологические свойства твердых растворов.

Сплавы в состоянии твердых растворов хорошо обрабатываются давлением и трудно — резанием. Литейные свойства твердых растворов, как правило, неудовлетворительные. Наилучшей жидкотекучеетью обладают эвтектические сплавы.

Промежуточные фазы в большинстве случаев обладают высокими твердостью, температурой плавления и хрупкостью (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и др.).

Закономерности, отмеченные Н.С. Курнаковым, являются основой при разработке составов сплавов с заданными свойствами, однако относятся они к сплавам в равновесном состоянии, поэтому применение их ограничено.

4.3. Диаграмма состояния железоуглеродистых сплавов

Среди диаграмм состояния металлических сплавов самое большое значение имеет диаграмма состояния системы Fe – C. Это объясняется тем, что в технике наиболее широко применяют железоуглеродистые сплавы.

Имеются две диаграммы состояния железоуглеродистых сплавов: метастабильная, характеризующая превращения в системе Fe – Fe_3C (цементит), и стабильная, характеризующая превращение в системе Fe – C (рис. 4.11).

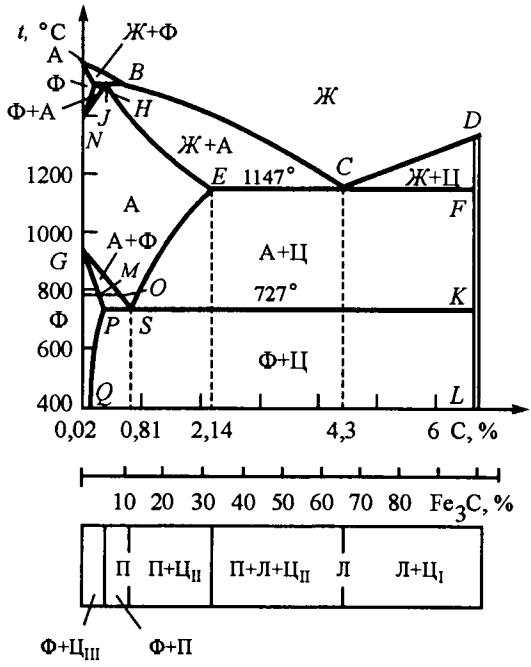


Рис. 4.11. Диаграмма состояния Fe – Fe_3C

На то, что система Fe – C является более стабильной, чем система Fe – Fe_3C, указывает тот факт, что при нагреве до высоких температур цементит распадается на железо и графит, т.е. переходит в более стабильное состояние.

4.3.1. Компоненты и фазы в сплавах железа с углеродом

Железо и углерод — элементы полиморфные. Железо с температурой плавления 1539 °C имеет две модификации — α и γ. Модификация Fe_α существует при температурах до 911 °C и от 1392 до 1539 °C, имеет ОЦК решетку с периодом 0,286 нм (при 20 – 25 °C). Важной особенностью Fe_α является его ферромагнетизм ниже температуры 768 °C, называемой *точкой Кюри.*

Модификация Fe_γ существует в интервале температур от 911 до 1392 °C, и имеет ГЦК решетку, период которой при 911 °C равен 0,364 нм. ГЦК решетка более компактна, чем ОЦК. В связи с этим при $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$ объем железа уменьшается приблизительно на 1 %. Fe_γ парамагнитно.

Углерод существует в двух модификациях: графита и алмаза. При нормальных условиях стабилен графит, алмаз представляет собой его метастабильную модификацию. При высоких давлениях и температурах стабильным становится алмаз. (Это используют при получении синтетических алмазов.)

Фазы в сплавах железа с углеродом представляют собой жидкий раствор, феррит, аустенит, цементит и свободный углерод в виде графита.

Феррит (обозначают Ф или α) — твердый раствор внедрения углерода в Fe_α. Различают низкотемпературный и высокотемпературный феррит. Предельная концентрация углерода в низкотемпературном феррите составляет лишь 0,02 %, в высокотемпературном — 0,1 %. Столь низкая растворимость углерода в Fe_α обусловлена малым размером межатомных пор в ОЦК решетке. Значительная доля атомов углерода вынуждена размещаться в дефектах (вакансиях, дислокациях). Феррит — мягкая, пластичная фаза со следующими механическими свойствами: $\sigma_в = 300$ МПа; $\delta = 40\,\%$; $\psi = 70\,\%$; $KCU = 2{,}5$ МДж/м^2; твердость — 80 – 100 НВ.

Аустенит[1] (обозначают А или γ) — твердый раствор внедрения углерода в Fe_γ. Он имеет ГЦК решетку, межатомные поры в которой больше, чем в ОЦК решетке, поэтому растворимость углерода в Fe_γ значительно больше и достигает 2,14 %. Аустенит пластичен, но прочнее феррита (160 – 200 НВ) при 20 – 25 °С.

Цементит (обозначают Ц) — карбид железа (почти постоянного состава) Fe_3C, содержит 6,69 % С и имеет сложную ромбическую решетку. При нормальных условиях цементит тверд (800 НВ) и хрупок. Он слабо ферромагнитен и теряет ферромагнетизм при 210 °С. Температуру плавления цементита трудно определить в связи с его распадом при нагреве. При нагреве лазерным лучом она установлена равной 1260 °С.

Графит — углерод, выделяющийся в железоуглеродистых сплавах в свободном состоянии. Имеет гексагональную кристаллическую решетку. Графит электропроводен, химически стоек, малопрочен, мягок.

4.3.2. Превращения в сплавах системы железо — цементит

Фазовый состав

Диаграмма состояния Fe – Fe_3C (см. рис. 4.11) характеризует фазовый состав и превращения в системе Fe – Fe_3C. Особенность диаграммы — наличие на оси составов двух шкал, показывающих содержание углерода и цементита. Координаты характерных точек диаграммы приведены в табл. 4.1.

[1] В честь английского ученого Р. Аустена.

Таблица 4.1. **Характерные точки диаграммы состояния $Fe–Fe_3C$**

Обозначение точки	t, °C	C, %
A	1539	0
H	1499	0,1
J	1499	0,16
B	1499	0,51
N	1392	0
D	1260	6,69
E	1147	2,14
C	1147	4,3
F	1147	6,69
G	911	0
P	727	0,02
S	727	0,8
K	727	6,69

Точка A определяет температуру плавления чистого железа, а D — температуру плавления цементита. Точки N и G соответствуют температурам полиморфных превращений железа. Точки H и P характеризуют предельную концентрацию углерода соответственно в высокотемпературном и низкотемпературном феррите. Точка E определяет наибольшую концентрацию углерода в аустените. Значения остальных точек будут ясны после проведенного анализа диаграммы.

Превращения в сплавах системы Fe – Fe_3C происходят как при затвердевании жидкой фазы, так и в твердом состоянии. Первичная кристаллизация идет в интервале температур, определяемых на линиях ликвидус ($ABCD$) и солидус ($AHJECF$). Вторичная кристаллизация вызвана превращением железа одной модификации в другую и переменной растворимостью углерода в аустените и феррите; при понижении температуры эта растворимость уменьшается. Избыток углерода из твердых растворов выделяется в виде цементита. Линии ES и PQ характеризуют изменение концентрации углерода в аустените и феррите соответственно. Цементит имеет почти неизменный состав (двойная вертикальная линия $DFKQ$). Выделяющийся из жидкости цементит называют первичным, из

аустенита — вторичным, из феррита — третичным. Соответственно на диаграмме состояния CD — линия первичного цементита, ES — линия вторичного цементита; PQ — линия третичного цементита. В системе Fe – Fe_3C происходят три изотермических превращения:

перитектическое превращение на линии HJB (1499 °C)

$$Ф_H + Ж_B \rightarrow А_J;$$

эвтектическое превращение на линии ECF (1147 °C)

$$Ж_C \rightarrow [А_E + Ц];$$

эвтектоидное превращение на линии PSK (727 °C)

$$А_S \rightarrow [Ф_P + Ц].$$

Эвтектическая смесь аустенита и цементита называется *ледебуритом*[1], эвтектоидная смесь феррита и цементита — *перлитом*.

Эвтектоид — перлит (0,8 %C) и эвтектику — ледебурит (4,3 %C) рассматривают как самостоятельные структурные составляющие, оказывающие заметное влияние на свойства сплавов. Перлит чаще всего имеет пластинчатое строение и является прочной структурной составляющей: $\sigma_в = 800 \ldots 900$ МПа; $\sigma_{0,2} = 450$ МПа; $\delta \leq 16$ %; твердость — 180...220 НВ. При охлаждении ледебурита до температур ниже линии SK входящий в него аустенит превращается в перлит, и при 20 – 25 °C ледебурит представляет собой смесь цементита и перлита. В этой структурной составляющей цементит образует сплошную матрицу, в которой размещены колонии перлита. Такое строение ледебурита служит причиной его большой твердости (> 600 НВ) и хрупкости. Присутствие ледебурита в структуре сплавов обусловливает их неспособность к обработке давлением, затрудняет обработку резанием.

Железоуглеродистые сплавы подразделяют на две группы: стали, содержащие до 2,14 % С, и чугуны.

Кристаллизация сталей

Кристаллизация чистого железа протекает изотермически при 1539 °C, а сплавов железа с углеродом — в интервале температур. Рассмотрим вначале верхний участок диаграммы состояния (рис. 4.12), где происходит перитектическое превращение.

[1] В честь немецкого ученого А. Ледебура.

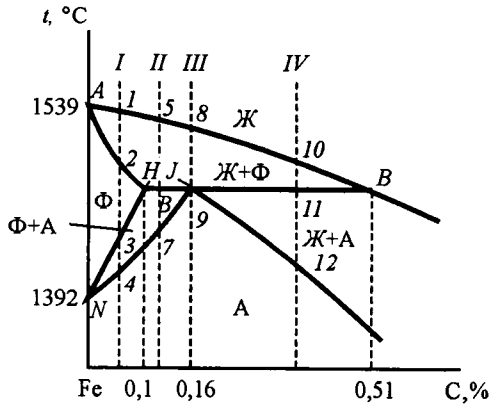


Рис. 4.12. Часть диаграммы состояния Fe – Fe_3C для сплавов, испытывающих перитектическое превращение

Сплав *I*, содержащий менее 0,1 %C, не испытывает перитектического превращения. Он кристаллизуется в интервале температур точек *1 – 2*. При этом составы жидкой фазы и феррита изменяются по обычным законам кристаллизации твердых растворов. Образуется зернистая структура, состоящая из кристаллов феррита. В интервале температур точек *3 – 4* происходит перекристаллизация феррита в аустенит, вызванная полиморфизмом железа.

Сплав *III*, содержащий 0,16 %C, при кристаллизации из жидкой фазы в интервале температур точек *8 – 9* образует кристаллы феррита, которые при температуре точки *9* имеют состав точки *H*, а оставшаяся жидкость — состав точки *B*. При 1499 °C протекает перитектическая реакция. Кристаллы феррита взаимодействуют с жидкой фазой, и образуются кристаллы аустенита состава точки *J*. Согласно правилу фаз перитектический процесс идет изотермически и при постоянной концентрации фаз, так как число степеней свободы при этом процессе равно нулю.

Сплавы типа *II* имеют содержание углерода от 0,1 до 0,16 %. В интервале температур точек *5 – 6* выделяется феррит. При температуре точки *6* в сплаве *II* содержится избыточный феррит. В результате перитектический процесс заканчивается образованием новой фазы аустенита при сохранении некоторого количества феррита:

$$\Phi_H + Ж_B = \mathrm{A}_J + \Phi_{H(\text{ост})}.$$

При дальнейшем охлаждении этот остаток феррита перекристаллизуется в аустенит с тем содержанием углерода, которое имеет сплав.

Сплавы типа *IV* содержат от 0,16 до 0,51 %C. При температуре точки *11* они имеют избыток жидкой фазы по сравнению со сплавом *III*. В результате перитектический процесс заканчивается образованием аустенита при сохранении некоторого количества жидкой фазы:

$$\Phi_H + Ж_B = \mathrm{A}_J + Ж_{B(\text{ост})}.$$

При дальнейшем охлаждении в интервале температур точек *11 – 12* оставшаяся жидкая фаза затвердевает, образуя аустенит. Концентрация углерода в аустените ниже температуры точки *11* изменяется по линии JE.

Таким образом, все рассмотренные сплавы, лежащие ниже линий NJ и JE, находятся в твердом состоянии и имеют аустенитную структуру.

Превращения сталей в твердом состоянии

Большинство технологических операций (термическая обработка, обработка давлением и др.) проводят в твердом состоянии, поэтому рассмотрим более подробно превращения сталей при температурах ниже температур кристаллизации (ниже линии NJE).

Рассмотрим превращения, протекающие в сталях при охлаждении из однофазной аустенитной области (рис. 4.13, *а*).

Сплавы железа с углеродом, содержащие до 0,02 % С (точка P диаграммы), называют техническим железом.

Если углерода содержится меньше 0,0002 % (сплав I), то при охлаждении от температуры точки *1* до температуры точки *2* происходит перекристаллизация аустенита в феррит. Однофазная ферритная структура сохраняется вплоть до 20 – 25 °С (рис. 4.14, *а*).

При содержании углерода в техническом железе больше 0,0002 % (сплав *II* на рис. 4.13, *а*) после образования феррита, начиная с температуры точки *5*, происходит выделение из феррита кристаллов третичного

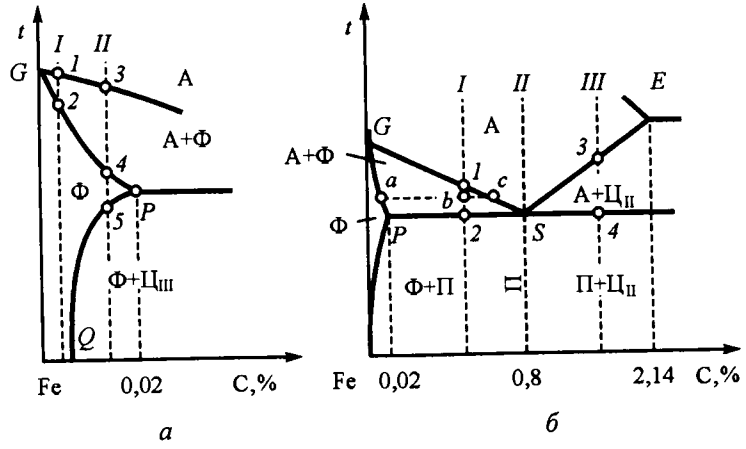
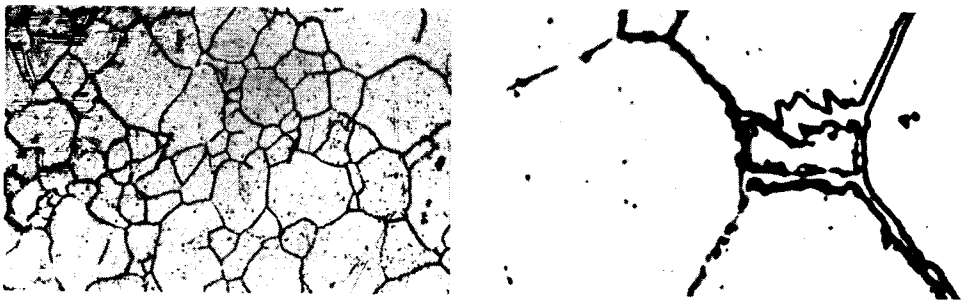


Рис. 4.13. Часть диаграммы состояния Fe – Fe_3C для сплавов, не испытывающих (*а*) и испытывающих (*б*) эвтектоидное превращение



а *б*

Рис. 4.14. Микроструктура технически чистого железа:
а – < 0,006 % С. ×300; *б* – 0,01 % С. ×600

цементита. Этот процесс вызван уменьшением растворимости углерода в феррите (см. линию PQ на рис. 4.13, *а*). Конечная структура будет двухфазной: феррит и третичный цементит, причем цементит располагается в виде прослоек по границам ферритных зерен (рис. 4.14, *б*). Третичный цементит ухудшает технологическую пластичность.

При 20 – 25 °С третичный цементит имеется во всех железоуглеродистых сплавах, содержащих более 0,0002 % С. Однако роль третичного цементита в формировании свойств невелика, так как его содержание мало по сравнению с цементитом, выделившимся при других фазовых превращениях. Обычно при рассмотрении структуры сплавов с содержанием углерода более 0,02 % о третичном цементите не упоминают.

Сплав *II* (рис. 4.13, *б*) с содержанием 0,8 % С называется эвтектоидной сталью. В ней при температуре линии PSK происходит эвтектоидное превращение, в результате которого из аустенита выделяются феррит с содержанием 0,02 % С и цементит. Такую смесь двух фаз называют перлитом (рис. 4.15, *б*). Эвтектоидное превращение идет при постоянных температуре и составе фаз, так как в процессе одновременно участвуют три фазы и число степеней свободы равно нулю.

Сплав *I* (см. рис. 4.13, *б*) с содержанием углерода менее 0,8 % называют доэвтектоидной сталью. Эвтектоидному превращению в таких сталях предшествует частичное превращение аустенита в феррит в интервале температур точек *1* – *2*. При температуре точки *b* фазовый состав сплава $А_с+Ф_а$. Количественное соотношение аустенита и феррита соответственно определяется отношением отрезков ab и bc.

При температуре точки *2* сплав имеет фазовый состав $A_S + Ф_P$ с количественным соотношением фаз соответственно $P2$ и $2S$. В результате



а *б* *в*

Рис. 4.15. Микроструктура сталей:
а – доэвтектоидная. ×300; *б* – эвтектоидная. ×1000; *в* – заэвтектоидная. ×300

эвтектоидного превращения аустенит переходит в перлит, который вместе с выделившимся ранее ферритом образует конечную структуру стали (рис. 4.15, *а*).

Количественное соотношение между структурными составляющими (феррит и перлит) в доэвтектоидных сталях определяется содержанием углерода. Чем ближе содержание углерода к эвтектоидной концентрации, тем больше в структуре перлита. Следовательно, зная содержание углерода в доэвтектоидной стали, можно заранее предвидеть ее структуру в стабильном состоянии.

Сплав *III* (рис. 4.13, *б*) — заэвтектоидная сталь (> 0,8 % С). Эвтектоидному превращению в этих сталях в интервале температур точек *3* – *4* предшествует выделение из аустенита вторичного цементита ($Ц_{II}$). Этот процесс вызван уменьшением растворимости углерода в аустените согласно линии *ES* диаграммы. В результате при охлаждении до температуры точки *4* аустенит в стали обедняется углеродом до 0,8 % и на линии *PSK* испытывает эвтектоидное превращение. При медленном охлаждении вторичный цементит выделяется на границах аустенитных зерен, образуя сплошные оболочки, которые на микрофотографиях выглядят светлой сеткой (рис. 4.15, *в*). Максимальное количество структурно свободного цементита (~ 20 %) будет в сплаве с содержанием углерода 2,14 %.

Превращения чугунов

В сплавах с содержанием углерода более 2,14 % при кристаллизации происходит эвтектическое превращение. Такие сплавы называют белыми чугунами.

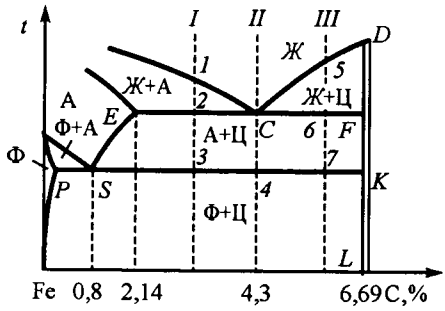


Рис. 4.16. Часть диаграммы состояния Fe – Fe_3C для высокоуглеродистых сплавов (чугунов)

Сплав *II* (рис. 4.16) — эвтектический белый чугун (4,3 % С) кристаллизуется при эвтектической температуре изотермически с одновременным выделением двух фаз: аустенита состава точки E и цементита. Образующаяся смесь этих фаз, как известно, названа ледебуритом. Фазовый состав ледебурита, как и любой эвтектики, постоянен и определяется отношением отрезков $Ц/А_E = EC/CF$.

При дальнейшем охлаждении концентрация углерода в аустените изменяется по линии ES вследствие выделения вторичного цементита и к температуре эвтектоидного превращения принимает значение 0,8 % С. При температуре линии PSK аустенит в ледебурите претерпевает эвтектоидное превращение в перлит.

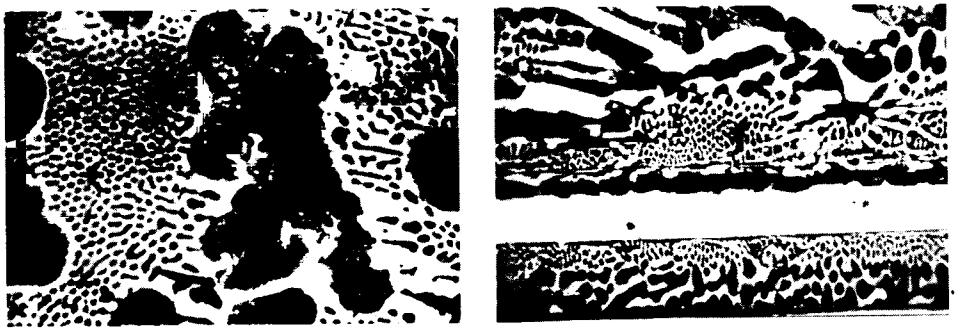
В доэвтектических белых чугунах (< 4,3 % С) кристаллизация сплава начинается с выделения аустенита из жидкого раствора. В сплаве *I* (см. рис. 4.16) этот процесс идет в интервале температур точек *1* – *2*. При температуре точки *2* образуется эвтектика (ледебурит) по реакции

$$Ж_C + А_E \rightarrow [А_E + Ц] + А_E.$$

При последующем охлаждении из аустенита, структурно свободного и входящего в ледебурит, выделяется вторичный цементит. Обедненный вследствие этого аустенит при 727 °С превращается в перлит.

Структура доэвтектического белого чугуна показана на рис. 4.17, *а*. Крупные темные поля на фоне ледебурита — перлит, образовавшийся из структурно свободного аустенита.

Сплав *III* (см. рис. 4.16) – заэвтектический белый чугун (> 4,3 % С). В заэвтектических чугунах кристаллизация начинается с выделения из жидкого раствора кристаллов первичного цементита в интервале температур точек *5* – *6*; при этом состав жидкой фазы изменяется согласно линии DC. Первичная кристаллизация заканчивается эвтектическим превращением, с образованием ледебурита. При дальнейшим охлаждении происходят превращения в твердом состоянии, такие же, как в сплаве *II*.



а *б*

Рис. 4.17. Микроструктура доэвтектических (*а*) и заэвтектических (*б*) белых чугунов. ×300

Конечная структура заэвтектического чугуна при 20 – 25 °С показана на рис. 4.17, *б*. В ледебурите видны темные участки перлита; резко выделяются крупные пластинки первичного цементита.

4.3.3. Превращения в сплавах системы железо — графит

Диаграмма состояния Fe – C нанесена на диаграмме состояния Fe – Fe_3C штриховыми линиями (рис. 4.18). Такой способ изображения системы Fe – C дает возможность сравнивать обе диаграммы.

В системе Fe – C эвтектика образуется при 1153 °С. Она содержит 4,26 % C и состоит из аустенита и графита. Ее называют графитной эвтектикой.

Эвтектоидное превращение у сплавов системы Fe – C протекает при температуре 738 °С, причем эвтектоидная точка соответствует содержанию 0,7 % C. Структура эвтектоида состоит из феррита и графита.

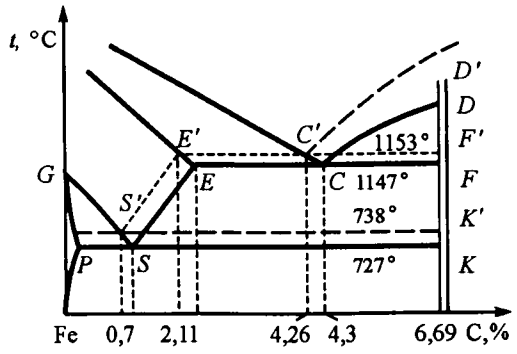


Рис. 4.18. Диаграммы состояния Fe – C

Эвтектоид называют графитовым. В интервале 1153 – 738 °С из аустенита выпадает вторичный графит. При этом аустенит изменяет свой состав по линии $E'S'$. Линия $C'D'$ указывает изменение состава жидкой фазы во время кристаллизации первичного графита.

Чтение диаграммы состояния Fe – C принципиально не отличается от чтения диаграммы состояния Fe – Fe_3C, но во всех случаях из сплавов выпадает не цементит, а графит. Первичный графит и графит в эвтектике кристаллизуются путем образования и последующего роста зародышей. При этом кристаллы графита имеют сложную форму в виде лепестков, выходящих из одного центра. Вторичный графит и графит эвтектоида, как правило, выделяются на лепестках первичного и эвтектического графита. Железоуглеродистые сплавы могут кристаллизоваться в соответствии с диаграммой Fe – C только при весьма медленном охлаждении и наличии графитизирующих добавок (Si, Ni и др.).

4.4. Влияние легирующих элементов на равновесную структуру сталей

4.4.1. Легирование и фазовые превращения

В современном машино- и приборостроении широкое применение находят стали, в которых помимо железа, углерода и постоянных примесей содержатся специально вводимые добавки других элементов, чаще всего металлов. Эти добавки принято называть *легирующими элементами*, а стали, соответственно, *легированными сталями*.

В качестве легирующих наиболее часто используют следующие элементы: Cr, Ni, Mn, Si, Mo, W, V, Ti, Nb. Реже используются Co, Al, Cu, B и некоторые другие.

Почти все легирующие элементы изменяют температуры полиморфных превращений железа, температуру эвтектоидной и эвтектической реакций и влияют на растворимость углерода в аустените. Некоторые легирующие элементы способны, как и железо, взаимодействовать с углеродом и азотом, а также между собой или с железом, образуя промежуточные фазы — *интерметаллиды*.

Принято температуры равновесных превращений, совершающихся в железе и сталях в твердом состоянии, обозначать буквой A с соответствующим индексом. Температуры фазового равновесия указаны на диаграмме состояния Fe – Fe_3C, поэтому обозначения связаны с линиями этой диаграммы (см. рис. 4.11).

Эвтектоидную температуру (линия PSK) обозначают A_1, температуру магнитного превращения (линия MO) — A_2, температуру линии GS – A_3, температуру полиморфного превращения Fe_γ – Fe_α (линия NJ) — A_4, температуру линии SE – A_{cm}.

Вследствие гистерезиса температуры превращений при нагреве всегда выше соответствующих температур при охлаждении, поэтому введена дополнительная индексация: при нагреве — индекс c, при охлаждении — индекс r. Магнитное превращение не имеет гистерезиса.

По влиянию на температуры A_3 и A_4 легирующие элементы можно разбить на две группы. Равновесные температуры A_3 и A_4 для чистого железа равны соответственно 911 и 1392 °C. В интервале указанных температур устойчива модификация Fe_γ с ГЦК решеткой.

В первую группу входят элементы, которые понижают температуру A_3 и повышают температуру A_4. К ним относятся Ni, Mn, C, N и др.

В сплавах железа с никелем, марганцем и кобальтом γ-область «открывается», т.е. в определенном интервале температур существует неограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии — твердые растворы с ГЦК решеткой. При этом температура A_3 при определенной концентрации добавки понижается ниже нуля. На рис. 4.19 показан участок диаграммы Fe — легирующий элемент с открытой γ-областью. В сплавах с концентрацией добавки, равной или превышающей концентрацию, соответствующую точке b, ГЦК решетка устойчива при 20 – 25 °C; такие сплавы называют *аустенитными сталями*. Таким образом, аустенитом называют не только твердый раствор углерода в Fe_γ, но и любые твердые растворы на основе Fe_γ.

Во вторую группу входят элементы, которые повышают температуру A_3 и понижают A_4. В этом случае температурный интервал устойчивости аустенита уменьшается и соответственно расширяется температурный интервал устойчивости Fe_α. Таких легирующих элементов большинство: Cr, Mo, W, V, Si, Ti и др.

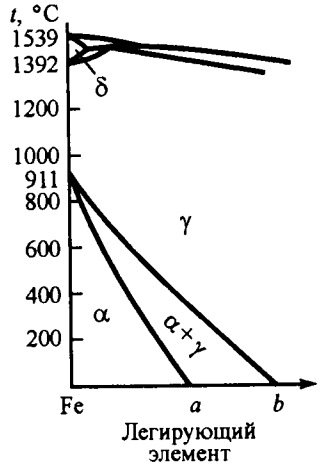


Рис. 4.19. Диаграмма состояния железо – легирующий элемент с открытой γ-областью (схема)

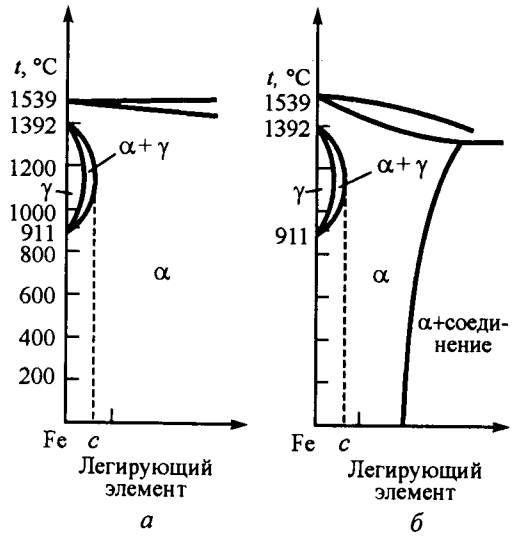


Рис. 4.20. Диаграмма состояния железо – легирующий элемент с замкнутой γ-областью:
а – открытая α-область; *б* – закрытая α-область (схема)

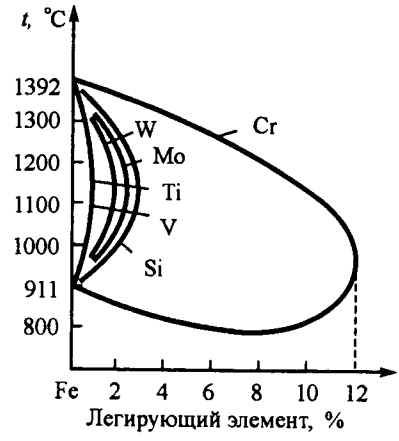


Рис. 4.21. Влияние легирующих элементов на протяженность замкнутой γ-области

Все перечисленные элементы образуют с железом диаграмму с «замкнутой» γ-областью (рис. 4.20). Концентрация, соответствующая точке *c*, для большинства элементов невелика (до 1 – 1,5 %), и лишь для хрома аустенитная область простирается до 12 % (рис. 4.21).

Из перечисленных элементов, дающих замкнутую γ-область, только хром и ванадий не образуют с железом промежуточных фаз, и поэтому α-область «открывается»: наблюдается неограниченная растворимость этих элементов в железе с ОЦК решеткой (см. рис. 4.20, *а*). Остальные легирующие элементы, замыкающие область, образуют с железом промежуточные фазы, поэтому при определенных концентрациях легирующего элемента на диаграммах появляется линия, ограничивающая растворимость, правее которой расположены двухфазные области (см. рис. 4.20, *б*). Однофазные сплавы с ОЦК решеткой, устойчивой при всех температурах вплоть до солидуса, называют *ферритными сталями*. Таким образом, ферритом называют не только твердый раствор углерода в Fe_α, но и любые твердые растворы на основе Fe_α.

При добавлении в сплав углерода точка *c* (см. рис. 4.20, *б*) чаще всего сдвигается в сторону большей концентрации добавки.

4.4.2. Карбиды и нитриды в легированных сталях

К карбидообразующим относятся переходные металлы с недостроенной d-электронной оболочкой. Чем меньше электронов на оболочке, тем больше сродство к углероду.

В сталях карбидообразующими являются следующие элементы: Fe, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti (элементы перечислены в порядке возрастания их карбидообразующей способности).

При введении в сталь карбидообразующего элемента в небольшом количестве (десятые доли процента; для несильных карбидообразователей — 1 – 2 %) образования карбида этого элемента чаще всего не происходит. В этом случае атомы легирующего элемента частично замещают атомы железа в пространственной решетке цементита; образуется легированный цементит, мало отличающийся по свойствам от обычного цементита.

Карбид марганца не образуется при любых содержаниях марганца.

Формулу легированного цементита записывают обычно как $(Fe, Cr)_3C$ или $(Fe, Mn)_3C$ или в общем виде Me_3C. Последняя формула подчеркивает, что в карбидах цементитного типа на три металлических атома приходится один атом углерода.

Сильные карбидообразователи — Mo, W, V, Nb, Ti — образуют с углеродом фазы внедрения. При этом чаще всего карбиды имеют формулу MeC, т.е. на один металлический атом приходится один атом углерода. При известных условиях W и Mo образуют карбиды, более богатые металлом — Me_2C.

Фазы внедрения, отличающиеся очень высокой тугоплавкостью, практически нерастворимы в аустените.

Для распада и растворения таких карбидов, как TiC, NbC, WC, сталь необходимо нагреть до $\sim 1300\,^{\circ}C$. Вследствие нерастворимости фаз внедрения происходит обеднение аустенита углеродом при легировании стали сильными карбидообразователями.

Промежуточное положение по карбидообразующей способности занимает хром, который наиболее широко по сравнению с другими элементами используется как легирующая добавка в сталях.

Хром в низко- и среднелегированных сталях (до 10 %) образует карбид Cr_7C_3; в высоколегированных сталях образуется более богатый хромом карбид $Cr_{23}C_6$. Карбиды хрома могут растворять железо и легирующие элементы стали в значительном количестве, поэтому часто в общем виде формулы этих карбидов записываются как Me_7C_3 и $Me_{23}C_6$.

Хром оказывает влияние на карбидообразование при совместном его введении с молибденом и вольфрамом. При определенном соотношении

хрома и молибдена (вольфрама) фазы внедрения (MoC, WC) не образуются, а вместо них появляются сложные карбиды, содержащие хром, молибден (вольфрам) и железо с формулой Me_6C. Карбиды типа Me_6C, в отличие от фаз внедрения, растворимы в аустените, хотя для их растворения требуются еще более высокие температуры и более длительные выдержки, чем для растворения карбидов хрома.

Таким образом, в зависимости от легирующего элемента и его количества в структуре легированных сталей могут встретиться следующие типы карбидов: хорошо растворимые в аустените карбиды типа Me_3C, трудно растворимые карбиды типов Me_7C_3, $Me_{23}C_6$ и Me_6C и почти нерастворимые в твердом состоянии карбиды типа MeC.

Аналогичные образования наблюдаются в сталях при достаточном количестве азота. Эти фазы называются нитридами.

Таблица 4.3. **Энергии образования ΔG^0_{298} (свободная энергия Гиббса), температуры плавления и твердость карбидов и нитридов металлов**

Карбид, нитрид	ΔG^0_{298}, кДж/моль	$t_{пл}$, °C	HV	Карбид, нитрид	ΔG^0_{298}, кДж/моль	$t_{пл}$, °C	HV
ZrC	−181,2	3550	2700	ZrN	−337	2980	1510
TiC	−180	3140	2900	TiN	−308,2	2950	1900
TaC	−159,5	3880	1800	TaN	−222,7	3090	1060
NbC	−139,2	3450	2200	NbN	−209,3	2050	1370
VC	−83,7	2530	2400	VN	−157,8	2050	1520
WC	−35,2	2770	2085				
W_2C	−24,5	2800	1450	CrN	−85,8	1450	1080
Mo_2C	−23,5	2410	1480	Mo_2N	−50,2	895	–
$Cr_{23}C_6$	−18,4	1380	1000				
Fe_3C	+6,6	1260	~ 800	Fe_4N	+7,3	–	–

В табл. 4.2 и 4.3 приведена информация об образовании карбидов и нитридов в зависимости от положения металлов в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева и степени заполнения их d-электронной оболочки. Наиболее сильные карбидообразователи и нитридообразователи располагаются в левой части табл. 4.2, поэтому при достаточном количестве в стали Ti, V и Nb трудно ожидать образования цементита, а тем более карбидов или нитридов кобальта и никеля при их наличии в стали.

Таблица 4.2. **Структура карбидов и нитридов металлов**

Период	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII		
4	TiC Ti $3d^2 4S^2$ TiN	VC V $3d^3 4S^2$ VN	$Cr_{23}C_6$ Cr_7C_3 Cr $3d^5 4S^1$ CrN	Mn_7C_3 $Mn_{23}C_6$ Mn_3C Mn $3d^5 4S^2$ Mn_4N	Fe_3C $Fe_{2-3}C$ (ε) Fe $3d^7 4S^2$ Fe_4N $Fe_{16}N_{1-2}$	[Co_3C] Co $3d^7 4S^2$ [Co_3N]	[Ni_3C] Ni $3d^8 4S^2$ [Ni_3N]
5	ZrC Zr $4d^2 5S^2$ ZrN	NbC Nb $4d^4 5S^1$ NbN	Mo_2C MoC Mo $4d^5 S^1$ Mo_2N MoN				
6	HfC Hf $5d^2 6S^2$ HfN	TaC Ta $5d^3 6S^2$ TaN	W_2C WC W $5d^4 6S^2$ W_2N WN				

Условные обозначения:

Тип решетки

- ОЦК
- ГЦК
- Гексагональная
- Сложная кубическая
- Ромбическая

Fe_3C $Fe_{2-3}C$ (ε)
Fe $3d^7 4S^2$
Fe_4N $Fe_{16}N_{1-2}$(ε)

Элемент и строение его внешних электронных оболочек

[ ] Фазы в стали не образуются (неустойчивы)

Простые решетки | Сложные решетки

4.4.3. Влияние легирующих элементов на фазовые превращения сталей

Легирующие элементы, понижающие температуру A_3 в безуглеродистых сплавах (Ni и Mn), смещают линии PSK, GS и SE диаграммы Fe–Fe_3C в сторону более низких температур (см. рис. 4.11).

Легирующие элементы, повышающие температуру A_3 в безуглеродистых сплавах оказывают обратное влияние — они смещают линии PSK, GS и SE в сторону более высоких температур. Влияние некоторых легирующих элементов на положение эвтектоидной линии при нагреве показано на рис. 4.22.

В сложнолегированных сталях, содержащих элементы одной и другой групп, смещение критических температур зависит от количественного соотношения этих элементов.

Под влиянием легирования изменяется и положение узловых концентрационных точек диаграммы Fe – Fe_3C. Важнейшие узловые точки стали — S, указывающая содержание углерода в эвтектоиде (рис. 4.23), и E, указывающая максимальную растворимость углерода в аустените.

Большинство легирующих элементов уменьшает растворимость углерода в аустените при всех температурах, что равносильно сдвигу линии SE влево, в сторону меньших концентраций углерода.

Максимальная растворимость углерода в аустените (точка E) наиболее резко уменьшается под влиянием элементов, замыкающих γ-область в безуглеродистых сплавах: Cr, Si, W, V, Ti. Очевидно, что в присутствии

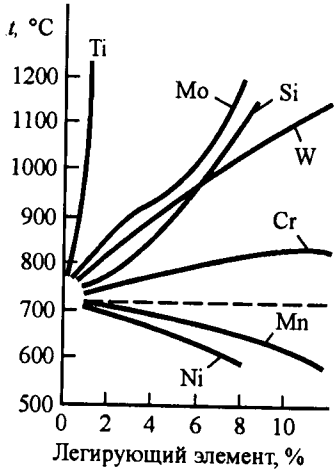


Рис. 4.22. Влияние легирующих элементов на температуру Ac_1

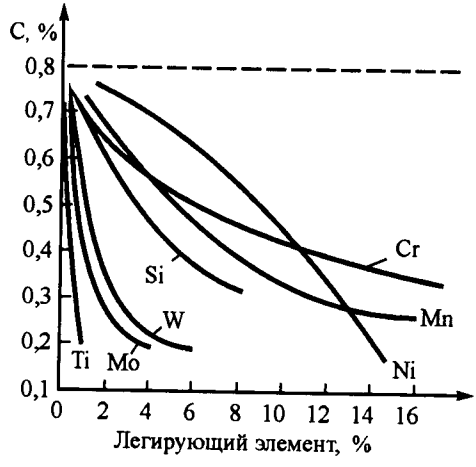


Рис. 4.23. Влияние легирующих элементов на содержание углерода в эвтектоиде

этих легирующих элементов ледебурит в структуре сплава появится при меньших концентрациях углерода, чем в нелегированных железоуглеродистых сплавах. Например, в стали, легированной 10 – 11 % Cr, ледебурит появляется в структуре при содержании углерода ~ 1 %. Характерно, что небольшое количество ледебуритной эвтектики при пониженном содержании углерода не снижает способности сплава обрабатываться давлением в горячем состоянии, тогда как нелегированный белый чугун ($C > 2,14$ %) теряет способность к обработке давлением даже при малых количествах эвтектической составляющей структуры.

В связи с этим легированные стали, содержащие ледебуритную составляющую, относят к сталям, а не к белым чугунам и классифицируют как *ледебуритные*.

4.5. Диаграмма состояния тройной системы

В отличие от двойных тройные диаграммы позволяют проводить фазовый и структурный анализ реальных технических сплавов, которые, как правило, являются трех- и более компонентными.

Моделью тройной системы является трехгранная призма, опирающаяся на равносторонний треугольник. Верхняя часть призмы является поверхностью ликвидуса. В тройной системе, где все три компонента неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состоянии, поверхность ликвидуса имеет наиболее простой вид — это поверхность чечевичного зерна, обрезанного с трех сторон (рис. 4.24). Во всех остальных случаях эта поверхность оказывается сложной, состоящей из нескольких пересекающихся между собой поверхностей, поэтому изучение тройных систем представляет определенные методические трудности.

Основанием трехгранной призмы является равносторонний треугольник, на котором отмечаются концентрации сплавов, боковыми гранями — диаграммы состояния двойных систем, а высотой — температура. Выбор равностороннего треугольника объясняется тем,

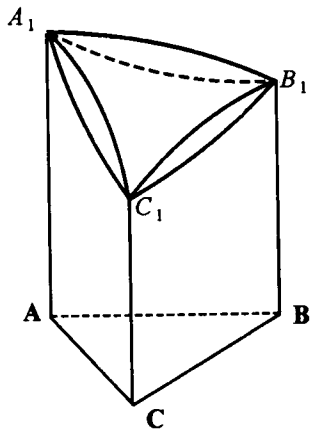


Рис. 4.24. Диаграмма состояния тройной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

что в нем концентрации всех компонентов можно показать в одном масштабе. В вершинах этого треугольника располагаются компоненты **A, B** и **C** сплава, т.е. 100 % **A**, 100 % **B** и 100 % **C** соответственно. Концентрации двойных сплавов отмечают на соответствующих сторонах треугольника, а концентрации тройных сплавов — в виде точек в пределах площади треугольника.

Определить концентрацию любого тройного сплава или отметить уже известный состав любого сплава можно несколькими способами. Рассмотрим наиболее простой способ нахождения состава сплава K (рис. 4.25). Для определения процентного количества компонента **A** надо провести из точки K линию, параллельную противолежащей стороне (**BC**) треугольника до пересечения ее со стороной — шкалой компонента **A**. Для нахождения процентного количества компонента **B** надо провести из точки K линию, параллельную противолежащей стороне (**AC**), до пересечения ее со стороной **AB** — шкалой компонента **B**. Подобным способом можно установить процентное количество компонента **C**. При этом следует иметь в виду, что суммарная концентрация **A** + **B** + **C** = 100 %.

Для пояснения фазовых превращений в тройных системах используют сечения — вертикальные (политермические) и горизонтальные (изотермические). Каждое горизонтальное сечение характеризует равновесное состояние при выбранной температуре и может использоваться для количественных расчетов. Точки, указывающие равновесные составы фаз, находятся на плоскости сечения. Вертикальное сечение показывает последовательность фазовых превращений в сплавах при нагреве или охлаждении для определенного интервала концентраций компонентов. На этих сечениях отсутствует информация о равновесных составах фаз.

На рис. 4.26 представлено горизонтальное (изотермическое) сечение одной из типовых тройных диаграмм при 20 °C. Так же как в двойных системах для двухфазных областей, здесь можно применять *правило отрезков*. Например, через фигуративную точку сплава K проходит конода mn. Любой сплав, лежащий на этой коноде, состоит из двух фаз определенного состава: α_m и γ_n. Для сплава K равновесное соотношение составляющих фаз

$$\alpha_m/\gamma_n = Kn/Km.$$

Коноды DE, EF и FD образуют конодный треугольник, любая фигуративная точка внутри которого представляет трехфазный сплав $\alpha_D + {+}\beta_E + \gamma_F$.

Соотношение указанных фаз определяется на основании правила условного центра тяжести конодного треугольника. Так, для сплава R

$$\alpha_D : \beta_E : \gamma_F = Rx/Dx : Ry/Ey : Rz/Fz,$$

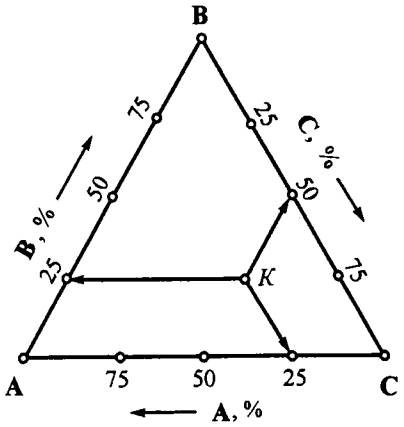


Рис. 4.25. Определение состава тройного сплава K

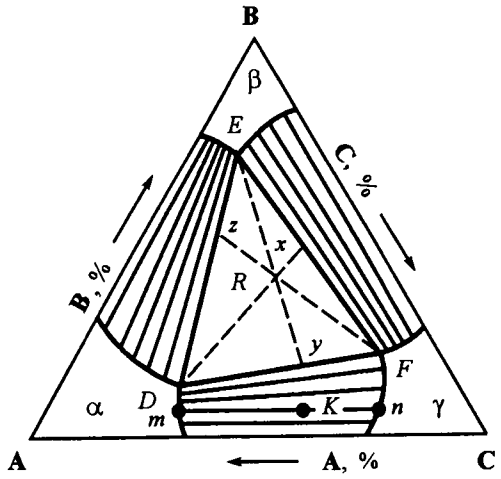


Рис. 4.26. Горизонтальное сечение тройной диаграммы при 20 °C

или

$$\alpha_D : \beta_E : \gamma_F = (\text{пл.}\Delta REF) : (\text{пл.}\Delta RFD) : (\text{пл.}\Delta RDE),$$

так как

$$(Rx/Dx) = (\text{пл.}\Delta REF/\text{пл.}\Delta DEF);$$
$$(Ry/Ey) = (\text{пл.}\Delta RFD/\text{пл.}\Delta DEF);$$
$$(Rz/Fz) = (\text{пл.}\Delta RDE/\text{пл.}\Delta DEF).$$

Здесь понятие «центр тяжести геометрического треугольника» является условным, так как в действительности центр тяжести геометрического треугольника лежит на пересечении его медиан, а отрезки D_x, E_y и F_z не являются медианами конодного треугольника DEF.

Наиболее простой тройной системой является система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом состоянии (рис. 4.27).

В этой системе можно выделить три области кристаллизации, ограниченные сверху поверхностями ликвидуса, например $A_1e_1Ee_2$. Снизу каждая область ограничена горизонтальной плоскостью, проходящей через точку E затвердевания тройной эвтектики (A+B+C). Линии e_1E, e_2E и e_3E, по которым пересекаются поверхности ликвидуса, соответствуют кристаллизации двойных эвтектик (A + B), (A+C) и (C + B). Затвердевание любого сплава этой системы заканчивается кристаллизацией тройной эвтектики ((A+B+C).

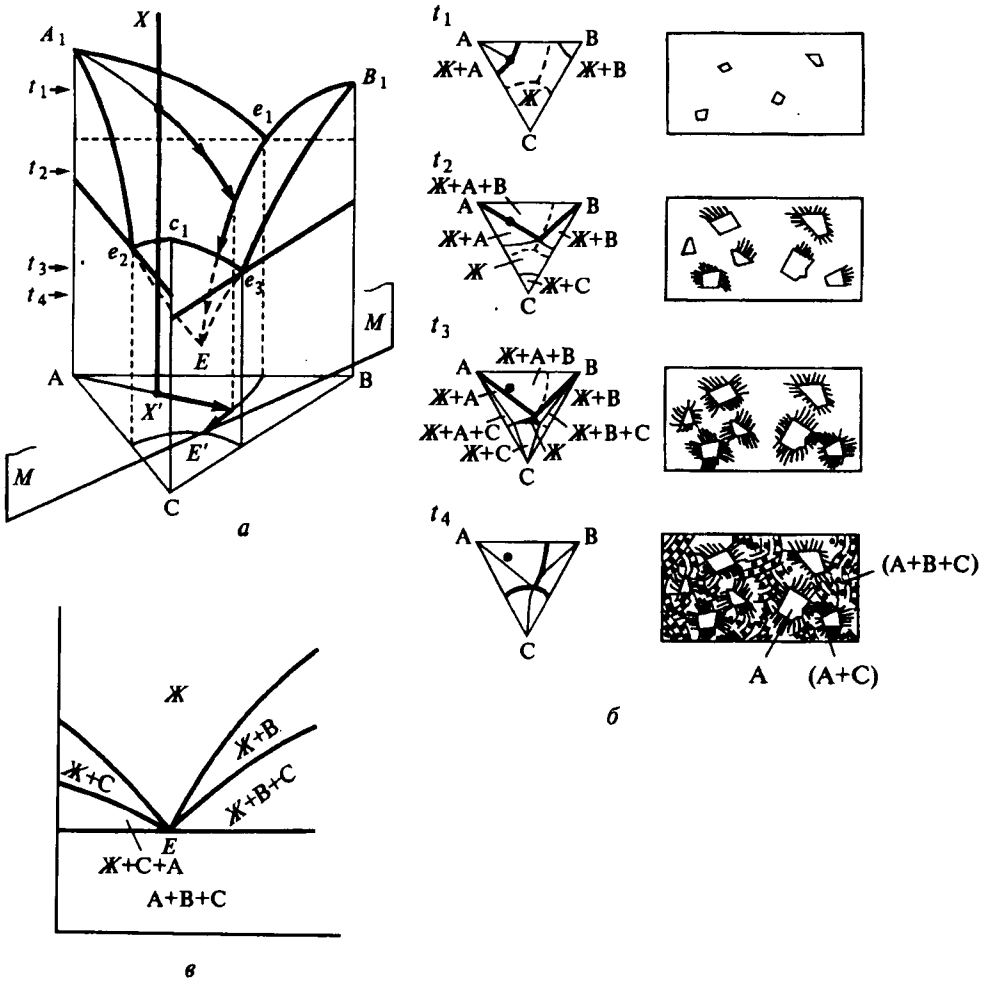


Рис. 4.27. Диаграмма состояния системы с четырехфазным эвтектическим равновесием $Ж = A + B + C$ (*а*), кристаллизация тройного сплава X (*б*) и сечение диаграммы плоскостью MM (*в*)

Рассмотрим кристаллизацию тройного сплава X (рис. 4.27, *а*). Стрелками на поверхности ликвидуса показано изменение состава жидкости. На рис. 4.27, *б* схематично представлены фазовые составы сплава X при температурах t_1 (начало кристаллизации — зарождение кристаллов A), t_2 (начало выделения двойной эвтектики A + B), t_3 (увеличение количества двойной эвтектики A + B), t_4 (конец кристаллизации — образование тройной эвтектики A+B+C).

Рассмотрим теперь вертикальное сечение (рис. 4.27, *в*) рассматриваемой диаграммы плоскостью MM (см. след плоскости MM на рис. 4.27, *а*). Плоскость MM проходит через тройную эвтектическую точку E, не пересекая поверхности ликвидуса компонента **A**. В связи с этим на сечении отсутствует область $Ж + A$, тогда как кривые ликвидуса компонентов **B** и **C** сходятся в общей точке E.

Глава 5

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДЕФОРМИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

5.1. Пластическое деформирование моно- и поликристаллов

Деформацией называется изменение размеров и формы тела под действием внешних усилий. Деформации подразделяют на упругие и пластические. Упругие деформации исчезают, а пластические остаются после окончания действия приложенных сил. В основе упругих деформаций лежат обратимые смещения атомов металлов от положений равновесия; в основе пластических — необратимые перемещения атомов на значительные расстояния от исходных положений равновесия.

Способность металлов пластически деформироваться называется *пластичностью*. При пластическом деформировании металла одновременно с изменением формы меняется ряд свойств, в частности, при холодном деформировании повышается прочность. Пластичность обеспечивает конструкционную прочность деталей под нагрузкой и нейтрализует влияние концентраторов напряжений.

5.1.1. Механизм пластического деформирования

Пластическая деформация в кристалле осуществляется путем сдвига одной его части относительно другой. Сдвиг вызывают касательные напряжения, когда их значение превышает критическое τ.

Имеется две разновидности сдвига: *скольжение* и *двойникование*. При скольжении одна часть кристалла смещается параллельно другой части вдоль плоскости, называемой плоскостью скольжения или сдвига (рис. 5.1, *а*). Двойникование представляет собой перестройку части кристалла в новое положение, зеркально симметричное к его недеформированной части (рис. 5.1, *б*). Плоскость зеркальной симметрии называют плоскостью двойникования. При двойниковании атомные плоскости кристалла

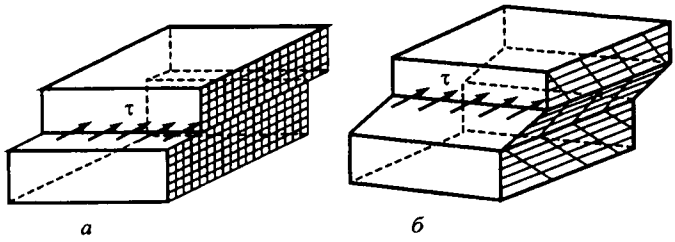


Рис. 5.1. Схемы пластической деформации скольжения (*а*) и двойникования (*б*)

сдвигаются параллельно плоскости двойникования на разные расстояния. Часть кристалла, в которой в результате двойникования произошла переориентация кристаллической решетки, называют двойником деформации. По сравнению со скольжением двойникование имеет второстепенное значение. Роль двойникования возрастает, когда скольжение затруднено. В металлах с ОЦК и ГЦК решетками двойникование наблюдается лишь при низких температурах или высоких скоростях деформирования. При нормальных условиях в металлах с ГП решеткой деформация развивается как двойникованием, так и скольжением. Механизм двойникования сложен и в дальнейшем не рассматривается.

Скольжение развивается по плоскостям и направлениям, на которых плотность атомов максимальна (рис. 5.2). Плоскость скольжения вместе с направлением скольжения, принадлежащим этой плоскости, образует систему скольжения. Число систем скольжения неодинаково в металлах с разным типом решеток. У металлов с ГЦК решеткой (Cu, Al, Ni и др.) скольжение идет по плоскостям $\{111\}$ в направлениях $< 110 >$. Четыре плоскости скольжения и три направления скольжения в каждой из них образуют 12 эквивалентных систем скольжения.

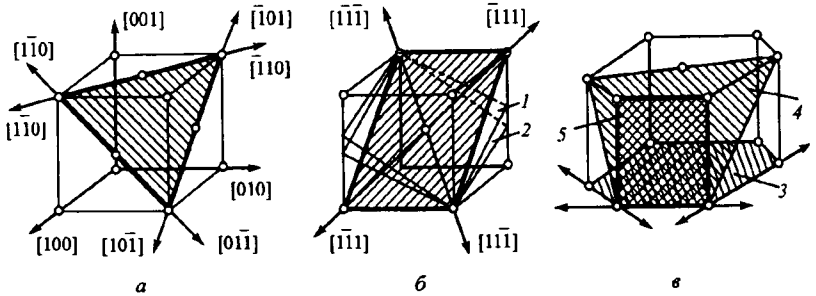


Рис. 5.2. Системы скольжения в металлах с ГЦК (*а*), ОЦК (*б*) и ГП (*в*) решетками; плоскости наиболее легкого скольжения заштрихованы:

1 – (112); *2* – (123); *3* – плоскость базиса; *4* – пирамидальная плоскость скольжения; *5* – призматическая плоскость скольжения

В металлах с ОЦК решеткой скольжение развивается по плоскостям {110}, {112} и {123} в направлениях < 111 >. Число систем скольжения в этом случае составляет 48.

У металлов с ГП решеткой при $c/a \geq 1,63$ (Mg, Zn) скольжение развивается по плоскости базиса, в которой находятся три эквивалентных направления. Эти металлы менее пластичны, чем металлы с ОЦК и ГЦК решетками. Число систем скольжения может возрасти, если уменьшаются критические напряжения сдвига в других плоскостях.

Увеличение количества систем скольжения сопровождается повышением способности металла к пластическому деформированию. В частности, при $c/a < 1{,}63$ у циркония и титана скольжение идет по плоскостям базиса, пирамидальным и призматическим плоскостям (см. рис. 5.2, *в*), так как значения критических напряжений сдвига в них близки. Поэтому эти металлы более пластичны, чем магний или цинк, у которых скольжение идет только по плоскостям базиса.

Элементарный акт сдвига — это смещение одной части кристалла относительно другой на одно межатомное расстояние (рис. 5.3). В идеальном кристалле в скольжении должны одновременно участвовать все атомы, находящиеся в плоскости сдвига. Для такого синхронного «жесткого» сдвига требуется, как показывают расчеты, критическое касательное напряжение $\tau_{кр} = G/2\pi \approx 0,16G$ (G — модуль упругости при сдвиге). Величину $\tau_{кр}$ называют теоретической прочностью кристалла. В реальных кристаллах для сдвига на одно межатомное расстояние требуются напряжения около 10^{-4}G, что в 1000 раз меньше теоретического значения. Низкая прочность реальных кристаллов обусловлена их структурным несовершенством.

Пластическое деформирование в реальных кристаллах осуществляется путем последовательного перемещения дислокаций. Дислокация легко движется в той плоскости, в которой находятся дислокационная линия и ее вектор Бюргерса.

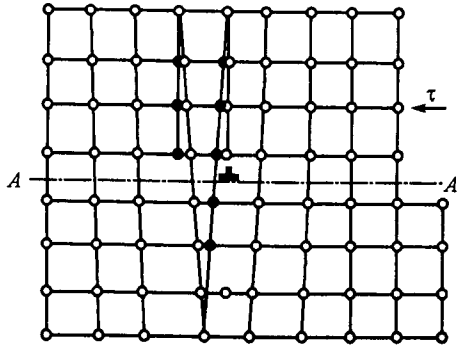


Рис. 5.3. Схема перемещения атомов при скольжении краевой дислокации:
$A - \cdot - A$ – плоскость скольжения; светлые точки – исходное положение атомов; темные точки – положение атомов после сдвига дислокации на одно межатомное расстояние

Перемещение краевой дислокации при сдвиге на одно межатомное расстояние представляет собой согласованную перегруппировку атомов около дислокации и не сопровождается диффузионным переносом массы. Под действием касательного напряжения ряд атомов, образующих дислокационную линию, вытесняет ближайший ряд атомов в соседней плоскости. Этому способствуют упругие искажения кристалла около дислокации, облегчающих разрыв старых и образование новых межатомных связей. Как показано на рис. 5.3, при вытеснении ближайшего ряда атомов плоскость кристалла разделяется на две части: одна часть объединяется с избыточной полуплоскостью в целую плоскость, другая — «принимает» дислокацию и становится избыточной полуплоскостью. Перемещаясь каждый раз на величину вектора Бюргерса — одно межатомное расстояние, дислокация, в конце концов, выйдет на поверхность кристалла, и здесь появится ступенька, равная вектору Бюргерса. Так как в плоскости скольжения движутся десятки и сотни дислокаций, то в результате их выхода на поверхность высота ступеньки будет увеличиваться.

Ступенька, видимая под микроскопом, называется *линией скольжения*. Деформация развивается неоднородно, линии скольжения располагаются на различном расстоянии одна от другой. Группы близко расположенных линий скольжения образуют *полосы скольжения*.

5.1.2. Особенности деформирования монокристаллов

Если при деформировании монокристалла плоскость скольжения оказалась параллельной направлению касательного напряжения, то монокристалл не упрочняется, а его деформация велика. Начальную стадию *I* деформирования называют стадией *легкого скольжения* (рис. 5.4). При этом дислокации перемещаются в монокристалле, практически не встречая препятствий. Деформация монокристаллов с ГП решеткой на стадии легкого скольжения достигает 1000 %, у ГЦК и ОЦК монокристаллов она не превышает 10 – 15 %.

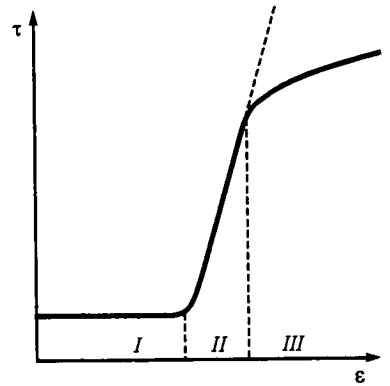


Рис. 5.4. Диаграмма деформирования монокристалла:
I – стадия легкого скольжения; *II* – стадия множественного скольжения; *III* – стадия динамического разупрочнения

С ростом деформации скольжение распространяется на другие системы, и возникает *множественное скольжение*. На этой *II* стадии дислокации перемещаются в пересекающихся плоскостях, возрастает сопротивление их движению, и образуется сложная дислокационная структура.

Наконец, *III* стадия характеризуется более замедленным упрочнением по сравнению со *II* стадией. Винтовые дислокации переходят в смежные плоскости скольжения, и возникает поперечное скольжение, которое, по своей сути, является процессом разупрочнения. Разупрочнение на *III* стадии развивается по мере деформирования, и его называют *динамическим возвратом*.

Скольжение дислокаций не связано с диффузией, так как происходит без переноса массы. Этим объясняется сравнительная легкость их передвижения и при отрицательных температурах, когда скорость диффузии мала.

В процессе скольжения возникают новые дислокации, и их плотность повышается от 10^8 до 10^{12} см$^{-2}$ (более высокую плотность получить нельзя из-за появления трещин и разрушения металла). Существует несколько механизмов образования новых дислокаций. Важным из них является источник Франка — Рида (рис. 5.5). Под действием касательного напряжения закрепленная дислокация выгибается, пока не примет форму полуокружности. С этого момента изогнутая дислокация распространяется самопроизвольно в виде двух спиралей. При встрече спиралей возникают расширяющаяся дислокационная петля и отрезок дислокации. Отрезок распрямляется, занимает исходное положение, и генератор дислокаций готов к повторению цикла. Один источник Франка — Рида способен образовать сотни новых дислокаций.

В основе упрочнения металла при деформировании лежит прежде всего повышение плотности дислокаций.

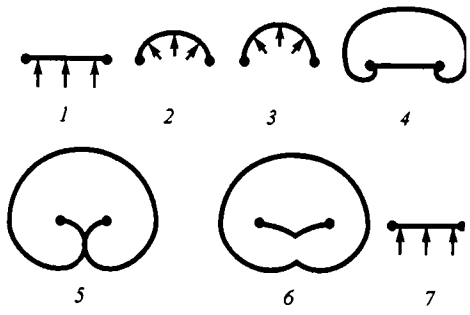


Рис. 5.5. Последовательность образования (*1–7*) новой дислокации при действии источника Франка – Рида

Движению дислокации мешают различные препятствия — границы зерен, дефекты упаковки, межфазные поверхности, дислокации, пересекающие плоскость скольжения. Через некоторые препятствия дислокации проходят, но при более высоких напряжениях. Такими препятствиями являются, например, пересекающиеся с плоскостью скольжения дислокации.

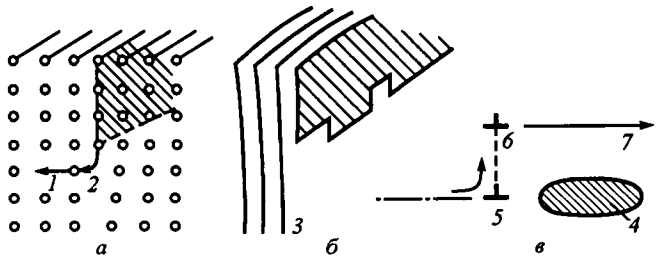


Рис. 5.6. Схема переползания дислокации (*а* – *в*):
1 – перемещение атома на место вакансии; *2* – уход атома от дислокации; *3* – начало переползания дислокации; *4* – частица второй фазы, блокирующая скольжение дислокации; *5* – дислокация; *6* – новое положение дислокации после переползания; *7* – направление скольжения дислокации

Каждое скопление дислокаций создает поле напряжений, отталкивающее приближающуюся дислокацию. Чем больше дислокаций в скоплении, тем сильнее отталкивание и тем труднее деформируется металл. Когда плотность дислокаций в скоплении достигает определенного значения, в этом месте зарождается трещина.

При нагреве выше $0{,}3T_{\text{пл}}$ начинает действовать другой механизм перемещения дислокаций — переползание. Оно представляет собой диффузионное смещение дислокации в соседние плоскости решетки в результате присоединения вакансий (рис. 5.6). Вакансии присоединяются последовательно к краю избыточной полуплоскости, что равносильно перемещению края на один атомный ряд вверх, и «атакуют» дислокацию в разных местах, в результате чего на дислокации появляются ступеньки. По мере присоединения вакансий дислокация на значительном участке своей длины смещается на десятки межатомных расстояний. Из-за переползания ослабляется тормозящий эффект частиц второй фазы. Переместившиеся дислокации далее сдвигаются путем скольжения под действием напряжения (см. рис. 5.6, *в*). При нагреве выше $0{,}3T_{\text{пл}}$ вакансии весьма подвижны, а необходимое число вакансий создается пластической деформацией.

5.1.3. Деформирование поликристаллов

При деформировании поликристаллов отсутствует стадия легкого скольжения, деформация зерен начинается сразу по нескольким системам скольжения и сопровождается изгибами и поворотами плоскостей скольжения. Пока общая деформация мала (порядка 1 %) зерна деформируются неоднородно в силу их разной ориентации по отношению к приложенным нагрузкам.

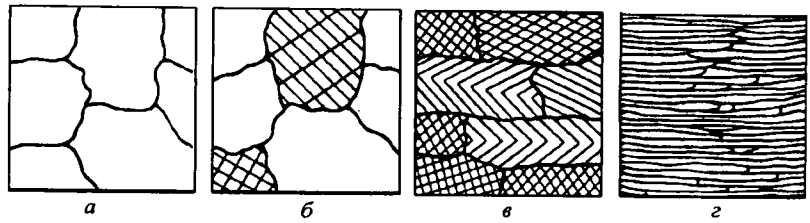


Рис. 5.7. Изменение микроструктуры поликристаллического металла при деформации:
а – исходное состояние ($\varepsilon = 0\,\%$); *б* – $\varepsilon = 1\,\%$; *в* – $\varepsilon = 40\,\%$; *г* – $\varepsilon = 80 \ldots 90\,\%$

Изменения микроструктуры при деформировании сводятся к следующему (рис. 5.7).

С ростом степени деформации зерна постепенно вытягиваются в направлении пластического течения (см. рис. 5.7, *в*). Внутри зерен повышается плотность дефектов. При значительных деформациях образуется волокнистая структура, где границы зерен различаются с трудом (см. рис. 5.7, *г*).

При значительной деформации в металле появляется кристаллографическая ориентация зерен, которая называется *текстурой деформации*. Текстура деформации — это результат одновременного деформирования зерен по нескольким системам скольжения. Она зависит от вида деформирования (рис. 5.8), кристаллической структуры металла, наличия примесей и условий деформирования.

При волочении возникают так называемые *аксиальные* текстуры, когда определенное кристаллографическое направление оказывается параллельным оси проволоки для большинства зерен (см. рис. 5.8, *б*).

При прокатке получается более сложная текстура: параллельно плоскости прокатки располагаются плоскость и направление решетки. Между направлением прокатки и направлением кристаллической решетки устанавливается угол α (см. рис. 5.8, *а*). Текстура деформации делает металл анизотропным.

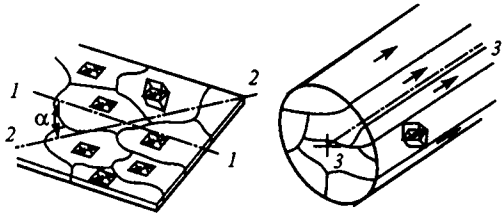


Рис. 5.8. Текстуры прокатки (*а*) и волочения (*б*):
1 – 1 – направление прокатки; *2 – 2* – ось текстуры; *3 – 3* – направление волочения

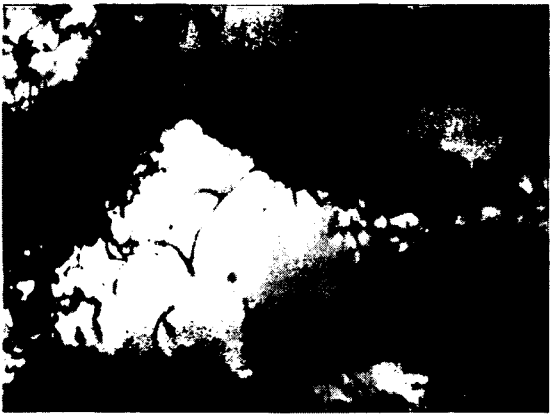


Рис. 5.9. Ячеистая структура наклепанного технического железа после 20 %-ной деформации. ×20 000

Как было установлено при помощи электронно-микроскопических исследований, в наклепанных металлах появляется ячеистая тонкая структура (рис. 5.9). Ячейки диаметром 0,25 – 3 мкм представляют собой свободные от дислокаций участки; границы ячеек — это сложные переплетенные стенки дислокаций. Между собой ячейки разориентированы. У разных сплавов, естественно, имеются различия, которые зависят от химического состава сплавов, степени деформации.

С увеличением деформации размеры ячеек сохраняются практически неизменными, увеличивается лишь плотность дислокаций в стенках ячеек.

5.1.4. Деформирование двухфазных сплавов

Каждая фаза имеет свои системы скольжения и свои критические напряжения сдвига, поэтому деформирование двухфазных сплавов оказывается более сложным. Сохранение неразрывности вдоль поверхности раздела фаз при деформировании усложняет пластическое течение. При равных условиях в двухфазных сплавах образуются более сложные текстуры деформации. Процесс деформирования в таких сплавах зависит не только от свойств второй фазы и ее содержания в сплаве, но и от характера распределения этой фазы в структуре. Если хрупкая вторая фаза располагается в виде непрерывной сетки по границам зерен, то сплав окажется хрупким. Если такое же количество второй фазы разместится в виде отдельных зерен в пластичной матрице — основе сплава, то сплав сохранит пластичность, а присутствие второй фазы проявится в упрочнении.

Особо важное значение имеет двухфазная структура, когда мелкие включения второй фазы равномерно расположены в пластичной матрице. Такой тип структуры получают термической обработкой (см. гл. 6), методами порошковой металлургии (например, частицы оксидов в металле) или иными способами.

Когда двищущаяся дислокация наталкивается на когерентные частицы, то она их перерезает (рис. 5.10, *а*), если же дислокация встречает некогерентные частицы, то она их проходит, оставляя дислокационную петлю вокруг каждой частицы (рис. 5.10, *б*). В обоих случаях для перемещения дислокации требуется большее напряжение, чем в таком же металле без частиц вторых фаз. С повышением плотности размещения частиц, упрочнение будет возрастать. При прохождении множества дислокаций через «полосу препятствий» с частицами второй фазы напряжение течения в первом случае окажется неизменным, а во втором — будет нарастать по мере увеличения числа дислокационных петель вокруг каждой частицы. Чем больше петель дислокаций одного знака, тем значительнее сила отталкивания для приближающейся дислокации того же знака. Теоретическое максимальное напряжение сдвига достигается при такой концентрации частиц, когда среднее расстояние между ними достигнет ~ 15 нм.

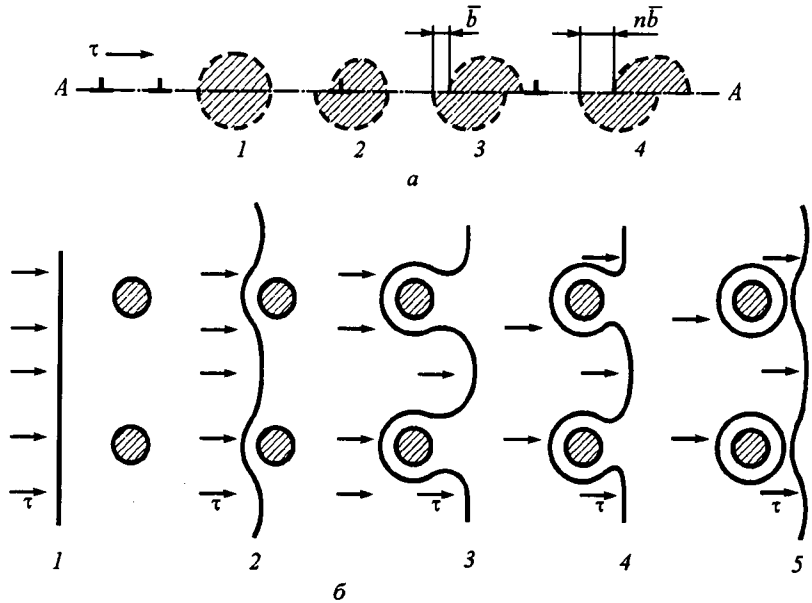


Рис. 5.10. Схемы перемещения дислокации в двухфазном сплаве при перерезании частиц второй фазы (*а*), при образовании дислокационных петель (*б*):

A — · — *A* – плоскость движения дислокаций; *1* – *5* – последовательные стадии перемещения дислокаций

Основная масса промышленных сплавов имеет поликристаллическую структуру. Обработка давлением стала основой важных технологических процессов изготовления деталей и изменения свойств сплавов. В зависимости от температуры обработки и скорости деформирования различают процессы холодного, теплого и горячего деформирования.

Холодное деформирование осуществляют при температурах не выше $0{,}3T_{\text{пл}}$.

Главное значение здесь имеют процессы упрочнения, обусловленные резким увеличением плотности дислокаций (до 10^{12} см$^{-2}$) и ограничением их подвижности. Разупрочнение из-за поперечного скольжения винтовых дислокаций несущественно отражается на свойствах сплавов.

Теплое деформирование проводят при температурах $(0{,}3 - 0{,}5)T_{\text{пл}}$. Основными здесь являются процессы упрочнения, при одновременно идущих процессах разупрочнения — поперечное скольжение винтовых и переползание краевых дислокаций.

Горячее деформирование осуществляют при температурах выше $0{,}6T_{\text{пл}}$. В этом случае основную роль играют процессы разупрочнения, когда с большой скоростью развиваются динамический возврат, полигонизация и рекристаллизация. Благодаря разупрочнению обеспечивается деформирование с большими степенями деформации за одну операцию. Упрочнение материала при деформировании выше $0{,}6T_{\text{пл}}$ можно сохранить лишь резким охлаждением, не дожидаясь снятия наклепа вследствие протекания процессов разупрочнения.

5.1.5. Свойства холоднодеформированных металлов

В результате холодного пластического деформирования металл упрочняется, изменяются его физические свойства. Наклепанный металл запасает 5 – 10 % энергии, затраченной на деформирование. Запасенная энергия тратится на образование дефектов решетки (плотность дислокаций возрастает до $10^9 - 10^{12}$ см$^{-2}$) и на упругие искажения решетки. Свойства наклепанного металла изменяются тем сильнее, чем больше степень деформации.

При деформировании увеличиваются прочностные характеристики (твердость, $\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{\text{упр}}$) и понижаются пластичность и ударная вязкость (δ, ψ, KCU). Металлы интенсивно наклепываются в начальной стадии деформирования, затем при возрастании деформации механические свойства изменяются незначительно (рис. 5.11). С увеличением степени деформаций предел текучести растет быстрее временного сопротивления. Обе характеристики у сильно наклепанных металлов сравниваются, а удлинение становится равным нулю. Такое состояние наклепанного металла

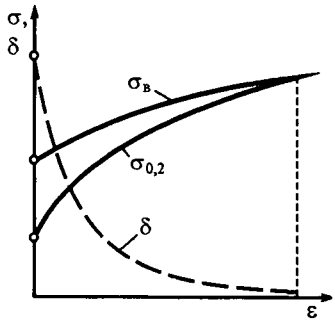


Рис. 5.11. Зависимость механических свойств от степени деформации

является предельным; при попытке продолжить деформирование металл разрушается. Путем наклепа твердость и временное сопротивление удается повысить в 1,5 – 3 раза, а предел текучести в 3 – 7 раз. Металлы с ГЦК решеткой упрочняются сильнее металлов с ОЦК решеткой. Среди сплавов с ГЦК решеткой сильнее упрочняются те, у которых энергия дефектов упаковки минимальна (например, интенсивно наклепываются аустенитная сталь, никель, а алюминий упрочняется незначительно).

Из-за неоднородности деформации в объеме металла различны изменения плотности, что служит причиной появления остаточных напряжений — как растягивающих, так и сжимающих.

С увеличением деформации повышается удельное электросопротивление (максимально на 6 %), а у ферромагнетиков, к которым относится большинство сталей, понижаются магнитная проницаемость и остаточная индукция, возрастает коэрцитивная сила.

Наклеп понижает плотность металла из-за нарушения порядка в размещении атомов при увеличении плотности дефектов и образовании микропор. Уменьшение плотности используют для увеличения долговечности деталей, которые при эксплуатации подвержены переменным нагрузкам. С этой целью применяют поверхностное пластическое деформирование детали с помощью обдувки дробью или обработки специальным инструментом. Наклепанный слой стремится расшириться, встречая сопротивление со стороны ненаклепанных участков детали. В результате в этом слое возникнут напряжения сжатия, а под ним, на большем расстоянии от поверхности, появятся напряжения растяжения. Сжимающие напряжения в поверхностном слое замедляют зарождение усталостной трещины и тем самым увеличивают долговечность деталей.

Наклепанные металлы легче корродируют и склонны к коррозионному растрескиванию. Образование текстуры деформации вызывает анизотропию свойств.

Несмотря на снижение пластичности, наклеп широко используют для повышения прочности деталей, изготовленных методами холодной обработки давлением. Снижение пластичности при наклепе улучшает обрабатываемость резанием вязких и пластичных материалов (латуней, сплавов алюминия и др.).

5.2. Возврат и рекристаллизация

Неравновесная структура, созданная холодным деформированием, у большинства металлов устойчива при 25 °С. Переход металла в более стабильное состояние происходит при нагреве. При повышении температуры ускоряется перемещение точечных дефектов и создаются условия для перераспределения дислокаций и уменьшения их количества.

Процессы, происходящие при нагреве, подразделяют на возврат и рекристаллизацию. В свою очередь, при возврате различают отдых и полигонизацию.

Возвратом называют все изменения тонкой структуры и свойств, которые не сопровождаются изменением микроструктуры деформированного металла, т.е. размер и форма зерен при возврате не изменяются.

Рекристаллизация — это процесс зарождения и роста новых зерен с меньшим количеством дефектов строения; в результате рекристаллизации образуются новые, чаще всего равноосные зерна.

Отдыхом холоднодеформированного металла называют стадию возврата, при которой уменьшается количество точечных дефектов, в основном вакансий; в ряде металлов (Al, Fe) отдых включает также переползание дислокаций, которое сопровождается взаимодействием дислокаций разных знаков и приводит к заметному уменьшению их плотности. Перераспределение дислокаций сопровождается уменьшением остаточных напряжений. Отдых уменьшает удельное электросопротивление и повышает плотность металла. Твердость и прочность уменьшаются максимально на 10 – 15 % первоначальных значений и на столько же соответственно увеличивается пластичность. После отдыха повышается сопротивление коррозионному растрескиванию.

Полигонизацией называют процесс формирования субзерен, разделенных малоугловыми границами. Каждое субзерно представляет собой многогранник, практически не содержащий дислокаций. Полигонизация является результатом нескольких элементарных процессов перемещения дислокаций: скольжения и переползания краевых дислокаций, поперечного скольжения винтовых. Во время полигонизации несколько уменьшается плотность дислокаций благодаря взаимодействию и аннигиляции дислокаций противоположных знаков. Для начала полигонизации в наклепанных металлах технической чистоты необходим нагрев до $0,3 \ldots 0,35\, T_{\text{пл}}$, а в наклепанных сплавах — до более высоких температур.

Различают предрекристаллизационную и стабилизирующую полигонизацию. Предрекристаллизационная полигонизация развивается в наклепанных металлах с ячеистой дислокационной структурой. Дислокационные стенки при нагреве уплотняются и ячейки превращаются в субзерна.

Уплотненные стенки ячеек сохраняют значительную кривизну и настолько подвижны, что отдельные субзерна могут увеличиться и стать центрами первичной рекристаллизации. Предрекристаллизационная полигонизация является начальной стадией первичной рекристаллизации. Строение субзерен и их границ мало зависит от температуры. При повышении температуры нагрева наклепанного металла увеличивается скорость полигонизации: структуры полигонизации, образовавшиеся при разных температурах отжига, практически не отличаются.

Стабилизирующая полигонизация представляет собой формирование субзерен, разделенных плоскими дислокационными стенками (рис. 5.12). Стенки малоподвижны и весьма устойчивы, при дальнейшем нагреве они сохраняются почти до температур плавления металлов. После формирования субзеренной структуры рекристаллизации не происходит. Стабилизирующая полигонизация развивается лишь при определенных условиях: отсутствие ячеистой дислокационной структуры, избыток краевых дислокаций одного знака и др. Такие условия выполняются в монокристаллах и крупнозернистых поликристаллах после небольших пластических деформаций. В подобных материалах результаты перераспределения дислокаций существенно зависят от температуры отжига. При сравнительно высоких температурах нагрева (выше $0,35\ T_{пл}$) вместо полигонизации развивается первичная рекристаллизация. Если стабилизирующая полигонизация успешно завершилась после отжига при $(0,3 - 0,35)T_{пл}$, то при дальнейшем нагреве даже при более высокой температуре рекристаллизация не развивается.

Ограничение подвижности дислокаций затрудняет полигонизацию. Закрепление дислокаций атомами легирующих элементов и примесей, образование дефектов упаковки, уменьшение концентрации вакансий (затрудняется переползание дислокаций) — все это затрудняет полигонизацию. Чаще она наблюдается в металлах с высокой энергией дефектов упаковки (Al, Mo).

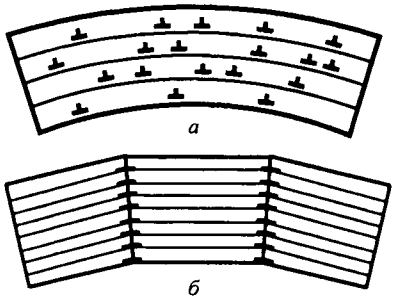


Рис. 5.12. Схема стабилизирующей полигонизации:
а – хаотичное распределение дислокаций в изогнутом кристалле; *б* – стенки из дислокаций после полигонизации

Практическое значение полигонизации проявляется в следующем.

1. Создание субзеренной структуры упрочняет металл по аналогии с формированием мелкозеренной структуры с высокоугловыми границами. Эффект упрочнения при полигонизации проявляется в меньшем масштабе, так как границы субзерен способны легче пропускать дислокации по сравнению с высокоугловыми границами.

2. Образование субзеренной структуры, сохраняя основную долю упрочнения наклепанного металла, снижает остаточные напряжения. Это повышает сопротивление коррозионному растрескиванию. В частности, для наклепанных латуней, содержащих (20 – 35) % Zn, назначают отжиг при $\sim 300\,^{\circ}\mathrm{C}$ для предупреждения растрескивания.

3. Границы субзерен являются препятствием для перемещения дислокаций. Это используют для повышения жаропрочности деталей.

4. Субзеренная структура, образовавшаяся при динамической полигонизации, т.е. в процессе деформирования обеспечивает при термомеханической обработке сталей оптимальное сочетание пластичности и высокой прочности.

В зависимости от температуры нагрева и выдержки различают три стадии рекристаллизации: первичная, собирательная и вторичная.

Первичная рекристаллизация начинается с образования зародышей новых зерен и заканчивается полным замещением наклепанного металла новой поликристаллической структурой (рис. 5.13, *а–в*). Для начала первичной рекристаллизации необходимы два условия:

1) предварительная деформация наклепанного металла должна быть больше критической;

2) температура нагрева должна превысить критическое значение, составляющее некоторую долю от температуры плавления металла:

$$T_{\text{рек}} = aT_{\text{пл}}.$$

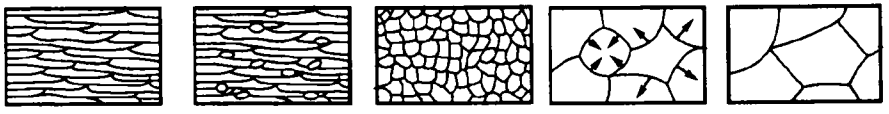


Рис. 5.13. Схема изменения микроструктуры наклепанного металла при нагреве:
а – наклепанный металл; *б* – начало первичной рекристаллизации; *в* – завершение первичной рекристаллизации; *г* – рост зерен; *д* – образование равновесной структуры

Коэффициент a уменьшается при увеличении степени деформации, т.е. металл после холодного деформирования $\varepsilon = 90\,\%$ будет рекристаллизовываться при более низкой температуре, чем такой же металл после деформирования $\varepsilon = 20\,\%$. Чистота металла является определяющим фактором для значения коэффициента a. Так, для металлов технической чистоты $a = 0{,}3 \ldots 0{,}4$. Уменьшение количества примесей может понизить его значение до 0,1 – 0,2. Для твердых растворов $a = 0{,}5 \ldots 0{,}6$, а при растворении тугоплавких металлов его значение может достигать 0,7 – 0,8. Для алюминия, меди и железа технической чистоты температурный порог рекристаллизации равен соответственно 100, 270 и 450 °С.

На стадии первичной рекристаллизации зарождение и рост новых зерен происходят одновременно. Зерна растут путем движения большеугловых границ через наклепанный металл. В таком зерне плотность дислокаций и других дефектов минимальна, в наклепанном металле — максимальна.

Первичная рекристаллизация заканчивается при полном замещении новыми зернами всего объема деформированного металла (см. рис. 5.13, *в*).

Первичная рекристаллизация полностью снимет наклеп, созданный при пластическом деформировании, металл приобретает равновесную структуру с минимальным количеством дефектов кристаллического строения. Свойства металла после рекристаллизации близки к свойствам отожженного металла (рис. 5.14).

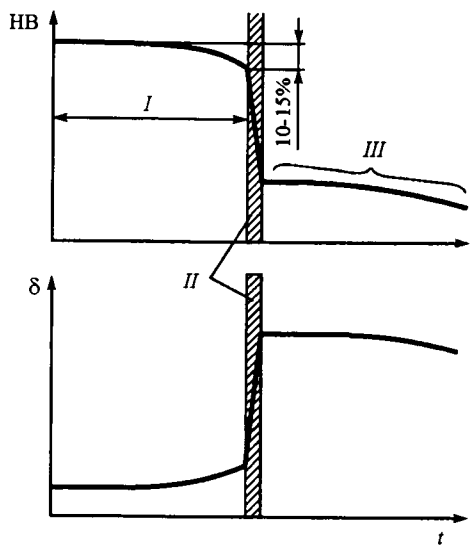


Рис. 5.14. Схемы изменения твердости и пластичности наклепанного металла при нагреве:
I – возврат; *II* – первичная рекристаллизация; *III* – рост зерна

Особое значение имеет рост крупных зерен при нагреве деформированного металла, когда его деформация близка к критической. При критической деформации еще не формируется ячеистая дислокационная структура, способная создать зародыши рекристаллизации, что способствовало бы формированию мелкозернистой структуры. Неоднородность деформации зерен, различия энергии упругих искажений являются движущей силой укрупнения зерен за счет менее устойчивых мелких зерен.

Собирательная рекристаллизация представляет самопроизвольный процесс укрупнения зерен, образовавшихся на стадии первичной рекристаллизации. Чем крупнее зерна, тем меньше суммарная поверхность границ зерен и тем меньше запас избыточной поверхностной энергии (по сравнению с объемом зерен).

Рост зерен происходит в результате перехода атомов от одного зерна к соседнему через границу раздела; одни зерна при этом постепенно уменьшаются в размерах и затем совсем исчезают, другие — становятся более крупными, поглощая соседние зерна (рис. 5.13, *г*). С повышением температуры рост зерен ускоряется.

Собирательная рекристаллизация тормозится, когда зерна становятся многогранниками с плоскими гранями, а углы между соседними гранями составляют 120° (рис. 5.13, *д*).

Вторичная рекристаллизация представляет собой стадию неравномерного роста одних зерен по сравнению с другими. В результате формируется конгломерат зерен-гигантов, соседствующих с зернами-карликами. Механические свойства подобной разнозернистой структуры хуже, чем однородной структуры рекристаллизованного металла. Вторичной рекристаллизации соответствуют высокие температуры нагрева наклепанного металла.

Описанный процесс рекристаллизации типичен для скоростей нагрева в обычных термических печах, и для завершения той или иной стадии рекристаллизации требуются выдержки порядка нескольких часов.

Первичная рекристаллизация ускоряется при высоких ($\sim 1000\,^{\circ}\mathrm{C/c}$) скоростях нагрева, где она развивается при высоких температурах и заканчивается формированием мелкозернистой структуры за секунды вместо часов. Для реализации скоростной рекристаллизации используют индукционный нагрев или непосредственное пропускание электрического тока через наклепанный металл.

Пластичность и вязкость металлов и сплавов зависят от размера зерен. С уменьшением размера зерен вязкость улучшается. Размер зерен, образующихся в результате рекристаллизации, зависит в основном от степени пластической деформации (рис. 5.15, *а*), а также от температуры, при которой происходила рекристаллизация. Увеличение выдержки при нагреве способствует росту зерен, но эффект значительно меньше, чем при повышении температуры нагрева.

Зависимость размера зерен от степени деформации и температуры демонстрируют при помощи диаграмм рекристаллизации (рис. 5.15, *б*).

Для конструкционных материалов общего назначения анизотропия свойств нежелательна. Рекристаллизованные сплавы, как правило, однородны по свойствам и анизотропии не обнаруживают. Однако при

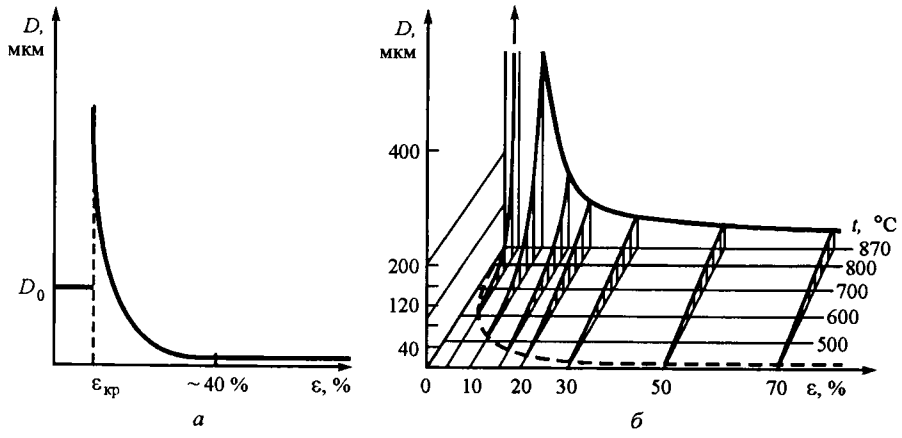


Рис. 5.15. Зависимость размера зерна D рекристаллизованного металла от деформации (*а*) и диаграмма рекристаллизации технически чистого железа (*б*); D_0 – размер исходного зерна

известных условиях в рекристаллизованном металле появляется предпочтительная кристаллографическая ориентация зерен, которую называют *текстурой рекристаллизации.* Ее вид зависит от химического состава сплава, характера деформирования, природы и количества примесей, технологических факторов.

Нередко она является копией текстуры деформации наклепанного металла. Образование текстуры рекристаллизации имеет практическое значение для сплавов с особыми физическими свойствами, когда требуется улучшить свойства в определенном направлении изделия. Например, в листах трансформаторной стали образование текстуры дает возможность уменьшить потери на перемагничивание по определенным направлениям листа.

Рекристаллизация многофазных сплавов представляет более сложный процесс, в котором на зарождении и росте новых рекристаллизованных зерен сказываются различия свойств каждой фазы, характер структуры и объемные соотношения между фазами. Особое значение имеют размер частиц второй фазы и среднее расстояние между частицами. Чем ближе друг к другу расположены частицы второй фазы, тем труднее перемещаться границе нового зерна и тем сильнее тормозится рекристаллизация. Это проявляется в повышении температуры рекристаллизации и увеличении времени для завершения первичной рекристаллизации многофазного сплава по сравнению с однофазным. Близость частиц второй фазы обеспечивается при достаточно высоком их содержании в сплаве. Когда частиц

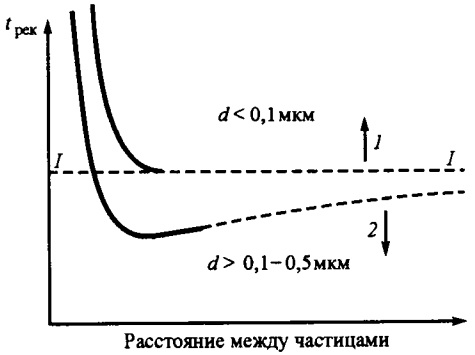


Рис. 5.16. Зависимость температуры рекристаллизации двухфазного сплава от размера частиц второй фазы и расстояния между ними:
I – I – температура рекристаллизации однофазного сплава без частиц второй фазы; *1* – торможение рекристаллизации; *2* – ускорение рекристаллизации

мало и они далеко друг от друга, их роль в рекристаллизации незначительна. Мелкие частицы (0,1 мкм и меньше) тормозят рекристаллизацию (рис. 5.16). Более крупные частицы (свыше 0,1 – 0,5 мкм) тормозят рекристаллизацию, когда располагаются близко одна от другой, и ускоряют ее, когда расстояние между ними возрастает (см. рис. 5.16). В последнем случае сказывается влияние межфазной границы, на которой преимущественно зарождаются новые зерна.

Тормозящее влияние дисперсных частиц второй фазы на рекристаллизацию успешно используют в промышленных сплавах для повышения рабочих температур.

При горячем деформировании материалов с ультрамелким зерном (0,5 – 10 мкм) проявляется *сверхпластичное состояние металла.* При низких скоростях деформирования ($10^{-5} - 10^{-4}\,с^{-1}$) металл течет равномерно, не упрочняясь: относительные удлинения достигают $10^2 - 10^3$ %.

Огромные деформации в сверхпластичном состоянии складываются из зернограничного скольжения, дополненного направленным (под действием напряжений) диффузионным переносом атомов и обычным скольжением внутри зерен. Для того чтобы реализовать сверхпластичное состояние, требуется сохранить ультрамелкие зерна в течение всего периода деформирования (порядка десятков минут) при температуре выше $0{,}5T_{пл}$. Промышленные сверхпластичные сплавы имеют двухфазную структуру (лучшее сочетание объемов обеих фаз 1 : 1, так как при этом максимальна поверхность межфазных границ) и поэтому сохраняют исходную мелкозернистость в течение всего срока изготовления изделий. К числу таких сплавов принадлежат различные эвтектические и эвтектоидные смеси, двухфазные сплавы титана и т.п.

Сверхпластичное состояние используют на практике для производства изделий весьма сложной формы при помощи пневматического формования листов или объемного прессования. Несмотря на медленность

самого процесса формования и сравнительно высокие рабочие температуры, процесс выгоден, а в ряде случаев является единственным способом получения изделий, когда металл нужно без разрушения деформировать на 200 – 300 % и выше.

Процессы, основанные на использовании мелкозернистой структуры, широко применяются в промышленности. Сверхпластичность наблюдается при горячем деформировании сплавов в непосредственной близости к температурам полиморфного превращения или плавления. В этих случаях микроструктура сохраняется, но кристаллическая решетка основы сплава оказывается неустойчивой: например, модуль упругости уменьшается в 2 – 3 раза. При малых скоростях деформирования металл способен деформироваться без разрушения на десятки процентов.

Раздел 2

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СПЛАВОВ

Глава 6

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СПЛАВОВ

6.1. Виды термической обработки

Термической обработкой называют технологические процессы, состоящие из нагрева и охлаждения металлических изделий с целью изменения их структуры и свойств.

Термической обработке подвергают слитки, отливки, полуфабрикаты, сварные соединения, детали машин, инструменты.

Основные виды термической обработки — отжиг, закалка, отпуск и старение. Каждый из указанных видов имеет несколько разновидностей.

Отжиг — термическая обработка, в результате которой металлы или сплавы приобретают структуру, близкую к равновесной: отжиг вызывает разупрочнение металлов и сплавов, сопровождающееся повышением пластичности и снятием остаточных напряжений.

Температура нагрева при отжиге зависит от состава сплава и конкретной разновидности отжига; скорость охлаждения с температуры отжига обычно невелика, она лежит в пределах $30 - 200\,^{\circ}\mathrm{C}/\mathrm{ч}$.

Закалка — термическая обработка, в результате которой в сплавах образуется неравновесная структура. Неравновесные структуры при термической обработке можно получить только в том случае, когда в сплавах имеются превращения в твердом состоянии: переменная растворимость, полиморфные превращения твердых растворов, распад высокотемпературного твердого раствора по эвтектоидной реакции и др. Для получения неравновесной структуры сплав нагревают выше температуры фазового превращения в твердом состоянии, после чего быстро охлаждают, чтобы предотвратить равновесное превращение при охлаждении.

Конструкционные и инструментальные сплавы закаливают для упрочнения. Сильно упрочняются при закалке сплавы, претерпевающие в равновесных условиях эвтектоидное превращение. Прочность возрастает либо вследствие мартенситного фазового перехода, либо из-за понижения температуры эвтектоидной реакции, приводящей к измельчению

зерен, образующих эвтектоидную смесь. Если в результате закалки при 20 – 25 °С фиксируется состояние высокотемпературного твердого раствора, значительного упрочнения сплава непосредственно после закалки не происходит; основное упрочнение создается при повторном низкотемпературном нагреве или во время выдержки при 20 – 25 °С.

В сплавах с особыми свойствами закалка позволяет изменить структурно-чувствительные физические или химическое свойства: увеличить удельное электросопротивление или коэрцитивную силу, повысить коррозионную стойкость и др.

Отпуск и старение — термические обработки, в результате которых в предварительно закаленных сплавах происходят фазовые превращения, приближающие их структуру к равновесной.

Сочетание закалки с отпуском или старением практически всегда предполагает получение более высокого уровня свойств (твердости, характеристик прочности, коэрцитивной силы, удельного электросопротивления и др.) по сравнению с отожженным состоянием.

В большинстве сплавов после закалки получают пересыщенный твердый раствор (или смесь, твердых растворов); в этом случае основной процесс, происходящий при отпуске или старении, — распад пересыщенного твердого раствора.

Температуру и выдержку выбирают таким образом, чтобы равновесное состояние сплава при обработке не достигалось, как это происходит при отжиге. Скорость охлаждения с температуры отпуска или старения за редким исключением не влияет на структуру и свойства сплавов.

Термин «отпуск» используют обычно применительно к сталям и другим сплавам, испытывающим при закалке полиморфное превращение (двухфазные алюминиевые бронзы, некоторые сплавы на основе титана); термин «старение» применительно к сплавам, не претерпевающим при закалке полиморфного превращения (сплавы на основе алюминия, аустенитные стали, никелевые сплавы и др.).

Принципиальная возможность применения того или другого вида термической обработки может быть определена на основании диаграмм фазового равновесия. В связи с этим выделяют следующие основные группы сплавов[1]:

1) сплавы, не имеющие фазовых превращений в твердом состоянии (см. рис. 4.3, 4.10);

2) сплавы с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии (см. рис. 4.4);

[1] Особенности термической обработки некоторых магнитных сплавов будут рассмотрены в гл. 16.

3) сплавы с эвтектоидным превращением (см. рис. 4.9).

Любой технологический процесс термической обработки состоит из трех основных этапов: нагрев, изотермическая выдержка и охлаждение. Нагрев, а иногда и весь процесс термической обработки (отжиг) проводят в термических печах.

6.2. Диффузия в металлах и сплавах

Диффузия — это перенос вещества, обусловленный беспорядочным тепловым движением диффундирующих частиц. При диффузии газа его молекулы меняют направление движения при столкновении с другими молекулами. Основными типами движения при диффузии в твердых телах являются случайные периодические скачки атомов из узла кристаллической решетки в соседний узел или вакансию.

Диффузионное движение любого атома — это случайное блуждание из-за большой амплитуды колебаний, которое не зависит ни от движения других атомов, ни от предыдущего движения данного атома. Не зависящие от температуры колебания атомов вокруг положения равновесия обычно происходят с частотой $\sim 10^{13}\,\text{с}^{-1}$.

6.2.1. Вывод первого уравнения Фика на основе атомной теории диффузии

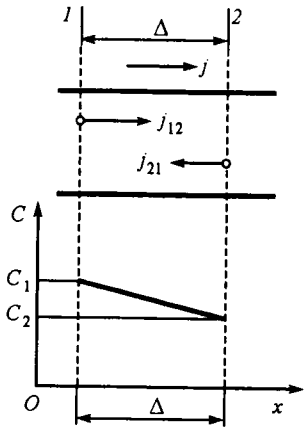


Рис. 6.1. Потоки атомов между двумя соседними плоскостями *1* и *2* кристаллической решетки

Первое уравнение А. Фика позволяет определить суммарный поток j атомов через единицу поверхности в единицу времени между двумя соседними плоскостями кристаллической решетки, расположенными на расстоянии Δ (рис. 6.1). Полагая, что число скачков атомов в двух противоположных направлениях равновероятно, подставим в уравнения встречных потоков атомов множитель 1/2:

$$j_{12} = \frac{1}{2} C_1 \frac{\Delta}{\tau_0}; \quad j_{21} = \frac{1}{2} C_2 \frac{\Delta}{\tau_0},$$

где C_1, C_2 — концентрация атомов в плоскости *1* и *2* кристаллической решетки соответственно, ат/м^3, τ_0 — среднее время между скачками атомов, с.

Тогда суммарный поток атомов

$$j = j_{12} - j_{21} = \frac{\Delta}{2\tau_0}\left(C_1 - C_2\right). \tag{6.1}$$

По теореме Лагранжа о среднем

$$C_1 - C_2 = -\frac{\partial C}{\partial x}\Delta. \tag{6.2}$$

Подставив уравнение (6.2) в (6.1), получим

$$j = \frac{\Delta^2}{2\tau_0}\frac{\partial C}{\partial x} = -D\frac{\partial C}{\partial x}, \tag{6.3}$$

где $D = \Delta^2/2\tau_0$, м^2/с. Коэффициент пропорциональности D называют *коэффициентом диффузии.*

В уравнении (6.3) знак минус обозначает, что в рассматриваемом случае суммарный поток j и градиент концентрации вещества $\partial C/\partial x$ направлены противоположно, т.е. диффузия идет в сторону меньших концентраций.

Иногда вводят понятие частоты атомных скачков

$$\Gamma = 1/\tau_0.$$

Так как за время τ число скачков $n = \tau/\tau_0$, то для двух направлений оси x

$$D = \frac{\Delta^2}{2}\Gamma.$$

Для реальной трехмерной кристаллической решетки (шесть направлений осей x, y, z)

$$D = \frac{\Delta^2}{6\tau_0} = \frac{\Delta^2}{6}\Gamma.$$

Пусть Γ_i — частота скачков атома в один из ближайших узлов кристаллической решетки данного типа. Тогда суммарная частота атомных скачков

$$\Gamma = \mathrm{K}\Gamma_i,$$

где К — координационное число, или число ближайших равноудаленных атомов, а коэффициент диффузии

$$D = \frac{\Delta^2}{6} \mathrm{K} \Gamma_i. \tag{6.4}$$

Для ОЦК решетки расстояние до ближайшего атома $\Delta = (\sqrt{3}/2)a$ (где a — период решетки), $\Gamma = 8\Gamma_i$.

После подстановки в уравнение (6.4) имеем

$$D = a^2 \Gamma_i.$$

Для ГЦК и ГП решеток соответственно

$$\Delta = a/\sqrt{2}, \quad \Gamma = 12\Gamma_i, \quad D = a^2\Gamma_i$$

и

$$D_\perp = \frac{3}{2}\Gamma_\perp a^2, \quad D_\parallel = \Gamma_\parallel c^2$$

(индексы «$\perp$» и «$\parallel$» означают, что скачки происходят перпендикулярно и параллельно оси c кристалла).

Приближенными расчетами установлено, что вблизи температуры плавления атом совершает диффузионные скачки в среднем десять миллионов раз в секунду ($\Gamma \simeq 10^7\,\mathrm{с}^{-1}$). Согласно А. Эйнштейну, диффузионный путь атома

$$x_{\text{диф}} = \frac{\Delta\sqrt{\tau}}{\tau_0} = \Delta\sqrt{\Gamma\tau},$$

а общее расстояние, которое он проходит за время τ,

$$x = \Delta n = \Delta\frac{\tau}{\tau_0} = \Delta\Gamma\tau.$$

Принимая для Ta и Al вблизи температуры плавления $\Delta \approx$ $\approx 0,3$ нм, $\Gamma \approx 10^7\,\mathrm{с}^{-1}$, получаем, что за 100 ч (360000 с) диффузии

$$x_{\text{диф}} = 0,3 \cdot 10^{-9}\sqrt{3,6 \cdot 10^{12}} = 0,57 \cdot 10^{-3}\,\text{м};$$

$$x = 0,3 \cdot 10^{-9} \cdot 10^7 \cdot 360000 = 1080\,\text{м}.$$

(При 20 °С $a_{\mathrm{Al}} = 0,40496$ нм, $\Delta_{\mathrm{Al}} = 0,2872$ нм; $T_{\text{пл}\mathrm{Al}} = 933$ К; $a_{\mathrm{Ta}} =$ $= 0,33026$ нм, $\Delta = 0,2873$ нм, $T_{\text{пл}\mathrm{Ta}} = 3273$ К).

Таким образом, за 100 ч, проходя общее расстояние ~ 1 км, атом металла вблизи температуры плавления смещается от исходного положения всего на 0,57 мм. При этом

$$D = \frac{\Delta^2}{6} \Gamma = \frac{0,09 \cdot 10^{-18}}{6} \cdot 10^7 = 1,5 \cdot 10^{-13}, \ \text{м}^2/\text{с}.$$

6.2.2. Вывод уравнений Фика на основе термодинамической теории диффузии

Движение атомов может быть направленным под воздействием градиента химического потенциала $\nabla \mu_i$, который является движущей силой диффузионного переноса атомов i-го компонента в реальном твердом растворе. Понятие химического потенциала установил Д. Гиббс в 1875 г.

Из термодинамики известна зависимость химического потенциала от активности

$$\mu_i = \mu_i^{cm} + kT \ln a_i, \tag{6.5}$$

где μ_i^{cm} — химический потенциал в стандартном состоянии; k — постоянная Больцмана, равная $1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; a_i — термодинамическая активность, которую можно выразить через концентрацию C_i и коэффициент активности γ_i атомов i-го компонента следующим образом:

$$a_i = \gamma_i C_i. \tag{6.6}$$

Для идеальных (или очень разбавленных) растворов $\gamma_i = 1$ и μ_i пропорционально C_i, т.е. движущей силой диффузионного процесса атомов является градиент концентрации.

Схема переноса вещества в этом случае представляется более очевидной, поэтому еще в 1855 г. А. Фиком были получены основные уравнения диффузии, подобные уравнениям теплопроводности Фурье.

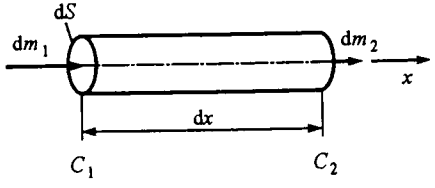


Рис. 6.2. Схема переноса вещества в элементарном объеме при $t = \text{const}$ и $C_1 > C_2$

Количество переносимого вещества dm_1 (в г или ат) можно определить по формуле (рис. 6.2)

$$dm_1 = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} dS \, d\tau. \tag{6.7}$$

Тогда плотность потока (в г или ат/(м^2·с))

$$j = \frac{dm}{dS\,d\tau}.$$

Для одномерной диффузии в направлении оси x первое уравнение Фика имеет вид

$$j = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}.$$

Для трехмерной задачи получаем

$$j = -D_i \nabla C_i,$$

где ∇ — оператор Гамильтона,

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

(знак «–» здесь указывает, что поток атомов идет в направлении меньших значений концентраций). Коэффициент пропорциональности D_i, характеризующий скорость диффузионного перемещения i-го компонента в растворителе, представляет собой *собственный коэффициент диффузии* i-го компонента. Коэффициент D_i зависит от температуры и взаимодействия атомов растворимого вещества с атомами растворителя.

В действительности, даже в двойной системе оба компонента перемещаются навстречу друг другу, т.е. идет взаимная диффузия, характеризующаяся коэффициентом взаимной диффузии D. Связь собственных коэффициентов D_1 и D_2 с коэффициентом D в двойной системе установил Л. Даркен:

$$D = D_1 N_2 + D_2 N_1,$$

где N_1, N_2 — мольные доли двух компонентов, $N_1 + N_2 = 1$.

В однокомпонентной системе (в чистом металле) тоже идут направленные диффузионные потоки по выравниванию изотопного состава. Такой процесс называется *самодиффузией*.

Первое уравнение Фика было получено для идеальной системы. Для реальных систем применяют поправку Берченолла – Мейля

$$j = -D_i \frac{\partial a_i}{\partial x},$$

или поправку Даркена

$$j = -D_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x},$$

где a_i и μ_i определяются выражениями (6.6) и (6.5) соответственно.

Второе уравнение Фика описывает изменение концентрции диффундирующего элемента (вещества) не только в пространстве, но и во времени. При диффузии в элементарном объеме $dS\,dx$ за период времени $d\tau$ остается масса диффундирующего вещества dm, которая в соответствии с законом сохранения массы равна

$$dm = dm_2 - dm_1$$

и может быть выражена уравнением

$$dm = -dS\,dx\,d\tau\,\frac{\partial C_i}{\partial \tau} \tag{6.8}$$

или, согласно (6.7), как частный дифференциал функции dm_1:

$$dm = \frac{\partial (dm_1)}{\partial x}\,\mathrm{d}x = -D_i dS\,dx\,d\tau\,\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \tag{6.9}$$

где $\partial C_i/\partial \tau$ — изменение концентрации в единицу времени.

Приравнивая правые части уравнений (6.8) и (6.9), после сокращения однородных членов получаем второе уравнение Фика для одномерной диффузии в направлении оси x:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \tag{6.10}$$

Для трехмерной задачи соответственно имеем

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \Delta C_i,$$

где $\Delta = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа.

Если учитывать зависимость D_i от концентрации, то выражение (6.10) принимает вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{D_i \partial C_i}{\partial x}\right).$$

Коэффициент диффузии определяют из опытных данных, анализируя зависимость концентрации диффундирующего вещества от глубины проникновения и времени. Для этого второе уравнение Фика решают при соответствующих начальных и граничных условиях.

6.2.3. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

Многочисленными экспериментами подтверждена экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры, впервые установленная С. Аррениусом:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT), \tag{6.11}$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель, который при самодиффузии в металлах изменяется от 10^{-6} до 10^{-4} м^{2}с; Q — энергия активации диффузии, совпадающая с энтальпией активации.

Энергию активации самодиффузии можно приближенно определить по эмпирической зависимости

$$Q = 18RT_{\text{пл}} = 150T_{\text{пл}},$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31441 Дж/(моль К), $R = kN_A$; N_A — число Авогадро, равное $6{,}022045 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Энергия активации Q различных металлов изменяется от 100 до 600 кДж/моль (табл. 6.1).

Таблица 6.1. **Значения параметров самодиффузии для некоторых металлов**

Металл	$T_{\text{пл}}$, К	D_0, м^2/с	Q, кДж/моль
Вольфрам	3653	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	504,5
Тантал	3273	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	460,5
Молибден	2873	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	405,7
Хром	2148	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	308,6
Железо	1812	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	251,2

Характеризуя силы связи между атомами, параметры D_0 и Q не зависят от температуры.

Экспериментально установлено, что при высоких и низких температурах наблюдаются отклонения от уравнения Аррениуса. Кроме (6.11) зависимость Аррениуса выражается уравнением

$$D = D_0 \exp(-E/kT),$$

где $E = Q/N_A$, кДж.

6.2.4. Диффузия в металлах и полимерах

Величины, входящие в уравнения Фика и Аррениуса, приобретают конкретное физическое содержание в том случае, когда известны механизмы диффузии, т.е. пути перемещения атомов во время диффузии.

Вопрос определения механизма диффузии является весьма сложным. Большую роль в решении этой проблемы сыграли работы Я.И. Френкеля, в которых показано огромное влияние дефектов кристаллической решетки, в особенности вакансий, на процесс диффузионного перемещения атомов.

Так, на рис. 6.3 представлены возможные механизмы диффузии в твердых растворах замещения. Из геометрических соображений очевидно, что наиболее затруднительным является простой обменный механизм диффузии, а наиболее вероятным — вакансионный.

Каждому механизму диффузии соответствует определенная энергия активации Q, т.е. величина энергетического барьера, который необходимо преодолеть атому при переходе из одного положения в другое. В связи с этим при прочих равных условиях в процессе диффузии будет реализовываться тот механизм, которому свойственна меньшая энергия активации. Сравнения показывают, что $Q_{\text{вак}} < Q_{\text{межуз}}$, несмотря на то, что вакансии мигрируют труднее, чем дислоцированные атомы, а образуются легче.

Энергия активации при межузельном механизме вытеснения *5* (см. рис. 6.3) меньше, чем при простом межузельном *4*, когда в движении одновременно участвуют два атома (один выталкивает другого).

Сравнительно низкую энергию активации имеет процесс диффузии по краудионному механизму *6*. В этом случае диффузия происходит благодаря небольшим смещениям каждого атома сжатого ряда вдоль направления плотной упаковки кристаллической решетки. Указанный сжатый ряд образуется в результате наличия в ряду лишнего атома (см. рис. 6.3).

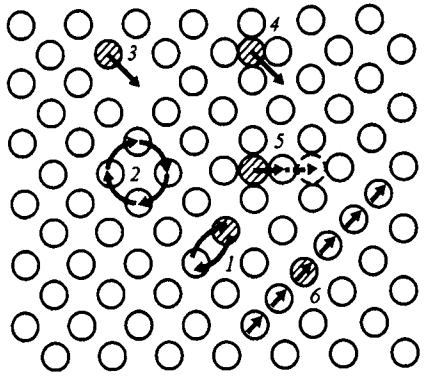


Рис. 6.3. Возможные механизмы диффузии в твердых растворах замещения:
1 – простой обменный; *2* – циклический обменный; *3* – вакансионный; *4* – простой межузельный; *5* – межузельный механизм вытеснения; *6* – краудионный

Перемещение при краудионном механизме диффузии подобно распространению волны: каждый атом смещается на малую величину, а возмущение распространяется быстро.

Циклический обменный механизм *2* представляется более вероятным по сравнению с простым обменным *1*.

Установлено, что для диффузии большое значение имеют вакансии и их ассоциации (бивакансии, комплексы вакансия — атом примеси), а также дефекты, являющиеся их источниками (линейные и поверхностные).

Доказано, что основным механизмом самодиффузии и диффузии в твердых растворах замещения является вакансионный. В твердых растворах внедрения основным механизмом перемещения примесных атомов небольшого размера является межузельный.

Экспериментально показано, что в поликристаллическом материале с достаточно мелким зерном линейная зависимость $\ln D$ от $1/T$ нарушается при $T < (0{,}6 - 0{,}7)T_{\text{пл}}$ (рис. 6.4). Это отклонение от закона Аррениуса связано с вкладом пограничной диффузии в общий диффузионный поток.

Коэффициент пограничной диффузии на 3 – 5 порядков больше коэффициента объемной диффузии. Однако эта разница уменьшается с повышением температуры. Так, при диффузии вольфрама в молибден при 1900 °С $D_{\text{гр}} = 2 \cdot 10^{-8}$ см^2/с, а $D_{\text{об}} = 1{,}6 \cdot 10^{-11}$ см^2/с.

Если два хорошо соединенных между собой куска чистых металлов A и B длительно отжигать, то будет наблюдаться взаимное проникновение металлов и смещение первоначальной границы раздела, отмеченной инертными метками (оксидными частицами или вольфрамовыми проволочками) на величину Δx, прямо пропорциональную квадратному корню из времени отжига (рис. 6.5). Если $D_A > D_B$, то компонент A проникает в B с большей скоростью, чем B в A, вследствие этого часть B образца увеличивается в объеме.

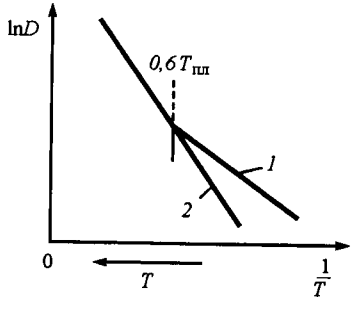


Рис. 6.4. Зависимость коэффициента диффузии от температуры и размера зерна:
1 – мелкое зерно; *2* – крупное зерно

Впервые подобное явление наблюдали в 1947 г. А. Смигельскас и Е. Киркендалл. Образец из латуни (30 % Zn, остальное Cu) они обматывали тонкой молибденовой проволочкой, а затем электролитическим методом покрывали слоем меди (рис. 6.6).

После диффузионного отжига расстояние между противоположными проволочками (метками) сократилось, причем уменьшение расстояния было намного больше того, которое могло бы быть из-за изменения плотности образца в связи с изменением его состава. Поток цинка через первоначальную границу раздела больше потока меди, и, следовательно, собственный коэффициент диффузии цинка больше собственного коэффициента диффузии меди, а именно $D_{Zn}/D_{Cu} = 2{,}3$. После отжига образца, показанного на рис. 6.6, при 785 °C в течение 56 дней смещение метки $\Delta x = 0{,}125$ мм.

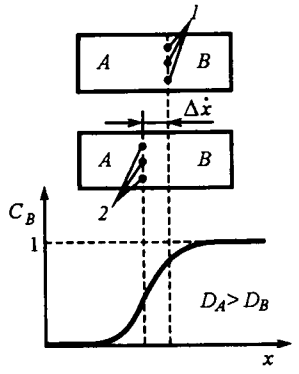


Рис. 6.5. Взаимная диффузия компонентов A и B:
1, 2 – инертные метки до и после отжига соответственно

Это явление вошло в историю металловедения под названием *эффект Киркендалла*, а смещающуюся поверхность раздела называют *плоскостью Киркендалла.*

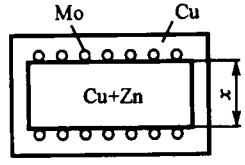


Рис. 6.6. Экспериментальный образец Смигельскаса и Киркендалла

Установлено, что эффект Киркендалла наблюдался не только при диффузии в твердых растворах, но и в интерметаллических фазах. Д. Бардин и Ч. Херринг установили, что в бинарной системе (см. рис. 6.5) наряду с атомами двух металлов A и B имеются вакансии, поток которых компенсирует разницу потоков атомов A и B. Если $D_A > D_B$, то атомов A уходит слева направо больше, чем справа приходит атомов B, и число вакансий слева от первоначальной плоскости раздела металлов возрастает.

Таким образом, согласно атомному механизму Бардина – Херринга, эффект Киркендалла — это стремление системы установить равновесную концентрацию вакансий, отклонение от которой возникает из-за различия собственных коэффициентов диффузии компонентов. Эффект Киркендалла является экспериментальным подтверждением вакансионного механизма диффузии. Поток атомов цинка в сторону меди идет быстрее, чем меди в сторону латуни, и компенсируется потоками вакансий в сторону латуни. Вакансии «увлекают» с собой инертные метки. Эти метки непроницаемы для вакансионного потока, так как энергии образования и движения

вакансии в тугоплавких металлах и оксидах выше, чем в меди и латуни. Кроме того, молибден нерастворим в меди и латуни.

Диффузия молекул в полимерах отличается от диффузии атомов или ионов, так как, во-первых, молекулы полимеров имеют большие размеры и массу (из-за изгибов и петель соседние молекулы перепутываются, что препятствует их перемещению) и, во-вторых, они обладают малой тепловой энергией (полимеры обычно используют при 100 – 1000 К).

Практическое значение имеет диффузия различных веществ через полимерные пленки или мембраны. Например, диффузионный поток воздуха (молекул азота и кислорода) через стенки резиновой камеры при 20 °С и разности давлений $\Delta p = 7$ кПа может быть равным 10^{12} молекул/(см$^2 \cdot$ с).

6.3. Термическая обработка сплавов, не связанная с фазовыми превращениями в твердом состоянии

Термическую обработку проводят независимо от того, происходят ли в сплавах фазовые превращения в твердом состоянии или нет. Такую обработку применяют, например, для уменьшения остаточных напряжений в изделиях, рекристаллизации пластически деформированных полуфабрикатов, уменьшения внутрикристаллической ликвации в слитках или отливках. Соответствующие операции термической обработки являются разновидностями отжига: отжиг (нагрев) для уменьшения напряжений, рекристаллизационный отжиг, диффузионный отжиг (гомогенизация). Состояние сплавов после теплового воздействия становится более равновесным.

6.3.1. Нагрев для снятия остаточных напряжений

Многие технологические воздействия на обрабатываемые детали сопровождаются возникновением в них остаточных напряжений, которые уравновешиваются в объеме детали.

Значительные остаточные напряжения возникают в отливках и полуфабрикатах, неравномерно охлаждающихся после проката или ковки, в холоднодеформированных полуфабрикатах или заготовках, в прутках в процессе правки, в сварных соединениях, при закалке и т.п.

Чаще всего эти напряжения нежелательны. Они могут вызвать деформацию деталей при обработке резанием или в процессе эксплуатации, а суммируясь с напряжениями от внешних нагрузок, привести к преждевременному разрушению или короблению конструкции; увеличивая запас упругой энергии (например, сварной конструкции), остаточные напряжения повышают вероятность хрупкого разрушения. Во многих сплавах

они вызывают склонность к растрескиванию в присутствии коррозионно-активной среды. Остаточные напряжения могут достигать предела текучести.

Для уменьшения остаточных напряжений изделия нагревают. С повышением температуры предел текучести понижается, поэтому остаточные напряжения вызывают пластическую деформацию и снижаются до уровня предела текучести металла при температуре нагрева.

В стальных и чугунных деталях значительное снижение остаточных напряжений происходит в процессе выдержки при 450 °С; после выдержки при 600 °С напряжения понижаются до очень низких значений. Время выдержки устанавливают от нескольких до десятков часов в зависимости от массы изделия.

В сплавах на основе меди и алюминия существенное уменьшение остаточных напряжений происходит при меньших температурах нагрева. Например, в холоднодеформированных латунных полуфабрикатах остаточные напряжения практически полностью снимаются в процессе отжига при 250 – 300 °С.

По окончании выдержки при заданной температуре изделия медленно охлаждают, чтобы предотвратить возникновение новых напряжений. Допустимая скорость охлаждения зависит от массы изделия, его формы и теплопроводности материала; обычно она находится в пределах 20 – 200 °С/ч.

6.3.2. Рекристаллизационный отжиг

Нагрев деформированных полуфабрикатов или деталей выше температуры рекристаллизации называют *рекристаллизационным отжигом*; в процессе выдержки происходит главным образом рекристаллизация. Скорость охлаждения при этой разновидности отжига не имеет решающего значения; обычно охлаждение по окончании выдержки проводят на воздухе. Цель отжига — понижение прочности и восстановление пластичности деформированного металла, получение определенной кристаллографической текстуры, создающей анизотропию свойств; и заданного размера зерна.

Рекристаллизационный отжиг часто используют в качестве межоперационной смягчающей обработки при холодной прокатке, волочении и других операциях холодного деформирования. Температуру отжига обычно выбирают на 100 – 200 °С выше температуры рекристаллизации (см. § 5.2).

Рекристаллизационный отжиг может быть использован в качестве окончательной обработки полуфабрикатов.

В некоторых металлах и твердых растворах рекристаллизация сопровождается образованием текстуры (преимущественной ориентации кристаллов в объеме детали), которая создает анизотропию свойств. Это позволяет улучшить те или иные свойства вдоль определенных направлений в деталях (магнитные свойства в трансформаторной стали и пермаллоях, модуль упругости в некоторых пружинных сплавах и т.д.).

В машино- и приборостроении широкое применение находят металлы и сплавы — твердые растворы, не имеющие фазовых превращений в твердом состоянии (алюминий, медь, никель, ферритные и аустенитные стали, однофазные латуни и бронзы).

В таких материалах единственной возможностью регулирования размера зерен является сочетание холодной пластической деформации с последующим рекристаллизационным отжигом.

6.3.3. Диффузионный отжиг (гомогенизация)

В реальных условиях охлаждения расплава кристаллизация твердых растворов чаще всего протекает неравновесно: диффузионные процессы, необходимые для выравнивания концентрации растущих кристаллов по объему, отстают от процесса кристаллизации. В результате сохраняется неоднородность состава по объему кристалла — внутрикристаллическая ликвация: сердцевина кристаллов обогащена тугоплавким компонентом сплава, а наружные части — компонентом, понижающим температуру плавления.

На примере системы с эвтектическим превращением на рис. 6.7 схематично показано изменение средней концентрации твердого раствора сплава I в интервале температур кристаллизации при отклонении от равновесия. Кристаллы твердого раствора содержат меньше легирующего компонента B по сравнению с равновесной концентрацией.

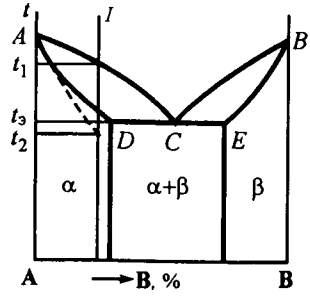


Рис. 6.7. Диаграмма состояния компонентов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии и эвтектическим превращением (штриховая линия – изменение средней концентрации кристаллов твердого раствора в условиях неравновесной кристаллизации)

Если температура конца кристаллизации сплава из-за уменьшения содержания компонента B в твердом растворе станет ниже эвтектической, как это показано на рис. 6.7 для сплава I ($t_2 < t_э$), то оставшийся к моменту достижения эвтектической температуры жидкий раствор затвердевает по эвтектической реакции и в структуре сплава появляется эвтектическая составляющая.

Внутрикристаллическая ликвация, особенно в случае появления в структуре эвтектической составляющей, затрудняет последующую обработку давлением, так как снижается пластичность сплавов.

Диффузионным отжигом называют длительную выдержку сплавов при высоких температурах, в результате которой уменьшается ликвационная неоднородность твердого раствора. При высокой температуре протекают диффузионные процессы, не успевшие завершиться при первичной кристаллизации.

Диффузионному отжигу подвергают слитки легированных сталей и многих алюминиевых сплавов, а в некоторых случаях и отливки.

В стальных слитках в результате диффузионного отжига достигается более равномерное распределение фосфора, углерода и легирующих элементов в объеме зерен твердого раствора. Если температура отжига достаточно высока, отжиг приводит к более благоприятному распределению сульфидов. Диффузионный отжиг стальных слитков ведут при 1100 – 1300 °C в течение 20 – 50 ч.

В слитках алюминиевых сплавов ликвация особенно нежелательна. В результате ликвации оси дендритов содержат меньше легирующих элементов, чем межосные пространства и границы зерен, поэтому при охлаждении слитков вторичные кристаллы выделяются главным образом между осями дендритов и по границам зерен, часто в очень неблагоприятной форме (по границам зерен в виде сплошных хрупких оболочек).

Диффузионный отжиг слитков алюминиевых сплавов проводят при 420 – 520 °C с выдержкой 20 – 30 ч для устранения ликвации.

6.4. Термическая обработка сплавов с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Переменная растворимость компонентов в твердом состоянии дает возможность значительно упрочнять сплавы путем термической обработки. Это привело к широкому использованию сплавов этого типа — стареющих сплавов — в качестве конструкционных материалов повышенной и высокой прочности. Применяют стареющие сплавы на алюминиевой, медной, железной, никелевой, кобальтовой, титановой и других основах [1].

[1] Старение было случайно открыто в 1906 г. немецким инженером А. Вильмом при термической обработке алюминиевого сплава.

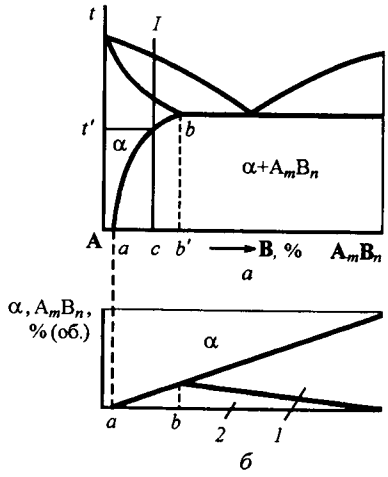


Рис. 6.8. Диаграмма состояния компонентов с переменной растворимостью в твердом состоянии:

а – диаграмма равновесия; *б* – количество первичных (*1*) и вторичных (*2*) кристаллов $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$ в сплавах разного состава при 20 – 25 °С (высота прямоугольника пропорциональна массе всего сплава)

Рассмотрим принцип упрочняющей термической обработки стареющих сплавов на примере системы с промежуточным соединением (рис. 6.8, *а*).

К термически упрочняемым относятся сплавы составов от точки *a* до промежуточного соединения $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$, в которых при охлаждении из твердого раствора α выделяются вторичные кристаллы $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$. При этом степень упрочнения тем выше, чем больше масса вторичных кристаллов в равновесном сплаве (рис. 6.8, *б*).

Рассмотрим для примера сплав *I* состава точки *c*, который в равновесном состоянии имеет двухфазную структуру, состоящую из кристаллов твердого раствора α концентрации точки *a* и относительно крупных вторичных кристаллов $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$. Сопротивление движению дислокаций возрастает по мере уменьшения расстояний между частицами упрочняющей фазы, т.е. сплав *I* станет прочнее, когда вместо немногочисленных крупных включений образуется большое количество мелких. Наибольшее препятствие для движения дислокаций создают включения, отстоящие одно от другого на 25 – 50 межатомных расстояний. В большинстве стареющих сплавов желательная дисперсная структура образуется в результате термической обработки, состоящей из двух операций — закалки и старения[1].

При закалке сплавы нагревают до температур, обеспечивающих распад вторичных кристаллов. Для рассматриваемого сплава *I* такой будет температура, несколько превышающая t' (см. рис. 6.8, *а*). Быстрым охла-

[1] Лишь в немногих сплавах, например в некоторых магнитотвердых, оптимальная структура формируется в процессе охлаждения с температуры закалки с определенной контролируемой скоростью. Эту скорость подбирают таким образом, чтобы выделение частиц второй фазы произошло при значительном переохлаждении, обеспечивающем малый критический размер зародыша.

ждением с температуры закалки полностью подавляют процесс выделения вторичных кристаллов и в результате получают однофазный сплав — пересыщенный компонентом B твердый раствор. Пересыщение твердого раствора относительно мало сказывается на повышении твердости и прочности, незначительно изменяется и пластичность сплавов.

Пересыщенный твердый раствор представляет собой неравновесную структуру с повышенным уровнем свободной энергии. Поэтому, как только подвижность атомов окажется достаточно большой, твердый раствор будет распадаться — начнется процесс старения.

Старение, происходящее при повышенных температурах, называют *искусственным*. В сплавах на основе низкоплавких металлов старение может происходить при 20 – 25 °C в процессе выдержки после закалки; такое старение называют *естественным*.

При старении уменьшается концентрация пересыщающего компонента в твердом растворе; этот компонент расходуется на образование выделений.

Тип выделений (кристаллическая структура), их размер и характер сопряженности с решеткой твердого раствора зависят как от вида сплава, так и от условий старения, т.е. от температуры и времени выдержки.

В большинстве сплавов при старении получаются выделения нескольких типов.

При любой перегруппировке атомов в твердом растворе, в том числе и при зарождении выделений, необходимо преодолеть определенный энергетический барьер. Величину этого барьера называют энергией активации.

Энергия активации зарождения и роста выделений зависит от того, насколько отличается пространственная решетка выделений от пространственной решетки основного твердого раствора. При малом различии решеток энергия активации будет небольшой. Чем сильнее будут отличаться решетки, тем выше будет энергия активации. С увеличением температуры возрастает кинетическая энергия атомов, и поэтому повышается вероятность преодоления более высокого энергетического барьера.

Уменьшение свободной энергии при распаде пересыщенного твердого раствора будет наибольшим при выделении равновесных кристаллов A_mB_n, однако зарождение таких кристаллов, имеющих, как правило, сложную пространственную решетку, возможно только при достаточно высоких температурах. При невысоких температурах старения зарождаются неравновесные выделения с более простой кристаллической структурой.

В общем случае при распаде пересыщенных твердых растворов могут возникать следующие образования (они перечисляются в порядке возрастания энергии активации зарождения): 1) зоны Гинье — Престона; 2) кристаллы метастабильной фазы; 3) кристаллы стабильной фазы.

Зоны Гинье — Престона[1] (зоны Г – П) представляют собой весьма малые (субмикроскопические) объемы твердого раствора с резко повышенной концентрацией растворенного компонента, сохраняющие решетку растворителя. Скопление растворенных атомов вызывает местное изменение периода решетки твердого раствора. При значительной разнице в размерах атомов A и B, как это, например, наблюдается в сплавах Al – Cu, зоны Г – П имеют форму дисков, толщина которых (учитывая искажения решетки) составляет несколько межатомных расстояний (рис. 6.9, *а*), диаметр — 10 – 50 нм. Диски закономерно ориентированы относительно пространственной решетки растворителя. При небольшом различии в атомных диаметрах компонентов, как, например, в сплавах Al – Zn, обогащенные зоны имеют форму сфер[2].

Многочисленные зоны Г – П затрудняют движение дислокаций — для прохождения дислокации через зону и окружающую ее область с искаженной решеткой требуется приложить более высокое напряжение.

Метастабильные фазы имеют иную пространственную решетку, чем твердый раствор, однако существует сходство в расположении атомов в определенных атомных плоскостях их решеток[3], что вызывает образование когерентной (или полукогерентной) границы раздела. Когерентная

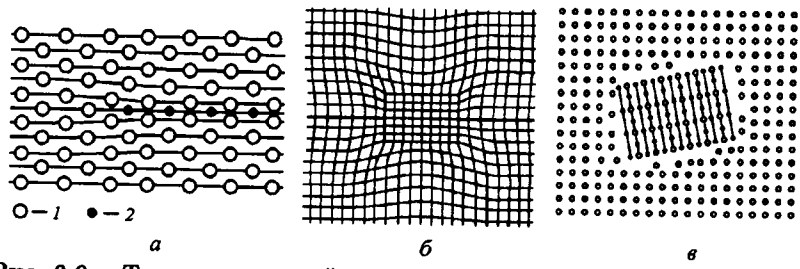


Рис. 6.9. Типы выделений из пересыщенного твердого раствора:

а – зона Г – П; *1* – атомы растворителя; *2* – растворенные атомы; *б* – кристаллы метастабильной фазы (когерентное выделение); *в* – кристаллы стабильной фазы (некогерентное выделение)

[1] Названы по имени исследователей, впервые их обнаруживших в дуралюминах.

[2] Атомный радиус алюминия равен 0,143 нм, меди — 0,128 нм, цинка — 0,138 нм.

[3] Сходство в расположении атомов в определенных плоскостях и направлениях называют структурным и размерным соответствием.

граница при некотором различии кристаллической структуры приводит к появлению переходной зоны с искаженной решеткой (рис. 6.9, *б*). Для метастабильных фаз характерна высокая дисперсность, что значительно повышает сопротивление движению дислокаций.

Стабильная фаза $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$ имеет сложную пространственную решетку с пониженным числом элементов симметрии и с большим числом атомов в элементарной ячейке.

Вторичные кристаллы со стабильной структурой в большинстве сплавов выделяются в виде достаточно крупных частиц. Значительное различие кристаллической структуры твердого раствора и стабильных кристаллов приводит к образованию некогерентной границы раздела (рис. 6.9, *в*) и, следовательно, к минимальным искажениям решетки твердого раствора вблизи границы. Упрочнение сплава при образовании стабильных кристаллов $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$ оказывается меньшим, чем при образовании зон Г – П и метастабильных когерентных кристаллов.

Кривые старения (рис. 6.10) принято строить в координатах твердость (прочность) — длительность старения (при постоянной температуре). Условно примем, что максимальное упрочнение сплава *I* (см. рис. 6.8) достигается при выделении зон Г – П.

Температура t_0 выбрана настолько невысокой, что распада пересыщенного твердого раствора не происходит, а значит, не наблюдается изменения твердости (прочности) закаленного сплава.

Старение при температуре t_1 вызывает повышение прочности вследствие образования зон Г – П; если данная температура недостаточна для того, чтобы активировать зарождение метастабильных кристаллов, твердость (прочность) достигнет максимального значения и в дальнейшем

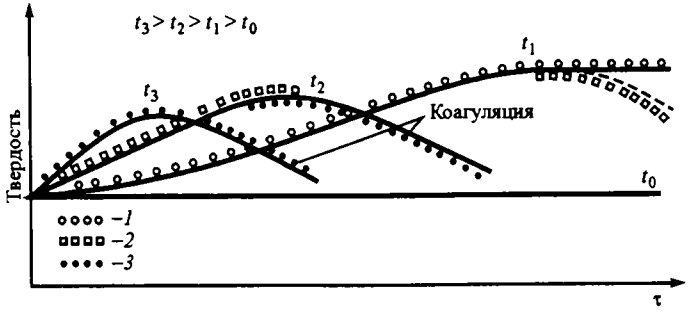


Рис. 6.10. Изменение твердости при старении сплава *I* (см. рис. 6.8):
1 – образование зон Г – П; *2* – образование метастабильной фазы; *3* – образование стабильной фазы $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$

не будет изменяться сколь угодно длительное время (рис. 6.10, сплошная линия). Если температура t_1 достаточна для зарождения метастабильных кристаллов, то твердость после достижения максимального значения начнет понижаться, сплав будет «перестариваться» (рис. 6.10, штриховая линия). Сначала твердость будет снижаться вследствие замены зон Г – П метастабильными кристаллами, а при увеличении времени старения — из-за превращения этих кристаллов в стабильные кристаллы $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$. Если время выдержки достаточно велико, происходит коагуляция стабильных кристаллов. *Коагуляцией* называют рост кристаллов той фазы, которая распределена в виде включений в основе сплава. Рост кристаллов второй фазы происходит путем распада наиболее мелких и потому неустойчивых частиц и последующей диффузии растворенного компонента к более устойчивым частицам. Коагуляция приближает структуру сплава к равновесной.

Старение при температуре t_2 начинается с выделения метастабильных кристаллов, появление которых не приводит к получению такой высокой прочности, как при выделении зон Г – П (согласно условию). Так как температура старения более высокая, чем в предыдущем случае, максимум на кривой старения достигается быстрее; с большей скоростью протекает и перестаривание — образование кристаллов $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$ и их коагуляция.

Старение при температуре t_3 не вызывает значительного упрочнения сплава, так как выделяющиеся при этой температуре стабильные кристаллы $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$ имеют относительно крупные размеры и коагулируют быстрее, чем при температуре t_2.

Степень упрочнения при старении может быть очень высокой. Так, твердость и временное сопротивление дуралюминов при оптимальных условиях старения увеличиваются в 2 раза, в бериллиевых бронзах — в 3 раза.

Термическую обработку, приводящую к получению стабильной структуры (стабильные кристаллы $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$ после коагуляции), называют *стабилизацией* (термин подчеркивает получение более устойчивой структуры при возможном нагреве сплава в условиях эксплуатации).

6.5. Термическая обработка сталей

Эвтектоидное превращение в равновесных условиях происходит в большинстве сталей, в двухфазных алюминиевых бронзах, во многих сплавах на основе титана. Принципы, лежащие в основе термической обработки, для всех сплавов этой группы одни и те же, однако компоненты сплавов вносят ряд особенностей в развитие фазовых превращений.

Поэтому принято раздельно изучать превращения в сплавах с разной металлической основой.

Выделим основные фазовые превращения, влияющие на структуру и свойства сталей: превращения при нагреве до аустенитного состояния — фазовая перекристаллизация; превращения аустенита при различных степенях переохлаждения; превращения при нагреве закаленных сталей.

6.5.1. Превращения в сталях при нагреве до аустенитного состояния

В зависимости от условий нагрева можно получить зерно аустенита различного размера. От размера зерна аустенита в большой мере зависят свойства продуктов превращения.

Продукты превращения мелкозернистого аустенита, как равновесные, так и метастабильные, имеют более высокие пластичность и вязкость и меньшую чувствительность к концентраторам напряжений, чем соответствующие продукты превращения крупнозернистого аустенита.

Зарождение кристаллов при распаде аустенита происходит преимущественно на границах зерен, поэтому чем мельче зерно аустенита, тем больше возникает зародышей и тем мельче будут вновь образующиеся зерна.

Рассмотрим превращения, происходящие при нагреве в сталях с различной исходной равновесной структурой: феррит и перлит в доэвтектоидных сталях, перлит в эвтектоидной стали, перлит с вторичным цементитом в заэвтектоидных сталях.

При промышленных скоростях нагрева при отжиге или закалке перлит вплоть до температуры Ac_1 сохраняет пластинчатое строение.

При достижении температуры Ac_1 в сталях начинается превращение перлита в аустенит. Кристаллы аустенита зарождаются преимущественно на межфазных поверхностях раздела феррита с цементитом (рис. 6.11). Превращение состоит из двух параллельно идущих процессов: полиморфного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения и растворения в Fe_γ углерода цементита. Полиморфное превращение идет с более высокой скоростью, поэтому по завершении его аустенит сохраняет неоднородность по углероду, для устранения которой требуется определенное время.

Поскольку в каждой перлитной колонии зарождается несколько центров кристаллизации аустенита (см. рис. 6.11), превращение при температуре Ac_1 сопровождается измельчением зерна стали. Эта очень важная особенность фазовой перекристаллизации широко используется в практике термической обработки стали — отжиге, закалке и других видах обработки, связанных с нагревом стали до аустенитного состояния.

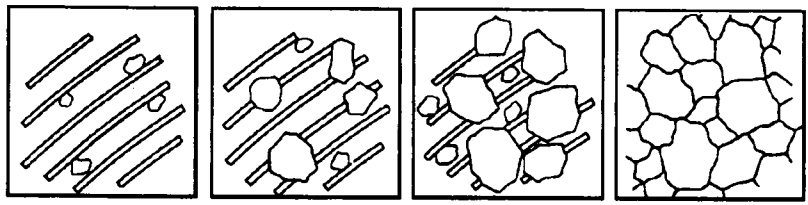


Рис. 6.11. Схема зарождения и роста кристаллов при температуре Ac_1

Число зарождающихся при температуре Ac_1 кристаллов аустенита возрастает с увеличением дисперсности перлита и скорости нагрева. При высокоскоростном нагреве, например при нагреве ТВЧ, можно получить чрезвычайно мелкие зерна аустенита.

В стали эвтектоидного состава перекристаллизация заканчивается после завершения превращения перлита в аустенит. В до- и заэвтектоидных сталях после перехода перлита в аустенит в структуре сохраняются избыточные структурные составляющие — феррит и цементит соответственно.

В доэвтектоидных сталях при нагреве от Ac_1 до Ac_3 происходит превращение избыточного феррита в аустенит, а в заэвтектоидных сталях при нагреве от Ac_1 до Ac_{cm} — растворение продуктов распада избыточного цементита в аустените. Оба процесса сопровождаются диффузией углерода, приводящей к выравниванию концентрации и небольшому укрупнению зерен аустенита.

Повышение температуры стали в однофазной аустенитной области приводит к дальнейшему росту зерен аустенита — происходит процесс собирательной рекристаллизации.

Скорость роста аустенитных зерен при перегреве выше температур Ac_3 и Ac_{cm} неодинакова у разных сталей; она в большой мере зависит от способа раскисления стали и от наличия некоторых легирующих элементов.

В зависимости от скорости роста аустенитных зерен различают стали природно-крупнозернистые и природно-мелкозернистые.

Природно-крупнозернистыми называют стали, в которых по мере превышения температуры выше Ac_3 или Ac_{cm} кристаллы аустенита быстро укрупняются. Это стали, раскислявшиеся в процессе выплавки ферросилицием и ферромарганцем.

Природно-мелкозернистыми называют стали, в которых при нагреве до 1000 – 1100 °С кристаллы аустенита растут с малой скоростью. К таковым относятся стали, дополнительно раскислявшиеся алюминием, а

также легированные стали, содержащие карбидообразующие элементы, особенно титан и ванадий. Предполагают, что тормозящее влияние на рост зерен оказывают частицы нитрида алюминия, которые, располагаясь по границам зерен, механически препятствуют собирательной рекристаллизации. При температуре, большей 1000 – 1100 °С, нитрид алюминия распадается, и препятствия для роста исчезают.

Подобный механизм действия приписывается также карбидам титана и ванадия. Из карбидообразующих элементов лишь марганец не только не уменьшает, а даже несколько увеличивает скорость роста аустенитного зерна.

Природную зернистость сталей оценивают номерами (баллами) специально разработанной шкалы зернистости (ГОСТ 5639 – 82).

Стали, имеющие грубую крупнозернистую структуру вследствие высокотемпературных нагревов, называют *перегретыми*. Перегрев исправляют повторной аустенизацией с нагревом до более низкой температуры.

6.5.2. Превращения аустенита при различных степенях переохлаждения

Выше рассматривались фазовые превращения, происходящие в стали при медленном охлаждении из аустенитного состояния (см. § 4.3).

Увеличивая скорость охлаждения стали или вводя в нее легирующие элементы, можно значительно повысить степень переохлаждения аустенита, т.е. понизить температуру его превращения. От степени переохлаждения аустенита зависят механизм и кинетика превращения и, соответственно, структура и свойства продуктов превращения.

В технологических процессах термической обработки распад аустенита происходит в условиях непрерывного охлаждения и иногда изотермически (при постоянной температуре).

Процессы распада переохлажденного аустенита подразделяют на два типа: перлитное и промежуточное, или бейнитное[1] (диффузионные); мартенситное[2].

Кинетику диффузионных превращений удобнее изучать в изотермических условиях.

---

[1] Бейнитное превращение названо в честь американского ученого Э. Бейна.

[2] Мартенситное превращение принято называть «бездиффузионным». Действительно, скорость перемещения (сдвига) атомов на небольшие расстояния очень велика (1 – 7 км/с), однако движение атомов в твердом теле — это диффузия.

Перлитное превращение аустенита

Влияние степени переохлаждения на устойчивость аустенита и скорость превращения представляют графически в виде диаграмм. Эти диаграммы строят в координатах температура превращения — время; обычно время откладывают на логарифмической шкале (рис. 6.12).

Диаграммы строят на основе экспериментальных данных. Образцы сталей, нагретые до аустенитного состояния, быстро переносят в ванну с жидкой средой, имеющей температуру ниже равновесной температуры превращения, и выдерживают до завершения превращения. При этом фиксируют изменение какого-либо свойства, чтобы определить время начала и конца превращения. При температурах, меньших точки Кюри, следят за изменением магнитных свойств стали, так как они изменяются наиболее резко (аустенит парамагнитен, а продукты превращения аустенита ферромагнитны).

Основные закономерности перлитного превращения рассмотрим на примере эвтектоидной стали. Изотермический распад аустенита этой стали происходит в интервале температур от Ar_1[1](720 °C) до $M_н$ (250 °C), где $M_н$ — температура начала мартенситного превращения. Мартенситного превращения в эвтектоидной стали при постоянной температуре ниже точки $M_н$ не происходит.

На диаграмме (см. рис. 6.12) нанесены две C-образные кривые, указывающие время начала и конца превращения переохлажденного аустенита. В области диаграммы, расположенной левее линии *1*, существует переохлажденный аустенит; между линиями *1* и *2* находится область, в которой происходит превращение; правее линии *2* лежит область, в которой

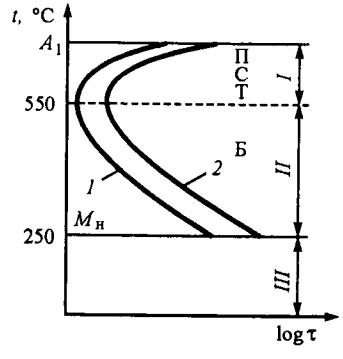


Рис. 6.12. Диаграмма изотермического превращения переохлажденного аустенита эвтектоидной стали (схема):
I – перлитное превращение; *II* – промежуточное превращение; *III* – мартенситное превращение; П – перлит; С – сорбит; Т – троостит; Б – бейнит; *1*, *2* – линии начала и конца превращения переохлажденного аустенита соответственно

[1] Ar_1 — температура точки A_1 при охлаждении.

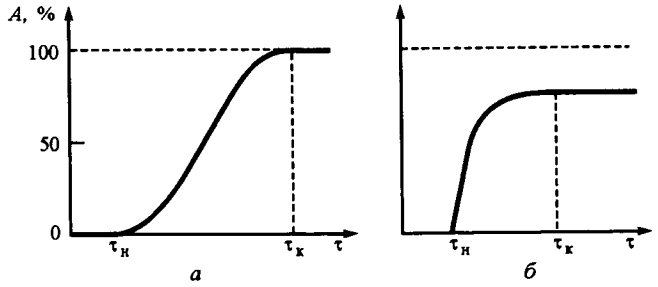


Рис. 6.13. Кинетические кривые изотермического распада переохлажденного аустенита A эвтектоидной стали:
а – перлитное превращение; *б* – промежуточное превращение (t = const)

существуют продукты превращения аустенита. Устойчивость аустенита зависит от степени переохлаждения. Наименьшей устойчивостью аустенит обладает при температурах, близких к 550 °С. Для эвтектоидной стали время устойчивости аустенита при 550 – 560 °С составляет около 1 с. При повышении или понижении температуры относительно 550 °С устойчивость аустенита возрастает. Так, при 700 °С это время составляет около 10 с, а при 300 °С — около 60 с.

Превращение аустенита при температурах в интервале Ar_1 — 550 °С называют перлитным, а превращение при температурах в интервале 550 °С – $M_н$ — промежуточным.

В интервале температур перлитного превращения в результате распада аустенита образуются пластинчатые структуры перлитного типа, т.е. структуры, образованные из кристаллов феррита и цементита. Перлитное превращение (рис. 6.13, *а*) вначале протекает медленно, затем скорость его увеличивается до постоянной величины; в конце превращения скорость постепенно убывает.

Строение перлитной структуры зависит от температуры превращения. С увеличением степени переохлаждения, в соответствии с общими законами кристаллизации (см. гл. 3), уменьшается размер образующихся кристаллов, т.е. возрастает дисперсность ферритно-цементитной смеси.

Дисперсность перлитных структур принято оценивать межпластиночным расстоянием, за которое принимают среднюю суммарную толщину соседних пластинок феррита (Ф) и цементита (Ц) (рис. 6.14). Если превращение происходит при температурах более высоких, чем 650 -- 670 °С, образуется сравнительно грубая смесь кристаллов феррита и цементита с межпластиночным расстоянием $(5 - 7) \cdot 10^{-7}$ м; такую смесь называют

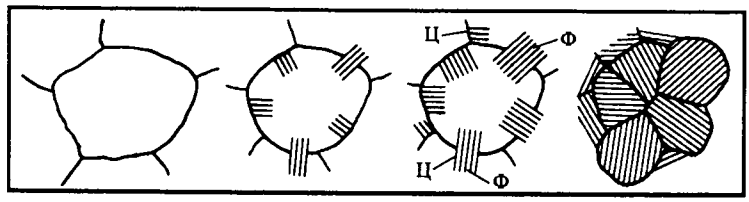


Рис. 6.14. Схема роста перлитных колоний (Ф – феррит, Ц – цементит)

собственно *перлитом*. Превращение при 640 – 590 °С дает межпластиночное расстояние $(3-4)\cdot 10^{-7}$ м; такую перлитную структуру называют *сорбитом*[1]. При температуре превращения 580 – 550 °С межпластиночное расстояние уменьшается до $(1-2)\cdot 10^{-7}$ м; такую структуру называют *троститом*[2].

Указанное деление перлитных структур условно, так как дисперсность смесей монотонно увеличивается с понижением температуры превращения.

Центры кристаллизации перлитных колоний возникают преимущественно на границах зерен аустенита; при этом перлитные колонии растут во все стороны (см. рис. 6.14).

При перлитном превращении полиморфный переход $\gamma \rightarrow \alpha$ сопровождается перераспределением углерода. Для образования цементита, содержащего 6,69 % С, необходимо перемещение атомов углерода на расстояния, значительно большие межатомных расстояний, так как среднее содержание углерода в твердом растворе до превращения гораздо меньше, чем в цементите.

Несмотря на то, что подвижность атомов железа и углерода с понижением температуры от точки Ar_1 уменьшается, скорость перлитного превращения возрастает вплоть до 550 °С. Это объясняется тем, что с увеличением степени переохлаждения, быстро возрастает число центров кристаллизации и соответственно уменьшаются расстояния, на которые должны переместиться атомы в процессе превращения.

С увеличением дисперсности структур перлитного типа возрастают прочность и твердость стали; лучшую пластичность и вязкость имеет структура сорбита.

Мартенситное превращение аустенита

На схеме диаграммы изотермического превращения (см. рис. 6.12) условно показана область мартенситного превращения (ниже $M_н$).

[1] Структура названа в честь английского ученого Г. Сорби.

[2] Структура названа в честь голландского ученого Р. Трооста.

Условно потому, что не только в эвтектоидной, но и в подавляющем большинстве сталей мартенситное превращение в изотермических условиях не развивается[1].

Мартенситное превращение интенсивно протекает при непрерывном охлаждении в интервале температур от $M_н$ до $M_к$ (рис. 6.15). Малейшая изотермическая выдержка в этом интервале температур приводит к стабилизации аустенита, т.е. превращение не доходит до конца, и кроме мартенсита в структуре наблюдается так называемый *остаточный аустенит*. Аустенит может оставаться в структуре также тогда, когда в углеродистой стали содержится больше 0,6 % С и охлаждение ведут только до 0 °С (рис. 6.16). На рисунке линии начала и конца мартенситного превращения условно нанесены на «стальной участок» диаграммы Fe – Fe_3C, а штриховая линия представляет собой геометрическое место точек t_0 – температур термодинамического равновесия двух фаз аустенита и мартенсита для сталей с различным содержанием углерода (рис. 6.17). Для получения мартенситной структуры аустенит углеродистых сталей необходимо очень быстро и непрерывно охлаждать, применяя для этого холодную (лучше соленую) воду. Быстрое охлаждение необходимо для того, чтобы подавить возможные диффузионные процессы и образование перлитных и бейнитных структур.

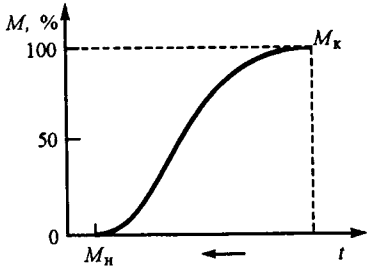


Рис. 6.15. Кинетическая кривая мартенситного превращения при непрерывном охлаждении

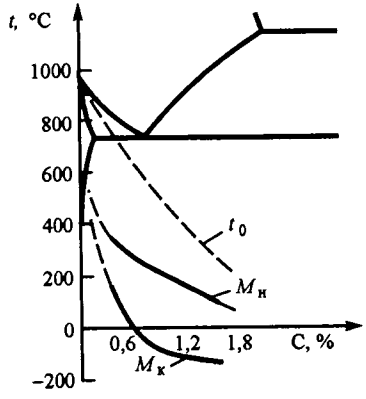


Рис. 6.16. Зависимость температуры термодинамического равновесия аустенита и мартенсита t_0 и температур $M_н$ и $M_к$ от содержания углерода в стали

[1] Так, в стали с содержанием 0,06 % С, 23,4 % Ni и 3,3 % Mn изотермическое мартенситное превращение ускоряется с уменьшением температуры от –50 до –120 °С и замедляется при дальнейшем понижении температуры

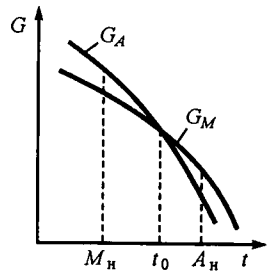


Рис. 6.17. Зависимость свободной энергии аустенита и мартенсита от температуры

Экспериментально построенные для всех сталей термокинетические диаграммы позволяют определить минимальную скорость охлаждения, называемую *критической скоростью закалки* $v_{кр}$, при которой аустенит превращается только в мартенсит при температуре $M_н$ и ниже[1] (рис. 6.18). Термокинетические диаграммы имеют огромное значение для технологии термической обработки; они принципиально отличаются от диаграмм изотермического превращения аустенита тем, что строятся при условии непрерывного охлаждения образцов соответствующих сталей. Термокинетическая диаграмма — важная характеристика, позволяющая предсказывать вид фазового превращения и возможную структуру стали в зависимости от скорости ее охлаждения.

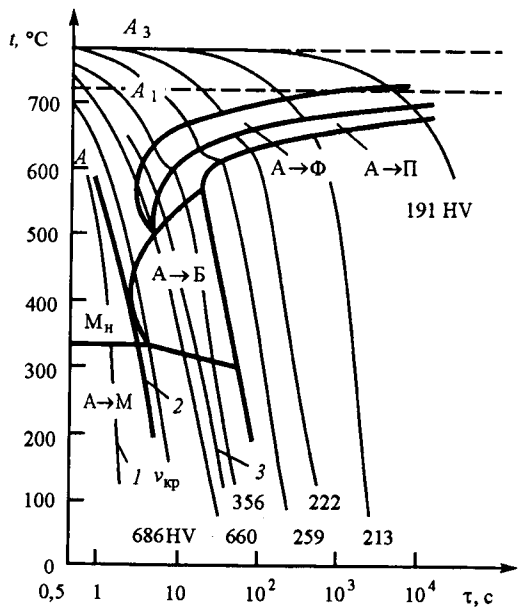


Рис. 6.18. Термокинетическая диаграмма для стали 45:
1, 2, 3 – кривые охлаждения детали типа вала в точках, расположенных на поверхности, на расстоянии $0{,}5R$ от поверхности и в центре вала (R – радиус вала)

[1] Установлено, что температуры $M_н$ и $M_к$ практически не зависят от скорости охлаждения, и только при скоростях охлаждения более 6000 °С/с они начинают повышаться.

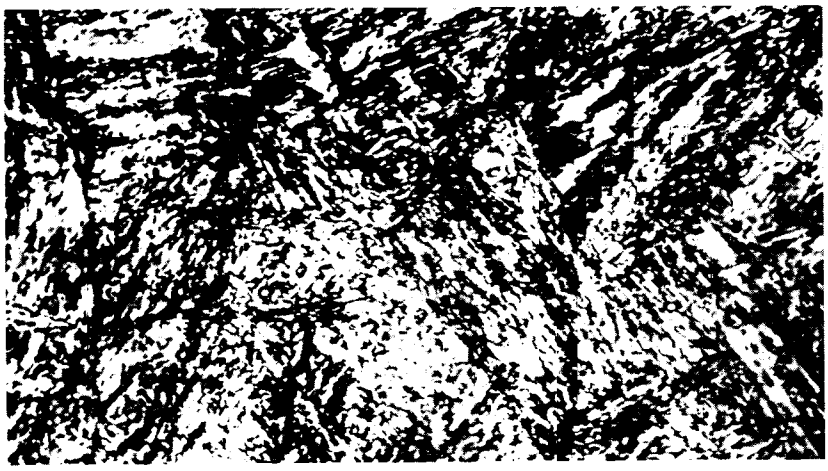


Рис. 6.19. Микроструктура мартенсита стали 45 после закалки с оптимальной температуры 850 °С. ×500

Итак, при охлаждении стали со скоростью, большей $v_{кр}$, будет образовываться мартенсит [1] — неравновесная фаза — пересыщенный твердый раствор внедрения углерода в Fe_α (рис. 6.19). Кристаллы мартенсита, имея пластинчатую форму, растут с огромной скоростью, равной скорости звука в стали ($\sim$ 5000 м/с). Их росту препятствует граница зерна аустенита или ранее образовавшаяся пластина мартенсита (рис. 6.20).

Г.В. Курдюмов дал классическое определение мартенситному превращению: «Мартенситное превращение состоит в закономерной перестройке решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются на расстояния, не превышающие межатомные». При этом перестройка решетки происходит по тем кристаллографическим плоскостям исходной

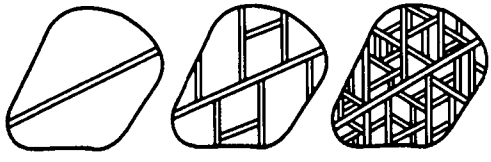


Рис. 6.20. Схема образования мартенситных пластин в одном аустенитном зерне

[1] Структура названа в честь немецкого ученого А. Мартенса (1850–1914 гг.).

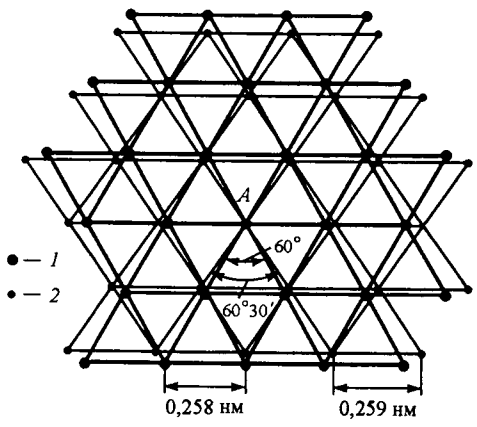


Рис. 6.21. Совмещение кристаллографических плоскостей (111) Fe_γ (110) Fe_α: *1* – атом в плоскости (111) Fe_γ; *2* – атом в плоскости (110) Fe_α

модификации, которые по строению одинаковы, а по параметрам близки к определенным плоскостям кристаллической решетки образующей фазы, т.е. выполняется принцип структурного и размерного соответствия (рис. 6.21). Для мартенситного превращения характерно, что растущие кристаллы мартенсита когерентно связаны с кристаллами исходной фазы. Два кристалла считаются когерентными, если они соприкасаются по такой поверхности раздела, которая является общей для их кристаллических решеток. При нарушении когерентности решеток интенсивный упорядоченный переход атомов из аустенита в мартенсит становится невозможным, и рост кристалла мартенсита прекращается.

В процессе мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$-превращения углерод остается в твердом растворе, искажая кристаллическую решетку Fe_α, так как растворимость его в Fe_α значительно меньше, чем в Fe_γ. Мартенсит имеет тетрагональную пространственную решетку (рис. 6.22). На рисунке крестиками показаны возможные места расположения атома углерода. Чем больше углерода было в аустените, тем большее число элементарных ячеек мартенсита будет содержать атом углерода и тем большими окажутся средние искажения пространственной решетки.

Свойства мартенсита сталей зависят от количества растворенного в нем углерода. На рис. 6.23, *а* показано влияние содержания углерода на твердость мартенсита. По аналогичной кривой изменяется и временное сопротивление сталей. Мартенсит имеет очень высокую твердость, равную или превышающую 60 HRC, при содержании углерода, большем 0,4 %. С увеличением количества углерода возрастает хрупкость мартенсита. Мартенситное превращение в сталях сопровождается заметным увеличением объема (рис. 6.23, *б*). Весьма сильно изменяются и другие физические свойства стали.

Небольшое количество остаточного аустенита (1 – 3 %) после мартенситного превращения сохраняется в сталях, температура $M_к$ которых

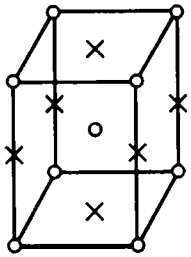


Рис. 6.22. Тетрагональная ячейка пространственной решетки мартенсита

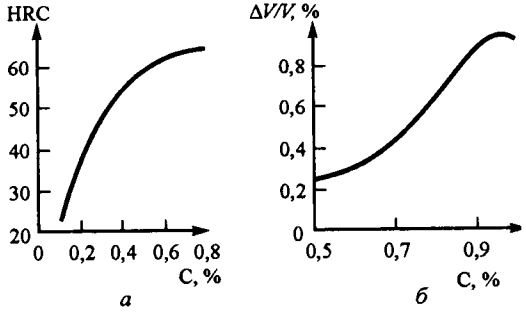


Рис. 6.23. Изменение твердости (*а*) и объема (*б*) мартенсита сталей с различным содержанием углерода

выше 20 – 25 °С. Затрудненность распада последних порций аустенита связывают с появлением значительных сжимающих напряжений, возникающих вследствие увеличения объема при переходе решетки ГЦК в ОЦК.

На температуры $M_н$ и $M_к$ помимо содержания углерода существенно влияют растворенные в аустените легирующие элементы. Подавляющее большинство легирующих элементов понижают температуры $M_н$ и $M_к$, поэтому в закаленных легированных сталях даже при небольшом содержании углерода после охлаждения до 20 – 25 °С может сохраниться значительное количество остаточного аустенита.

Промежуточное (бейнитное) превращение аустенита

В интервале температур промежуточного превращения аустенит распадается с образованием структур, называемых *бейнитом*. Бейнит представляет собой двухфазную смесь кристаллов феррита и цементита. Основная особенность промежуточного превращения состоит в том, что полиморфный переход происходит по мартенситному механизму.

Предполагают, что превращение в данном участке объема начинается с перераспределения углерода, в результате которого одни зоны зерен аустенита обедняются, а другие обогащаются углеродом. С уменьшением количества растворенного углерода повышается температура мартенситного превращения, поэтому происходит оно в первую очередь в обедненных углеродом зонах γ-твердого раствора. В зонах твердого раствора, обогащенного углеродом, протекает карбидообразование — выделение очень мелких (в виде коротких палочек) кристаллов цементита; по мере обеднения аустенита углеродом развивается мартенситное превращение. К моменту полиморфного превращения γ-твердый раствор не полностью

освобождается от растворенного углерода, поэтому кристаллы Fe_α, имеющие форму очень тонких пластин, несколько пересыщены углеродом.

Бейнит, образовавшийся при 400 – 550 °С, называют *верхним*; он имеет перистое строение. Бейнит, образовавшийся при более низких температурах, называют *нижним*; он имеет пластинчатое строение.

Скорость промежуточного превращения обычно изменяется так же, как скорость перлитного превращения (см. рис. 6.13, *а*). В некоторых легированных сталях кинетика превращения иная (см. рис. 6.13, *б*): по окончании инкубационного периода распад аустенита начинается с максимальной скоростью, а затем его скорость убывает. Характерно, что промежуточное превращение не доходит до конца, часть аустенита остается непревращенной. Степень превращения убывает с повышением температуры. Непревращенный аустенит при охлаждении либо сохраняется, либо превращается в мартенсит, что зависит от состава стали.

Верхний бейнит имеет неблагоприятное сочетание механических свойств: пониженная прочность из-за сохранения нераспавшегося аустенита сочетается с низкими пластичностью и вязкостью. Высокой прочностью и одновременно достаточно высокими пластичностью и вязкостью обладает нижний бейнит, а именно бейнит, полученный при температуре на 50 – 100 °С выше мартенситной точки $M_н$.

6.6. Основные виды термической обработки стали

Горячекатаные полуфабрикаты, поковки, штамповые заготовки и стальные отливки отжигают или нормализуют; легированные стали после нормализации подвергают высокотемпературному отпуску.

Отжиг и нормализация могут быть промежуточными видами термической обработки, если детали или инструменты после обработки резанием термически упрочняются, а в некоторых случаях эти виды обработки определяют и эксплуатационные свойства металла, если к специальному термическому упрочнению не прибегают.

Термическое упрочнение состоит из закалки и последующего отпуска.

6.6.1. Отжиг сталей

Существует несколько разновидностей отжига. Для конструкционных сталей наибольшее применение находит перекристаллизационный отжиг, а для инструментальных — сфероидизирующий отжиг.

Перекристаллизационный отжиг конструкционных сталей

Конструкционные стали чаще всего содержат углерод в количестве до 0,7 %, т.е. являются доэвтектоидными сталями.

Перекристаллизационный отжиг проводят для снижения твердости, повышения пластичности и получения однородной мелкозернистой структуры. Одновременно при отжиге полностью снимаются остаточные напряжения.

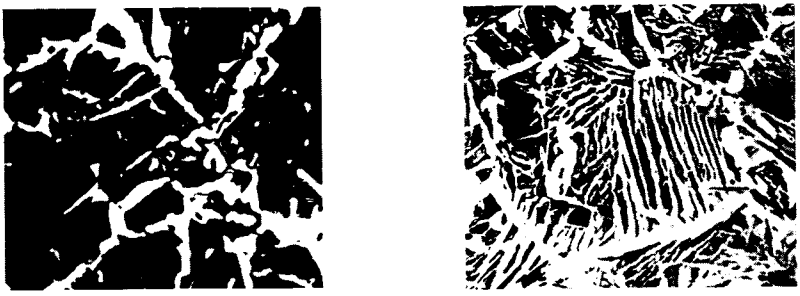
Полуфабрикаты из конструкционных сталей после литья или горячего деформирования из-за ускоренного охлаждения с высоких температур могут иметь повышенную твердость, что затруднит их обработку резанием и приведет к понижению пластичности. Кроме того, отливки и горячедеформированная сталь часто приобретают структурные дефекты, ухудшающие их свойства.

Характерный структурный дефект стальных отливок — крупнозернистость.

При ускоренном охлаждении крупнозернистого аустенита создаются условия для образования видманштеттовой структуры[1]. При ее образовании выполняется принцип размерного и структурного соответствия, в результате чего кристаллы доэвтектоидного феррита ориентированно прорастают относительно кристаллической решетки аустенита и имеют форму пластин.

Типичная структура литой стали и видманштеттовая структура горячедеформированной стали показаны на рис. 6.24.

Размер зерна аустенита, образующегося после обработки давлением, как показывает опыт, определяется температурой окончания обработки:



а *б*

Рис. 6.24. Микроструктура отливки из конструкционной углеродистой стали (*а*) и видманштеттовая структура горячедеформированной углеродистой стали (*б*). × 750

[1] Названа в честь первого исследователя подобной структуры железного метеорита А. Видманштетта (1808 г.).

если эта температура намного превышает Ac_3, то образуется крупнозернистый аустенит и после охлаждения — грубая стрктура продуктов распада, если же она лежит в межкристаллическом интервале температур (между A_1 и A_3), возникает другой структурный дефект — строчечность в расположении структурных составляющих — феррита и перлита, что обусловливает значительную анизотропию свойств.

Строчечная структура значительно чаще возникает из-за загрязнения стали неметаллическими включениями, обычно сульфидами, а также в результате ликвации фосфора.

При обработке давлением включения вытягиваются. Феррит, зарождаясь на вытянутых включениях, образует вытянутые скопления. Строчечность структуры, вызванная неметаллическими включениями, не исправляется отжигом.

Горячекатаная сталь со строчечной структурой (рис. 6.25) имеет худшие механические свойства (прочность, пластичность и вязкость) в поперечном и высотном направлениях по сравнению с основным направлением деформации.

Для полной перекристаллизации структуры конструкционные стали нагревают до температуры, превышающей температуру Ac_3 на 30 – 50 °С. При более высоком нагреве произойдет укрупнение аустенитных зерен. После сквозного прогрева изделия следует медленно охлаждать, чтобы обеспечить в результате распада аустенита равновесную ферритно-перлитную структуру и соответственно низкую твердость и высокую пластичность.

Скорость охлаждения при отжиге выбирают в зависимости от степени легированности стали. Углеродистые стали получаются достаточно мягкими при скорости охлаждения 100 – 200 °С/ч. Легированные стали с более высокой устойчивостью переохлажденного аустенита нужно охлаждать медленнее — со скоростью 20 – 70 °С/ч. Высоколегированные стали экономичнее подвергать изотермическому отжигу, т.е. дать выдержку



Рис. 6.25. Строчечная структура конструкционной углеродистой стали (сернистые включения – центры кристаллизации доэвтектоидного феррита). ×250

при температуре немного меньшей Ar_1, чтобы получить продукты распада аустенита с низкой твердостью.

Охлаждение при отжиге чаще всего проводят вместе с печью.

Сфероидизирующий отжиг инструментальных сталей (сфероидизация)

Инструментальные стали для режущего, измерительного инструмента и для инструмента, деформирующего металл в холодном состоянии, содержат углерод в количестве от 0,7 до 2 %. Высокое содержание углерода обусловливает высокую твердость инструментальных сталей, что затрудняет их обработку резанием. Для снижения твердости такие стали отжигают. Для заэвтектоидных сталей сфероидизирующий отжиг, кроме того, подготовляет структуру к закалке.

Наименьшую твердость имеют стали со структурой зернистого перлита, когда цементит перлита имеет округлую форму. Отсюда и название отжига — «сфероидизация».

Зернистый перлит (рис. 6.26) в инструментальных сталях обычно получают путем нагрева сталей до температуры 750 – 770 ° С (немного выше, чем Ac_1) и последующего медленного охлаждения или изотермической выдержки при субкритической температуре 650 – 680 °С. При нагреве до температуры, лишь немного превышающей критическую, даже в доэвтектоидных сталях сохраняются нераспавшиеся мелкие карбидные частицы, которые при охлаждении или изотермической выдержке выполняют роль центров кристаллизации сфероидального цементита.



Рис. 6.26. Микроструктура эвтектоидной углеродистой стали после сфероидизирующего отжига. Зернистый перлит. ×500

В заэвтектоидных сталях требуется сфероидизировать не только эвтектоидный цементит, но и цементит вторичный (избыточный), который при нарушениях режима обработки давлением выделяется в виде сплошных оболочек аустенитных зерен (на шлифе — сетка). Этот заэвтектоидный цементит сфероидизируется труднее, чем цементит перлита, поэтому заэвтектоидные стали предварительно нагревают выше температуры Ac_{cm}) для распада цементита и охлаждают на воздухе. Такая обработка вызывает измельчение цементита и разрыв сетки цементита на границах зерен, что облегчает сфероидизацию при вторичном нагреве.

Низко-, средне- и высоколегированные инструментальные стали сфероидизируют аналогичным образом, однако чаще вместо непрерывного охлаждения от температуры нагрева используют субкритические изотермические выдержки.

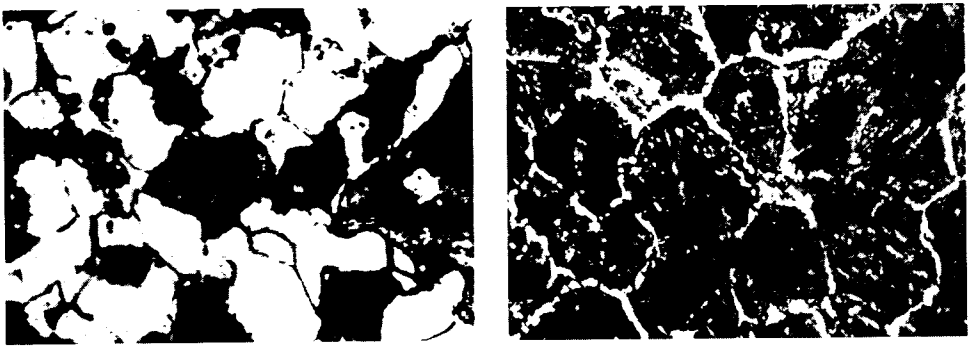
6.6.2. Нормализация сталей

Нормализации, как и перекристаллизационному отжигу, чаще всего подвергают конструкционные стали после горячей обработки давлением и фасонного литья. Нормализация отличается от отжига в основном условиями охлаждения; после нагрева до температуры на $50-70\,^{\circ}\mathrm{C}$ выше Ac_3 сталь охлаждают на спокойном воздухе.

Нормализация — более экономичная термическая операция, чем отжиг, так как меньше времени затрачивается на охлаждение стали. Кроме того, нормализация, обеспечивая полную перекристаллизацию структуры, приводит к получению более высокой прочности стали, так как при ускорении охлаждения распад аустенита происходит при более низких температурах.

Легированные конструкционные стали с повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита после нормализации приобретают высокую твердость, затрудняющую последующую обработку резанием. В связи с этим после нормализации проводят отпуск при температурах, обеспечивающих получение требуемой твердости ($650-750\,^{\circ}\mathrm{C}$ в зависимости от состава стали).

После нормализации углеродистых и низколегированных сталей, так же как и после отжига, образуется ферритно-перлитная структура, однако имеются и существенные структурные отличия (рис. 6.27). При ускоренном охлаждении, характерном для нормализации, доэвтектоидный феррит при прохождении температурного интервала $Ar_3 - Ar_1$ выделяется на границах зерен аустенита; поэтому кристаллы феррита образуют сплошные или разорванные оболочки вокруг зерен аустенита — ферритную сетку.



а *б*

Рис. 6.27. Микроструктура стали (0,4 % С) после отжига (*а*) и после нормализации (*б*). ×500

Нормализация позволяет несколько уменьшить анизотропию свойств, вызванную наличием в горячедеформированной стали вытянутых неметаллических включений. При ускоренном охлаждении (по сравнению с отжигом) возникает больше самопроизвольно образующихся центров кристаллизации, поэтому строчечность структуры менее резко выражена. Это дополнительное преимущество данного вида обработки.

Свойства нормализованных горячекатаных полуфабрикатов существенно зависят от сечения: чем меньше сечение, тем быстрее произойдет охлаждение на спокойном воздухе и тем выше будет прочность стали.

6.6.3. Особенности закалки сталей

В большинстве случаев при закалке желательно получить структуру наивысшей твердости, т.е. мартенсит, при последующем отпуске которого можно понизить твердость и повысить пластичность стали. При равной твердости структуры, полученные при отпуске мартенсита, имеют лучшие механические свойства, чем структуры, полученные непосредственно в результате распада аустенита, за исключением нижнего бейнита.

В зависимости от температуры нагрева закалку называют полной и неполной. При *полной закалке* сталь переводят в однофазное аустенитное состояние, т.е. нагревают выше критических температур Ac_3 или Ac_{cm}, при неполной — до межкритических температур — между Ac_1 и Ac_3 (Ac_{cm}) (рис. 6.28, *а*).

Доэвтектоидные стали, как правило, подвергают полной закалке, при этом оптимальной температурой нагрева является температура Ac_3 + +(30...50 °С). Такая температура обеспечивает получение при нагреве

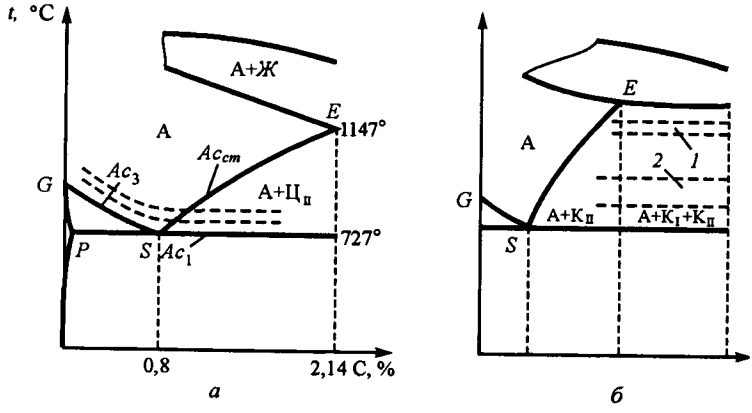


Рис. 6.28. Оптимальные температуры нагрева под закалку доэвтектоидных и заэвтектоидных (*а*), а также высоколегированных ледебуритных сталей (*б*)

мелкозернистого аустенита и соответственно после охлаждения — мелкокристаллического мартенсита. Недогрев до температуры Ac_3 приводит к сохранению в структуре кристаллов доэвтектоидного феррита, что при некотором уменьшении прочности обеспечивает повышенную пластичность закаленной стали.

Заэвтектоидные стали подвергают неполной закалке. Оптимальная температура нагрева углеродистых и низколегированных сталей при этом — температура $Ac_1 + (30 \ldots 50\,°C)$.

После закалки заэвтектоидная сталь приобретает структуру, состоящую из мартенсита и цементита. Кристаллы цементита тверже кристаллов мартенсита, поэтому при неполной закалке заэвтектоидные стали имеют более высокую твердость, чем при полной. Так как сталь предварительно подвергалась сфероидизирующему отжигу, избыточные карбиды округлой формы не вызывают снижения вязкости. Высоколегированные инструментальные стали ледебуритного класса (рис. 6.28, *б*) для повышения теплостойкости[1] нагревают при закалке до очень высоких температур (область *1*), близких к эвтектической. При этом происходит распад всех вторичных карбидов, аустенит обогащается не только углеродом, но и легирующими элементами, содержащимися в карбидах. В результате получается высоколегированный, а следовательно, и теплостойкий мартенсит.

[1] Теплостойкость — способность легированных сталей сохранять высокую твердость при нагреве до 500 – 600 °C.

Если высоколегированные инструментальные стали используют не как теплостойкие, а только как износостойкие, температуру закалки понижают (см. рис. 6.28, область *2*), сохраняя некоторое количество вторичных карбидов нерастворенными. При такой закалке температура нагрева достаточно высокая (900 – 1000 °С). Это связано с влиянием легирующих элементов на критические температуры стали (см. гл. 4) и с малой скоростью диффузии легирующих элементов в твердом растворе.

Для получения мартенситной структуры необходимо переохладить аустенит до температуры мартенситного превращения; следовательно, скорость охлаждения должна превышать критическую скорость $v_{кр}$ (см. рис. 6.18).

Для углеродистых сталей $v_{кр}$ составляет 400 – 1400 °С/с. Для того чтобы переохладить аустенит таких сталей до температуры мартенситного превращения, необходимо прибегать к очень резкому охлаждению, которое достигается погружением закаливаемых деталей в холодную воду либо воду с добавками соли или едкого натра (табл. 6.2).

При охлаждении на поверхности стальной детали не должна образоваться паровая пленка, препятствующая теплообмену с закалочной средой.

Таблица 6.2. **Относительная охлаждающая способность закалочных сред**

Охлаждающая среда	Температура, °С		Относительная интенсивность охлаждения в середине интервала пузырькового кипения
	охлаждающей среды	пузырькового кипения	
Вода	20	400 – 100	1
	40	350 – 100	0,7
	80	250 – 100	0,2
10 %-й раствор в воде:			
NaCl	20	650 – 100	3
NaOH	20	650 – 100	2,5
Масло минеральное	20 – 200	500 – 250	0,3

Лучшей является стадия пузырькового кипения охлаждающей жидкости. Чем больше температурный интервал этой стадии, тем интенсивнее охлаждает закалочная среда.

Лучше пользоваться добавками едкого натра, так как щелочная среда не вызывает последующей коррозии стальных деталей. Многие легированные стали приобретают мартенситную структуру при охлаждении в холодных или подогретых маслах, а высоколегированные стали закаливаются на мартенсит даже при охлаждении на воздухе.

Охлаждение при закалке наиболее просто осуществляется погружением закаливаемой детали в жидкую среду (воду или масло), имеющую температуру 20 – 25 °С. Однако в некоторых случаях для уменьшения деформации (коробления) деталей или для предотвращения образования трещин условия охлаждения усложняют.

Коробление и растрескивание вызываются значительными остаточными напряжениями, возникающими при закалке. Основной источник напряжений — увеличение объема при превращении аустенита в мартенсит. Модуль упругости в температурном интервале мартенситного превращения достаточно велик, поэтому возникающие из-за объемных изменений напряжения релаксируют с малой скоростью. Значительные макроскопические напряжения возникают из-за неодновременности превращения по сечению, а также в закаливаемых деталях сложной формы. Остаточные напряжения уменьшаются при условии одновременного превращения по сечению и понижения скорости охлаждения в интервале температур $M_н - M_к$.

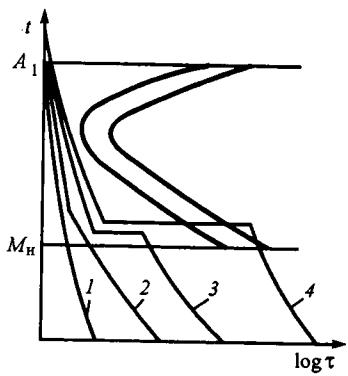


Рис. 6.29. Способы охлаждения при закалке сталей:
1 – непрерывное охлаждение; *2* – закалка в двух средах; *3* – ступенчатая закалка; *4* – изотермическая закалка

В практике термической обработки сталей широкое использование нашли следующие способы охлаждения, позволяющие значительно уменьшить величину остаточных напряжений: закалка в двух средах и ступенчатая закалка.

Закалка в двух средах. Схема обработки показана на рис. 6.29. После нагрева под закалку деталь погружают на определенное время в воду, в результате чего достигается быстрое прохождение температурного интервала минимальной устойчивости аустенита, а затем переносят в более мягкую охлаждающую среду, обычно в масло.

Ступенчатая закалка. При ступенчатой закалке деталь, нагретую до температуры закалки, переносят в жидкую среду, имеющую температуру на 50 – 100 °С выше мартенситной точки $M_н$ закаливаемой стали, и выдерживают небольшое время, необходимое для выравнивания температуры по сечению, а затем окончательно охлаждают на спокойном воздухе (см. рис. 6.29).

Получение мартенсита при таком способе охлаждения возможно только в легированных сталях с достаточно высокой устойчивостью переохлажденного аустенита в интервале температур перлитного превращения.

К ступенчатой закалке прибегают обычно при термической обработке инструментов небольшого сечения из низко- и среднелегированных сталей. Достоинство указанного способа охлаждения состоит также в возможности правки инструментов в специальных приспособлениях при охлаждении после изотермической выдержки.

Изотермическая закалка. В некоторых случаях после закалки на мартенсит и последующего отпуска не удается получить достаточной прочности и вязкости, тогда применяют изотермическую закалку на нижний бейнит, обладающий высокой вязкостью и прочностью.

При изотермической закалке нагретую деталь переносят в ванну с расплавленными солями, имеющую температуру на 50 – 100 °С выше мартенситной точки $M_н$, выдерживают при этой температуре до завершения превращения аустенита в бейнит и затем охлаждают на воздухе (см. рис. 6.29).

Изотермическая закалка, так же как и ступенчатая, применима только к сталям с достаточной устойчивостью переохлажденного аустенита.

Для предотвращения коробления изделий, таких, как ножовки, пилы, бритвы, их охлаждают заневоленными, например, в массивных медных или стальных плитах; скорость охлаждения в этих условиях оказывается меньшей, чем в маслах.

Обработка холодом[1]. Охлаждение закаленных деталей до температуры, меньшей 20 – 25 °С, называют *обработкой холодом.*

Обработке холодом подвергают закаленные легированные стали, для которых температура конца мартенситного превращения $M_к$ значительно ниже 20–25 °С. Вследствие этого, после охлаждения до этой температуры, наряду с мартенситом в структуре оказывается значительное количество остаточного аустенита. Остаточный аустенит понижает твердость закаленной стали и может вызвать нестабильность размеров готовых деталей,

[1] Предложена металловедом А.П. Гуляевым в 1937 г.

так как, будучи нестабильной фазой, способен к распаду при низкой температуре с малой скоростью. Для стабилизации размеров закаленных изделий и повышения их твердости проводится охлаждение до температуры $M_к$, в процессе которого аустенит превращается в мартенсит. Температура $M_к$ легированных сталей изменяется в широких пределах, поэтому при обработке холодом их охлаждают до температур от –40 до –196 °С (температуры жидкого азота).

Остаточный аустенит в процессе выдержки при 20 – 25 °С несколько стабилизируется, поэтому обработку холодом следует проводить сразу после закалки.

Обработке холодом подвергают измерительные инструменты, детали подшипников качения, цементированные детали из легированных сталей и ряд других изделий.

6.6.4. Закаливаемость и прокаливаемость сталей

Закаливаемость и прокаливаемость — важнейшие характеристики сталей. *Закаливаемость* определяется твердостью поверхности закаленной детали и зависит главным образом от содержания углерода в стали. При закалке различных деталей поверхность их, как правило, охлаждается со скоростью, большей $v_{кр}$, следовательно, на поверхности образуется мартенсит, обладающий высокой твердостью.

При закалке любых деталей даже в самых сильных охладителях невозможно добиться одинаковой скорости охлаждения поверхности и сердцевины детали. Следовательно, если скорость охлаждения сердцевины при закалке будет меньше $v_{кр}$, то деталь не прокалится насквозь, т.е. там не образуется мартенсит.

Прокаливаемостью называют способность стали закаливаться на определенную глубину. С помощью термокинетических диаграмм можно не только анализировать эту способность стали, но и определять ее, если известны кривые охлаждения закаливаемой детали в различных точках. Этот прием показан на рис. 6.18, где на термокинетическую диаграмму стали 45 нанесены кривые охлаждения в воде детали типа вала в точках, расположенных на поверхности (*1*) на расстоянии $0{,}5R$ от поверхности (*2*) и в центре (*3*) вала. Эти кривые получают экспериментальным или расчетным путем. В данном случае кривые расположились так, что при указанных условиях охлаждения на поверхности и на расстоянии $0{,}5R$ от нее будет образовываться только мартенситная структура, а в центре вала — смесь перлита с бейнитом.

Иногда на термокинетических диаграммах указывают значения твердости стали после охлаждения с той или иной скоростью. В этом случае

можно построить график изменения твердости по сечению цилиндрического образца данной стали. Такие графики, но полученные экспериментальным путем, приведены в справочниках и характеризуют прокаливаемость сталей.

Условились при оценке прокаливаемости закаленными считать слои, в которых содержится не менее 50 % мартенсита (полумартенситная зона). Установлено, что легирование стали любыми элементами, кроме кобальта, увеличивает прокаливаемость, так как при этом повышается устойчивость переохлажденного аустенита. Для экспериментального определения прокаливаемости менее трудоемким оказался способ торцовой закалки (ГОСТ 5657–69). Цилиндрический образец, диаметром 0,025 м и длиной 0,1 м, нагретый до температуры закалки, охлаждают струей воды только с торца на специальной установке. После охлаждения измеряют твердость по образующей цилиндра и строят график изменения твердости по длине образца (рис. 6.30). Оригинальным в этом способе является то, что каждая точка поверхности стандартного образца охлаждается с различной и вполне определенной скоростью. Сопоставление двух кривых на рис. 6.30 наглядно показывает, что сталь, характеризуемая кривой *2*, имеет более высокую прокаливаемость, чем сталь, у которой твердость изменяется в соответствии с кривой *1*. Прокаливаемость стали одной и той же марки в зависимости от изменений химического состава, размера зерна аустенита (температуры нагрева), размера и формы детали и т.д. колеблется в значительных пределах. В связи с этим в справочниках прокаливаемость стали каждой марки характеризуется не кривой, а полосой прокаливаемости.

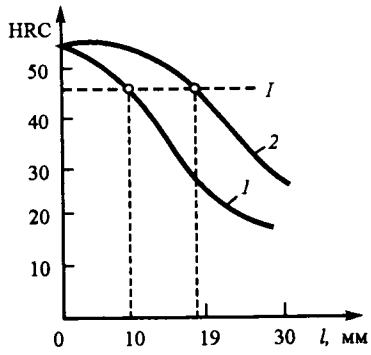


Рис. 6.30. Изменение твердости по длине l образца после торцовой закалки:
I – твердость полумартенситной зоны; *1* – сталь с низкой прокаливаемостью; *2* – сталь с высокой прокаливаемостью

6.6.5. Отпуск закаленных сталей

Нагрев закаленных сталей до температур, не превышающих A_1, называют *отпуском*.

В результате закалки чаще всего получают структуру мартенсита с некоторым количеством остаточного аустенита, иногда — структуру сорбита, троостита или бейнита.

Изменение структуры мартенситно-аустенитной стали при отпуске

При отпуске происходит несколько процессов. Основной — распад мартенсита, состоящий в выделении углерода в виде карбидов. Кроме того, распадается остаточный аустенит, совершаются карбидное превращение и коагуляция карбидов, уменьшаются несовершенства кристаллического строения α-твердого раствора и остаточные напряжения.

Фазовые превращения при отпуске принято разделять на три превращения в зависимости от изменения удельного объема стали. Распад мартенсита и карбидное превращение вызывают уменьшение объема, а распад аустенита — его увеличение.

На рис. 6.31 схематично показано изменение длины закаленного образца углеродистой стали при отпуске, в которой было значительное количество остаточного аустенита. В сталях, не содержащих легирующих элементов, первое превращение происходит в интервале температур 80 – 200 °С, второе при 200 – 260 °С, третье при 260 – 380 °С (см. рис. 6.31, *I – III*).

I. Из мартенсита выделяется часть углерода в виде метастабильного ε-карбида, имеющего гексагональную решетку и химический состав, близкий к Fe_2C. Дисперсные кристаллы ε-карбида когерентны с решеткой мартенсита. Обеднение твердого раствора углеродом происходит неравномерно: наряду с участками мартенсита, обедненного углеродом (вблизи карбидов), сохраняются участки с исходным содержанием углерода. Первое превращение идет с очень малой скоростью и без нагрева. Уменьшение количества растворенного углерода снижает тетрагональность мартенсита — длина образца уменьшается.

Содержание углерода в мартенсите в интервале температур первого превращения зависит от исходного количества углерода (рис. 6.32), тогда как при более высоком нагреве оно определяется лишь температурой.

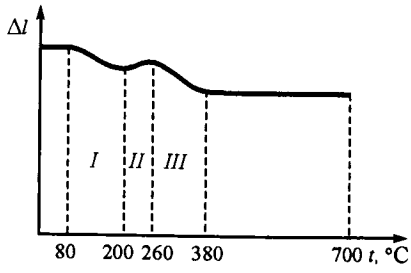


Рис. 6.31. Изменение длины цилиндрического образца стали с содержанием углерода больше 0,6 % при отпуске (схема)

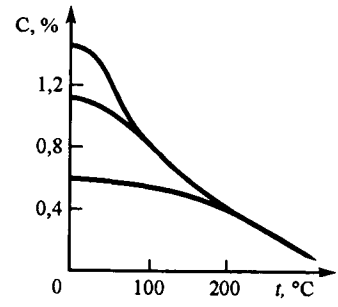


Рис. 6.32. Изменение содержания углерода в мартенсите при отпуске до 300 °С

II. Одновременно происходит несколько процессов: продолжается распад мартенсита, распадается остаточный аустенит и начинается карбидное превращение. Распад мартенсита распространяется на весь объем, концентрационная неоднородность твердого раствора исчезает; в мартенсите остается около 0,2 % растворенного углерода. Распад остаточного аустенита происходит по механизму бейнитной реакции: образуется смесь кристаллов низкоуглеродистого мартенсита и дисперсных карбидов. При температурах около 250 °С начинается превращение ϵ-карбида в цементит; при этом когерентность решеток твердого раствора и карбида нарушается.

Если в закаленной стали было много остаточного аустенита, то уменьшение плотности при распаде будет большим, чем ее увеличение, вследствие выделения углерода из мартенсита. В этом случае (см. рис. 6.31) длина закаленного образца возрастает.

III. Завершаются распад мартенсита и карбидное превращение. Из мартенсита выделяется весь пересыщающий углерод в виде карбидов, тетрагональность решетки α-твердого раствора устраняется — мартенсит переходит в феррит. После отпуска при 380 – 400 °С в структуре стали обнаруживается только карбид цементитного типа. Оба указанные процесса вызывают увеличение плотности стали — длина образца уменьшается (см. рис. 6.31).

Ферритно-карбидная смесь, образовавшаяся в конце третьего превращения, весьма дисперсна и имеет примерно такую же твердость, как троостит (ее называют *троститом отпуска*). Структуру стали, образовавшуюся при температурах первого и второго превращений, называют *отпущенным мартенситом.*

При более высоких нагревах в углеродистых сталях происходят изменения структуры, не связанные с фазовыми превращениями: изменяются форма, размер карбидов и структура феррита.

В интервале температур третьего превращения цементит имеет форму тонких пластин. С повышением температуры происходит коагуляция: кристаллы цементита укрупняются (более мелкие кристаллы распадаются, а более крупные растут); при этом форма кристаллов постепенно приближается к сфероидальной. Коагуляция и сфероидизация карбидов происходят с заметной скоростью начиная с температур 350 – 400 °С. Скорость этих процессов увеличивается при повышении температуры.

Изменения структуры феррита обнаруживаются начиная с температуры около 400 °С: уменьшается плотность дислокаций, которая очень велика в мартенсите до отпуска; постепенно устраняются границы между пластинчатыми кристаллами феррита, в результате чего зерна феррита

укрупняются и их форма приближается к равноосной. Таким образом, с повышением температуры отпуска постепенно снимается фазовый наклеп, возникший при мартенситном превращении.

Ферритно-карбидную смесь, которая образуется после отпуска при 450 – 650 °С, называют *сорбитом отпуска*. После отпуска при температуре, близкой к температуре A_1, образуется грубая ферритно-карбидная смесь — зернистый перлит.

Влияние легирующих элементов на процесс отпуска

Многие легирующие элементы повышают температуры II и III превращений, уменьшают скорость коагуляции карбидов и влияют на карбидные превращения при отпуске.

При легировании сталей Cr, Mo, W, V, Co и Si затрудняется распад мартенсита: он завершается при нагреве до 450 – 500 °С; карбидообразующие элементы (Cr, Mo, W, V) уменьшают скорость диффузии углерода вследствие химического сродства с ним; Co и Si, не образующие карбидов в сталях, а также большинство карбидообразующих элементов увеличивают силы межатомной связи в твердом растворе. Вследствие этого стали приобретают повышенную сопротивляемость отпуску (теплостойкость).

В сталях с большим количеством карбидообразующих элементов температурой отпуска определяется тип выделяющихся карбидов. При температурах до $\sim$ 400 °С подвижность атомов легирующих элементов весьма мала, поэтому вместо специальных карбидов [1] из мартенсита, так же как и в углеродистых сталях, выделяется карбид железа, для образования которого требуется лишь перемещение атомов углерода. При более высоких температурах становится возможным образование специальных карбидов: кристаллы цементита постепенно исчезают, а вместо них появляются более дисперсные специальные карбиды.

Многие легирующие элементы повышают температурный интервал распада остаточного аустенита до 400 – 580 °С. В сталях с большим количеством карбидообразующих элементов изменяется и механизм распада: при температуре отпуска из аустенита выделяются специальные карбиды, легированность аустенита уменьшается, и он приобретает способность к превращению при охлаждении — по достижении температуры $M_н$ начинается превращение аустенита в мартенсит.

Все карбидообразующие элементы замедляют коагуляцию карбидов; наиболее медленно коагулируют специальные карбиды типа Me_6C и

[1] Под специальными понимаются карбиды, в состав которых входят легирующие элементы (см. табл. 4.2).

MeC, их заметное укрупнение происходит при температуре, большей 550 – 600 °С.

В зависимости от температурного интервала принято различать три вида отпуска: низкий при 120 – 250 °С, средний при 350 – 450 °С и высокий при 500 – 680 °С. Продолжительность выдержки при отпуске устанавливают с таким расчетом, чтобы обеспечить стабильность свойств стали. При низком отпуске инструментов продолжительность его чаще всего составляет 0,5 – 2 ч в зависимости от сечения инструмента. Продолжительность отпуска увеличивается до 10 – 15 ч, если температура низкого отпуска не превышает 100 – 120 °С. В этом случае, например, при отпуске измерительного инструмента, когда падение твердости нежелательно, такой продолжительный отпуск позволяет исключить объемные изменения в процессе эксплуатации инструмента.

Продолжительность среднего и высокого отпуска обычно составляет 1 – 2 ч для деталей небольшого сечения и 3 – 8 ч для деталей массой от 200 до 1000 кг (диски газовых и паровых турбин, валы и цельнокованые роторы турбин и другие детали большой массы).

Так как структура отпущенной стали формируется в период выдержки при температуре отпуска, интенсивность последующего охлаждения не оказывает влияния на структурное состояние стали. Обычно от температуры отпуска детали охлаждают на спокойном воздухе.

Отпуск стали с дисперсной структурой перлита или бейнита

Сорбит, троостит или бейнит образуются при охлаждении стали из аустенитной области со скоростью, меньшей $v_{кр}$. Эти структуры часто образуются в отливках, а также в поковках, штамповых заготовках и сортовом прокате из легированных сталей при охлаждении их на воздухе от температуры деформации. При нагреве до температур, меньших температуры A_1, будут происходить структурные изменения, т.е. указанные структуры тоже «отпускаются».

При нагреве углеродистых сталей с дисперсными перлитными структурами происходят коагуляция и сфероидизация карбидов. В легированных сталях возможны и карбидные превращения: если перлитная структура появилась при значительном переохлаждении аустенита (например, структура троостита), когда образование специальных карбидов затруднено, отпуск при 600 – 700 °С вызовет превращение цементита в специальный карбид.

При отпуске бейнитных структур, помимо указанных процессов, происходит выделение карбидов из α-твердого раствора и изменение структуры феррита, как и при отпуске мартенсита.

Свойства отпущенной стали

Твердость отпущенной стали определяется несколькими факторами: уменьшение тетрагональности решетки, степени фазового наклепа и укрупнение карбидных частиц вызывают снижение твердости; выделение когерентных кристаллов ε-карбида и дисперсных кристаллов специальных карбидов, а также распад остаточного аустенита способствуют ее повышению.

В конструкционных сталях, в которых количество углерода обычно не превышает 0,7 %, твердость уменьшается непрерывно, однако ее снижение невелико до 100 – 120 °С. В инструментальных сталях с более высоким содержанием углерода эффект твердения вследствие выделения ε-карбида преобладает, поэтому твердость при отпуске до 100 – 120 °С несколько увеличивается. Изменение твердости углеродистых сталей в интервале температур II превращения в большой степени зависит от количества остаточного аустенита; например, в стали с содержанием 1,2 % С в интервале 200 – 300 °С интенсивность снижения твердости уменьшается (рис. 6.33, *а*).

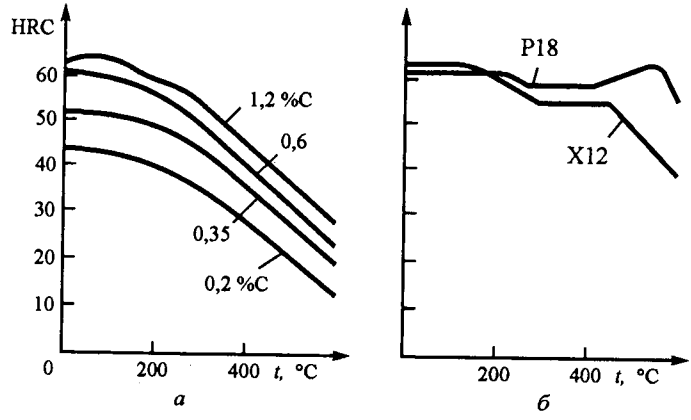


Рис. 6.33. Изменение твердости закаленных сталей при отпуске:

а – углеродистые стали; *б* – высоколегированные стали Х12 (2 % С, 12 % Cr), закалка от 950 °С и Р18 (0,75 % С, 18 % W, 4 % Cr, 1,2 % V), закалка от 1260 °С

Аналогично изменяется твердость при отпуске низколегированных и среднелегированных сталей, не содержащих карбидообразующих легирующих элементов. Сильные карбидообразователи задерживают выделение карбидов железа, поэтому при температуре отпуска до 400 – 500 °С твердость снижается незначительно (рис. 6.33, *б*). При температурах выделения дисперсных специальных карбидов в сложнолегированных сталях (Cr, W, V; Cr, Mo, V и др.) происходит повышение твердости несмотря на уменьшение содержания углерода в мартенсите. Увеличение твердости у сталей с хромом, вольфрамом (молибденом) и ванадием наблюдается при температуре 500 – 560 °С.

Для закаленной и неотпущенной сталей характерны довольно низкие значения временного сопротивления, предела упругости и предела текучести; при отпуске до 300 °С эти характеристики прочности возрастают, а при дальнейшем ее повышении монотонно снижаются. Наиболее высокое отношение $\sigma_{0,2}/\sigma_в$ в конструкционных сталях достигается после отпуска при 300 – 350 °С (рис. 6.34).

Характеристики пластичности δ и ψ возрастают по мере повышения температуры отпуска (см. рис. 6.34). Ударная вязкость непосредственно после закалки низкая. С повышением температуры отпуска ударная вязкость увеличивается, однако есть два температурных интервала, при которых у конструкционных сталей она заметно снижается: 250 – 350 и 500 – 600 °С. Понижение вязкости соответственно называют отпускной хрупкостью I и II рода (рис. 6.35). Природа охрупчивания сталей после отпуска при указанных температурах недостаточно ясна.

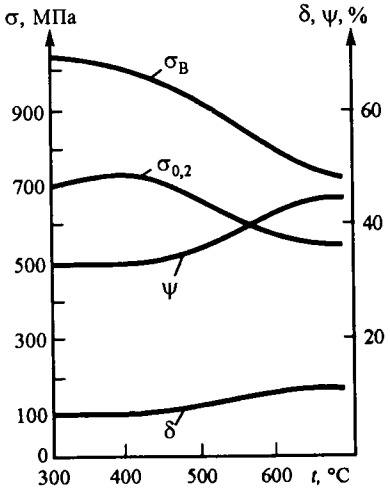


Рис. 6.34. Влияние температуры на механические свойства конструкционной углеродистой стали (0,45 % С)

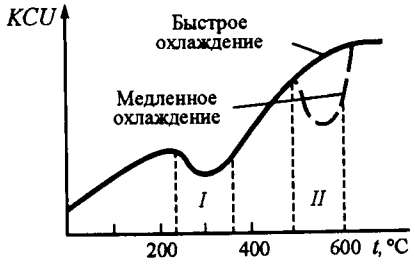


Рис. 6.35. Влияние температуры отпуска и скорости охлаждения от температуры отпуска на ударную вязкость конструкционных легированных сталей (схема):
I, II – отпускная хрупкость *I* и *II* рода соответственно

Понижение ударной вязкости после отпуска при 250 – 350 °С наблюдается у всех конструкционных сталей независимо от степени легирования. Заметное падение ударной вязкости после отпуска при 500 – 600 °С наблюдается только у легированных конструкционных сталей — хромистых, марганцевых, хромоникелевых, хромомарганцевых и т.д. Снижения вязкости почти не происходит в случае быстрого охлаждения от температуры отпуска (в воде или масле). Отпускная хрупкость II рода заметно подавляется даже при медленном охлаждении от температуры отпуска дополнительным легированием сталей молибденом или вольфрамом в количестве 0,3 и 1 % соответственно.

Комплексную термическую обработку, состоящую из полной закалки и высокого отпуска конструкционных сталей, называют *улучшением.*

6.7. Оборудование для термической обработки

К основному оборудованию для термической обработки относятся печи, нагревательные установки и охлаждающие устройства. По источнику теплоты печи подразделяют на электрические и топливные (газовые и редко — мазутные).

Для того чтобы избежать окисления и обезуглероживания стальных деталей при нагреве, рабочее пространство современных термических печей заполняют специальными защитными газовыми средами или нагревательную камеру вакуумируют. Для повышения производительности при термической обработке мелких деталей машин и приборов применяют скоростной нагрев, т.е. детали загружают в окончательно нагретую печь. Возникающие при нагреве временные тепловые напряжения не вызывают образования трещин и короблений. Однако скоростной нагрев опасен для крупных деталей (прокатных валков, валов и корпусных деталей), поэтому такие детали нагревают медленно (вместе с печью) или ступенчато. Иногда быстрый нагрев проводят в печах-ваннах с расплавленной солью (сверла, метчики и другие мелкие инструменты). На машиностроительных заводах для термической обработки применяют механизированные печи (рис. 6.36) и автоматизированные агрегаты.

Механизированная электропечь предназначена для закалки штампов или мелких деталей, укладываемых на поддон. Нагревательную и закалочную камеру можно заполнять защитной атмосферой, предохраняющей закаливаемые детали от окисления и обезуглероживания. С помощью цепного механизма *5* поддон с деталями по направляющим роликам перемещается в нагревательную камеру *4*.

После нагревания и выдержки тем же цепным механизмом поддон перемещается в закалочную камеру *2* и вместе со столиком *1* погружается в

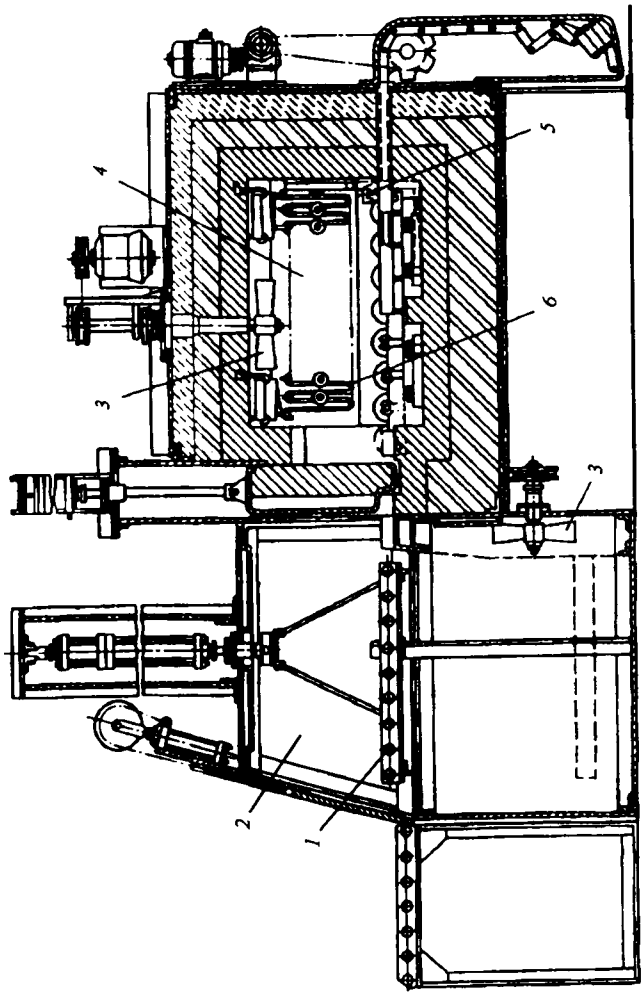


Рис. 6.36. Механизированная электропечь:
1 – подъемный столик; *2* – закалочная камера; *3* – вентиляторы; *4* – нагревательная камера; *5* – цепной механизм для передвижения поддона с деталями; *6* – электронагреватели

закалочную жидкость (масло или воду). После охлаждения столик поднимается пневмомеханизмом, и поддон выгружается из печи. Детали нагреваются в результате излучения электронагревателей *6* и конвективного теплообмена. Вентиляторы *3*, установленные в нагревательной камере и в закалочном баке, предназначены для интенсификации теплообмена, а также равномерного нагрева и охлаждения деталей.

В механизированных и автоматизированных агрегатах проводят весь цикл термической обработки деталей, например закалку и отпуск. Такие агрегаты состоят из механизированных нагревательных печей и закалочных баков, моечных машин и транспортных устройств конвейерного типа.

Поверхностный нагрев деталей проводят тогда, когда в результате поверхностной закалки требуется получить высокую твердость наружных слоев при сохранении мягкой сердцевины. Чаще всего закаливают наружный слой трущихся деталей машин.

Наиболее совершенным способом поверхностной закалки является закалка в специальных установках с нагревом токами высокой частоты. Этот способ нагрева очень производителен, может быть полностью автоматизирован и позволяет получать при крупносерийном производстве стабильное высокое качество закаливаемых изделий при минимальном их короблении и окислении поверхности.

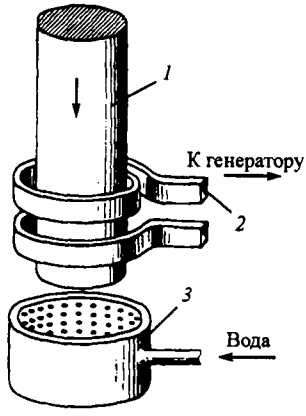


Рис. 6.37. Расположение индуктора, закаливаемой цилиндрической детали и спрейера при закалке с нагревом ТВЧ:
1 – деталь; *2* – индуктор; *3* – спрейер

Известно, что с увеличением частоты тока возрастает скин-эффект; плотность тока в наружных слоях проводника оказывается во много раз большей, чем в сердцевине. В результате почти вся тепловая энергия выделяется в поверхностном слое и вызывает его разогрев.

Нагрев деталей токами высокой частоты осуществляется индуктором. Если деталь имеет небольшую длину (высоту), то вся ее поверхность может быть одновременно нагрета до температуры закалки. Если же деталь длинная (рис. 6.37), нагрев происходит последовательно путем перемещения изделия относительно индуктора с рассчитанной скоростью.

Охлаждение при закалке с нагревом токами обычно осуществляется водой,

подающейся через спрейер — трубку с отверстиями для разбрызгивания воды, изогнутую в кольцо и расположенную относительно детали аналогично индуктору. Нагретый в индукторе участок детали или все изделие, перемещаясь, попадает в спрейер, где и охлаждается.

Преимущество поверхностной закалки деталей, так же как и большинства способов упрочнения поверхности (химико-термическая обработка, поверхностный наклеп, обкатка), состоит в том, что в поверхностных слоях деталей возникают значительные сжимающие напряжения.

В последнее время для термической обработки некоторых деталей применяют источники высококонцентрированной энергии (электронные и лазерные лучи).

Использование импульсных электронных пучков и лазерных лучей для локального нагрева поверхности деталей позволяет вести поверхностную закалку рабочих кромок инструментов и сильно изнашивающихся областей корпусных деталей. Иногда тонкий поверхностный слой доводят до оплавления и в результате быстрого охлаждения получают мелкозернистую или аморфную структуру.

При закалке с использованием источников высококонцентрированной энергии не требуются охлаждающие среды, так как локально нагретые поверхностные слои очень быстро остывают в результате отвода теплоты в холодную массу детали. В качестве источников энергии используют ускорители электронов и непрерывные газовые и импульсные лазеры.

Глава 7

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СПЛАВОВ

7.1. Общие закономерности

Химико-термической обработкой называют технологические процессы, приводящие к диффузионному насыщению поверхностного слоя деталей различными элементами.

Химико-термическую обработку применяют для повышения твердости, износостойкости, сопротивления усталости и контактной выносливости, а также для защиты от электрохимической и газовой коррозии.

Различают три стадии процесса химико-термической обработки.

На первой стадии протекают химические реакции в исходной (окружающей) среде, в результате которых образуются активные диффундирующие элементы, по-видимому, в ионизированном состоянии.

На второй стадии процесса они усваиваются насыщаемой поверхностью металла — происходит адсорбция или хемосорбция диффундирующих элементов, в результате чего тончайший поверхностный слой насыщается диффундирующим элементом (абсорбция), возникает градиент концентрации — движущая сила для следующей стадии процесса.

Третья стадия — диффузионное проникновение элемента в глубь насыщаемого металла, которое сопровождается образованием твердых растворов или фазовой перекристаллизацией.

Первая и вторая стадии процесса химико-термической обработки протекают значительно быстрее третьей — диффузионной стадии, где формируются структура и свойства диффузионной зоны. Третья стадия определяет скорость процесса химико-термической обработки.

Фазовые и структурные изменения, происходящие на диффузионной стадии процесса, можно предсказать с помощью двойных диаграмм состояния, если в диффузионном взаимодействии участвуют всего два элемента. При этом предполагается, что диффузионный процесс не интенсифицируется и образующаяся диффузионная зона находится в равновесном состоянии.

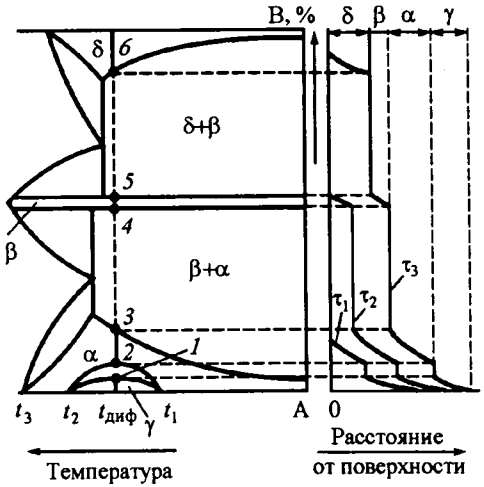


Рис. 7.1. Схема образования фаз в диффузионных слоях в соответствии с равновесной диаграммой состояния (время выдержки $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)

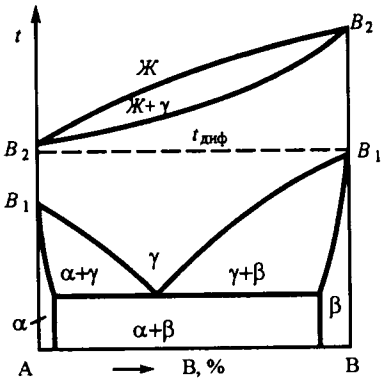


Рис. 7.2. Равновесная диаграмма состояния системы с эвтектоидным превращением γ-твердого раствора

Так, при длительном (τ_3) диффузионном насыщении элемента А элементом В можно добиться соответствия фазового состава диффузионной зоны равновесной диаграмме состояния (рис. 7.1). Последовательность образования фаз при температуре диффузионного насыщения соответствует последовательности их расположения на диаграмме (γ, α, β, δ на рис. 7.1). Однако фазы, имеющие на диаграмме состояния очень узкие области гомогенности, могут расти так медленно, что их слои в диффузионной зоне не обнаруживаются.

Двухфазные области в диффузионной зоне не образуются, так как через фазу постоянного состава диффузионный перенос невозможен из-за отсутствия градиента концентрации.

Двухфазный слой в диффузионной зоне может образоваться при медленном охлаждении от температуры диффузионного насыщения вследствие переменной растворимости и вторичных выделений α- и β-фазы. Кроме того, двухфазная смесь может образоваться в диффузионной зоне в результате фазовой перекристаллизации в процессе охлаждения от температуры диффузионного насыщения (рис. 7.2), в то время как при диффузионном насыщении образуется твердый раствор γ переменной концентрации[1].

[1] Двухфазные области могут также образоваться при насыщении сплава каким-либо элементом или чистого элемента сразу двумя диффундирующими элементами, так как в тройных системах возможно существование двойных смесей из фаз переменного состава.

Для однофазных областей диффузионной зоны зависимость роста толщины слоя от продолжительности насыщения при $t_{\text{диф}} = \text{const}$ подчиняется параболическому закону: $\Delta = k_1\sqrt{\tau}$, а зависимость толщины слоя от температуры при $\tau = \text{const}$ — экспоненциальному закону: $\Delta = k_2 e^{-Q/(2RT)}$, где k_1, k_2 — константы; Q — энергия активации диффузионных процессов. Толщина диффузионного слоя при $t_{\text{диф}} = \text{const}$ и $\tau = \text{const}$ тем больше, чем выше концентрация диффундирующего элемента на насыщаемой поверхности.

Существует множество способов химико-термической обработки, однако наибольшее распространение в промышленности получили процессы диффузионного насыщения из активных жидких и газовых сред. Более рациональной исходной средой является активизированная газовая среда, т.е. среда, лишенная нейтральных (балластных) примесей, где активный диффундирующий элемент образуется в результате диссоциации, диспропорционирования или восстановительных реакций, которые называются ведущими. Выявлять ведущие химические реакции можно экспериментально или расчетным путем. В последнем случае более вероятной считается реакция, имеющая более отрицательный изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса) или большую константу равновесия. В ряде случаев исходную газовую среду активизируют ионизацией в тлеющем разряде.

7.2. Диффузионное насыщение стальных деталей углеродом и азотом

Диффузионное насыщение стали углеродом, азотом и совместно этими элементами — наиболее распространенные в промышленности процессы химико-термической обработки.

Углерод и азот легко усваиваются поверхностью стали, образуют с железом твердые растворы внедрения и сравнительно быстро диффундируют на значительную толщину.

7.2.1. Цементация стали

Технологический процесс диффузионного насыщения углеродом называется *цементацией*. Обычно после цементации сталь подвергают закалке и низкому отпуску. После такого комплексного процесса концентрация углерода на поверхности стальной детали составляет 0,8 – 1 %, структура низкоотпущенного мартенсита с мелкими сфероидальными карбидами хорошо сопротивляется износу, твердость поверхности равна 750 – 950 HV.

Сердцевина детали, содержащая 0,08 – 0,25 % C, остается вязкой. Поверхности, не подлежащие цементации, защищают гальваническим омеднением; толщина медного слоя составляет 0,02 – 0,05 мм.

Цементации обычно подвергают такие детали машин, которые должны иметь износостойкую рабочую поверхность и вязкую сердцевину: зубчатые колеса, валы и пальцы, распределительные валики, кулачки, червяки и т.д.

Карбюризаторы

Исходную среду для цементации (науглероживания) принято называть *карбюризатором.* В основном применяют два способа цементации: в твердом и в газовом карбюризаторе. Несмотря на различные названия, процесс цементации в твердом и газовом карбюризаторе идет через газовую фазу. Наиболее распространенный твердый карбюризатор состоит в основном из древесного угля с добавкой 20 – 25 % $BaCO_3$ для интенсификации процесса и 3 – 5 % $CaCO_3$ для предотвращения спекания частиц карбюризатора. Детали, подлежащие цементации, и карбюризатор упаковывают в контейнер (стальной ящик) и нагревают в печи до 910 – 930 °C. При нагреве уголь взаимодействует с кислородом остаточного воздуха по реакции

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

Кроме того, оксид углерода образуется в результате реакции

$$BaCO_3 + C \rightarrow BaO + 2CO$$

На поверхности деталей протекает ведущая процесс цементации реакция диспропорционирования

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

в результате которой активный углерод адсорбируется насыщаемой поверхностью, находящейся в аустенитном состоянии, а CO_2 взаимодействует с углем, образуя новые порции CO.

Таким образом, в результате обратимой реакции диспропорционирования углерод переносится на насыщаемую поверхность.

При газовой цементации в качестве карбюризатора используют разбавленный природный газ (состоящий почти полностью из метана), контролируемые атмосферы, получаемые в специальных генераторах, а также

жидкие углеводороды (керосин, бензол и др.), каплями подаваемые в герметичное рабочее пространство печи, где они образуют активную газовую среду. Основная ведущая реакция при наличии метана

$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$$

В ряде случаев (эндотермическая контролируемая атмосфера) при наличии в газе CO возможна также реакция $2CO \rightarrow CO_2 + C$. В зависимости от состава газовой смеси и содержания углерода в стали атмосфера в рабочем пространстве печи может быть науглероживающей, обезуглероживающей и нейтральной. Нейтральному составу газовой смеси соответствует определенная равновесная концентрация углерода на поверхности стальной детали. Эту концентрацию углерода принято называть углеродным потенциалом контролируемой атмосферы. Следовательно, науглероживание будет происходить в том случае, если концентрация углерода на поверхности стали будет меньше углеродного потенциала газовой смеси при данной температуре.

Структура цементованного слоя

Типичная структура цементованного слоя на поверхности низкоуглеродистой стали после медленного охлаждения от температуры цементации показана на рис. 7.3. Обычно ее сопоставляют со схемами, представленными на рис. 7.4. Наружная часть слоя, содержащая $> 0,8\,\%$ C, имеет структуру заэвтектоидных сталей — перлит и вторичный цементит, который при медленном охлаждении выделяется на границах аустенитных зерен в виде оболочек (на шлифе сетка). Средняя часть слоя, имеющая эвтектоидную концентрацию, состоит из перлита. Далее по направлению к сердцевине концентрация углерода уменьшается, структура соответствует доэвтектоидной стали, причем количество перлита уменьшается при приближении к сердцевине.

Принято различать полную и эффективную толщину цементованного слоя (см. рис. 7.4).

За эффективную толщину принимают сумму заэвтектоидной, эвтектоидной и половины доэвтектоидной зоны слоя. Эффективная толщина цементованного слоя обычно составляет 0,5 – 1,8 мм и в исключительных случаях достигает 6 мм (при больших контактных нагрузках на цементованную поверхность).

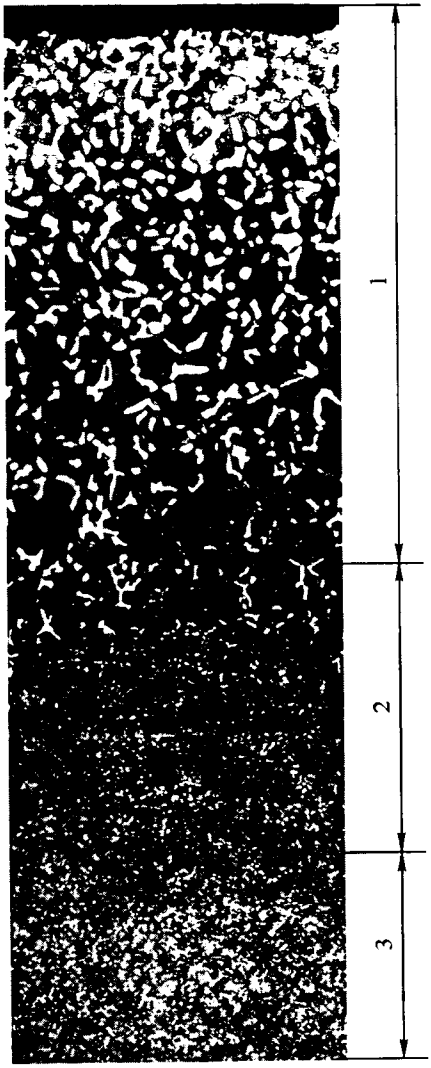


Рис. 7.3. Микроструктура диффузионного слоя после цементации низкоуглеродистой стали. ×200:
1 – заэвтектоидная зона; *2* – эвтектоидная зона; *3* – доэвтектоидная зона

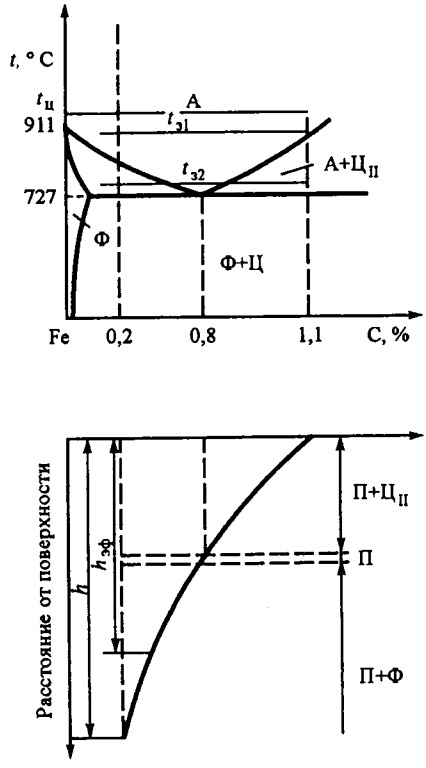


Рис. 7.4. Участок диаграммы состояния Fe – Fe_3C, а также изменение содержания углерода и структуры по толщине цементованного слоя h (схема)
$t_ц$ – температура цементации; $t_{з1}$, $t_{з2}$ – температура нагрева при первой и второй закалке соответственно

Структура после цементации получается крупнозернистой в связи с длительной выдержкой деталей при температуре науглероживания. Длительность изотермической выдержки при цементации зависит от заданной толщины слоя и марки цементируемой стали.

Таблица 7.1. **Зависимость средних скоростей газовой цементации низкоуглеродистых сталей от температуры и толщины слоя**

Толщина слоя, мм	$v_{ср}$, мм/ч, при t, °С						
	850	875	900	925	950	975	1000
До 0,5	0,35	0,4	0,45	0,55	0,75	–	–
0,5 – 1	0,16	0,2	0,3	0,4	0,55	0,85	0,96
1 – 1,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,55	0,75
1,5 – 2	0,06	0,1	0,15	0,2	0,25	0,38	0,55
2 – 2,5	0,04	0,07	0,12	0,15	0,2	0,32	0,4
2,5 – 3	–	–	0,1	0,13	0,18	0,28	0,35
3 – 3,5	–	–	0,07	0,1	0,16	0,21	0,27
3,5 – 4	–	–	0,04	0,06	0,12	0,18	0,25

Процесс газовой цементации идет быстрее, так как не приходится нагревать ящик с карбюризатором (табл. 7.1). Кроме того, этот процесс легко регулируется и автоматизируется. На заводах работают автоматизированные агрегаты для цементации, которые регулируют процесс по углеродному потенциалу.

Термическая обработка после цементации

Для получения заданного комплекса механических свойств после цементации необходима дополнительная термическая обработка деталей.

В зависимости от условий работы, а также от выбранной для изготовления детали стали режим упрочняющей термической обработки может отличаться. Для тяжело нагруженных трущихся деталей машин, испытывающих в условиях работы динамическое нагружение, в результате термической обработки нужно получить не только высокую поверхностную твердость, но и высокую прочность (например, для зубчатых колес — высокую прочность на изгиб), а также высокую ударную вязкость. Для обеспечения указанных свойств необходимо мелкое зерно как на поверхности детали, так и в сердцевине. В таких ответственных случаях цементованные детали подвергают сложной термической обработке, состоящей из двух последовательно проводимых закалок и низкого отпуска.

При первой закалке деталь нагревают до температуры на 30 – 50 °С выше температуры Ac_3 цементируемой стали. При таком нагреве во всем объеме детали образуется аустенит (см. рис. 7.4). Нагрев до температур, лишь немного превышающих Ac_3, вызывает перекристаллизацию сердцевины детали с образованием мелкого аустенитного зерна, что обеспечит мелкозернистость продуктов распада. При температуре $t_{з1}$ как видно на рис. 7.4, весь диффузионный слой переходит в аустенитное состояние, поэтому, чтобы предотвратить выделение цементита, проводят закалку.

При второй закалке деталь нагревают до $t_{з2}$ с превышением на 30 – 50 °С температуры Ac_1 (см. рис. 7.4). В процессе нагрева мартенсит, полученный в результате первой закалки, отпускается, что сопровождается образованием глобулярных карбидов, которые в определенном количестве сохраняются после неполной закалки в поверхностной заэвтектоидной части слоя, увеличивая его твердость. Вторая закалка обеспечивает также мелкое зерно в науглероженном слое.

Окончательной операцией термической обработки является низкий отпуск при 160 – 200 °С, уменьшающий остаточные напряжения и не снижающий твердость стали (рис. 7.5).

После двойной закалки и низкого отпуска поверхностный слой приобретает структуру отпущенного мартенсита с включениями глобулярных карбидов. Структура сердцевины детали зависит от легированности стали. Если для цементации выбрана углеродистая сталь, то из-за малой прокаливаемости в сердцевине получится сорбитная структура; если же цементировалась легированная сталь, то в зависимости от количества легирующих элементов сердцевина может приобрести структуру бейнита или низкоуглеродистого мартенсита. Во всех случаях из-за низкого содержания углерода будет обеспечена достаточно высокая ударная вязкость.

Детали менее ответственного назначения после цементации подвергают более простой термической обработке, состоящей из одной закалки и низкого отпуска.

Если для цементации выбирают природно-мелкозернистые стали и содержание углерода на поверхности близко к эвтектоидному, то и при одной закалке получают удовлетворительные свойства, как в сердцевине, так и в цементованном слое. Однократную закалку широко используют на заводах массового производства, где цементацию ведут в газовом карбюризаторе. Выгодно и удобно в этом случае закалку проводить после цементационного нагрева (рис. 7.6). Цементованные детали подвергают шлифованию.

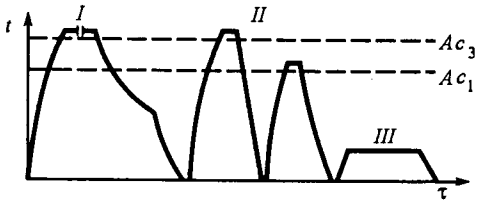


Рис. 7.5. Схема термической обработки ответственных деталей машин после цементации:
I – цементация; *II* – двойная закалка; *III* – низкий отпуск

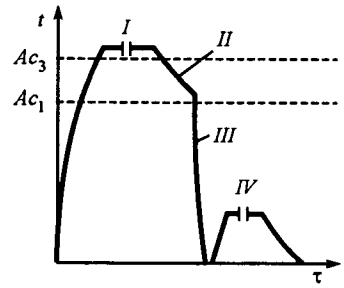


Рис. 7.6. Схема термической обработки при однократной закалке после цементации:
I – цементация; *II* – подстуживание; *III* – закалка; *IV* – отпуск

7.2.2. Азотирование стали

Азотированием называют процесс диффузионного насыщения азотом поверхностной зоны деталей. Азотирование применяют для повышения износостойкости и предела выносливости деталей машин (коленчатые валы, гильзы цилиндров, червяки, валики, шестерни и др.)

До азотирования детали подвергают закалке, высокому отпуску (улучшению) и чистовой обработке. После азотирования детали шлифуют или полируют.

Обычное азотирование проводят при температуре 500 – 600 °С в муфелях или контейнерах, через которые пропускается диссоциирующий аммиак (рис. 7.7).

Вероятно, что на стальной поверхности происходит реакция диссоциации аммиака с выделением ионов азота, которые адсорбируются поверхностью детали, а затем диффундируют вглубь.

При нагреве аммиака в изолированном объеме возможна лишь реакция с образованием молекулярного азота

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$$

который не может диффундировать в сталь без ионизации.

Формирование структуры азотированной зоны в углеродистых сталях происходит примерно так же, как при азотировании железа. Поэтому, пользуясь диаграммой состояния Fe – N (рис. 7.8), можно предсказать структуру азотированной зоны низкоуглеродистых сталей. По мере

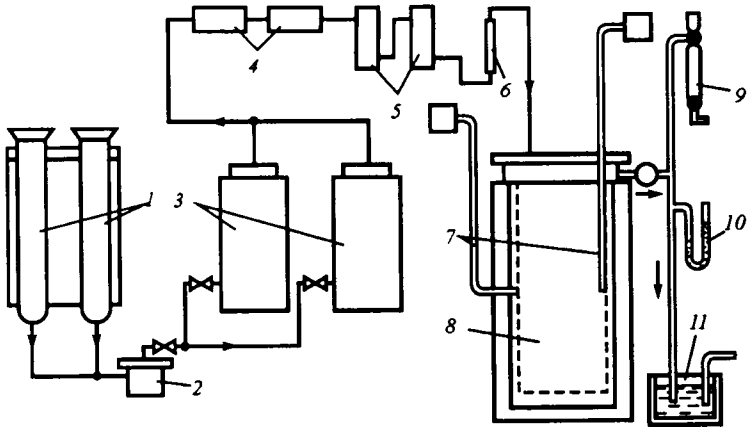


Рис. 7.7. Схема установки для азотирования:
1 – баллон с аммиаком; *2* – фильтр; *3* – испаритель; *4* – отстойники для очистки аммиака; *5* – фильтр тонкой очистки и осушитель; *6* – ротаметр; *7* – термопара; *8* – печь для азотирования; *9* – диссоциометр; *10* – манометр; *11* – гидравлический затвор

насыщения железа азотом при температуре ниже 590 °С сначала образуется α-твердый раствор внедрения азота в железо, затем слой γ-фазы с ГЦК решеткой и упорядоченным расположением атомов азота в центрах элементарных ячеек. Обычно процесс азотирования завершается образованием на поверхности слоя ε-фазы с ГП решеткой и упорядоченным расположением атомов в широком интервале концентраций азота.

При медленном охлаждении после азотирования вследствие переменной растворимости азота в α- и ε-фазах (см. рис. 7.8) происходит выделение вторичной γ_{II}-фазы, и структура азотированной зоны от поверхности к сердцевине становится следующей: $\varepsilon + \gamma'_{II} \rightarrow$ $\rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma'_{II} \rightarrow \alpha$.

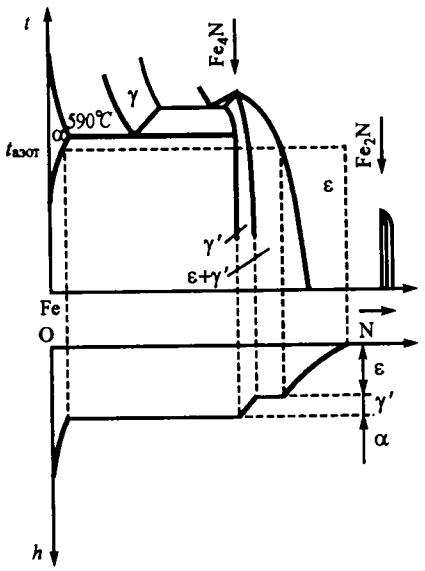


Рис. 7.8. Участок диаграммы состояния системы Fe – N, а также изменение содержания азота и фазового состава по толщине слоя h при температуре азотирования $t_{азот}$

При азотировании углеродистых сталей с увеличением содержания углерода уменьшается скорость диффузии азота и возможно образование карбонитридных фаз.

Азотированная сталь, имеющая на поверхности слой ε-фазы, коррозионностойка в воде и в атмосферных условиях. В системе Fe – N ε- и γ'-фазы имеют сравнительно невысокую твердость — соответственно 450 HV и 550 HV. Значительно большая твердость достигается при азотировании специально легированных сталей, которые содержат более активные нитридообразующие элементы: Cr, Mo, Al, V, Ti.

При азотировании структуры диффузионной зоны легированных и углеродистых сталей аналогичны. Однако легирование изменяет состав фаз и температурные границы их образования; при изотермической выдержке в процессе азотирования могут образовываться двухфазные слои в диффузионной зоне.

Высокие твердость и износостойкость получаются после азотирования легированной стали 38Х2МЮА, содержащей, %: 0,35 – 0,42 C; 1,35 – 1,65 Cr; –0,7 – 1,10 Al и 0,15 – 0,25 Mo. Комплексное легирование хромом, алюминием и молибденом позволяет повысить твердость азотированного слоя до 1200 HV. Молибден также устраняет отпускную хрупкость, которая может возникнуть при медленном охлаждении от температуры азотирования.

Процесс азотирования — весьма длительная операция. Так, при обычном азотировании стали 38Х2МЮА диффузионную зону толщиной около 0,5 мм получают при 500 – 520 °C за 55 ч выдержки. Такую же толщину зоны можно получить за 40 ч, если применить двухступенчатый режим азотирования: 510 °C, 15 и 550 °C, 25 ч.

По сравнению с цементованными азотированные слои легированных сталей имеют более высокие твердость и износостойкость. Однако азотирование используют реже, чем цементацию, из-за большей длительности процесса и меньшей толщины упрочненного слоя, что ограничивает контактные нагрузки на поверхность детали.

7.2.3. Насыщение поверхности стали одновременно углеродом и азотом

Исследования показали, что в ряде случаев совместное диффузионное насыщение стали азотом и углеродом позволяет получать определенные преимущества. Например, азот способствует диффузии углерода, поэтому можно понизить температуру диффузионного насыщения до 850 °C и получить примерно такое же науглероживание, как при цементации. В этом

случае уменьшится рост зерна аустенита и последующую закалку можно проводить сразу же после некоторого подстуживания. Такой процесс называют *нитроцементацией*, так как исходной средой является смесь цементирующего газа с 3 – 5 % NH_3, а в диффузионной зоне образуются карбонитриды. Нитроцементованный слой хорошо сопротивляется износу и коррозии.

Нитроцементацию широко применяют на автомобильных и тракторных заводах для упрочнения поверхностей нешлифуемых деталей.

Одновременное насыщение стали углеродом и азотом можно также проводить при 820 – 860 °С в расплавленных солях, содержащих цианистый натрий. В ванне, имеющей состав, %: 20 – 25 NaCN, 25 – 50 NaCl и 25 – 50 Na_2CO_3, за 1 ч выдержки при указанной температуре можно получить диффузионный слой толщиной примерно 0,3 мм, который после закалки от 820 – 860 °С из ванны и отпуска при 180 – 200 °С приобретает поверхностную твердость 58 – 62 HRC и содержит примерно 0,7 % С и 1 % N. Цианированный слой по сравнению с цементованным обладает более высокой износостойкостью.

Полагают, что при активном участии кислорода воздуха в цианистой ванне протекают следующие реакции:

$$2NaCN + O_2 \rightarrow 2NaCNO$$

$$2NaCNO + O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + CO + 2N$$

$$2CO \rightarrow CO_2 + C$$

Нейтральные соли NaCl и Na_2CO_3 добавляют для повышения температуры плавления ванны, что несколько уменьшает испарение дорогих и ядовитых солей при температурах цианирования. Существенный недостаток цианирования — ядовитость цианистых солей, что требует принятия специальных мер по охране труда и окружающей среды.

В связи с этим разработаны низкотемпературные процессы насыщения азотом и углеродом из расплавов нетоксичных солей — цианатов и карбонатов. Такие процессы известны под названием «Карбонитрация», (СССР), «Тенифер» (Германия) и «Мелонайт» (США).

Специальными мерами (продувка ванны воздухом, охлаждение деталей в расплаве едкого натра и нитрита натрия) добиваются ликвидации образования ионов $[CN^-]$.

Для повышения стойкости быстрорежущего инструмента после закалки и высокого отпуска проводят карбонитрацию.

В зависимости от вида инструмента режим процесса устанавливают в следующих пределах: температура расплава 530 – 570 °С, время выдержки 5 – 30 мин.

7.3. Ионная химико-термическая обработка сплавов

Ионизацией называют отрыв электронов от атомов и превращение этих атомов и положительные ионы. Сущность ионной химико-термической обработки заключается в том, что в разреженной газовой среде между катодом (деталью) и анодом (стенкой вакуумной камеры) возбуждается тлеющий разряд. Физической основой возникновения тлеющего разряда является столкновение носителей разряда в электростатическом поле. При этом вследствие ионизации газа непрерывно образуются новые носители заряда, благодаря чему поддерживается постоянный ток между анодом и катодом. В табл. 7.2 представлены результаты масс-спектроскопического анализа ионного состава прикатодной области тлеющего разряда, которые впервые были получены в МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1965 г. Сопоставление данных, приведенных в табл. 7.2, с металлографическим анализом диффузионных слоев после ионного азотирования железа по тем же режимам позволило сделать вывод, что интенсивность процесса зависит от оптимального количества ионов атомарного азота (N^+). Так, в смеси 99 % N_2 + 1 % O_2 процесс ионного азотирования не состоялся (мало N^+), несмотря на то, что относительное количество N_2^+ возрастало с 55,5 до 61,5 %.

Ионная химико-термическая обработка — хорошо управляемый, экологически чистый процесс, который можно применять для деталей, изготавливаемых из любых сталей, чугунов и титановых сплавов. Изменяя плотность энергии плазмы, можно управлять интенсивностью диффузионного насыщения поверхности деталей. Ионная химико-термическая обработка — это технологически совершенный процесс, более экономичный и производительный по сравнению с традиционными способами. При этом не требуются специальные методы защиты от азотирования или цементации — экраны или заглушки легко предотвращают ионную бомбардировку поверхности, не нужно приготавливать эндо- или экзогаз в газогенераторах. Ионное азотирование можно проводить в слабом протоке чистого азота при сравнительно низком давлении 500 – 1300 Па и напряжении 300 – 800 В.

Начальный этап технологического процесса связан с катодной очисткой поверхности детали при давлении примерно 20 Па и напряжении 1000 В. В результате бомбардировки положительными ионами деталь разогревается до заданной температуры и азотируется в рабочей смеси газов. Если температура детали недостаточна для азотирования, применяют дополнительный радиационный нагрев. Схема установки для ионного азотирования представлена на рис. 7.9. Общий вид промышленных установок приведен на рис. 2 и 3 (см. цветную вклейку).

Таблица 7.2. **Зависимость относительной интенсивности образования ионных соотношений от исходного состава газовой смеси ($U = 800$ В, $p = 133$ Па)**

Состав газовой среды, % (об.)	$I_i/I_{общ}$, %														$I_{\Sigma N}$	$I_{\Sigma H}$	$I_{\Sigma O}$	$I_{общ}$	$E_{общ}$, кэВ
	N^+	N_2^+	N_3^+	N_4^+	NH_4^+	NH_3^+	N_2H^+	NO^+	N_2O^+	H^+	H_2^+	H_3^+	H_2O^+	O_2^+	пА				
$100N_2$	16,8	55,5	6,0	13,8	2,1	1,2	1,6	–	0,8	1,4	0,6	–	–	0,4	895	68	12	975	0,23
$99N_2 + 1H_2$	15,1	40,0	1,2	5,7	9,6	0,5	8,6	–	0,5	11,7	5,1	0,7	–	–	624	361	5	994	0,19
$95N_2 + 5H_2$	11,8	35,6	–	3,1	16,1	–	10,7	–	0,3	14,4	8,0	–	–	–	505	490	3	998	0,18
$75N_2 + 25H_2$	9,8	30,0	–	2,3	16,7	–	10,8	–	–	17,0	13,0	–	–	–	477	647	–	1124	–
$99N_2 + 1O_2$	8,1	61,5	–	0,8	–	–	1,9	9,0	1,1	1,8	0,8	–	9,0	9,5	436	28	111	620	0,16

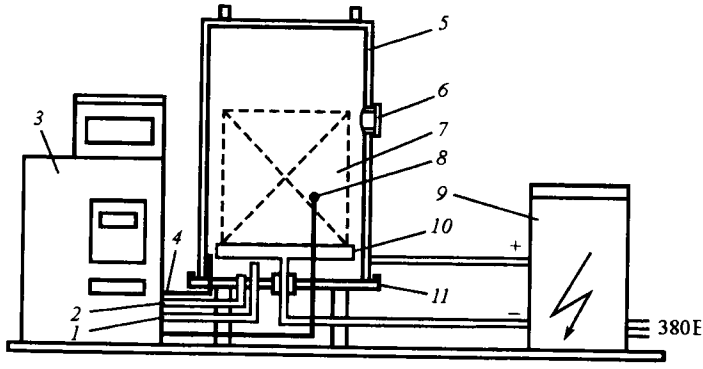


Рис. 7.9. Принципиальная схема установки для ионного азотирования:
1 – трубопровод для подачи смеси азота с водородом; *2* – трубопровод к вакуумному насосу; *3* – шкаф управления установкой с вакуумным насосом, потенциометром, фильтрами, дугогасящим устройством и другими приборами; *4* – вакуумный датчик; *5* – водоохлаждаемая рабочая камера установки; *6* – смотровое окно; *7* – садка азотируемых деталей; *8* – термопара для измерения температуры в детали-свидетеле; *9* – источник электропитания постоянным током; *10* – катодная плита; *11* – подовая плита

В МГТУ им. Н.Э. Баумана и на ММПП «Салют» разработаны технологические процессы ионного азотирования режущего и штампового инструментов. Ионное азотирование режущего инструмента из стали Р6М5 при 400 °С в течение 40 мин примерно в два раза повысило его стойкость при точении труднообрабатываемых сплавов (ВТ-1, ХН73МБТЮ). После ионного азотирования при 500 – 600 °С в течение 8 – 10 ч стойкость штампа из стали 4Х5В2ФС возросла в три раза при штамповке заготовок из титановых сплавов ВТ3-1, ВТ20 и никелевого сплава ХН77ТЮР. Кроме того, разработан технологический процесс изготовления высокоточных зубчатых колес (рис. 4 и 5, цветная вклейка) из теплостойких сталей 16Х3НВМФБ-Ш (ВКС-5) и 16Х2Н3МФБАЮ-Ш (ВКС-7) с применением ионного азотирования и финишной операции хонингования вместо шлифования. Этот процесс особенно эффективен для ажурных зубчатых колес, обработка которых по старой технологии (цементация, закалка, отпуск) сопровождалась их интенсивным короблением. Значительное повышение износостойкости (в 5 – 10 раз) обеспечивает ионное азотирование титановых сплавов в низкоазотных газовых смесях при температуре около 850 °С.

Следует заметить, что даже при ионном азотировании трудно получить большую толщину диффузионного слоя при температуре около

500 °С. Поэтому для зубчатых колес с большим модулем зацепления, испытывающих значительные удельные нагрузки, можно рекомендовать технологический процесс, включающий ионную нитроцементацию.

7.4. Диффузионное насыщение деталей металлами и неметаллами. Циркуляционный метод химико-термической обработки

Для многих деталей теплоэнергетического машиностроения требуются жаростойкие покрытия. Их поверхность должна хорошо сопротивляться окислительному действию рабочей или окружающей среды. Традиционными способами получения таких покрытий являются алитирование (алюминирование), хромирование и силицирование из порошковых смесей, содержащих диффундирующий элемент, активизатор (NH_4Cl, NH_4J и др.) и нейтральный порошок (шамот, глинозем и др.) для предотвращения спекания смеси.

Насыщаемые детали вместе с порошком упаковывают в металлические контейнеры с плавкими затворами, нагревают в печи до 1000–1200 °С и выдерживают несколько часов для получения диффузионных слоев заданных толщины и структуры.

Примеры некоторых порошковых смесей приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. **Составы порошковых смесей для алитирования, хромирования и силицирования**

Процесс химико-термической обработки	Состав смеси, %
Алитирование	49–49,5 Al; 49–49,5 Al_2O_3; 1–2 NH_4Cl
	99,5 FeAl; 0,5 NH_4Cl
Хромирование	50 FeCr; 43 Al_2O_3; 7 NH_4Cl
	60 FeCr; 38,8 каолина; 1,2 NH_4Cl
Силицирование	40 Si; 59 Al_2O_3; 1 NH_4Cl
	75 FeSi; 20 шамот; 5 NH_4Cl

В процессе химико-термической обработки в контейнере одновременно или последовательно протекает несколько химических реакций, которые имеют различное значение для данного диффузионного насыщения.

Наряду с основными или ведущими реакциями протекают побочные, иногда нежелательные превращения. Так, во время нагрева в алитирующей смеси протекают следующие реакции:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$$

$$NH_3 \rightarrow 1/2N_2 + 3/2H_2$$

$$2HCl + 2/3A1 \rightarrow 2/3AlCl_3 + H_2$$

Более легкие газы — водород, азот и хлористый водород — частично выходят через отверстия или плавкий затвор контейнера, а более устойчивые и тяжелые пары хлористого алюминия реагируют с алюминием по реакциям диспропорционирования

$$2/3AlCl_3 + 4/3Al \rightleftarrows 2AlCl$$

$$2/3AlCl_3 + 1/3Al \rightleftarrows AlCl_2$$

Процесс алитирования различных сплавов происходит либо в результате выделения на насыщаемой поверхности алюминия по реакциям диспропорционирования, либо в результате взаимодействия субхлоридов $AlCl_2$ и $AlCl$ с элементами насыщаемых сплавов по реакциям типа

$$AlCl_2 + Fe \rightarrow 2/3AlCl_3 + 1/3Fe_3Al$$

$$AlCl + Ni \rightarrow 2/3AlCl_3 + 1/3Ni_3Al$$

$$AlCl_2 + 1/3Fe \rightarrow 2/3AlCl_3 + 1/3FeAl$$

В соответствии с приведенными реакциями в контейнере в ходе диффузионного насыщения алюминием восстанавливается $AlCl_3$, который вновь вступает в обратимые реакции.

На этом принципе основан циркуляционный метод диффузионного насыщения металлов различными элементами. Так, для алитирования в хлоридной среде достаточно в рабочую камеру установки, где находятся обрабатываемые детали и алюминий, ввести пары хлористого алюминия после удаления воздуха. При температуре алитирования в рабочей камере (муфеле) устанавливается термодинамическое равновесие составляющих

газовой смеси (рис. 7.10), и процесс алитирования происходит в результате нарушения и восстановления этого равновесия как вблизи насыщаемой поверхности, так и вблизи поверхности расплавленного алюминия.

Циркуляционным методом можно проводить диффузионное насыщение не только алюминием, кремнием, хромом, но и рядом других элементов как в отдельности, так и совместно в специальной установке, схема которой показана на рис. 7.11, а общий вид на рис. 6 (см. цветную вклейку).

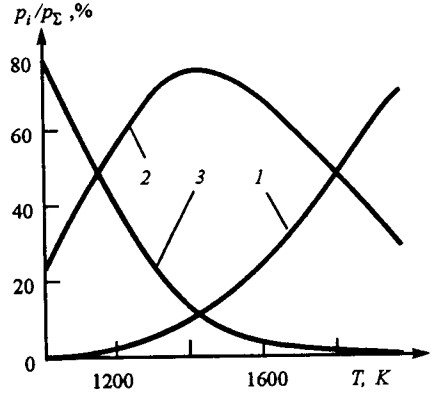


Рис. 7.10. Зависимость парциальных давлений p_i хлоридов алюминия от температуры при суммарном давлении $p_\Sigma = 9{,}81 \cdot 10^4$ Па:
1 – AlCl; *2* – $AlCl_2$; *3* – $AlCl_3$

В замкнутом рабочем пространстве установки диффундирующие элементы переносятся при систематическом восстановлении газа-переносчика в результате обратимых химических реакций. В муфеле установки предусматривается раздельное расположение насыщаемых деталей и материала, содержащего диффундирующий элемент. Движущая сила циркуляционного процесса — перепад парциального давления газа-переносчика диффундирующего элемента между зонами расположения исходного материала и насыщаемого сплава. Перепад давлений порождается либо перепадом температур между зонами расположения диффундирующего элемента и деталей, либо перепадом активностей диффундирующего элемента в исходном материале и на поверхности насыщаемых деталей.

Термодинамический расчет равновесного состава хлоридов алюминия при 900 °С показывает, что парциальные давления дихлорида алюминия (газа-переносчика диффундирующего элемента) над поверхностью алюминия, где активность $a_{Al} = 1$, и над поверхностью фазы FeAl, где $a_{Al} = 0{,}066$, различны. Равновесные парциальные давления p_i/p_Σ хлоридов алюминия над поверхностью алюминия и фазы FeAl при 900 °С приведены ниже, %:

	Над жидким алюминием	Над FeAl
$AlCl_3$	45,30	70,70
$AlCl_2$	53,38	29,08
AlCl	1,414	0,269

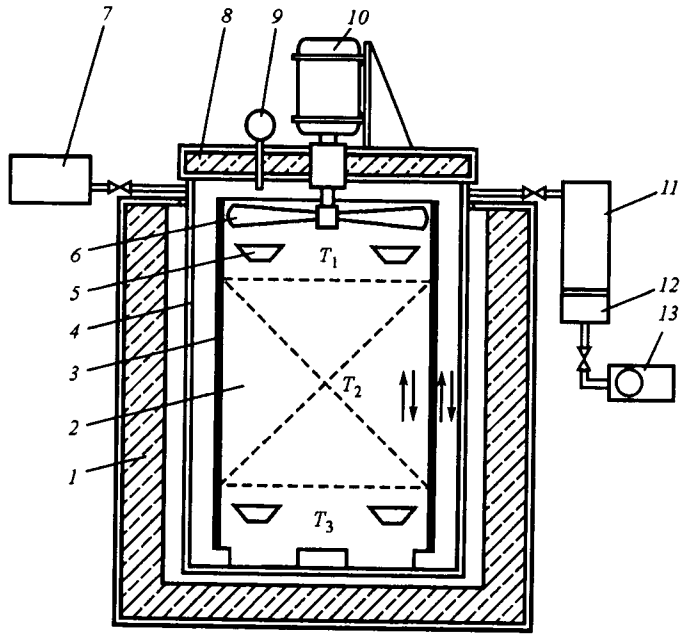


Рис. 7.11. Принципиальная схема циркуляционной установки для химико-термической обработки:
1 – нагревательная печь; *2* – садка деталей; *3* – направляющий цилиндр; *4* – муфель; *5* – емкость с диффундирующими элементами; *6* – реверсивный вентилятор; *7* – испаритель; *8* – крышка муфеля; *9* – вакуумметр; *10* – электродвигатель; *11* – конденсатор-поглотитель; *12* – фильтр; *13* – вакуумный насос

Видно, что равновесное парциальное давление дихлорида алюминия над поверхностью алюминия больше, чем над поверхностью FeAl, содержащего 50 ат. % алюминия.

В результате принудительной циркуляции или естественной конвекции в муфеле установки обогащенная дихлоридом алюминия газовая среда, вступая в контакт с насыщаемой поверхностью, стремится изменить свой состав в сторону уменьшения парциального давления $AlCl_2$, т.е. становится возможной реакция диспропорционирования с образованием $AlCl_3$ и выделением алюминия на насыщаемой поверхности.

Таким же образом изменяется парциальное давление монохлорида алюминия, однако при расчетной температуре 900 °С его давление мало, поэтому AlCl в этих условиях практически не участвует в переносе алюминия.

Диффузионное насыщение циркуляционным методом можно проводить в изотермических условиях и при заданном температурном перепаде между зонами расположения деталей и диффундирующего элемента.

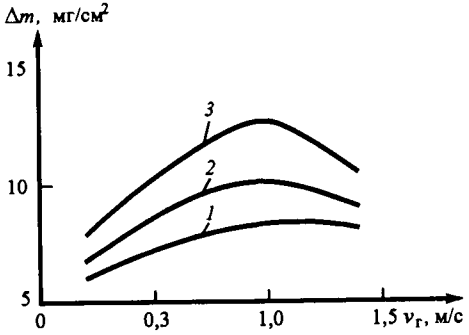


Рис. 7.12. Влияние скорости газового потока $v_г$ и температуры на приращение массы Δm при алитировании никеля в йодидной среде циркуляционным методом в течение 3 ч при суммарном давлении $4 \cdot 10^4$ Па:
1 – 1000 °С; *2* – 1050 °С; *3* – 1100 °С

Для получения равномерных покрытий на деталях в муфеле циркуляционной установки поддерживается реверсируемое движение газовой среды.

Исследованиями установлено, что максимальная толщина диффузионного слоя получается при критической скорости газового потока. соответствующей переходу ламинарного течения в турбулентное (рис. 7.12).

Циркуляционный метод позволяет получать качественные диффузионные многокомпонентные покрытия в химически чистой газовой смеси, без балластных добавок и попутного насыщения другими элементами. Процесс можно вести в безводородной (взрывобезопасной) галогенидной среде без выхода этих газов в окружающую атмосферу.

Для поддержания незатухающего циркуляционного процесса диффузионного насыщения необходимо, чтобы рабочая газовая среда не вызывала обменных реакций с насыщаемым сплавом, затрудняющих восстановление газа-переносчика.

О возможности предполагаемых обменных реакций можно судить по расчетам ΔG^0_T для температуры диффузионного насыщения. Реакция считается возможной при отрицательной ΔG^0_T.

В табл. 7.4 представлены расчетные варианты циркуляционного метода диффузионного насыщения, многие из которых реализованы на практике.

Многокомпонентные диффузионные покрытия циркуляционным методом можно получать либо последовательно, либо путем выравнивания активностей исходных материалов. Например, для одновременного насыщения поверхности детали алюминием и кремнием или алюминием и хромом в рабочую камеру установки следует загружать не чистый алюминий, а интерметаллиды FeAl или NiAl.

Таблица 7.4. **Варианты циркуляционного метода диффузионного насыщения металлов**

Вариант	Диффундирующий элементы	Ведущая обратимая реакция	Расчетная равновесная температура T_0, К	Насыщаемые металлы
I	Алюминий	$3AlCl \rightleftarrows 2Al + AlCl_3$	1640	Fe, Ni, Mo, W, Nb, Cu
		$3AlCl_2 \rightleftarrows Al + 2AlCl_3$	1190	
		$3AlJ \rightleftarrows 2Al + AlJ_3$	1115	Fe, Ni, Mo, W, Nb, Ta
		$3AlF_2 \rightleftarrows Al + 2AlF_3$	1000	
	Кремний	$2SiCl_2 \rightleftarrows Si + SiCl_4$	1630	Ni, Mo, W, Nb, Ta
		$2SiJ_2 \rightleftarrows Si + SiJ_4$	1758	
		$2SiF_2 \rightleftarrows Si + SiF_4$	725	Fe, Ni, Mo, W, Ti, Cr
	Бор	$3BCl_2 \rightleftarrows B + 2BCl_3$	1973	Ni, Mo, W
		$3BF_2 \rightleftarrows B + 2BF_3$	1450	Fe, Ni, Mo, W, Cr
	Бериллий	$2BeCl \rightleftarrows Be + BeCl_2$	1880	Fe, Ni, Mo, W, Cu
	Углерод	$2CO \rightleftarrows C + CO_2$	970	Fe, Ni, Co
	Титан	$2TiJ_2 \rightleftarrows Ti + TiJ_4$	1360	Fe, Ni, Mo, W
	Цирконий	$2ZrJ_2 \rightleftarrows Zr + ZrJ_4$	1160	
II	Хром	$CrJ_2 \rightleftarrows Cr + J_2$	–	Fe, Ni, Mo, W
	Ниобий	$2NbJ_5 \rightleftarrows 2Nb + 5J_2$	1234	Ni, Mo, W
III	Хром	$2CrF_3 + 3H_2 \rightleftarrows 2Cr + 6HF$	1370	Fe, Ni, Mo, W
	Ванадий	$VF_3 + H_2 \rightleftarrows V + 2HF$	1340	
	Ниобий	$2NbCl_5 + 5H_2 \rightleftarrows 2Nb + 10HCl$	1000	Ni, Mo, W
	Никель	$NiCl_2 + H_2 \rightleftarrows Ni + 2HCl$	723	Mo, W
	Германий	$GeCl_4 + H_2 \rightleftarrows Ge + 4HCl$	800	Mo, Ni, W
IV	Кремний	$SiCl_4 + H_2 \rightleftarrows SiCl_2 + 2HCl$	1635	Ni, Mo, W, Nb, Ta
		$2SiCl_2 \rightleftarrows Si + SiCl_4$	1630	
	Бор	$2BCl_3 + H_2 \rightleftarrows 2BCl_2 + 2HCl$	1773	Ni, Mo, W
		$3BCl_2 \rightleftarrows B + 2BCl_3$	1973	

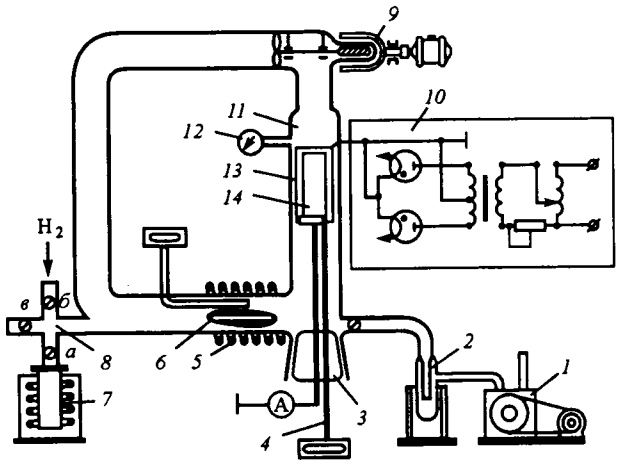


Рис. 7.13. Схема циркуляционной установки с использованием тлеющего разряда:
1 – вакуумный насос; *2* – конденсатор-холодильник; *3* – шлиф газопровода; *4* – термопара; *5* – электронагреватель; *6* – элемент покрытия; *7* – сосуд-испаритель галогенида; *8* – трехходовой кран; *9* – магнитный вентиляторный насос; *10* – источник постоянного тока с напряжением до 2000 В при плотности тока на катоде до 0,2 А/см^2; *11* – замкнутый керамический (или кварцевый) газопровод; *12* – мановакуумметр; *13* – сменный анод; *14* – покрываемая деталь

В МГТУ им. Н.Э. Баумана была изобретена установка для получения покрытий из газовых сред циркуляционным методом с использованием тлеющего разряда (рис. 7.13). Экспериментальные исследования показали, что сочетание циркуляционного метода химико-термической обработки с нагревом деталей в тлеющем разряде приводит к более совершенной технологии и повышению качества жаростойких покрытий, например силицидов на молибдене.

Диффузионные покрытия можно также получать в расплавленных жидких средах. Применяют жидкофазное алитирование в расплавах на основе алюминия. Для предотвращения разъедания поверхности деталей в алюминиевую ванну добавляют основной металл насыщаемой поверхности. Например, при алитировании сталей добавляют 3 – 4 % Fe. Однако жидкофазное алитирование не получило распространения в связи с налипанием алюминия на насыщаемую поверхность и другими недостатками.

Наиболее широко используется борирование сталей в расплавах буры с добавками восстановителей-карбидов бора и кремния (70 % $Na_2B_4O_7$ + +30 %B_4C или 70 % $Na_2B_4O_7$ + 30 % SiC). Насыщение бором проводят при 850 – 1050 °С в течение 2 – 10 ч. Электролизное борирование в расплавленной буре значительно ускоряет процесс диффузионного насыщения.

Катодом являются борируемые детали, анодом — графитовые электроды либо тигель из коррозионно-стойкого сплава. Плотность тока на катоде 0,08 – 0,25 А/см^2. Электролизное борирование проводят при 880 – 980 °С в течение 2 – 5 ч.

Алитированию, хромированию и силицированию подвергают сплавы на железной, никелевой и других основах. Эти диффузионные покрытия способны защищать детали от окисления при высоких температурах, так как на их поверхности в окислительной среде образуются плотные пленки из Al_2O_3, Cr_2O_3 и SiO_2, препятствующие диффузии кислорода.

Хромирование среднеуглеродистых сталей (0,3 – 0,4 % С) приводит к повышению их поверхностной твердости и износостойкости, так как на поверхности образуется тонкий слой (0,025 – 0,030 мм) карбида $(Cr, Fe)_7C_3$ или $(Cr, Fe)_{23}C_6$ с твердостью 1200 – 1300 HV. Несмотря на низкую твердость (200 – 300 HV), силицированный слой хорошо сопротивляется износу после предварительной пропитки маслом при 170 – 200 °С.

Высокой износостойкостью обладают диффузионные боридные покрытия. Износостойкость борированной стали 45 в условиях трения скольжения 4 – 6 раз выше износостойкости цементованных и в 1,5 – 3 раза нитроцементованных сталей.

Износостойкость двухфазных боридных слоев (FeB, Fe_2B) в 1,5 – 2 раза выше износостойкости однофазных слоев (Fe_2B), а в условиях абразивного изнашивания находится на уровне износостойкости хромированных сталей.

Диффузионными покрытиями можно значительно повысить коррозионную стойкость углеродистых сталей в разбавленных водных растворах неорганических кислот. Наибольшей стойкостью к действию 10 %-й HNO_3 обладают хромотитанированные и хромоалитированные стали, несколько уступают им хромированные и хромотитаноалитированные стали. Борированные стали хорошо сопротивляются действию 10 %-й H_2SO_4 и 30 %-й HCl. Борированные и особенно хромосилицированные стали обладают высокой коррозионной стойкостью в 40 %-й H_3PO_4. Хромированные стали устойчивы к коррозии в 3 %-м водном растворе NaCl (морской воде), но лучшие результаты получены после цирконоалитирования и титаноалитирования сталей. Хромированные высокоуглеродистые стали обладают хорошей коррозионной стойкостью к действию даже 50 %-й CH_3COOH.

Однако следует заметить, что все приведенные выше характеристики справедливы в том случае, когда диффузионные покрытия имеют оптимальную для соответствующей агрессивной среды структуру. Следовательно, подобным рекомендациям должно предшествовать исследование структуры покрытий и технологических режимов химико-термической обработки.

Некоторые оптимальные режимы обработки приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. **Рекомендуемые защитные покрытия**

Агрессивная среда	Защищаемый металл	Диффундирующие элементы	Оптимальные режимы химико-термической обработки		
			Состав порошковой смеси, %	t, °C	τ, ч
30 %-я	Железо	B	$60(35Na_2B_4O_7 + 65B_2O_3) + 40SiC$	1050	7
HCl	Сталь У8	B	$70(75Na_2B_4O_7 + 25B_2O_3) + 30SiC$	1050	6
3 %-й	Железо	Ti – Al	$96[40Al_2O_3 + 60(53Al + 47TiO_2)] + 4AlF_3$	1050	6
NaCl	Сталь У8	Ti – Al			
50 %-я	Железо	Cr – Al	$95,5[39Al_2O_3 + 61(33Al + 67Cr_2O_3)] + 4,5AlF_3$	1090	6
CH_3COOH	Сталь У8	Cr	$96[40Al_2O_3 + 60(10Al + 90Cr_2O_3)] + 4AlF3$	1100	3

Обработанные по оптимальным режимам диффузионного насыщения углеродистые стали по кислотостойкости не уступают дорогим хромоникелевым аустенитным сталям.

7.5. Перспективы развития химико-термической обработки

В мировой практике химико-термическую обработку проводят в порошковых смесях с активаторами, в расплавах солей и в газовых смесях. Было показано, что в связи с применением активизаторов (например, $BaCO_3$, $Ba(CH_3COO)_2$ при цементации; NH_4Cl, NH_4I, NH_4F при алитировании, хромировании, титанировании процесс диффузионного насыщения в порошковых смесях реализуется через газовую фазу подобно циркуляционному способу химико-термической обработки, но в затрудненных условиях, с нарушением экологии окружающей среды при приготовлении порошковых смесей и выделении избыточных газов из контейнеров при нагреве в печах до температуры диффузионного насыщения. Следовательно, порошковый способ химико-термической обработки сравнительно простой, но неперспективный. Также неперспективным является способ химико-термической обработки деталей машин и инструментов в активизированных расплавах солей. Опасен уже сам факт наличия в цехе

«зеркала» расплавленной соли (возможен взрыв при попадании в ванну влаги), а также применение при цианировании сталей соляных ванн, содержащих ядовитые соли NaCN, KCN. Использование неядовитых солей не исключает наличия «зеркала» ванны в цехе.

На машиностроительных заводах широкое применение нашли газовые прямоточные способы азотирования, цементации и нитроцементации. Это более совершенные виды химико-термической обработки, но и они имеют существенные недостатки. Газовая цементация в проходных печах требует большого расхода природного газа, который после неполного сжигания в газогенераторах используется как балластный газоноситель небольшого количества углеводородов и аммиака. Кроме того, после цементации или нитроцементации необходима закалка и низкий отпуск для получения высокой твердости на поверхности деталей. При этом возможно коробление деталей, а значит, требуется шлифование поверхности со всеми предосторожностями от перегрева.

Прямоточное азотирование в диссоциированном аммиаке более удобный процесс повышения износостойкости поверхностей деталей. Азотирование проводят при температурах около 500 °С, при этом не требуется последующая термическая обработка деталей. Расход продуваемого через муфель печи аммиака значительный: в муфельных печах 50 г, в безмуфельных — до 250 г на 1 кг садки. Однако указанные способы газовой химико-термической обработки нарушают экологическую обстановку в цехе, требуют активной вентиляции, загрязняют атмосферу вокруг завода.

Таким образом, наиболее перспективными видами химико-термической обработки являются диффузионное насыщение различными элементами циркуляционным способом и ионное азотирование. Ионная цементация тоже прогрессивный, экологически чистый и производительный процесс, но коробление деталей при заключительной термической обработке ограничивает ее использование.

Кроме диффузионных способов получения защитных покрытий с успехом применяют плазменно-дуговое напыление поверхности детали различными сплавами в вакуумных установках. Однако этот способ требует исключительной чистоты покрываемой поверхности и неприменим для получения покрытий во внутренних полостях деталей.

Раздел 3

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 8

КОНСТРУКЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

8.1. Общие требования, предъявляемые к конструкционным материалам

Конструкционными называют материалы, предназначенные для изготовления деталей машин, приборов, инженерных конструкций, подвергающиеся механическим нагрузкам. Детали машин и приборов характеризуются большим разнообразием форм, размеров, условий эксплуатации. Они работают при статических, циклических и ударных нагрузках, при низких и высоких температурах, в контакте с различными средами. Эти факторы определяют требования к конструкционным материалам, основные из которых — эксплуатационные, технологические и экономические.

Эксплуатационные требования имеют первостепенное значение. Для того чтобы обеспечить работоспособность конкретных машин и приборов, материал должен иметь высокую конструкционную прочность.

Конструкционной прочностью называется комплекс механических свойств, обеспечивающих надежную и длительную работу материала в условиях эксплуатации.

Механические свойства, определяющие конструкционную прочность и выбор конструкционного материала, будут рассмотрены в следующем параграфе. Требуемые значения механических свойств материала для конкретного изделия зависят не только от силовых факторов, но и от воздействия на него рабочей среды и температуры.

Среда — жидкая, газообразная, ионизированная, радиационная, в которой работает материал, оказывает существенное и преимущественно отрицательное влияние на его механические свойства, снижая работоспособность деталей. В частности, рабочая среда может вызывать повреждение поверхности вследствие коррозионного растрескивания, окисления и

образования окалины, а также изменение химического состава поверхностного слоя в результате насыщения нежелательными элементами (например, водородом, вызывающим охрупчивание). Кроме того, возможны разбухание и местное разрушение материала под действием ионизационного и радиационного облучения. Для того чтобы противостоять рабочей среде, материал должен обладать не только механическими, но и определенными физико-химическими свойствами: стойкостью к электрохимической коррозии, жаростойкостью (окалиностойкостью), радиационной стойкостью, влагостойкостью, способностью работать в условиях вакуума и др.

Температурный диапазон работы современных материалов очень широк — от -269 до $1000\,^{\circ}\mathrm{C}$, а в отдельных случаях до $2500\,^{\circ}\mathrm{C}$. Для обеспечения работоспособности при высокой температуре от материала требуется жаропрочность, а при низкой температуре — хладостойкость.

В некоторых случаях важно также требование определенных магнитных, электрических, тепловых свойств, высокой стабильности размеров деталей (особенно высокоточных деталей приборов).

Технологические требования (технологичность материала) направлены на обеспечение наименьшей трудоемкости изготовления деталей и конструкций. Технологичность материала оценивается обрабатываемостью резанием, давлением, свариваемостью, способностью к литью, а также прокаливаемостью, склонностью к деформации и короблению при термической обработке. Технологичность материала имеет важное значение, так как от нее зависят производительность и качество изготовления деталей.

Экономические требования сводятся к тому, чтобы материал имел невысокую стоимость и был доступным. Стали и сплавы по возможности должны содержать минимальное количество легирующих элементов. Использование материалов, содержащих легирующие элементы, должно быть обосновано повышением эксплуатационных свойств деталей.

Экономические требования, так же как и технологические, приобретают особое значение при массовом масштабе производства.

Таким образом, качественный конструкционный материал должен удовлетворять комплексу требований.

8.2. Конструкционная прочность материалов и критерии ее оценки

Конструкционная прочность — комплексная характеристика, включающая сочетание критериев прочности, жесткости, надежности и долговечности.

Критерии прочности материала выбирают в зависимости от условий его работы. При статических нагрузках критериями прочности являются временное сопротивление $\sigma_в$ и предел текучести $\sigma_{0,2}$ ($\sigma_т$), характеризующие сопротивление материала пластической деформации[1]. Поскольку при работе большинства деталей пластическая деформация недопустима, то их несущую способность, как правило, определяют по пределу текучести. Для приближенной оценки статической прочности используют твердость НВ (для сталей справедливо эмпирическое соотношение $\sigma_в = НВ/3{,}4$).

Большинство деталей машин испытывает длительные циклические нагрузки. Критерий их прочности — предел выносливости σ_R (при симметричном круговом изгибе σ_{-1}).

По значениям выбранных критериев прочности рассчитывают допустимые рабочие напряжения. При этом, чем больше прочность материала, тем выше допустимые рабочие напряжения и меньше размеры и масса детали.

Однако повышение уровня прочности материала и, как следствие, рабочих напряжений сопровождается увеличением упругих деформаций

$$\varepsilon_{упр} = \sigma/E,$$

где E — модуль нормальной упругости.

Для ограничения упругой деформации материал должен обладать высоким модулем упругости (или сдвига), являющимся критерием его *жесткости*. Именно критерии жесткости, а не прочности обусловливают размеры станин станков, корпусов редукторов и других деталей, от которых требуется сохранение точных размеров и формы.

Возможно и противоположное требование. Для пружин, мембран и других чувствительных упругих элементов приборов, наоборот, важно обеспечить большие упругие перемещения. Поскольку $\varepsilon_{упр}^{max} = \sigma_{упр}/E$, то от материала требуются высокий предел упругости и низкий модуль упругости.

Для материалов, используемых в авиационной и ракетной технике, важна эффективность материала по массе. Она оценивается удельными характеристиками: удельной прочностью $\sigma_в/(\rho g)$ (где ρ — плотность материала; g — ускорение свободного падения) и удельной жесткостью $E/(\rho g)$.

---

[1] Характеристики $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$ используют также для оценки прочности деталей при кратковременных циклических перегрузках и при малом числе циклов ($< 10^3$).

Таким образом, в качестве критериев конструкционной прочности выбирают те характеристики, которые наиболее полно отражают прочность в условиях эксплуатации.

Кроме стандартных механических характеристик $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$, характеризующих металлургическое и технологическое качество материала, для оценки конструкционной прочности необходимы характеристики прочности при рабочих температурах и в эксплуатационных средах.

Например, для расчета на прочность вала, работающего во влажной атмосфере при 250 °С, необходимы $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$, E при такой температуре, а также σ_{-1}, определенный во влажной среде и при нагреве.

Надежность — свойство материала противостоять хрупкому разрушению. Хрупкое разрушение вызывает внезапный отказ деталей в условиях эксплуатации. Оно считается наиболее опасным из-за протекания с большой скоростью при напряжениях ниже расчетных, а также возможных аварийных последствий[1].

Для предупреждения хрупкого разрушения конструкционные материалы должны обладать достаточной пластичностью (δ, ψ) и ударной вязкостью (KCU). Однако эти параметры надежности, определенные на небольших лабораторных образцах без учета условий эксплуатации конкретной детали, достаточно показательны лишь для мягких малопрочных материалов. Между тем стремление к уменьшению металлоемкости конструкций ведет к более широкому применению высокопрочных и, как правило, менее пластичных материалов с повышенной склонностью к хрупкому разрушению. Необходимо также учитывать то, что в условиях эксплуатации действуют факторы, дополнительно снижающие их пластичность, вязкость и увеличивающие опасность хрупкого разрушения. Это концентраторы напряжений (надрезы), понижение температуры, динамические нагрузки, увеличение размеров деталей (масштабный фактор).

Чтобы избежать внезапных поломок в условиях эксплуатации, необходимо учитывать трещиностойкость материала. *Трещиностойкость* — группа параметров надежности, характеризующих способность материала тормозить развитие трещины.

Количественная оценка трещиностойкости основывается на линейной механике разрушения. В соответствии с ней очагами разрушения высокопрочных материалов служат небольшие трещины эксплуатационного или технологического происхождения (могут возникать при сварке, термической обработке), а также трещиноподобные дефекты (неметаллические

[1] Известно немало аварий из-за хрупкого разрушения корпусов судов, ферм мостов, трубопроводов и других конструкций.

включения, скопления дислокаций и т.п.). Трещины являются острыми концентраторами напряжений, местные (локальные) напряжения в вершине которых могут во много раз превышать средние расчетные напряжения (рис. 8.1).

Для трещины длиной l и радиусом r (см. рис. 8.1) напряжение в вершине

$$\sigma_y^{\max} = 2\sigma_{\text{ср}}\sqrt{l/r}. \tag{8.1}$$

Концентрация напряжений тем больше, чем длиннее трещина и острее ее вершина.

Для пластичных материалов опасность таких дефектов невелика. В результате перемещения дислокаций у вершины трещины протекает местная пластическая деформация, которая вызывает релаксацию (снижение) локальных напряжений и их выравнивание. К тому же увеличение плотности дислокаций и вакансий в вершине трещины сопровождается ее затуплением, и дефект перестает играть роль острого концентратора напряжений.

Хрупкие материалы, наоборот, чрезвычайно чувствительны к надрезам. В силу того, что дислокации заблокированы и пластическая деформация невозможна, при увеличении средних напряжений локальные напряжения $\sigma_y^{\max}$ повышаются настолько, что вызывают разрыв межатомных связей и развитие трещины. Рост трещины не тормозится, как в пластичных материалах, а наоборот, ускоряется. После достижения некоторой критической длины наступает самопроизвольный лавинообразный рост трещины, вызывающий хрупкое разрушение.

Так как высокопрочные материалы обладают определенной пластичностью, то для них реальную опасность представляют трещины не любых размеров, а только критической длины $l_{\text{кр}}$. Подрастание трещины до $l_{\text{кр}}$ тормозится в них местной пластической деформацией. Но при определенном сочетании рабочего напряжения и длины дефекта равновесное положение трещины нарушается, и происходит самопроизвольное разрушение.

Оценку надежности высокопрочных материалов по размеру допустимого дефекта (меньше критического) проводят по критериям Ж. Ирвина. Им предложено два критерия трещиностойкости, из которых наибольшее применение имеет *критерий* K — коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины. Он определяет растягивающие напряжения σ_y в любой точке (рис. 8.2) впереди вершины трещины:

$$\sigma_y = K/\sqrt{2\pi x}. \tag{8.2}$$

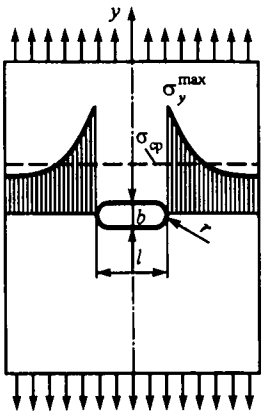


Рис. 8.1. Концентрация напряжений вблизи эллиптической трещины

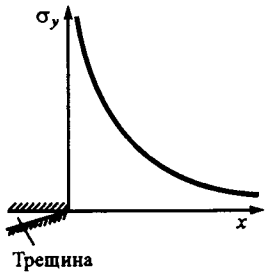


Рис. 8.2. Зависимость напряжения от расстояния до вершины трещины

Знаменатель дроби обращается в единицу при $x \approx 0{,}16$, поэтому K численно равен σ_y на расстоянии $\sim 0{,}16$ мм от вершины трещины.

Критерий K для наиболее жесткого нагружения (плоская деформация растяжением) обозначают K_1, а при достижении критического значения, когда стабильная трещина переходит в нестабильную, — K_{1c}. Критерий K_{1c} показывает, какого значения (интенсивности) достигает напряжение вблизи вершины трещины в момент разрушения. Он связывает приложенное среднее напряжение с критической длиной трещины:

$$K_{1c} = \sigma_{ср}\sqrt{\alpha\pi l_{кр}}, \tag{8.3}$$

где α — безразмерный коэффициент, характеризующий геометрию трещины.

Из соотношения (8.3) следует, что единица измерения K_{1c} — МПа·м$^{1/2}$.

Значение K_{1c} определяют экспериментально на образцах с надрезом и с заранее созданной на дне этого надреза усталостной трещиной (рис. 8.3). Для расчета K_{1c} при нагружении образца фиксируют усилие в момент подрастания трещины на некоторую длину и перехода ее к нестабильному распространению.

Значение K_{1c} зависит от степени пластической деформации у вершины трещины (ее затуплении) и характеризует сопротивление развитию вязкой трещины. По этой причине критерий K_{1c} называют *вязкостью разрушения*. Чем значение K_{1c} больше, тем выше сопротивление материала вязкому разрушению и его надежность. Кроме качественной характеристики надежности, K_{1c} дополняет параметры $\sigma_{0,2}$ и E при

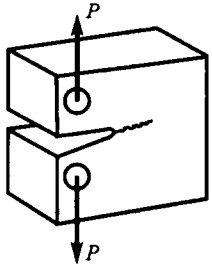


Рис. 8.3. Образец для определения критерия K_{1c}

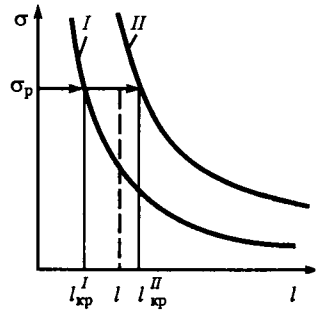


Рис. 8.4. Зависимость критического напряжения σ от размера дефекта l для двух материалов (I и II) с разным значением K_{1c} ($K^{II}_{1c} > K^{I}_{1c}$)

расчетах на прочность деталей из высокопрочных материалов (сталей с $\sigma_в \geq 1200$ МПа, титановых сплавов с $\sigma_в \geq 800$ МПа и алюминиевых сплавов с $\sigma_в \geq 450$ МПа). Этот критерий позволяет определить безопасный размер трещины при известном рабочем напряжении или, наоборот, безопасное напряжение при известном размере дефекта. Например, при рабочем напряжении σ_p (рис. 8.4) трещина длиной l будет безопасной для материала II и вызовет разрушение в материале I, имеющем меньшее значение K_{1c} ($K^{I}_{1c} < K^{II}_{1c}$).

Для оценки надежности материала используют также следующие параметры: ударную вязкость KCV[1] или KCT[2], температурный порог хладноломкости t_{50}[3]. Однако это качественные, непригодные для расчета на прочность, параметры.

Параметром KCV оценивают пригодность материала для сосудов давления, трубопроводов и других конструкций повышенной надежности.

Параметр KCT, определяемый на образцах с трещиной усталости у основания надреза, более показателен. Он характеризует работу развития трещины при ударном изгибе и оценивает способность материала тормозить начавшееся разрушение. Если материал имеет $KCT = 0$, то это означает, что процесс его разрушения идет без затраты работы. Такой материал хрупок, эксплуатационно ненадежен. И, наоборот, чем больше

[1] Ударная вязкость, определенная на образце с V-образным концентратором при комнатной температуре.

[2] То же на образце с усталостной трещиной.

[3] Температура, соответствующая равным долям (50 %) хрупких и вязких участков разрушения в изломе при определении ударной вязкости.

параметр KCT, определенный при рабочей температуре, тем выше надежность материала в условиях эксплуатации. Так же как и K_{1c}, KCT учитывают при выборе материала для конструкций особо ответственного назначения (летательных аппаратов, роторов турбин и т.п.).

Порог хладноломкости характеризует влияние снижения температуры на склонность материала к хрупкому разрушению. Его определяют по результатам ударных испытаний образцов с надрезом при понижающейся температуре. Сочетание при таких испытаниях ударного нагружения, надреза и низких температур — основных факторов, способствующих охрупчиванию, важно для оценки поведения материала при экстремальных условиях эксплуатации.

О пригодности материала для работы при заданной температуре судят по температурному запасу вязкости, равному разности температуры эксплуатации и t_{50}. При этом, чем ниже температура перехода в хрупкое состояние по отношению к рабочей температуре, тем больше температурный запас вязкости и выше гарантия от хрупкого разрушения.

На рис. 8.5 показан случай, когда ударная вязкость двух сталей при температуре эксплуатации, равной 20 °С, одинакова. Однако переход в хрупкое состояние стали *1* (мелкозернистой) заканчивается при — 40 °С, а стали *2* (крупнозернистой) при 0 °С. По сравнению с температурой эксплуатации температурный запас вязкости у стали *1* составит 60 °С, а у стали *2* лишь 20 °С. Сталь *1* более надежна в работе, так как возможное понижение температуры эксплуатации относительно расчетной при наличии трещин и ударной нагрузки не вызовет в ней хрупкого разрушения.

Долговечность — свойство материала сопротивляться развитию постепенного разрушения (постепенного отказа)[1], обеспечивая работоспособность деталей в течение заданного времени (ресурса). Причины потери работоспособности (постепенного отказа) разнообразны: развитие

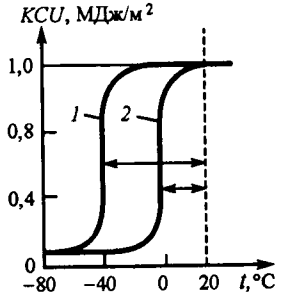


Рис. 8.5. Зависимость ударной вязкости от температуры испытания мелкозернистой (*1*) и крупнозернистой (*2*) стали (0,22 % С):
⟷ — температурный запас вязкости

[1] Постепенный отказ — потеря материалом работоспособности, при наступлении которой детали заменяют без угрозы аварийных последствий.

процессов усталости, изнашивания, ползучести, коррозии, радиационного разбухания и др. Эти процессы вызывают постепенное накопление необратимых повреждений в материале и его разрушение. Обеспечение долговечности материала означает уменьшение до требуемых значений скорости его разрушения.

Для большинства деталей машин (более 80 %) долговечность определяется сопротивлением материала усталостным разрушениям (циклической долговечностью) или сопротивлением изнашиванию (износостойкостью).

Циклическая долговечность характеризует работоспособность материала в условиях многократно повторяющихся циклов напряжений. Она тем выше, чем ниже скорость зарождения и скорость развития трещины усталости.

Износостойкость характеризует сопротивление материала разрушению поверхности путем отделения его частиц под воздействием силы трения. Износостойкость оценивают величиной, обратной скорости изнашивания.

Долговечность деталей, работающих при высоких температурах (детали энергетических установок, реактивных двигателей), определяется *скоростью ползучести* — скоростью развития пластической деформации при постоянном (ниже предела текучести) напряжении. Ограничение скорости ползучести достигается применением жаропрочных материалов.

Долговечность деталей, работающих в атмосфере нагретых сухих газов или жидких электролитов, зависит соответственно от скорости химической или электрохимической коррозии. Работоспособность в таких средах сохраняют жаростойкие и коррозионно-стойкие материалы.

Таким образом, работоспособность материала детали в условиях эксплуатации характеризуют следующие критерии конструкционной прочности:

1) критерии прочности $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, σ_{-1}, которые при заданном запасе прочности определяют допустимые рабочие напряжения, массу и размеры деталей;

2) модули упругости E, G, которые при заданной геометрии детали определяют величину упругих деформаций, т.е. ее жесткость;

3) пластичность δ, ψ, ударная вязкость *KCT, KCV, KCU*, вязкость разрушения K_{1c}, порог хладноломкости t_{50}, которые оценивают надежность материала в эксплуатации;

4) циклическая долговечность, скорости изнашивания, ползучести, коррозии, определяющие долговечность материала.

8.3. Методы повышения конструкционной прочности

Высокая прочность и долговечность конструкций при минимальной массе и наибольшей надежности достигаются технологическими, металлургическими и конструкторскими методами.

Наибольшую эффективность имеют технологические и металлургические методы, цель которых — повышение механических свойств и качества материала.

Из механических свойств важнейшее — прочность материала, повышение которой при достаточном запасе пластичности и вязкости ведет к снижению материалоемкости конструкции и в известной степени к повышению ее надежности и долговечности.

Прочность — свойство, зависящее от энергии межатомной связи, структуры и химического состава материала. Энергия межатомного взаимодействия непосредственно определяет характеристики упругих свойств (модули нормальной упругости и сдвига), а также так называемую теоретическую прочность.

Модули нормальной упругости и сдвига являются константами материала и структурно нечувствительны.

Теоретическая прочность (сопротивление разрыву межатомных связей) в реальных кристаллах из-за наличия структурных дефектов не достигается. Реальная прочность на два-три порядка ниже теоретической и определяется не столько межатомными силами связи, сколько структурой материала.

Сопротивление пластической деформации зависит главным образом от легкости перемещения дислокаций. В связи с этим современные методы повышения прочности материала основаны на создании такого структурного состояния, которое обеспечивало бы максимальную задержку (блокировку) дислокаций. К методам упрочнения относятся легирование, пластическая деформация, термическая, термомеханическая и химико-термическая обработка. Повышение прочности указанными методами основано на ряде структурных факторов.

1. Увеличение плотности дислокаций. Силовые поля вокруг дислокаций являются эффективными барьерами для других близко расположенных дислокаций. В связи с этим чем больше плотность дислокаций, тем выше сопротивление пластическому деформированию.

Теория дислокаций дает следующую зависимость между пределом текучести $\sigma_т$ и плотностью дислокаций ρ:

$$\sigma_т = \sigma_0 + \alpha \bar{b} G \sqrt{\rho},$$

где σ_0 — предел текучести до упрочнения; α — коэффициент, учитывающий вклад других механизмов торможения дислокаций; $\bar{b}$ — вектор Бюргерса; G — модуль сдвига.

Целесообразно увеличивать плотность дислокаций до 10^{12} см$^{-2}$. При большем значении в силу неравномерного распределения структурных дефектов отдельные объемы материала пересыщаются дислокациями. Это вызывает нарушение сплошности в виде субмикроскопических трещин и снижение прочности.

2. Создание дислокационных барьеров в виде границ зерен, субзерен, дисперсных частиц вторичных фаз. Подобные препятствия на пути движения дислокаций требуют дополнительного повышения напряжения для их продвижения и тем самым способствуют упрочнению.

Роль эффективного барьера выполняют границы зерен и субзерен (блоков мозаики). Скользящая дислокация вынуждена останавливаться у этих границ, поскольку в соседних зернах (субзернах) плоскость скольжения имеет другую ориентацию. Повышение прочности при измельчении зерна (или субзерна) описывается уравнением Холла-Петча:

$$\sigma_{\text{т}} = \sigma_0 + k/\sqrt{d},$$

где σ_0 — напряжение, необходимое для движения свободной дислокации; k — коэффициент, характеризующий прочность блокирования дислокаций; d — диаметр зерна (субзерна).

Важная особенность этого фактора упрочнения состоит в том, что измельчение зерна (увеличение протяженности их границ) сопровождается повышением ударной вязкости. Объясняется это уменьшением размеров зародышевых трещин и затруднением их развития. Трещина вынуждена изменять направление движения при переходе от одного зерна к другому; в результате ее траектория и сопротивление движению увеличиваются.

Сильное торможение передвижению дислокаций создают дисперсные частицы вторичной фазы. Такой фактор упрочнения характерен для гетерогенных сплавов, подвергнутых закалке и старению. В этом случае дислокации, перемещаясь в плоскости скольжения, должны либо перерезать частицы, либо их огибать.

3. Образование полей упругих напряжений, искажающих кристаллическую решетку. Такие поля образуются вблизи точечных дефектов-вакансий, примесных атомов и, главным образом, атомов легирующих элементов.

Упрочнение при легировании растет пропорционально концентрации легирующего элемента в твердом растворе и относительной разницы атомных радиусов компонентов.

Атомы внедрения (C, O, H, N) могут вносить большой вклад в упрочнение, если они скапливаются на дислокациях и блокируют их, образуя сегрегации или атмосферы Коттрелла.

Комбинацией различных структурных факторов упрочнения можно значительно повысить характеристики прочности ($\sigma_в$, $\sigma_т$, НВ, σ_{-1}). Однако достигаемая прочность остается все же значительно ниже теоретической. Вместе с тем повышение прочности, основанное на уменьшении подвижности дислокаций, сопровождается снижением пластичности, вязкости и тем самым надежности.

Проблема повышения конструкционной прочности состоит не столько в повышении прочностных свойств, сколько в том, как при высокой прочности обеспечить высокое сопротивление хрупкому разрушению, т.е. надежность материала. В углеродистых сталях закалкой на мартенсит и низким отпуском можно получить при содержании 0,4 % С $\sigma_в \approx 2400$ МПа, при 0,6 % С $\sigma_в \approx 2800$ МПа. Однако при такой прочности стали хрупки ($KCT \approx 0$) и эксплуатационно ненадежны.

Заданные прочность, надежность, долговечность достигаются формированием определенного структурного состояния. Оно должно сочетать эффективное торможение дислокаций с их равномерным распределением в объеме материала либо, что особенно благоприятно, допускать определенную подвижность скапливающихся у барьеров дислокаций. Эти требования исходят из того, что хрупкое разрушение инициируют скопления дислокаций критической плотности, например, у непроницаемых барьеров, где возникают опасные локальные напряжения. Их релаксация идет двумя путями: 1) образованием зародыша хрупкой трещины; 2) прорывом и эстафетной передачей дислокаций в смежные области. Второй путь — путь пластической релаксации локальных напряжений — возможен при наличии полупроницаемых барьеров. Их роль, в частности, выполняют малоугловые границы — границы субзерен.

Формированию благоприятной структуры и обеспечению надежности способствуют рациональное легирование, измельчение зерна, повышение металлургического качества металла.

Рациональное легирование предусматривает введение в сталь и сплавы нескольких элементов при невысокой концентрации каждого с тем, чтобы повысить пластичность и вязкость. Измельчение зерна осуществляется легированием и термической обработкой, особенно при использовании высокоскоростных способов нагрева — индукционного и лазерного.

Наиболее эффективное измельчение субструктуры (блоков мозаики) достигается при высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО). Она предусматривает интенсивную пластическую деформацию

аустенита с последующей закалкой, при которой наклепанный аустенит превращается в мартенсит, и низкий отпуск. Такая комбинированная обработка формирует структуру с высокой плотностью дислокаций и достаточно равномерным их распределением вследствие сильного дробления кристаллов мартенсита на отдельные субзерна (блоки). В образующейся субструктуре дислокации связаны в стабильные конфигурации, а субграницы выполняют роль полупроницаемых барьеров. В результате ВТМО обеспечивает наиболее благоприятное сочетание высокой прочности с повышенной пластичностью, вязкостью и сопротивлением разрушению.

Более надежной работе высоконапряженных деталей способствует повышение чистоты металла, его металлургического качества. Повышение чистоты стали связано с удалением вредных примесей — серы, фосфора, газообразных элементов — кислорода, водорода, азота и зависящих от их содержания неметаллических включений — оксидов, сульфидов и др.

Неметаллические включения, серу и газообразные примеси удаляют из металла в процессе переплава. В промышленности применяют несколько способов переплава: вакуумно-дуговой (ВДП), электронно-лучевой (ЭЛП), электрошлаковый (ЭШП), а также вакуумно-индукционную плавку (ВИП), рафинирование синтетическим шлаком. При вакуумной плавке и вакуумных переплавах металл наиболее полно очищается от растворенных газов. Сера практически не удаляется. При рафинировании синтетическим шлаком и ЭШП, наоборот, наиболее полно удаляется сера.

При равной прочности более чистый металл обладает более высоким сопротивлением вязкому разрушению и более низким порогом хладноломкости.

Для повышения циклической прочности и износостойкости важно затруднить деформацию поверхности деталей. Это достигается технологическими методами поверхностного упрочнения: поверхностной закалкой, химико-термической обработкой (азотированием, цементацией), поверхностным пластическим деформированием (обдувкой дробью, обкаткой роликами).

Конструкторские методы предусматривают обеспечение равнопрочности высоконапряженных деталей. При их проектировании избегают резких перепадов жесткости, глубоких канавок, галтелей малого радиуса и других конструктивных надрезов. Если этого сделать нельзя, то для смягчения концентрации напряжений применяют местное упрочнение для формирования остаточных напряжений сжатия.

Рассмотренные выше технологические и металлургические методы повышения конструкционной прочности сталей и сплавов включают:

1) методы упрочнения, вызывающие увеличение плотности дислокаций и уменьшение их подвижности;

2) методы обеспечения необходимого запаса пластичности и вязкости, предусматривающие более равномерное распределение дислокаций, а также очистку от охрупчивающих материал примесей.

Арсенал структурных факторов, используемых во второй группе методов, определяет следующий допустимый уровень статической прочности в конструкциях разного назначения: для сталей $\sigma_в = 1600 \ldots 2200$ МПа; для титановых сплавов $\sigma_в = 1000 \ldots 1250$ МПа; для алюминиевых сплавов $\sigma_в = 550 \ldots 600$ МПа. Для ряда отраслей техники этого оказывается недостаточно.

Принципиально иной способ достижения высокой конструкционной прочности использован в композиционных материалах — новом классе высокопрочных материалов. Такие материалы представляют собой композицию из мягкой матрицы и высокопрочных волокон. Волокна армируют матрицу и воспринимают всю нагрузку. В этом состоит принципиальное отличие композиционных материалов от обычных сплавов, упрочненных, например, дисперсными частицами. В сплавах основную нагрузку воспринимает матрица (твердый раствор), а дисперсные частицы тормозят в ней движение дислокаций, сильно снижая тем самым ее пластичность. В композиционных материалах нагрузку воспринимают высокопрочные волокна, связанные между собой пластичной матрицей. Матрица нагружена слабо и служит для передачи и распределения нагрузки между волокнами. Композиционные материалы отличаются высоким сопротивлением распространению трещин, так как при ее образовании, например, из-за разрушения волокна, трещина «вязнет» в мягкой матрице. Кроме того, композиционные материалы, использующие высокопрочные и высокомодульные волокна и легкую матрицу, могут обладать высокими удельной прочностью и жесткостью.

8.4. Классификация конструкционных материалов

Перечень конструкционных материалов, применяемых в машино- и приборостроении, велик, и классифицировать их можно по разным признакам. Большинство из них, например, стали, чугуны, сплавы на основе меди и легких металлов, являются универсальными. Они обладают многочисленными достоинствами и используются в различных деталях и конструкциях.

Наряду с универсальными применяют конструкционные материалы определенного функционального назначения: жаропрочные, материалы с высокими упругими свойствами, износостойкие, коррозионно- и жаростойкие.

Предлагаемая классификация подразделяет конструкционные материалы по свойствам, определяющим выбор материала для конкретных деталей и конструкций. Каждая группа материалов оценивается соответствующими критериями, обеспечивающими работоспособность в эксплуатации. Универсальные материалы рассматриваются в нескольких группах, если возможность применения их определяется различными критериями.

В соответствии с выбранным принципом классификации все конструкционные материалы подразделяют на следующие группы.

1. Материалы, обеспечивающие жесткость, статическую и циклическую прочность (стали).
2. Материалы с особыми технологическими свойствами.
3. Износостойкие материалы.
4. Материалы с высокими упругими свойствами.
5. Материалы с малой плотностью.
6. Материалы с высокой удельной прочностью.
7. Материалы, устойчивые к воздействию температуры и рабочей среды.

Глава 9

СТАЛИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ЖЕСТКОСТЬ, СТАТИЧЕСКУЮ И ЦИКЛИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ

Детали машин и приборов, передающих нагрузку, должны обладать жесткостью и прочностью, достаточными для ограничения упругой и пластической деформации, при гарантированной надежности и долговечности. Из многообразия материалов в наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют сплавы на основе железа — чугуны и особенно стали. Стали обладают высоким, наследуемым от железа, модулем упругости ($E = 210$ ГПа).

Высокую жесткость стали сочетают с достаточной статической и циклической прочностью, значение которой можно регулировать в широком диапазоне изменением концентрации углерода, легирующих элементов и технологии термической и химико-термической обработки.

Кроме комплекса этих важных для работоспособности деталей свойств стали могут обладать и рядом других ценных качеств, делающих их универсальным материалом. При соответствующем легировании и технологии термической обработки сталь становится либо износостойкой, либо коррозионно-стойкой, либо жаростойкой и жаропрочной, а также приобретает особые магнитные, тепловые или упругие свойства. Сталям свойственны также хорошие технологические свойства. К тому же они сравнительно недороги.

Благодаря этим достоинствам стали — основной металлический материал промышленности. Разработано около 2000 марок сталей и сплавов на основе железа.

9.1. Классификация конструкционных сталей

Стали классифицируют по химическому составу, качеству, степени раскисления, структуре, прочности и назначению.

По химическому составу стали классифицируют на углеродистые и легированные. В зависимости от концентрации углерода те и другие подразделяют на *низкоуглеродистые* ($< 0{,}3$ % С), *среднеуглеродистые* (0,3 –

0,7 % C) и *высокоуглеродистые* (> 0,7 % C). Легированные стали в зависимости от введенных элементов подразделяют на *хромистые, марганцовистые, хромоникелевые, марганцевые* и многие другие. По количеству введенных элементов их разделяют на *низко-, средне-* и *высоколегированные*. В низколегированных сталях количество легирующих элементов не превышает 5 %, в среднелегированных содержится от 5 до 10 %, в высоколегированных — более 10 %.

По качеству стали классифицируют на стали *обыкновенного качества, качественные, высококачественные и особовысококачественные.*

Под качеством стали понимают совокупность свойств, определяемых металлургическим процессом ее производства. Однородность химического состава, строения и свойств стали, а также ее технологичность во многом зависят от содержания газов (кислорода, водорода, азота) и вредных примесей — серы и фосфора. Газы являются скрытыми, количественно трудно определяемыми примесями, поэтому нормы содержания вредных примесей служат основными показателями для разделения сталей по качеству. Стали обыкновенного качества содержат до 0,050 % S и 0,040 % P, качественные — не более 0,04 % S и 0,035 % P, высококачественные — не более 0,025 % S и 0,025 % P, особо высококачественные — не более 0,015 % S и 0,025 % P.

По степени раскисления и характеру затвердевания стали классифицируют на *спокойные, полуспокойные* и *кипящие.*

Раскисление — процесс удаления из жидкого металла кислорода, проводимый для предотвращения хрупкого разрушения стали при горячей деформации.

Спокойные стали раскисляют марганцем, кремнием и алюминием. Они содержат мало кислорода и затвердевают спокойно без газовыделения. Кипящие стали раскисляют только марганцем. Перед разливкой в них содержится повышенное количество кислорода, который при затвердевании, частично взаимодействуя с углеродом, удаляется в виде CO. Выделение пузырей CO создает впечатление кипения стали, с чем и связано ее название. Кипящие стали дешевы, их производят низкоуглеродистыми и практически без кремния (Si$\leq$ 0,07 %), но с повышенным количеством газообразных примесей.

Полуспокойные стали по степени раскисления занимают промежуточное положение между спокойными и кипящими.

При классификации стали *по структуре* учитывают особенности ее строения в отожженном и нормализованном состояниях. По структуре в отожженном (равновесном) состоянии конструкционные стали разделяют на четыре класса: *доэвтектоидные*, имеющие в структуре избыточный

феррит; *эвтектоидные*, структура которых состоит из перлита; *аустенитные* и *ферритные*.

Углеродистые стали могут быть первых двух классов, легированные — всех классов. Стали аустенитного класса образуются при введении большого количества (правее точки b, см. рис. 4.19) элементов Ni, Mn, расширяющих γ-область; стали ферритного класса — при введении элементов Cr, Si, V, W и др., расширяющих α-область (см. рис. 4.20).

По структуре после нормализации стали подразделяют на следующие основные классы: перлитный, мартенситный, аустенитный, ферритный.

Стали перлитного класса имеют невысокую устойчивость переохлажденного аустенита (рис. 9.1, *а*). При охлаждении на воздухе они приобретают структуру перлита, сорбита или троостита, в которой могут присутствовать также избыточные феррит или карбиды. К этому классу относятся углеродистые и низколегированные стали. Это большая группа дешевых, широко применяемых сталей.

Стали мартенситного класса отличаются высокой устойчивостью переохлажденного аустенита (рис. 9.1, *б*); при охлаждении на воздухе они закаливаются на мартенсит. К этому классу относятся средне- или высоколегированные стали.

Стали аустенитного класса из-за повышенного количества никеля или марганца (обычно в сочетании с хромом) имеют интервал мартенситного превращения ниже 0 °С и сохраняют аустенит при 20 – 25 °С (рис. 9.1, *в*). Распад аустенита в перлитной и промежуточной областях отсутствует.

Структурный класс аустенитных и ферритных сталей совпадает по классификации как в отожженном, так и нормализованном состояниях.

По прочности, оцениваемой временным сопротивлением, конструкционные стали с некоторой условностью можно разделить на стали *нормальной (средней)* прочности ($\sigma_в < 1000$ МПа), повышенной прочности ($\sigma_в < 1500$ МПа) и высокопрочные ($\sigma_в > 1500$ МПа).

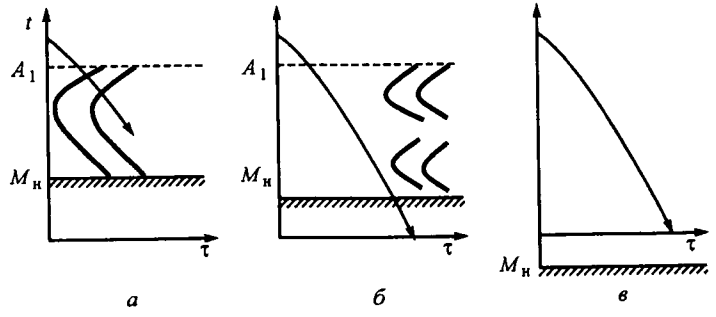


Рис. 9.1. Схемы изотермического распада аустенита сталей перлитного (*а*), мартенситного (*б*) и аустенитного (*в*) классов

По назначению конструкционные стали подразделяют на машиностроительные, предназначенные для изготовления деталей машин и механизмов, и строительные, используемые для металлоконструкций и сооружений.

9.2. Влияние углерода и постоянных примесей на свойства сталей

Стали — сложные по составу железо-углеродистые сплавы. Кроме железа и углерода — основных компонентов, а также возможных легирующих элементов стали содержат некоторое количество постоянных и случайных примесей, влияющих на их свойства.

Углерод, концентрация которого в конструкционных сталях достигает 0,8 %, оказывает определяющее влияние на их свойства. Степень его влияния зависит от структурного состояния стали, ее термической обработки.

После отжига углеродистые конструкционные стали имеют феррито-перлитную структуру, состоящую из двух фаз — феррита и цементита[1]. Количество цементита, который отличается высокой твердостью и хрупкостью, увеличивается пропорционально концентрации углерода. В связи с этим, по мере повышения содержания углерода, возрастают прочность и твердость, но снижаются пластичность и вязкость (рис. 9.2).

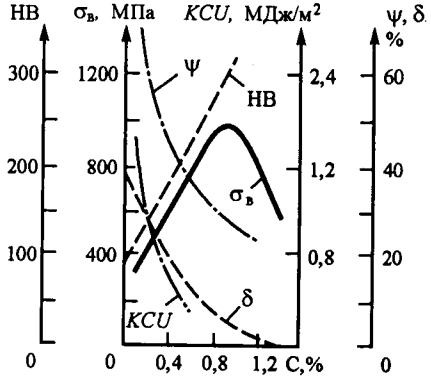


Рис. 9.2. Влияние углерода на механические свойства горячекатаных сталей

Кроме того, углерод заметно повышает верхний порог хладноломкости, расширяя тем самым температурный интервал перехода стали в хрупкое состояние (рис. 9.3). Каждая 0,1 % С повышает верхнюю границу этого перехода примерно на 20 °С. При 0,4 % С порог хладноломкости равен 0 °С, при большей концентрации углерода эта температура достигает 20 °С; такие стали менее надежны в работе.

Влияние углерода еще более значительно при неравновесной структуре стали. После закалки на мартенсит временное сопротивление сталей

[1] Такая же структура характерна и для сталей в горячекатаном состоянии без термической обработки.

интенсивно возрастет по мере увеличения содержания углерода и достигает максимума при 0,4 % С. При низком отпуске механические свойства сталей полностью определяются концентрацией углерода в твердом растворе.

Углерод изменяет технологические свойства стали. При увеличении его содержания снижается способность сталей деформироваться в горячем и особенно в холодном состояниях, затрудняется свариваемость.

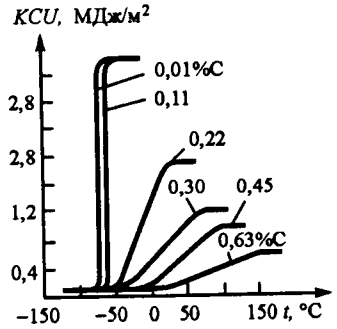


Рис. 9.3. Влияние содержания углерода на хладноломкость сталей

Постоянные примеси в стали: Mn, Si, S, P, а также газы O_2, N_2, H_2.

Марганец — полезная примесь; вводится в сталь для раскисления и остается в ней в количестве 0,3 – 0,8 %. Марганец уменьшает вредное влияние серы и кислорода.

Кремний — полезная примесь; вводится в сталь в качестве активного раскислителя и остается в ней в количестве до 0,4 %, оказывая упрочняющее действие.

Сера — вредная примесь, вызывающая красноломкость стали — хрупкость при горячей обработке давлением. В стали она находится в виде сульфидов. Красноломкость связана с наличием сульфидов FeS, которые образуют с железом эвтектику, отличающуюся низкой температурой плавления (988 °С) и располагающуюся по границам зерен. При горячей деформации границы зерен оплавляются, и сталь хрупко разрушается.

От красноломкости сталь предохраняет марганец, который связывает серу в сульфид MnS, исключающий образование легкоплавкой эвтектики.

Устраняя красноломкость, сульфид MnS, так же как и другие неметаллические включения (оксиды, нитриды и т.п.), служат концентраторами напряжений, снижают пластичность и вязкость сталей. Содержание серы в стали строго ограничивают. Положительное влияние серы проявляется лишь в улучшении обрабатываемости резанием.

Фосфор — вредная примесь. Он растворяется в феррите, упрочняет его, но вызывает хладноломкость — снижение вязкости по мере понижения температуры. Сильное охрупчивающее действие фосфора выражается в повышении порога хладноломкости (рис. 9.4). Каждая 0,01 % Р повышает порог хладноломкости на 25 °С. Хрупкость стали, вызываемая фосфором, тем выше, чем больше в ней углерода.

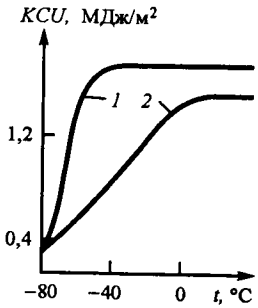


Рис. 9.4. Влияние фосфора на хладноломкость стали: *1* – 0,008 % Р; *2* – 0,06 % Р

Фосфор — крайне нежелательная примесь в конструкционных сталях. Современные методы выплавки и переплавки не обеспечивают его полного удаления, поэтому основной путь его снижения — повышение качества шихты.

Кислород, азот и водород — вредные скрытые примеси. Их влияние наиболее сильно проявляется в снижении пластичности и повышении склонности стали к хрупкому разрушению.

Кислород и азот растворяются в феррите в ничтожно малом количестве и загрязняют сталь неметаллическими включениями (оксидами, нитридами). Кислородные включении способствуют красно- и хладноломкости, снижают прочность. Повышенное содержание азота вызывает деформационное старение. Атомы азота в холоднодеформированной стали скапливаются на дислокациях, образуя атмосферы Коттрелла, которые блокируют дислокации. Сталь упрочняется, становится малопластичной. Старение особенно нежелательно для листовой стали ($\leq 0,1$ % С), предназначенной для холодной штамповки. Последствия старения — разрывы при штамповке или образование на поверхности листов полос скольжения, затрудняющих их отделку[1].

Водород находится в твердом растворе или скапливается в порах и на дислокациях. Хрупкость, обусловленная водородом, проявляется тем резче, чем выше прочность материала и меньше его растворимость в кристаллической решетке. Наиболее сильное охрупчивание наблюдается в закаленных сталях с мартенситной структурой и совсем отсутствует в аустенитных сталях.

Повышенное содержание водорода при выплавке стали может приводить к флокенам. Флокенами называют внутренние надрывы, образующиеся в результате высоких давлений, которые развивает водород, выделяющийся при охлаждении в поры вследствие понижения растворимости. Флокены в изломе имеют вид белых пятен, а на поверхности — мелких

[1] Для устранения хрупкости листы перед штамповкой подвергают волнообразному изгибу со слабым обжатием. При этой операции дислокации, отрываясь от окружающих их атмосфер, приобретают подвижность. Пластичность временно восстанавливается, и сталь хорошо штампуется.

трещин. Этот дефект обычно встречается в крупных поковках хромистых и хромоникелевых сталей. Для его предупреждения стали после горячей деформации медленно охлаждают или длительно выдерживают при 250 °С. При этих условиях водород, имеющий большую скорость диффузии, не скапливается в порах, а удаляется из стали.

Наводороживание и охрупчивание стали возможны при травлении в кислотах, нанесении гальванических покрытий и работе в водородсодержащих газовых средах.

Случайные примеси — элементы, попадающие в сталь из вторичного сырья или руд отдельных месторождений. Из скрапа в стали попадает сурьма, олово и ряд других цветных металлов. Стали, выплавленные из уральских руд, содержат медь, из керченских — мышьяк. Случайные примеси в большинстве случаев оказывают отрицательное влияние на вязкость и пластичность сталей.

9.3. Углеродистые стали

На долю углеродистых сталей приходится 80 % от общего объема. Это объясняется тем, что углеродистые стали дешевы и сочетают удовлетворительные механические свойства с хорошей обрабатываемостью резанием и давлением. При одинаковом содержании углерода по обрабатываемости резанием и давлением они значительно превосходят легированные стали. Однако углеродистые стали менее технологичны при термической обработке. Из-за высокой критической скорости закалки углеродистые стали охлаждают в воде, что вызывает значительные деформации и коробление деталей. Кроме того, для получения одинаковой прочности с легированными сталями их следует подвергать отпуску при более низкой температуре, поэтому они сохраняют более высокие закалочные напряжения, снижающие конструкционную прочность.

Главный недостаток углеродистых сталей — небольшая прокаливаемость (до 12 мм), что существенно ограничивает размер деталей, упрочняемых термической обработкой. Крупные детали изготовляют из сталей без термического упрочнения — в горячекатаном или нормализованном состояниях, что требует увеличения металлоемкости конструкций.

По статической прочности углеродистые стали относятся преимущественно к сталям нормальной прочности. Углеродистые конструкционные стали выпускают двух видов: обыкновенного качества и качественные.

9.3.1. Углеродистые стали обыкновенного качества

В углеродистых сталях обыкновенного качества допускается повышенное содержание вредных примесей, а также газонасыщенность и загрязненность неметаллическими включениями, так как их выплавляют по нормам массовой технологии. Эти стали преимущественно используют в строительстве как наиболее дешевые, технологичные и обладающие прочностью, достаточной для изготовления металлоконструкций различного назначения.

Стали обыкновенного качества поставляют горячекатаными в виде проката (прутки, листы, уголки, швейлеры, трубы и т.п.). Для этих сталей марки, химический состав и степень раскисления при выплавке регламентирует ГОСТ 380 – 94.

Стали маркируют сочетанием букв «Ст» и цифрой (от 0 до 6), показывающей номер марки. Степень раскисления обозначают добавлением в спокойных сталях букв «сп», в полуспокойных — «пс», в кипящих — «кп». Например, Ст3сп, Ст3пс, Ст3кп. Спокойными и полуспокойными производят стали Ст1 – Ст6, кипящими — Ст1 – Ст4. Сталь Ст0 по степени раскисления не разделяют, в этой стали указывают только содержание углерода (C$\leq$ 0,23 %), серы (S $\leq$ 0,06 %) и фосфора ($P \leq 0,07$ %). В остальных марках регламентировано содержание C, Mn, Si, S, P, а также As и P (табл. 9.1).

Для всех сталей, кроме Ст0, справедлива следующая формула: C (%)$\approx 0,07\times$ номер марки. Так, в стали Ст3 содержание C$\approx 0,07 \times 3 \approx$ $\approx$ 0,21 % (фактически 0,14 – 0,22 %).

Концентрация марганца возрастает от 0,25 – 0,50 % в стали Ст1 до 0,50 – 0,80 % в стали Ст6. Три марки стали производят с повышенным (0,80 – 1,1 %) содержанием марганца, на что указывает буква «Г» в марке: Ст 3Гпс, Ст3Гсп, Ст5Гпс.

Содержание кремния зависит от способа раскисления стали: у кипящих — не более 0,05 %, у полуспокойных — не более 0,15 %, у спокойных — не более 0,30 %.

Степень раскисления определяет также различное содержание газообразных примесей, а следовательно, порог хладноломкости и возможную температуру эксплуатации. Более надежны спокойные стали, имеющие более низкий порог хладноломкости t_{50}. Так, для сталей Ст3сп, Ст3пс и Ст3кп он составляет –20; –10 и 0 °C соответственно.

Механические свойства горячекатаных сталей обыкновенного качества регламентирует ГОСТ 535 – 88.

Таблица 9.1. **Содержание элементов в углеродистых сталях обыкновенного качества, %**

Марка стали	C	Mn	Si в стали			S	P
			кп	пс	сп	не более	
Ст0	$\leq 0{,}23$	–	–	–	–	0,06	0,07
Ст1	0,06 – 0,12	0,25 – 0,5	0,05	0,05 – 0,17	0,12 – 0,30	0,05	0,04
Ст2	0,09 – 0,15	0,25 – 0,5	0,05	0,05 – 0,17	0,12 – 0,30	0,05	0,04
Ст3	0,14 – 0,22	0,3 – 0,65	0,07	0,05 – 0,17	0,12 – 0,30	0,05	0,04
Ст4	0,18 – 0,27	0,4 – 0,7	0,07	0,05 – 0,17	0,12 – 0,30	0,05	0,04
Ст5	0,28 – 0,37	0,5 – 0,8	–	0,05 – 0,17	0,15 – 0,35	0,05	0,04
Ст6	0,38 – 0,49	0,5 – 0,8	–	0,05 – 0,17	0,15 – 0,35	0,05	0,04
Ст3Г	0,14 – 0,22	0,8 – 1,1	–	0,05 – 0,17	–	0,05	0,04
Ст5Г	0,28 – 0,37	0,8 – 1,1	–	0,05 – 0,17	–	0,05	0,04

Примечания: 1. В сталях Ст1 – Ст6 допускается не более 0,3 % Cr; 0,3 % Ni; 0,3 % Cu; 0,08 % As; 0,01 % N. 2. В сталях, выплавленных из керченских руд, допускается до 0,15 % As и 0,05 % P. 3. В сталях, выплавленных в электропечах, допускается не более 0,012 % N.

Прокат подразделяют на три группы (I – III) и пять категорий (1 – 5). Группа проката оценивает качество поверхности и способ использования проката. Прокат I группы используют без обработки поверхности, II группы — для изготовления деталей обработкой резанием, III группы — для заготовок и деталей, получаемых горячей обработкой давлением.

Категории проката (определяет заказчик) различаются набором нормируемых показателей механических свойств. Для всех категорий гарантируют уровень $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, δ и допустимый угол загиба. Для категории 3 дополнительно определяют KCU при 20 °C; для категории 4 – KCU при –20 °C; для категории 5 – KCU при –20°C и склонность стали к деформационному старению. Мерой склонности к старению служит показатель C:

$$C = \frac{KC - KCA}{KC} \cdot 100\,\%,$$

где KC — ударная вязкость в исходном состоянии; KCA — ударная вязкость деформированной (на 7 или 10 %) стали после старения при 250 °C в течение 1 ч.

Уровень механических свойств зависит от толщины проката. Масштабный фактор учитывает влияние скорости охлаждения горячекатаной стали. Свойства регламентированы для проката толщиной $\Delta < 10$, 10 –

20, 20 – 40, 40 – 100 и > 100 мм. С увеличением толщины проката снижаются $\sigma_{0,2}$ и δ. Так, для Ст 3сп при $\Delta < 10$ мм $\sigma_{0,2} \geq 255$ МПа, $\delta \geq 28$ %; при $\Delta > 100$ мм $\sigma_{0,2} \geq 205$ МПа, $\delta \geq 21$ %.

Значения механических свойств спокойных и полуспокойных сталей для проката толщиной менее 10 мм приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2. **Механические свойства углеродистых сталей**

Марка стали	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	$KCU_{20\,°C}$, МДж/м^2	Марка стали	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	$KCU_{20\,°C}$, МДж/м^2
		не менее					не менее		
Ст0	≥ 310	–	20	–	Ст4	410–530	265	24	–
Ст1	320–420	–	31	-	Ст5	490-630	295	20	–
Ст2	340–440	–	29	0,9–1,1	Ст6	≥ 590	315	15	–
Ст3	380–490	255	26	0,7–1,0					

Примечание. В кипящих сталях Ст1кп – Ст4кп значения $\sigma_в$ на 10 – 20 МПа, $\sigma_{0,2}$ на 10 МПа меньше, а δ на 1 % больше, чем в приведенных сталях тех же марок.

Сортамент изделий из проката отличается большим разнообразием. Его подразделяют на четыре группы: сортовая сталь (круглый, квадратный, полосовой, угловой прокат; швеллеры; двутавровые балки), листовая сталь, специальные профили, трубы. Форма, размеры, условия поставки проката регламентируются соответствующими стандартами.

Прокат из углеродистых сталей обыкновенного качества предназначен для изготовления различных металлоконструкций, а также слабонагруженных деталей машин и приборов. Этим сталям отдают предпочтение в тех случаях, когда работоспособность деталей и конструкций определяется жесткостью. Для них геометрические размеры часто оказываются такими, что прочность конструкции заведомо обеспечивается. На выбор стали большое влияние оказывают также технологические свойства, прежде всего свариваемость и способность к холодной обработке давлением. Этим технологическим требованиям в наибольшей степени отвечают низкоуглеродистые стали, из которых изготавливают сварные фермы, рамы и другие строительные металлоконструкции.

Стали, поставляемые по техническим условиям, имеют также и специализированное назначение: котло-, мосто- и судостроение. Стали Ст4 и особенно Ст3 широко применяют в сельскохозяйственном машиностроении (валики, оси, рычаги, детали, изготовляемые холодной штамповкой, а также цементируемые детали: шестерни, червяки, поршневые пальцы и т.п.).

Среднеуглеродистые стали, обладающие большей прочностью, чем низкоуглеродистые, предназначены для рельсов, железнодорожных колес, а также валов, шкивов, шестерен и других деталей грузоподъемных и сельскохозяйственных машин. Некоторые детали из этих сталей подвергают термическому улучшению.

9.3.2. Углеродистые качественные стали

Эти стали характеризуются более низким, чем у сталей обыкновенного качества, содержанием вредных примесей и неметаллических включений. Их поставляют в виде проката, поковок и других полуфабрикатов с гарантированным химическим составом и механическими свойствами (табл. 9.3). Маркируют их двухзначными числами: 08, 10, 15, 20, ..., 60, обозначающими среднее содержание углерода в сотых долях процента (ГОСТ 1050–88). Например, сталь 10 содержит в среднем 0,10 % С, сталь 45 – 0,45 % С и т.д.

Спокойные стали маркируют без индекса, полуспокойные и кипящие с индексами соответственно «пс» и «кп». Химический состав спокойных сталей приведен в табл. 9.3. Кипящими производят стали 08кп, 10кп, 15кп, 18кп, 20кп; полуспокойными — 08пс, 10пс, 15пс, 20пс. В отличие от спокойных кипящие стали практически не содержат кремния (не более 0,03 %); в полуспокойных его количество ограничено 0,05 – 0,17 %.

Содержание марганца повышается по мере увеличения концентрации углерода от 0,25 до 0,80 %. Содержание азота для сталей, перерабатываемых в тонкий лист, ограничено 0,006 %; для остальных сталей — 0,008 %.

Механические свойства зависят от толщины проката: при толщине проката более 80 мм показатели прочности и пластичности несколько ниже значений, приведенных в табл. 9.3. ГОСТ 1050–88 гарантирует механические свойства углеродистых качественных сталей после закалки и отпуска, нагартовки или термической обработки, устраняющей нагартовку — отжига или высокого отпуска.

Качественные стали находят многостороннее применение в технике, так как в зависимости от содержания углерода и термической обработки обладают разнообразными механическими и технологическими свойствами.

Низкоуглеродистые стали по назначению подразделяют на две подгруппы.

1. Малопрочные и высокопластичные стали 08, 10. Из-за способности к глубокой вытяжке их применяют для холодной штамповки различных

Таблица 9.3. **Свойства углеродистых качественных сталей в нормализованном состоянии (ГОСТ 1050–88)**

Марка стали	С, %	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	НВ*		*KCU*, МДж/м²
		МПа		%				
08	0,05 – 0,12	330	200	33	60	131	–	–
10	0,07 – 0,14	340	210	31	55	143	–	–
15	0,12 – 0,19	380	230	27	55	149	–	–
20	0,17 – 0,24	420	250	25	55	163	–	–
25	0,22 – 0,3	460	280	23	50	170	–	0,9
30	0,27 – 0,35	500	300	21	50	179	–	0,8
35	0,32 – 0,4	540	320	20	45	207	–	0,7
40	0,37 – 0,45	580	340	19	45	217	(187)	0,6
45	0,42 – 0,5	610	360	16	40	229	(197)	0,5
50	0,47 – 0,55	640	380	14	40	241	(207)	0,4
55	0,52 – 0,6	660	390	13	35	255	(217)	–
60	0,57 – 0,65	690	410	12	35	255	(229)	–

Примечания: 1. В сталях допускается не более 0,8 % Mn; 0,37 % Si; 0,045 % S; 0,035 % P; 0,25 % Cr; 0,30 % Ni; 0,30 % Cu; 0,08 % As. 2. Механические свойства указаны для стальных заготовок с поперечным сечением до 80 мм. 3. Ударная вязкость сталей 25 – 50 определяется после улучшения — закалки и высокого отпуска при 600 °С.

* В скобках после отжига.

изделий. Без термической обработки в горячекатаном состоянии эти стали используют для шайб, прокладок, кожухов и других деталей, изготавливаемых холодной деформацией и сваркой.

2. Цементуемые — стали 15, 20, 25. Предназначены они для деталей небольшого размера (кулачки, толкатели, малонагруженные шестерни и т.п.), от которых требуется твердая, износостойкая поверхность и вязкая сердцевина. Поверхностный слой после цементации упрочняют закалкой в воде в сочетании с низким отпуском. Сердцевина из-за низкой прокаливаемости упрочняется слабо. Эти стали применяют также горячекатаными и после нормализации. Они пластичны, хорошо штампуются и свариваются; используются для изготовления деталей машин и приборов невысокой прочности (крепежные детали, втулки, штуцеры и т.п.), а также деталей котлотурбостроения (трубы перегревателей, змеевики), работающих под давлением при температуре от — 40 до 425 °С.

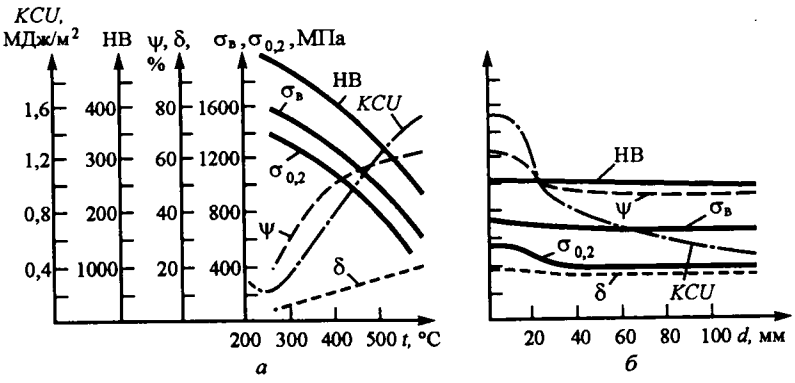


Рис. 9.5. Зависимость механических свойств стали 40 от температуры отпуска (*а*) и диаметра заготовок после отпуска при 580 °С (*б*)

Среднеуглеродистые стали 30, 35, 40, 45, 50, 55 отличаются большей прочностью, но меньшей пластичностью, чем низкоуглеродистые (см. табл. 9.3). Их применяют после улучшения, нормализации и поверхностной закалки. В улучшенном состоянии — после закалки и высокого отпуска на структуру сорбита — достигаются высокая ударная вязкость, пластичность (рис. 9.5, *а*) и, как следствие, малая чувствительность к концентраторам напряжений. При увеличении сечения деталей из-за несквозной прокаливаемости механические свойства таких сталей снижаются (рис. 9.5, *б*).

После улучшения стали применяют для изготовления деталей небольшого размера, работоспособность которых определяется сопротивлением усталости (шатуны, коленчатые валы малооборотных двигателей, зубчатые колеса, маховики, оси и т.п.). При этом возможный размер деталей зависит от условий их работы и требований к прокаливаемости. Для деталей, работающих на растяжение — сжатие (например, шатуны), необходима однородность свойств металла по всему сечению и, как следствие, сквозная прокаливаемость. Размер поперечного сечения таких нагруженных деталей ограничивается 12 мм. Для деталей (валы, оси и т.п.), испытывающих главным образом напряжения изгиба и кручения, которые максимальны на поверхности, толщина упрочненного при закалке слоя должна быть не менее половины радиуса детали. Возможный размер поперечного сечения таких деталей — 30 мм.

Для изготовления более крупных деталей, работающих при невысоких циклических и контактных нагрузках, используют стали 40, 45, 50.

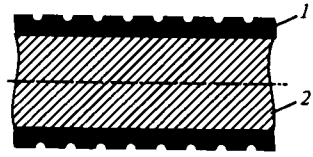


Рис. 9.6. Схема сечения ходового винта после поверхностной индукционной закалки:
1 – закаленный слой; *2* – сердцевина

Их применяют после нормализации и поверхностной индукционной закалки с нагревом ТВЧ тех мест, которые должны иметь высокую твердость поверхности (40 – 58 HRC) и сопротивление износу (шейки коленчатых валов, кулачки распределительных валиков, зубья шестерен и т.п.).

Индукционной закалкой с нагревом ТВЧ упрочняют также поверхность длинных валов, ходовых винтов станков (рис. 9.6) и других деталей, для которых важно ограничить деформации при термической обработке.

9.4. Легированные стали

Легированные стали производят и поставляют качественными, высококачественными и особовысококачественными. Эта группа сталей многочисленна по числу марок.

9.4.1. Маркировка легированных сталей

Марка легированных сталей состоит из сочетания букв и цифр, обозначающих ее химический состав. По ГОСТ 4543–71 принято обозначать хром — Х, никель — Н, марганец — Г, кремний — С, молибден — М, вольфрам — В, титан — Т, ванадий — Ф, алюминий — Ю, медь — Д, ниобий — Б, бор — Р, кобальт — К. Число, стоящее после буквы, указывает на примерное содержание легирующего элемента в процентах. Если число отсутствует, то легирующего элемента меньше или около 1 %.

Число в начале марки конструкционной легированной стали показывает содержание углерода в сотых долях процента. Например, сталь 20ХН3А в среднем содержит 0,20 % С, 1 % Cr и 3 % Ni. Буква А в конце марки означает, что сталь высококачественная. Особовысококачественные стали (например, после электрошлакового переплава) имеют в конце марки букву Ш, например 30ХГС-Ш.

Некоторые группы сталей содержат дополнительные обозначения: марки подшипниковых сталей начинаются с буквы Ш, автоматных — с буквы А.

Нестандартные легированные стали, выплавляемые заводом «Электросталь», маркируют сочетанием букв ЭИ (электросталь исследовательская) или ЭП (П — пробная) и порядковым номером (например, ЭИ415,

ЭП716 и т.д.). После промышленного освоения условное обозначение заменяют на марку, отражающую примерный состав стали.

9.4.2. Низколегированные строительные стали

Общая характеристика

Эту группу сталей используют для изготовления металлических конструкций и сооружений из профилей, листов и труб. Из них производят рамы машин и вагонов, металлоконструкции промышленных зданий, пролеты мостов и эстакад, магистральные нефте- и газопроводы. Стали должны обладать достаточной прочностью и пластичностью, малой склонностью к хрупким разрушениям, хорошей технологичностью (свариваемостью, способностью к гибке, правке и т.п.) и хладостойкостью.

Основными расчетными характеристиками металлоконструкций являются временное сопротивление и предел текучести. В соответствии с ГОСТ 27772–88 строительные стали подразделяют на несколько классов прочности. Маркируют их буквой «С» и числом, выражающим значение предела текучести в мегапаскалях: С235, С285, ... , С590. В конце могут стоять буквы К, Т или Д, обозначающие:

К — отличие химического состава стали от состава стали того же класса прочности, например С345К, отличается от С345 наличием $0,08 \ldots 0,15\,\%$ Al;

Т — упрочнение проката термической обработкой (для листов из сталей С390, С390К, С440 используют нормализацию или улучшение, для листов из сталей С590 и С590К — только улучшение).

Д — введение в сталь 0,15 – 0,30 % Cu для повышения сопротивления атмосферной коррозии.

Механические свойства строительных сталей зависят от толщины проката: чем больше толщина проката (начиная с 4 мм), тем меньше значение $\sigma_в$, $\sigma_т$ и *KCU*. Тем самым учитываются различия механических свойств из-за разных условий превращения переохлажденного аустенита. Основным требованием для всех видов проката и любых толщин является обеспечение хладостойкости: *KCU* должна быть не менее 29 Дж/см^2 при температурах $-20 \ldots -70\,°C$ и при $20\,°C$ после механического старения.

Низколегированные строительные стали разделяют на стали повышенной прочности ($\sigma_т \geq 285$ МПа) и высокопрочные стали ($\sigma_т \geq$ ≥ 440 МПа). Использование этих сталей вместо углеродистой Ст3 (сталь нормальной прочности $\sigma_т \geq 234$ МПа) обеспечивает повышение предела текучести в 1,3 – 1,8 раза. Благодаря этому достигается снижение массы

металлоконструкции и сокращение расхода металла на 30 – 50 %. Низкий порог хладноломкости (от –70 до –40 °С) этих сталей дает возможность использовать их в районах с низкими климатическими температурами (в Сибири, на Крайнем Севере), где из-за хладноломкости не применимы углеродистые стали.

Низколегированные стали содержат до 0,2 % С, 2–3 % легирующих элементов (Si, Mn) и микродобавки V, Nb, Ti, Al, N. Стали используют в основном в горячекатаном состоянии с ферритно-перлитной структурой. Особенность сталей с такой структурой состоит в том, что высокие прочностные свойства обеспечиваются на стадии производства.

По сравнению с углеродистой сталью Ст3 прочность низколегированных сталей выше благодаря суммарному вкладу следующих механизмов: твердорастворного упрочнения вследствие растворения в феррите Si и Mn, а также Ni, Cr, Cu; дисперсионного упрочнения в результате выделения в процессе охлаждения проката или при термической обработке частиц карбонитридов, карбидов, нитридов в сталях, содержащих малые добавки V, Ti, Nb, Al и повышенное (до 0,03 %) количество азота; зернограничного и субструктурного упрочнения благодаря получению структуры мелкозернистого феррита и образованию в нем малоугловых дислокационных границ.

Измельчение зерна является эффективным средством улучшения хладостойкости и понижения t_{50}.

Дисперсные частицы избыточных фаз V(C,N), Nb(C,N), а также AlN упрочняют структуру низколегированных сталей не только в результате торможения дислокаций (собственный вклад), но и воздействуя на зернограничное упрочнение путем измельчения зерна (косвенное влияние).

Строительные стали повышенной прочности

Производят и поставляют в соответствии с ГОСТ 19281–89 и ГОСТ 27772–88. Основными легирующими элементами в них являются недефицитные марганец и кремний (табл. 9.4). Некоторые стали дополнительно содержат небольшое количество ванадия или ниобия, а также медь. Медь вводят в количестве 0,15–0,30 % для повышения стойкости к атмосферной коррозии.

В сталях этого класса прочности преобладает твердорастворный механизм упрочнения. Определенный вклад вносит повышение устойчивости аустенита при легировании и получение более дисперсных продуктов его распада. Структура сталей состоит из феррита и 10 – 15 % перлита. Для проката толщиной 10 – 40 мм диаметр зерна феррита равен 20

Таблица 9.4. **Химический состав и механические свойства низколегированных строительных сталей повышенной прочности**

Марка стали	Содержание элементов, %				$\sigma_в$	$\sigma_т$	δ, %	*KCU*, МДж/м², при t, °C		
	C	Si	Mn	V	МПа			+20	–40	–70
09Г2	$\leq 0,12$	0,17 – 0,37	1,4 – 1,8	–	450	310	21	–	0,30	–
09Г2С	$\leq 0,12$	0,5 – 0,8	1,3 – 1,7	–	480	330	21	0,6	0,35	0,3
10Г2С1	$\leq 0,12$	0,8 – 1,1	1,3 – 1,6	–	490	340	21	0,6	0,30	0,25
14Г2	0,12 – 0,18	0,17 – 0,37	1,2 – 1,6	–	460	330	21	–	0,30	–
17ГС	0,14 – 0,20	0,4 – 0,6	1,0 – 1,5	–	500	340	23	–	0,35	–
15ГФ	0,12 – 0,18	0,17 – 0,37	0,9 – 1,2	0,05 – 0,12	520	360	21	–	0,30	–
15Г2СФ	0,12 – 0,18	0,4 – 0,7	1,3 – 1,7	0,05 – 0,10	560	400	18	–	0,35	–

Примечания: 1. Указаны механические свойства (не менее) при толщине проката до 20 мм. 2. Во всех сталях содержание $P \leq 0,035$ %; $S \leq 0,040$ %.

– 50 мкм. Это обеспечивает низколегированным сталям хладостойкость, несмотря на высокую прочность.

Особую группу низколегированных сталей образуют атмосферостойкие стали. Использование их в металлоконструкциях позволяет обойтись без применения антикоррозионных покрытий. Атмосферостойкость обеспечивают малые количества Cu, P, Ni, Cr, Si и других элементов, модифицирующие слой ржавчины на поверхности металла. Образующиеся продукты коррозии имеют более высокую плотность и прочность, лучшее сцепление с поверхностью, чем антикоррозионные покрытия. Защитный слой образуется постепенно (через 1,5 – 3 года), после чего коррозия практически прекращается.

Атмосферостойкие стали производят во многих странах. Химический состав отечественных сталей 10ХНДП и 12ХГДАФ (табл. 9.5) близок к американским сталям Cor Ten A ($\sim$ 0,5 Cu, 1,0 Cr, 0,5 Si, 0,5 Ni, 0,1 P) и Cor Ten B (1,0 Mn, 0,3 Cu, 0,6 Cr, 0,02 – 0,1 V, < 0,04 P). Первую сталь используют для проката толщиной < 12 мм, вторую – < 50 мм. Атмосферостойкие стали имеют $\sigma_т > 325$ МПа.

Таблица 9.5. **Химический состав атмосферостойких сталей, %**

Марка стали	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu
10ХНДП*1	$\leq 0{,}12$	0,3 – 0,6	0,17 – 0,37	0,5 – 0,8	0,3 – 0,6	0,3 – 0,5
12ХГДАФ*2	0,09 – 0,15	0,6 – 1,0	0,17 – 0,37	0,8 – 1,1	–	0,25 – 0,5
15ХСНД*3	0,12 – 0,15	0,40 – 0,7	0,4 – 0,7	0,6 – 0,9	0,30 – 0,60	0,2 – 0,4
10ХСНД*3	$< 0,12$	0,5 – 0,8	0,8 – 1,1	0,6 – 0,9	0,50 – 0,80	0,4 – 0,6

*1 Сталь также содержит 0,07 – 0,12 % P.

*2 Сталь имеет повышенную хладостойкость и содержит также 0,07 – 0,12 % V и 0,015 – 0,025 % N.

*3 Стали, применяемые для мостов (ГОСТ 6713 – 91).

Высокопрочные стали

Строительные стали высокой прочности (табл. 9.6) производят и поставляют в соответствии с ГОСТ 19281–89 и ГОСТ 27772–88.

Высокая прочность этих сталей достигается карбонитридным упрочнением (в сталях, содержащих ванадий и алюминий и повышенное количество азота (до 0,03 %)), термическим упрочнением и контролируемой прокаткой.

Для карбонитридного упрочнения применяют охлаждение с температуры прокатки или нормализацию при 890 – 950 °C. При охлаждении образуются частицы V (C, N) диаметром 10 – 100 нм и формируется мелкозернистая структура с размером зерен феррита 5 – 12 мкм. Эта структура мало зависит от толщины проката (при условии, что она не превышает 40 – 50 мм), обеспечивает $\sigma_{0,2} = 400 \ldots 500$ МПа и низкие значения t_{50}.

Термическое упрочнение этих сталей заключается в закалке от 850 – 920 °C и высоком отпуске при 600 – 680 °C. Этому упрочнению подвергают прокат толщиной до 40 – 50 мм из сталей 12Г2СМФ, 14Г2МФ, 12ГН2МФАЮ и 12ХГН2МФБАЮ. После высокого отпуска получается высокодисперсная смесь продуктов распада мартенсита и нижнего бейнита. Однако наибольшая прочность достигается у сталей с карбонитридным упрочнением благодаря дисперсионному твердению при отпуске ($\sigma_т = 600 \ldots 730$ МПа).

Присутствие частиц карбонитридов и нитридов способствует заметному измельчению зерна и обусловливает дополнительное зернограничное упрочнение.

Таблица 9.6. **Химический состав и механические свойства низколегированных строительных высокопрочных сталей**

Марка стали	Содержание элементов, %						$\sigma_в$	$\sigma_т$	δ, %	*KCU*, МДж/м², при t, °C		Состояние поставки*
	C	Si	Mn	N	V	Прочие	МПа			–40	–70	
14Г2АФ	0,12 – 0,18	0,3 – 0,6	1,2 – 1,6	0,015 – 0,025	0,07 – 0,12	–	550	400	20	0,4	0,3	Н
16Г2АФ	0,14 – 0,20	0,3 – 0,6	1,3 – 1,7	0,015 – 0,025	0,08 – 0,14	–	600	450	20	0,4	0,3	Н
18Г2АФ$_{пс}$	0,18 – 0,22	0,4 – 0,7	1,3 – 1,7	0,015 – 0,030	0,08 – 0,15	–	600	450	19	0,4	0,3	Н или ТУ
12Г2СМФ	0,09 – 0,15	0,4 – 0,7	1,3 – 1,7	–	0,07 – 0,15	0,15 – 0,25 Mo	700	600	14	0,35	–	ТУ
12ГН2МФАЮ	0,09 – 0,16	0,4 – 0,6	0,9 – 1,3	0,02 – 0,03	0,05 – 0,10	1,4 – 1,7 Ni, 0,15 – 0,25 Mo, 0,05 – 0,10 Al	700	600	14	–	0,3	ТУ

* Н — нормализованное, ТУ — термически упрочненное.

Уровень свойств сталей зависит от сочетания легирующих элементов и микродобавок. Наиболее широкое распространение получила сталь 16Г2АФ. После нормализации она имеет мелкое зерно (10 – 20 мкм), высокую прочность в сочетании с низким порогом хладноломкости.

Стали с карбонитридным упрочнением применяют для ответственных металлоконструкций, пригодных для эксплуатации при температурах ниже –40 °С, а также для магистральных газопроводных труб северного исполнения.

Особую группу среди высокопрочных строительных сталей образуют малоперлитные (5 – 10 % перлита) стали с карбонитридным упрочнением при низком содержании углерода. Наибольшее применение получили 09Г2ФЮ и 09Г2ФБ. Сталь 09Г2ФБ содержит, %: до 0,12 C; 0,05 Nb; 0,08 V и до 0,015 N. Следствием снижения концентрации углерода является повышенная ударная вязкость и пластичность, низкий порог хладноломкости этих сталей. Основное их назначение — магистральные нефте- и газопроводные трубы большого диаметра (до 1420 мм) северного исполнения.

При низком содержании углерода высокий уровень прочности достигается применением контролируемой прокатки — высокотемпературной пластической деформации, контролируемой по тепловому и деформационному режимам. Она включает нагрев до 1200 °С для растворения легирующих элементов в аустените и последующее деформирование в три стадии. Первая стадия протекает при температуре не ниже 950 °С и сопровождается развитием рекристаллизации и измельчением зерна. Вторая стадия происходит при температуре, близкой к нижней границе аустенитной области, и предусматривает высокие степени деформации. В аустенитных зернах резко возрастает плотность дислокаций, к которым перемещаются атомы азота и углерода, образуя зародыши карбонитридов. Третья стадия осуществляется при 800 – 850 °С, когда сталь имеет двухфазную структуру. На этой стадии дополнительно измельчается зерно, формируется развитая субзеренная структура, протекает процесс дисперсионного твердения — закрепление дислокационных стенок дисперсными частицами. После охлаждения сталь приобретает структуру феррита с ячеистой субструктурой и дисперсными частицами карбонитридов. В результате дополнительного действия механизма субзеренного упрочнения стали 09Г2ФБ и 09Г2ФЮ после контролируемой прокатки имеют $\sigma_в \geq 560$ МПа, $\sigma_т \geq 460$ МПа, $KCU_{-60\,°C} = 0,6$ МДж/м^2.

9.4.3. Легированные машиностроительные стали

Назначение легирования

Легирующие элементы вводят с целью повышения конструкционной прочности сталей, что достигается при их использовании в термически упрочненном состоянии — после закалки и отпуска. В отожженном состоянии легированные стали по механическим свойствам практически не отличаются от углеродистых. В связи с этим обеспечение необходимой прокаливаемости — первостепенное назначение легирования. Прокаливаемость стали определяется ее химическим составом. Все легирующие элементы, кроме кобальта, повышают устойчивость переохлажденного аустенита, снижают критическую скорость закалки и увеличивают прокаливаемость. Для легирования обычно используют Mo, Mn, Cr, Si, Ni, V и микродобавки (0,002 – 0,005 %) B. Эффективно повышает прокаливаемость введение нескольких элементов: хрома и молибдена; хрома и никеля; хрома, никеля и молибдена и т.д. При комплексном легировании высокие механические свойства можно получить практически в сечении любого размера, поэтому комплексно-легированные стали применяют для крупных деталей сложной формы. Возможность менее резкого охлаждения при закалке таких деталей уменьшает в них напряжения и опасность образования трещин.

Влияние легирующих элементов на механические свойства сталей

Влияние легирующих элементов на механические свойства стали зависит от ее структурного состояния, которое определяется термической обработкой. Рассмотрим это влияние для двух структурных состояний стали.

1. После закалки на мартенсит и низкого отпуска свойства легированной стали определяются концентрацией углерода в мартенсите. Чем она выше, тем больше прочность и твердость, ниже ударная вязкость, выше склонность к хрупкому разрушению стали. Максимальное упрочнение достигается уже при 0,4 % C (рис. 9.7). При большей концентрации углерода показатели прочности становятся нестабильными из-за хрупкого разрушения стали, о чем свидетельствуют низкие значения ударной вязкости.

Легирующие элементы влияют на механические свойства косвенно, увеличивая или уменьшая концентрацию углерода в мартенсите. Связано это с изменением термодинамической активности углерода a_C, определяемой соотношением

$$a_C = \gamma N,$$

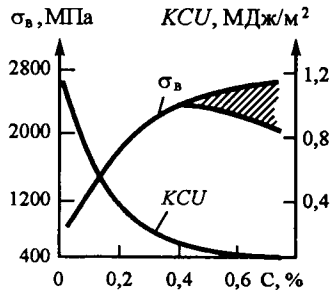


Рис. 9.7. Влияние концентрации углерода на механические свойства закаленных низколегированных сталей

где γ — коэффициент термодинамической активности, характеризующий силу связи атомов углерода с атомами твердого раствора, т.е. его подвижность; N — содержание углерода, % (ат.).

Карбидообразующие элементы (Cr, Mo, W, V) увеличивают прочность связи атомов углерода с атомами твердого раствора, снижают термодинамическую активность (подвижность) атомов углерода, способствуют увеличению его концентрации в мартенсите, т.е. упрочнению. Некарбидообразующие элементы (Ni, Si, Cu, Co), наоборот, увеличивают термодинамическую активность атомов углерода, снижая тем самым концентрацию углерода в твердом растворе. Особенно активно действует никель, предупреждая излишнюю хрупкость мартенсита.

2. После закалки и высокого отпуска (улучшения) структура стали представляет собой сорбит — ферритно-карбидную смесь с зернистой формой карбидной фазы. Высокие механические свойства сорбита обусловлены влиянием легирующих элементов на прочность феррита, а также дисперсность и количество карбидной фазы.

Феррит — основная структурная составляющая (не менее 90 % (об.)) сталей, во многом определяющая их свойства. Легирующие элементы, растворяясь в феррите, упрочняют его. Свойства феррита зависят от непосредственного и косвенного влияния легирующих элементов. Непосредственное влияние связано с искажением кристаллической решетки феррита. Его оценивают по формуле

$$\sigma_т = G\varepsilon^2 C,$$

где G — модуль сдвига; ε — коэффициент размерного несоответствия, $\varepsilon = \dfrac{r_{Fe} - r_{л.э.}}{r_{Fe}}$ (r_{Fe}, $r_{л.э.}$ — радиус атома железа и легирующего элемента соответственно); C — концентрация легирующего элемента.

Из приведенного соотношения следует, что упрочнение растет по мере увеличения концентрации растворенного легирующего элемента и различия в атомных радиусах железа и этого элемента. Наиболее сильно повышают твердость медленно охлажденного (нормализованного) феррита (рис. 9.8, *а*) Si, Mn, Ni, т.е. элементы, имеющие отличную от Fe_α кристаллическую решетку. Слабее влияют Mo, V и Cr, решетки которых изоморфны Fe_α.

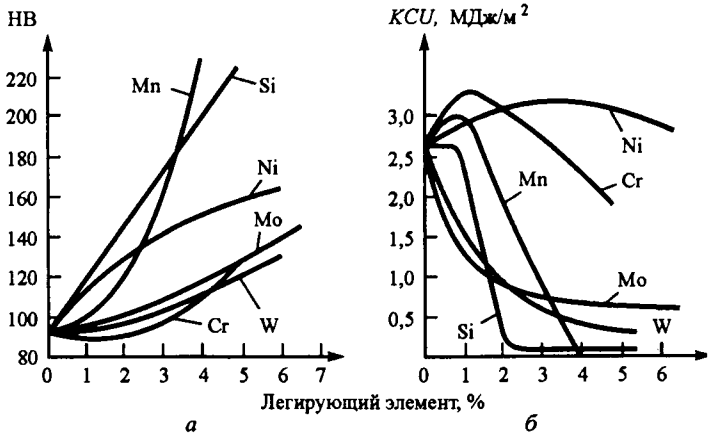


Рис. 9.8. Влияние легирующих элементов на твердость (*а*) и ударную вязкость (*б*) феррита

Косвенное влияние связано с увеличением концентрации углерода в феррите отпущенной стали. Сильное упрочняющее действие оказывают кремний и карбидообразующие элементы, которые затрудняют распад мартенсита и выделение из него углерода в виде дисперсных частиц карбидов. При одинаковой температуре отпуска феррит легированной стали содержит больше углерода, чем феррит углеродистой стали. Чем сильнее выражена склонность легирующего элемента к карбидообразованию, тем позднее выделяется углерод из феррита и сильнее его упрочняющее действие. По степени увеличения косвенного влияния на прочность феррита легирующие элементы располагаются в следующей последовательности: Cr, Mo, W, Nb, V, Ti. При совместном легировании упрочняющий эффект возрастает.

Карбидообразующие элементы упрочняют феррит также через карбидную фазу. В легированных сталях она более дисперсна, чем в углеродистых. Ее упрочняющее влияние растет по мере увеличения концентрации углерода и карбидообразующих элементов в стали.

Упрочняя феррит и мало влияя на пластичность, большинство легирующих элементов снижают его ударную вязкость, особенно если их концентрация выше 1 % (рис. 9.8, *б*). Исключение составляет никель. Марганец и хром при содержании до 1 % повышают ударную вязкость; при большей концентрации она снижается, достигая уровня нелегированного феррита примерно при 3 % Cr и 1,5 % Mn.

Большинство легирующих элементов измельчает зерно, что способствует повышению работы развития трещины и снижению порога хладноломкости.

При одинаковом размере зерна легирующие элементы оказывают индивидуальное влияние на температуру перехода в хрупкое состояние и работу развития трещины. Наиболее сильно понижает порог хладноломкости и увеличивает сопротивление распространению трещины никель. Введение 1 % Ni снижает порог хладноломкости после термического улучшения стали на 60–80 °С и увеличивает критерий K_{1c} на 10–13 МПа·м$^{1/2}$. Такое благоприятное влияние обусловлено тем, что никель, снижая энергию взаимодействия дислокаций с атомами внедрения, облегчает их подвижность. Остальные элементы, за исключением небольших добавок хрома, марганца и молибдена, повышают порог хладноломкости.

Таким образом, для обеспечения высокой конструкционной прочности количество легирующих элементов в стали должно быть рациональным.

Хром вводят в количестве до 2 %. Растворяясь в феррите и цементите, он оказывает благоприятное влияние на механические свойства стали, что предопределило его широкое применение в конструкционных сталях.

Никель — наиболее ценный и в то же время наиболее дефицитный легирующий элемент. Его добавляют в количестве от 1 до 5 %.

Марганец вводят в количестве до 1,5 % и используют нередко как заменитель никеля. Он заметно повышает предел текучести стали, однако делает ее чувствительной к перегреву, поэтому для измельчения зерна вместе с марганцем вводят карбидообразующие элементы.

Кремний — некарбидообразующий элемент, количество которого ограничивают 2 %. Кремний сильно повышает предел текучести, несколько затрудняет разупрочнение стали при отпуске; снижает вязкость и повышает порог хладноломкости при содержании Si свыше 1 %.

Молибден и вольфрам — дорогие и остродефицитные карбидообразующие элементы, которые большей частью находятся в карбидах. Основная цель введения 0,2 – 0,4 % Mo и 0,8 – 1,2 % W — уменьшение склонности к отпускной хрупкости второго рода, улучшение свойств комплексно-легированных сталей в результате измельчения зерна, повышения стойкости к отпуску, увеличения прокаливаемости.

Ванадий и титан — сильные карбидообразователи. Их добавляют в небольшом количестве (до 0,3 % V и 0,1 % Ti) в стали, содержащие хром, марганец, никель, для измельчения зерна. Повышенное содержание этих элементов (так же, как Mo и W) недопустимо, из-за образования специальных труднорастворимых при нагреве карбидов. Избыточные карбиды снижают прокаливаемость и, располагаясь по границам зерен, способствуют хрупкому разрушению.

Бор добавляют в микродозах (0,002 – 0,005 %) для увеличения прокаливаемости. Микролегирование бором эквивалентно введению 1 % Ni; 0,5 % Cr или 0,2 % Mo.

Легированные стали нормальной и повышенной статической прочности

Из сталей нормальной и повышенной прочности наибольшее применение в машино- и приборостроении имеют низкоуглеродистые (цементуемые) и среднеуглеродистые (улучшаемые) стали, содержащие, как правило, в сумме не более 5 % легирующих элементов.

Низкоуглеродистые (0,1 – 0,3 % C) *легированные стали* (табл. 9.7) используют в состоянии наибольшего упрочнения, т.е. после закалки и низкого отпуска со структурой (в зависимости от состава стали) низкоуглеродистого мартенсита или бейнита. Повышенные прочностные свойства сочетаются у них с хорошей пластичностью, вязкостью, малой чувствительностью к надрезам и высоким сопротивлением развитию вязкой трещины.

Таблица 9.7. **Содержание элементов в легированных конструкционных сталях (ГОСТ 4543–71), %**

Марка стали	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Прочие
			Низкоуглеродистые стали			
15Х	0,12 – 0,18	–	0,7 – 1	–	–	–
15ХГМ	0,23 – 0,29	0,9 – 1,2	0,9 – 1,2	–	0,2 – 0,3	–
30ХГТ	0,24 – 0,32	0,8 – 1,1	1 – 1,3	–	–	0,03 – 0,09 Ti
20ХН3А	0,17 – 0,24	–	0,6 – 0,9	2,75 – 3,15	–	–
12Х2Н4А	0,09 – 0,15	–	1,25 – 1,65	3,25 – 3,65	–	–
18Х2Н4МА	0,14 – 0,2	–	1,35 – 1,65	4 – 4,4	0,3 – 0,4	–
			Среднеуглеродистые стали			
40Х	0,36 – 0,44	–	0,8 – 1,1	–	–	–
40ХГТР	0,38 – 0,45	0,7 – 1	0,8 – 1,1	–	–	0,03 – 0,09 Ti
30ХГСА*	0,28 – 0,34	0,8 – 1,1	0,8 – 1,1	–	–	–
40ХН2МА	0,37 – 0,44	–	0,6 – 0,9	1,25 – 1,65	0,15 – 0,25	–
38ХН3МФА	0,33 – 0,4	–	1,2 – 1,5	3 – 3,5	0,35 – 0,45	0,1 – 0,18 V
38Х2МЮА	0,35 – 0,42	–	1,35 – 1,65	–	0,15 – 0,25	0,7 – 1,1 Al

Примечания: 1. Концентрации марганца и кремния как постоянных примесей не указаны. 2. Сера и фосфор находятся в пределах норм для качественных и высококачественных сталей.

* В стали также содержится 0,9 — 1,2 % Si.

Таблица 9.8. **Режимы термической обработки и механические свойства низкоуглеродистых сталей**

Марка стали	Температура, °С			Механические свойства (не менее)				
	закалки		отпуска	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCU,
	I	II		МПа		%		МДж/м^2
15Х	880	770 – 820	180	700	500	12	45	0,7
15ХФ	880	760 – 810	180	750	550	13	50	0,8
30ХГТ	880	850	200	1500	1300	9	40	0,6
25ХГМ	860	–	200	1200	1100	10	45	0,8
12ХН3А	860	760 – 810	180	950	700	11	55	0,9
12Х2Н4А	860	760 – 800	180	1150	950	10	50	0,9
18Х2Н4МА	950	860	200	1150	850	12	50	1

Функциональное назначение низкоуглеродистых сталей — цементуемые (нитроцементуемые) детали (зубчатые колеса, кулачки и т.п.), работающие в условиях трения. После насыщения поверхности углеродом, закалки и низкого отпуска низкоуглеродистые стали наряду с твердой поверхностью (58 – 63 HRC) имеют достаточно прочную и вязкую сердцевину, устойчивую к воздействию циклических и ударных нагрузок. Работоспособность цементованных деталей зависит от свойств поверхностного слоя и сердцевины. При одних и тех же свойствах цементованного слоя работоспособность деталей повышается по мере увеличения предела текучести и твердости сердцевины. При недостаточном уровне этих свойств под цементованным слоем происходит пластическая деформация, которая вызывает его преждевременное разрушение.

Благоприятное сочетание прочности, пластичности и вязкости, а также высокая хладостойкость (порог хладноломкости лежит в области отрицательных температур) обусловливают применение низкоуглеродистых сталей и без поверхностного упрочнения. Механические свойства таких сталей (без поверхностного упрочнения) после двойной закалки и низкого отпуска, т.е. термической обработки цементуемых деталей, приведены в табл. 9.8. При использовании этих сталей для деталей, от которых не требуется износостойкая поверхность, проводят однократную закалку по режиму I и низкий отпуск. Все стали, кроме 18Х2Н4МА, приведенные в табл. 9.8, относятся к перлитному классу.

Хромистые стали 15Х, 20Х, а также содержащие дополнительно ванадий (15ХФ) или бор (20ХР), образуют группу дешевых сталей нормальной прочности. Для уменьшения коробления их закаливают не в воде, а в масле. В результате они приобретают структуру троостита или бейнита и упрочняются несколько меньше (см. табл. 9.8). Стали этой группы применяют для небольших деталей (сечением не более 25 мм), работающих при средних нагрузках.

К группе сталей повышенной прочности относятся комплексно-легированные, а также экономно-легированные стали с повышенным содержанием углерода (0,25 – 0,30 %).

Хромоникелевые стали 12ХН3А, 20ХН3А, 12Х2Н4А, 20Х2Н4А применяют для крупных деталей ответственного назначения. После закалки в масле эти стали в сечениях до 100 мм имеют структуру низкоуглеродистого мартенсита в смеси с нижним бейнитом, которая обеспечивает сочетание высокой прочности и вязкости.

Хромоникельмолибденовая (хромоникельвольфрамовая) сталь 18Х2Н4МА (18Х2Н4ВА) наиболее высоколегирована и имеет высокие механические свойства.

В этой стали отсутствует перлитное превращение, а температурный интервал бейнитного превращения практически сливается с мартенситным, поэтому при любом, даже очень медленном охлаждении получается структура мартенсита (или смеси мартенсита и бейнита). Отжиг для нее неприменим. В качестве смягчающей операции проводят высокий отпуск на сорбит.

Сталь 18Х2Н4МА относится к мартенситному классу, закаливается на воздухе и прокаливается практически в любом сечении. Ее применяют для крупных деталей особо ответственного назначения. Сталь 18Х2Н4МА (18Х2Н4ВА) из-за присутствия молибдена (вольфрама) слабо разупрочняется при отпуске (рис. 9.9). Ее используют также в улучшенном состоянии при больших статических и ударных нагрузках.

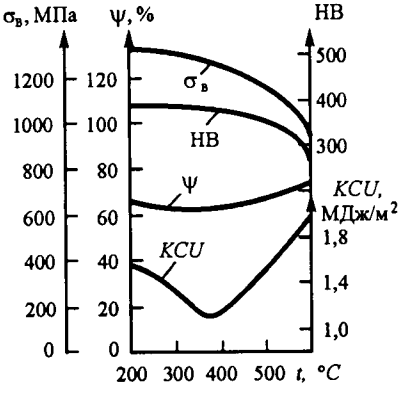


Рис. 9.9. Влияние температуры отпуска на механические свойства стали 18Х2Н4ВА

Недостатками среднелегированных сталей, содержащих 3 – 4 % Ni, являют-

ся высокая стоимость и усложненный цикл химико-термической обработки. В присутствии легирующих элементов точка $M_к$ для высокоуглеродистого цементованного слоя смещается значительно ниже 0 °С, поэтому после закалки в нем сохраняется до 60 % остаточного аустенита. Стали необходимо обрабатывать холодом для того, чтобы вызвать превращение остаточного аустенита в мартенсит и обеспечить высокую твердость поверхности.

Хромомарганцевые стали с титаном (18ХГТ, 30ХГТ) и молибденом (25ХГМ) относятся к экономно-легированным и предназначены для замены хромоникелевых сталей. Вместо никеля они содержат марганец; титан и молибден введены для измельчения зерна и снижения чувствительности к перегреву. Прокаливаемость сталей составляет 35 – 60 мм. В таких сечениях по прочности и твердости они превосходят хромоникелевые стали, но уступают им по вязкости. Эти стали применяют для деталей крупносерийного и массового производства (зубчатых колес автомобилей).

Среднеуглеродистые (0,3 – 0,5 % С) *легированные стали* (см. табл. 9.7) приобретают высокие механические свойства после термического улучшения — закалки и высокого отпуска (500 – 650 °С) на структуру сорбита. Улучшение этих сталей в отличие от нормализации обеспечивает повышенный предел текучести в сочетании с хорошей пластичностью и вязкостью, высоким сопротивлением развитию трещины. Кроме того, улучшение заметно снижает порог хладноломкости, который в этих сталях, в отличие от низкоуглеродистых, лежит при более высоких температурах.

Улучшаемые легированные стали применяют для большой группы деталей машин, работающих не только при статических, но и в условиях циклических и ударных нагрузок (валы, штоки, шатуны и др.), концентрации напряжений, а в некоторых случаях и при пониженных температурах. При выборе стали кроме предела текучести, вязкости, чувствительности к надрезу важное значение имеют верхний $t_{50}^{в}$ и нижний $t_{50}^{н}$ пороги хладноломкости, сопротивление усталости.

Высокие механические свойства при улучшении возможны лишь при обеспечении требуемой прокаливаемости, которая служит важнейшей характеристикой при выборе этих сталей. Кроме прокаливаемости в сталях важно получить мелкое зерно и не допустить развития отпускной хрупкости.

Механические свойства улучшаемых сталей определяются температурой отпуска, так как в зависимости от легирования разупрочнение одних сталей при отпуске идет быстрее, других — медленнее. Однако при обработке на одинаковую прочность (например, полученную подбором

температуры отпуска) стандартные механические свойства, определяемые при растяжении, поручаются достаточно близкими (табл. 9.9). Различие состоит в параметрах надежности, которые более чувствительны к изменению структуры и состава стали.

Таблица 9.9. **Термическая обработка и механические свойства улучшаемых легированных сталей**

Марка стали	Температура закалки, °С	Отпуск		$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCU, МДж/м^2	$t^{в}_{50}$	$t^{н}_{50}$
		t, °С	Среда	МПа		%			°С	
				не менее						
40Х	860	500	Вода, масло	1000	800	10	45	0,6	0	−100
50Х	830	520	То же	1100	900	9	40	0,4	20	−60
30ХГСА	880	540	»	1100	850	10	45	0,5	20	−60
40ХН	820	500	»	1000	800	11	45	0,7	−30	−100
40ХН2МА	850	620	»	1100	950	12	50	0,8	−40	−120
38ХН3МА	850	600	Воздух	1200	1100	12	50	0,8	−60	−140

Хромистые стали 40Х, 45Х, 50Х (см. табл. 9.7) относятся к дешевым конструкционным материалам. С увеличением содержания углерода возрастает прочность, но снижаются пластичность и вязкость, повышается порог хладноломкости этих сталей (см. табл. 9.9). Хромистые стали склонны к отпускной хрупкости, устранение которой требует быстрого охлаждения от температуры высокого отпуска. Стали прокаливаются на глубину 15 – 25 мм, их применяют для производства деталей небольшого сечения. Причем стали 45Х, 50Х из-за невысокой вязкости рекомендуются для изделий, работающих без значительных динамических нагрузок.

Хромокремнемарганцевые стали 30ХГСА, 35ХГСА содержат по 1 % Cr, Mn и Si и называются хромансилями. Это дешевые стали, сочетающие хорошие технологические и механические свойства. Хромансили свариваются всеми видами сварки, хорошо штампуются, удовлетворительно обрабатываются резанием, прокаливаются в деталях сечением 30 – 40 мм. Их широко применяют в автомобилестроении (валы, сварные конструкции, детали рулевого управления).

Хромоникелевые стали 40ХН, 45ХН, 50ХН обеспечивают высокий комплекс механических свойств в деталях сечением 40 – 50 мм. Из-за

присутствия никеля эти стали, в отличие от хромистых, имеют более высокий температурный запас вязкости и меньшую склонность к хрупкому разрушению.

Хромоникельмолибденовые (хромоникельвольфрамовые) стали 40ХН2МА, 38ХН3МА, 38ХН3МФА, а также 18Х2Н4МА (18Х2Н4ВА) относятся к глубокопрокаливающимся сталям, предназначенным для деталей с поперечным сечением 100 мм и более. Их комплексное легирование обусловлено тем, что применение чисто хромоникелевых сталей нецелесообразно, так как они имеют сильно выраженную склонность к отпускной хрупкости. Для ее устранения в деталях большого сечения недостаточно быстрого охлаждения от температуры высокого отпуска. Поэтому хромоникелевые стали легируют молибденом (вольфрамом).

Стали относятся к мартенситному классу, закаливаются на воздухе, обладают малой склонностью к хрупкому разрушению, хорошо работают при динамических нагрузках и в условиях пониженных температур. Кроме того, стали слабо разупрочняются при нагреве и могут применяться при температурах до 300 – 400 °С. Они предназначены для деталей наиболее ответственного назначения (валы и роторы турбин, тяжелонагруженные детали компрессорных машин, редукторов).

Недостатки этой группы сталей: высокая стоимость, пониженная обрабатываемость резанием, склонность к образованию флокенов.

Легированные высокопрочные стали

В лучших низко- и среднеуглеродистых сталях после типичной для них термической обработки прочность, оцениваемая временным сопротивлением, ограничивается значениями ниже 1500 МПа. При $\sigma_в \geq 1500$ МПа эти стали имеют высокую чувствительность к концентраторам напряжений и эксплуатационно ненадежны.

Развитие техники, стремление к созданию машин наименьшей массы требуют применения высокопрочных сталей, имеющих $\sigma_в > 1500$ МПа. Для предупреждения хрупкого разрушения таким сталям необходим определенный запас вязкости (KCU не менее 0,2 МДж/м^2). Кроме того, расчет рабочих напряжений в деталях из этих сталей необходимо вести не только по значению $\sigma_{0,2}$, но и по предельно допустимому размеру дефекта с использованием критерия K_{1c}. При использовании высокопрочных сталей важно также соблюдение определенных требований к конструированию деталей и технологии обработки их поверхности. При проектировании необходимо избегать конструктивных концентраторов напряжений, а при изготовлении не допускать на поверхности глубоких рисок, царапин, обеспечивать минимальную ее шероховатость.

Высокопрочное состояние в сочетании с достаточно высоким сопротивлением хрупкому разрушению может быть получено при использовании: 1) среднеуглеродистых комплексно-легированных сталей после низкого отпуска или термомеханической обработки; 2) мартенситно-стареющих сталей; 3) метастабильных аустенитных сталей.

Среднеуглеродистые комплексно-легированные низкоотпущенные стали. После закалки и низкого отпуска уровень прочности стали определяется содержанием углерода и практически не зависит от присутствия легирующих элементов. Увеличение содержания углерода до 0,4 % повышает временное сопротивление до 2400 МПа, но углеродистая сталь имеет полностью хрупкое разрушение. Необходимый запас вязкости при такой или несколько меньшей прочности достигается совокупностью мероприятий, главные из которых направлены на подбор рационального состава стали, получение мелкого зерна, обязательного для высокопрочного состояния, повышение металлургического качества металла.

Повышение вязкости достигается прежде всего легированием никелем (1,5 – 3 %). Чем больше его количество, тем ниже порог хладноломкости и больше допустимый уровень прочности. Вместе с ним вводят небольшое количество кремния, молибдена, вольфрама, ванадия. Эти элементы, затрудняя разупрочнение мартенсита при отпуске, позволяют несколько повысить температуру отпуска и тем самым полнее снять закалочные напряжения. Карбидообразующие элементы необходимы также для получения мелкого зерна. Хром и марганец вводят для обеспечения нужной прокаливаемости.

К распространенным высокопрочным сталям относятся 30ХГСНА, 40ХГСН3ВА, 40ХН2СМА, 30Х2ГСН2ВМ, 30Х5МСФА. Характерные механические свойства двух сталей, определенные на образцах с трещиной (значения приведены в скобках) и без нее, приведены ниже:

	30ХГСНА	40ХГСН3ВА
$\sigma_в$, МПа	$\frac{1850(1670)}{1650(1570)}$	$\frac{2000(1200)}{1850(1560)}$
δ, %	13/15	11/12
ψ, %	50/53	43/45
KCU, МДж/м^2	0,55/0,62	0,45/0,5
K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	60/65	45/60

Примечание. В числителе – свойства после закалки с 900 °С и низкого отпуска при 250 °С, в знаменателе – после изотермической закалки.

В самолетостроении широко применяют сталь 30ХГСНА, которая представляет собой хромансиль, улучшенную введением 1,6 % Ni. Ее используют для силовых сварных конструкций, деталей фюзеляжа, шасси и т.п. При $\sigma_в$ до 1650 МПа сталь подвергают изотермической закалке, поскольку по сравнению с низкоотпущенным состоянием она обеспечивает меньшую чувствительность к надрезам и более высокое сопротивление разрушению.

Среднеуглеродистые стали, упрочненные термомеханической обработкой. Термомеханическая обработка (ТМО) совмещает два способа упрочнения — пластическую деформацию аустенита и закалку — в единый технологический процесс. Такое комбинированное воздействие применительно к среднеуглеродистым легированным сталям (30ХГСА, 40ХН, 40ХН2МА, 38ХН3МА и др.) обеспечивает высокую прочность (на образцах небольшого размера $\sigma_в = 2000 \ldots 2800$ МПа) при достаточном запасе пластичности и вязкости.

В зависимости от условий деформации аустенита — выше или ниже температуры рекристаллизации — различают соответственно высокотемпературную (ВТМО) и низкотемпературную (НТМО) термомеханическую обработку.

При ВТМО (рис. 9.10, *а*) сталь деформируют при температуре выше температуры A_3 и сразу закаливают с тем, чтобы не допустить развития рекристаллизации аустенита. При НТМО (рис. 9.10, *б*) деформация проводится в области повышенной устойчивости аустенита (400 – 600 °С). Рекристаллизация при этих температурах не происходит, однако необходимо избегать образования бейнитных структур.

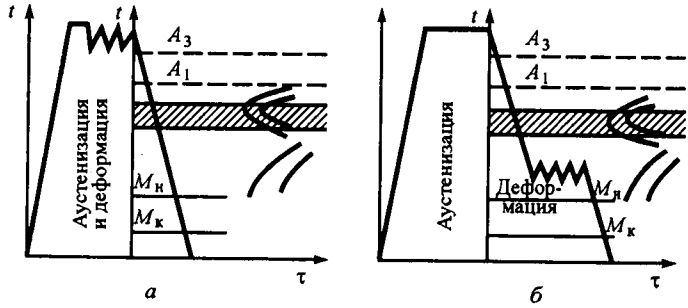


Рис. 9.10. Схема термомеханической обработки стали: *а* – ВТМО; *б* – НТМО (заштрихованная зона – интервал температур рекристаллизации)

ТМО обоих видов заканчивается низким отпуском при 100 – 200 °С. При ТМО повышается весь комплекс механических свойств и особенно пластичность и вязкость, что наиболее важно для высокопрочного состояния. По сравнению с обычной обработкой прирост прочности при ТМО составляет 200 – 500 МПа, т.е. 10 – 20 %. Характеристики пластичности и вязкости повышаются в 1,5 – 2 раза.

Улучшение комплекса механических свойств обусловлено формированием специфического структурного состояния. Деформация создает в аустените высокую плотность дислокаций, образующих из-за процесса полигонизации устойчивую ячеистую субструктуру, которая наследуется мартенситом при закалке. При этом субграницы тормозят движение дислокаций и локализируют деформацию внутри зерна; в результате прочность повышается. В то же время субграницы ведут себя как полупроницаемые барьеры. Они допускают прорыв дислокаций, их передачу из мест скоплений в соседние субзерна. Это вызывает пластическую релаксацию локальных напряжении и служит причиной повышенных пластичности и вязкости.

Наибольшее упрочнение ($\sigma_в \leq 2800$ МПа) достигается при НТМО. Однако ее проведение технологически более сложно, чем ВТМО. Она требует мощных деформирующих средств, так как для получения высокой прочности необходимы большие степени обжатия (50 – 90 %), а аустенит в области температур 400 – 600 °С не столь пластичен. Ее можно применять для изделий небольшого сечения и простой формы (лист, лента, прутки). Кроме того, НТМО пригодна для легированных сталей с большой устойчивостью переохлажденного аустенита.

ВТМО обеспечивает меньшее упрочнение[1] ($\sigma_в \leq 2400$ МПа), но более высокие пластичность и вязкость. Она уменьшает также чувствительность к трещине (K_{1c} возрастает на 20 – 50 %), снижает порог хладноломкости, повышает сопротивление усталости и затрудняет разупрочнение при отпуске, что связано с устойчивостью ячеистых дислокационных структур мартенсита. Особенно эффективна ВТМО для чистого вакуумированного металла. Кроме того, ВТМО более технологична, так как аустенит выше точки A_3 пластичен и стабилен. При деформации не требуются большие степени обжатия; предельное упрочнение достигается при деформации на 20 – 40 %. Для ВТМО пригодны любые конструкционные стали.

[1] Это обусловлено тем, что при высокой температуре трудно избежать частичной рекристаллизации аустенита.

Область ВТМО расширяет явление обратимости эффекта упрочнения. Оно состоит в том, что свойства, полученные при ВТМО, наследуются после повторной закалки. Это позволяет закладывать определенный ресурс свойств в стальные полуфабрикаты в тонких сечениях (ленты, листы, трубы), подвергая их ВТМО на металлургическом заводе.

Улучшить свойства среднеуглеродистых легированных сталей можно холодной пластической деформацией низкоотпущенного мартенсита. Небольшая деформация (5 – 20 %) увеличивает временное сопротивление и особенно предел текучести сталей.

Наиболее высокая прочность ($\sigma_в \approx 3000$ МПа) получена сочетанием ВТМО с последующей холодной пластической деформацией низкоотпущенных среднеуглеродистых сталей.

Мартенситно-стареющие стали. Это особый класс высокопрочных материалов, превосходящих по конструкционной прочности и технологичности рассмотренные выше среднеуглеродистые стали.

Их основа — безуглеродистые ($\leq 0{,}03$ % С) сплавы железа с 8 – 25 % Ni, легированные Co, Mo, Ti, Al, Cr и другими элементами (табл. 9.10).

Таблица 9.10. **Химический состав и механические свойства мартенситно-стареющих сталей**

Марка стали	Содержание элементов, %	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	K_{1c}	δ	ψ	KCU	KCT
		МПа		МПа·м$^{1/2}$	%		МДж/м^2	
03Н18К9М5Т	18 Ni; 9Co; 5Mo; 0,9 Ti	2100	1900	75 – 85	8	50	0,5	0,20
03Н12К15М10	12 Ni; 15 Co; 10 Mo	2500	2400	–	6	30	0,3	–
03Х11Н10М2Т	11 Cr; 10 Ni; 2 Mo; 0,9 Ti; 0,2 Al	1600	1550	90 – 105	8	50	0,5	0,2

Высокая прочность этих сталей достигается совмещением двух механизмов упрочнения: мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$-превращения и старения мартенсита. Небольшой вклад вносит также легирование твердого раствора.

Никель стабилизирует γ-твердый раствор, сильно снижая температуру $\gamma \rightarrow \alpha$-превращения (см. рис. 4.19), которое даже при невысоких скоростях охлаждения протекает по мартенситному механизму.

Мартенситно-стареющие стали закаливают от 800 – 860 °С на воздухе. При нагреве легирующие элементы Ti, Be, Al, Cu, Mo, обладающие ограниченной и переменной растворимостью в Fe_α, переходят в γ-раствор

и при охлаждении не выделяются. Закалка фиксирует пересыщенный железоникелевый мартенсит. Благодаря высокому содержанию никеля, кобальта и малой концентрации углерода дислокации в нем обладают высокой подвижностью. Поэтому железоникелевый мартенсит при прочности $\sigma_в = 900 \ldots 1000$ МПа имеет высокую пластичность ($\delta = 18 \ldots 20\,\%$, $\psi = 75 \ldots 85\,\%$), вязкость ($KCU = 2 \ldots 3$ МДж/м^2) и малую способность к упрочнению при холодной деформации. Последнее позволяет деформировать закаленные стали с большими степенями обжатия.

Основное упрочнение достигается при старении (480 – 520 °С), когда из мартенсита выделяются мелкодисперсные частицы вторичных фаз (Ni_3Ti, NiAl, Fe_2Mo, Ni_3Mo и др.), когерентно связанные с матрицей. Наибольшее упрочнение при старении вызывают Ti и Al, меньшее — Cu и Mo. Для мартенситно-стареющих сталей характерен высокий предел текучести (см. табл. 9.10) и более высокий, чем у лучших пружинных сплавов, предел упругости ($\sigma_{0,002} = 1300$ МПа), низкий порог хладноломкости.

При прочности $\sigma_в = 2000$ МПа и более стали разрушаются вязко, хотя сопротивление распространению трещины у них невелико ($KCT \approx \approx 0,2$ МДж/м^2). Малая чувствительность к надрезам, высокое сопротивление хрупкому разрушению обеспечивают высокую конструкционную прочность изделий в широком диапазоне температур от криогенных до 450 – 500 °С. При содержании Cr около 12 % стали являются коррозионностойкими.

Другое важное достоинство этого класса сталей — высокая технологичность.

Они обладают неограниченной прокаливаемостью, хорошо свариваются, до старения легко деформируются и обрабатываются резанием. При термической обработке практически не происходит коробления и исключено обезуглероживание.

Стали со стареющим мартенситом, несмотря на высокую стоимость, применяют для наиболее ответственных деталей в авиации, ракетной технике, судостроении и как пружинный материал в приборостроении.

Метастабильные аустенитные стали (трипстали) — особый класс высокопрочных материалов повышенной пластичности. Они относятся к высоколегированным сталям. Их состав ориентировочно, согласно маркировке, можно выразить в виде 25Н25М4Г, 30Х9Н8М4Г2С2. Его подбирают таким образом, чтобы после закалки от температуры 1000 – 1100 °С стали имели устойчивую аустенитную структуру ($M_н$ лежит ниже 0 °). Аустенитная структура обладает высокой вязкостью, но низким пределом текучести. Для упрочнения стали подвергают специальной тепловой обработке — пластической деформации с большими степенями обжатия

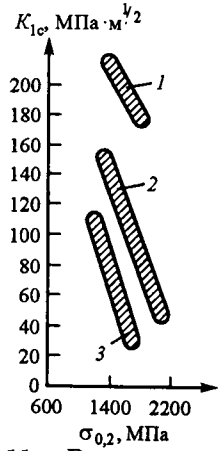


Рис. 9.11. Вязкость разрушения высокопрочных сталей:
1 – метастабильных аустенитных; *2* – мартенситно-стареющих; *3* – хромоникелевых

(50 – 80 %) при температуре 400 – 600 °С, лежащей ниже температуры рекристаллизации. При этом деформационное упрочнение (наклеп) совмещается с карбидным упрочнением, развивающимся в результате деформационного старения. Насыщенная дислокационная структура, создаваемая пластической деформацией, дополнительно стабилизируется выделяющимися дисперсными частицами карбидов. В результате деформационно-термического упрочнения предел текучести повышается до 1800 МПа. При этом сталям свойственны высокая пластичность ($\geq$ 20 %) и трещиностойкость. Значения δ и K_{1c} у этих сталей больше, чем у других высокопрочных сталей (рис. 9.11).

Высокая пластичность и вязкость разрушения обусловлены развитием мартенситного превращения в процессе деформирования. Дело в том, что при тепловой обработке аустенит обедняется углеродом и легирующими элементами и становится менее устойчивым (метастабильным). Благодаря этому повторная пластическая деформация вызывает превращение метастабильного аустенита в мартенсит деформации. Механизм повышения пластичности и вязкости разрушения связан с «залечиванием» — локальным упрочнением аустенита в участках пластического течения (в том числе и у вершин движущейся трещины). Образующийся в таких участках мартенсит деформации упрочняет их настолько, что они перестают быть слабыми участками, и деформация распространяется на соседние участки.

Применение метастабильных аустенитных сталей ограничивается сложностью деформационно-термического упрочнения. Для высоких степеней деформации при низких температурах требуются мощные деформирующие средства. Области применения сталей: детали авиаконструкций, броневой лист, проволока тросов и др.

На рис. 9.12 показаны области значений прочности и пластичности высокопрочных сталей различных классов. Видно, что наибольшей прочностью обладают среднеуглеродистые стали после термомеханической

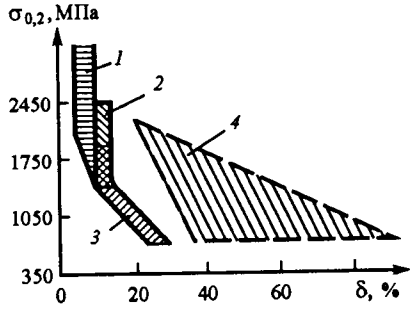


Рис. 9.12. Соотношение между пределом текучести и пластичностью высокопрочных сталей:
1 – среднеуглеродистых, упрочненных ТМО; *2* – мартенситно-стареющих; *3* – среднеуглеродистых легированных без ТМО; *4* – метастабильных аустенитных

обработки, а наибольшей пластичностью при одинаковой прочности — метастабильные аустенитные стали.

Легированные стали с повышенной циклической прочностью

Циклическая прочность стали определяет работоспособность большой группы ответственных деталей машин — валов, осей, шатунов, штоков, валов-шестерен и др. Основой выбора стали для таких деталей служит предел выносливости σ_{-1}. Наряду с σ_{-1} используют и такие параметры статической прочности, как $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$. Это допустимо, так как для большой группы сталей установлена тесная корреляционная связь между циклической и статической прочностью, характеризуемая коэффициентом выносливости $k_в = \sigma_{-1}/\sigma_в$.

Кроме значений σ_{-1}, $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$ при выборе марки стали учитывают ударную вязкость, сопротивление износу, прокаливаемость. Высокая циклическая прочность стали достигается в том случае, если она оказывает высокое сопротивление зарождению трещин усталости и их развитию. Механизм зарождения усталостной трещины связан с развитием и накоплением в поверхностном слое микропластической деформации. Он основан на движении дислокаций, возможность перемещения которых при напряжениях ниже предела текучести обусловлена анизотропией кристаллов и их случайной ориентацией. В отдельных кристаллах при небольших средних напряжениях могут возникать напряжения, достаточные для перемещения слабозакрепленных дислокаций. Кроме того, для тонких поверхностных слоев (в 1 – 2 зерна) характерно низкое напряжение работы источников дислокаций Франка — Рида. По этим причинам в мягких (отожженных) металлах уже на ранней стадии нагружения (1 – 5 % от общего числа циклов до разрушения) наблюдаются ранняя микропластическая деформация и повреждение тонких поверхностных слоев. Микропластическая деформация проявляется в образовании на поверхности линий сдвига (скольжения), плотность которых растет с увеличением числа

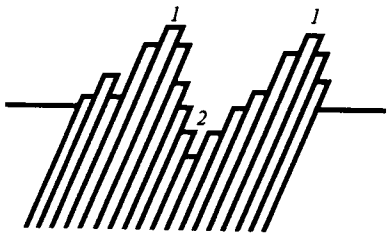


Рис. 9.13. Схема расположения линий скольжения в экструзиях (*1*) и интрузиях (*2*)

циклов. По мере выхода дислокаций на поверхность усиливается ее повреждение в виде возникающих ступенек. Линии скольжения расширяются в полосы и постепенно перерождаются в экструзии и интрузии (рис. 9.13). Экструзия — это выдавливание, а интрузия — углубление полос скольжения. Экструзии и интрузии формируют пикообразный рельеф поверхности, состоящий из выступов и острых впадин (рис. 9.14). Впадины — места концентрации деформации и, как следствие, вакансий, дислокаций. Из-за их высокой плотности здесь возникают микропоры, рыхлоты, которые сливаясь, образуют субмикротрещины. Развитие и объединение субмикротрещин ведет, в свою очередь, к образованию микротрещин.

При напряжениях, меньших предела выносливости, микротрещины остаются в наружном слое толщиной не более размера зерна, поскольку границы зерен — барьеры для их распространения. При напряжениях выше предела выносливости микротрещины преодолевают границы зерен, сливаются, образуя магистральную трещину усталости. Трещина усталости растет прерывисто — скачками, связанными с местной пластической деформацией (наклепом) металла у ее вершины. Для распространения трещины на некоторую длину необходимо, чтобы у ее вершины была исчерпана пластичность. По этой причине у пластичных металлов сопротивление распространению трещины усталости много выше, чем ее зарождению. Увеличению сопротивления зарождению трещины усталости способствует структурное состояние, препятствующее движению дислокаций и их выходу на поверхность. Наиболее эффективно его создают поверхностным упрочнением.



Рис. 9.14. Профиль поверхности алюминия после циклического нагружения

Циклическая прочность зависит от большого числа факторов, из которых решающее значение имеют структура и напряженное состояние поверхностного слоя, качество поверхности и воздействие коррозионной среды. Наличие на поверхности остаточных напряжений сжатия затрудняет образование и развитие трещин усталости и, как следствие, способствует увеличению предела выносливости. Резко отрицательное влияние оказывают напряжения растяжения и многочисленные концентраторы напряжений:

конструктивные — изменение формы сечения детали: галтели, отверстия, канавки, проточки и т.п.;

технологические — микронеровности поверхности, риски и другие следы механической обработки;

металлургические — внутренние дефекты в виде пор, раковин, неметаллических включений (оксидов, сульфидов, силикатов и др.).

Влияние концентраторов напряжений оценивают эффективным коэффициентом концентрации напряжений $K_\sigma = \sigma_{-1}/\sigma_{-1\text{к}}$, под которым понимают отношение предела выносливости гладкого образца σ_{-1} к пределу выносливости такого же образца с концентратором напряжений σ_{-1}.

Предел выносливости снижается с увеличением размеров деталей (масштабный фактор) и особенно интенсивно под влиянием коррозионной среды, вызывающей повреждение поверхности в виде углублений, сетки трещин и других концентраторов напряжений.

Совместное влияние различных факторов на предел выносливости в расчетах оценивается коэффициентом $(K_\sigma)_\text{д} = \sigma_{-1}/(\sigma_{-1})_\text{д}$, показывающим, во сколько раз предел выносливости гладкого образца диаметром 10 мм больше предела выносливости детали:

$$(K_\sigma)_\text{д} = (K_\sigma/\varepsilon_\sigma + 1/\beta - 1)1/\beta_\text{упр}, \tag{9.1}$$

где ε_σ — масштабный фактор, характеризующий уменьшение несущей способности детали при увеличении ее поперечного размера; β — коэффициент, учитывающий влияние шероховатости поверхности (в коррозионных средах заменяется на $\beta_\text{корр}$); $\beta_\text{упр}$ — коэффициент, характеризующий эффективность поверхностного упрочнения.

Из соотношения (9.1)[1]следует, что влияние факторов на несущую способность детали тем слабее, чем ближе к единице значение коэффициентов $K_\sigma/\varepsilon_\sigma$ и β и больше коэффициент поверхностного упрочнения $\beta_\text{упр}$.

В соответствии с закономерностями усталостного разрушения изменение предела выносливости стали с ростом ее статической прочности

[1] Аналогичное соотношение справедливо и для касательных напряжений.

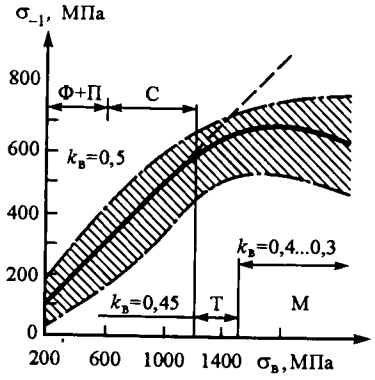


Рис. 9.15. Зависимость предела выносливости при изгибе от временного сопротивления среднеуглеродистых сталей с различной структурой

подчиняется сложной зависимости (рис. 9.15), учитывающей влияние не только прочности, но и пластичности стали. Снижение пластичности стали обусловливает замедление роста предела выносливости (см. рис. 9.15) при повышении прочности выше 1200 МПа.

Для деталей, работающих при циклических нагрузках, преимущественно применяют стали нормальной и повышенной статической прочности. Из них предпочтение отдают улучшаемым сталям: углеродистым Ст5, 35, 40, 45, 50, 55 и низколегированным 40Х, 50Х, 40ХН, 50ХН, 40ХН2МА, 35ХГСА, 38ХН3МА, обрабатываемым на структуру сорбита. В отдельных случаях углеродистые стали из-за низкой прокаливаемости применяют в нормализованном состоянии с ферритно-перлитной структурой.

Для улучшаемых сталей, имеющих невысокую твердость ($\leq$ 350 НВ), характерны раннее пластическое течение и повреждение тонких (5 – 10 мкм) поверхностных слоев. Субмикроскопические трещины усталости у них возникают на ранней стадии, составляющей 3 – 10 % от общего времени до разрушения. Остальное время приходится на их развитие.

Характерная особенность улучшаемых сталей — высокая надежность, обусловленная низкой скоростью роста трещины усталости (СРТУ). Причиной низкой СРТУ, кроме высокой пластичности сталей, является также развитая субструктура ферритной фазы сорбита, которая формируется при высоком отпуске в результате процесса полигонизации.

Дислокации образуют в феррите малоподвижные субграницы, которые дополнительно блокируются карбидными частицами. При наличии таких внутренних барьеров трещина вынуждена ветвиться, развиваться зигзагообразно, что увеличивает энергию ее образования и время развития. В результате улучшаемые стали имеют достаточно низкую скорость роста усталостной трещины.

Кроме высокой надежности важное достоинство улучшаемых сталей — малая чувствительность к качеству поверхности и случайным ударным нагрузкам. В связи с этим выносливость улучшаемых сталей относительно слабо снижается при наличии на поверхности деталей острых концентраторов напряжений (резьбы, шпоночных канавок, мелких отверстий, галтелей малого радиуса и т.п.).

Недостаток улучшаемых сталей — невысокий предел выносливости, значение которого растет по мере увеличения статической прочности стали (см. рис. 9.15). При этом до значений $\sigma_в \leq 1200$ МПа зависимость между $\sigma_в$ и σ_{-1} сохраняется линейной, а коэффициент выносливости $k_в = \sigma_{-1}/\sigma_в$ имеет максимальное значение, равное 0,5.

Рассчитывать детали из улучшаемых сталей по σ_{-1} не всегда целесообразно из-за низких допустимых рабочих напряжений, что определяет слишком большие размеры деталей. Нередко расчет ведут по ограниченному пределу выносливости ($\sigma_{раб} > \sigma_{-1}$). Это допустимо, так как высокая надежность улучшаемых сталей позволяет своевременно выявить трещину и заменить деталь без аварийных последствий. Наиболее низкий предел выносливости имеют среднеуглеродистые стали (Ст5, 35, 40, 45, 50, 55, 40Х и др.), применяемые в нормализованном состоянии с ферритно-перлитной структурой (см. рис. 9.15). В таком состоянии эти стали используют при ограничении стоимости деталей или при больших вибрационных нагрузках, когда от материала требуется высокая демпфирующая способность.

Стали повышенной прочности ($\sigma_в = 1300 \ldots 1500$ МПа) и твердости (40 – 50 HRC) со структурой троостита (см. рис. 9.15) относятся к материалам функционального назначения — рессорно-пружинным сталям. Циклические нагрузки в них вызывают слабое деформационное упрочнение поверхности и развитие ее усталостной повреждаемости. Усталостное разрушение в этих сталях, как правило, инициируют поверхностные концентраторы напряжений: риски, царапины, обезуглероженные участки и т.п. Повышенная чувствительность к надрезам служит причиной более заметного разброса значений σ_{-1} (см. рис. 9.15), замедления их роста с увеличением статической прочности и, как следствие, снижения коэффициента выносливости до 0,4. Для того чтобы обеспечить более высокую циклическую прочность этих сталей, необходимо уменьшить их чувствительность к концентраторам напряжений.

Твердые (> 50 HRC) высокопрочные стали с мартенситной структурой обладают особо высокой чувствительностью к концентраторам напряжений, что нейтрализует их основное свойство — высокое сопротивление образованию трещин усталости. По этой причине увеличение их

статической прочности не сопровождается повышением выносливости (см. рис. 9.15). Более того, при $\sigma_в > 2000$ МПа начинается снижение σ_{-1}, а коэффициент выносливости уменьшается до 0,3[1]. Таким образом, потенциальные свойства высокопрочных сталей при циклических нагрузках не реализуются. Особенно сильно это проявляется не в образцах, а в реальных деталях вследствие резкого увеличения эффективного коэффициента концентрации напряжений $(K_\sigma)_д$ (см. формулу 9.1). Его увеличение связано с интенсивным ростом коэффициента K_σ по мере повышения статической прочности стали и снижением коэффициентов ε_σ и β, характеризующих соответственно влияние масштабного фактора и шероховатости поверхности. Вследствие высоких значений $(K_\sigma)_д$ несущая способность деталей из легированных высокопрочных сталей может быть ниже, чем из простых углеродистых сталей.

Вместо объемно-упрочненных высокопрочных сталей применяют средне- и низкоуглеродистые стали, подвергнутые поверхностному упрочнению. Его проводят следующими технологическими методами: 1) закалкой с индукционным нагревом; 2) химико-термической обработкой — цементацией (нитроцементацией), азотированием; 3) поверхностным пластическим деформированием (ППД): обкаткой роликами, обдувкой дробью и др.; 4) комбинированными методами, включающими химико-термическую обработку и ППД.

Благоприятное влияние технологических методов обусловлено действием двух факторов — повышением сопротивления пластической деформации поверхностного слоя и созданием в нем остаточных напряжений сжатия.

Влияние этих факторов особенно значительно для деталей машин, работающих на изгиб, кручение, т.е. когда напряжения максимальны на поверхности (валы, оси, зубчатые колеса и др.). Упрочненный поверхностный слой в виде жесткой оболочки затрудняет выход дислокаций на поверхность и тем самым препятствует развитию на ней повреждений и образованию трещин усталости. Этому же способствуют и остаточные напряжения сжатия. Суммируясь с напряжениями от внешней нагрузки, они уменьшают на поверхности неблагоприятные напряжения растяжения.

Степень влияния остаточных напряжений сжатия растет с увеличением предела текучести поверхностного слоя — того предельного значения, которое они могут достигать в нем. При этом растет не только возможный уровень остаточных напряжений, но и их стабильность в процессе

[1] Высокие значения $k_в \approx 0,5$ при мартенситной структуре могут сохраняться лишь для среднеуглеродистых сталей, упрочненных термомеханической обработкой (штриховая линия на рис. 9.15).

циклического нагружения. При мартенситной высокопрочной структуре остаточные напряжения в поверхностном слое возрастают настолько, что напряжения растяжения от внешней нагрузки уменьшаются и очаг разрушения смещается в подповерхностный слой, нейтрализуя тем самым поверхностные концентраторы напряжений. Таким образом, формирование высоких остаточных напряжений сжатия — важная составная часть технологии изготовления деталей машин с повышенным сопротивлением усталости.

Эффективность технологических методов количественно оценивается коэффициентом упрочнения $\beta_{\text{упр}}$, показывающим, во сколько раз снижается эффективный коэффициент концентрации напряжений $(K_\sigma)_\text{д}$ и увеличивается предел выносливости конкретной детали. Влияние способа поверхностного упрочнения на $\beta_{\text{упр}}$ показано в табл. 9.11.

Видно, что эффективность технологических методов тем значительнее, чем острее концентратор напряжений (выше K_σ).

Таблица 9.11. **Повышение предела выносливости валов при поверхностном упрочнении**

Вид поверхностной обработки	$\sigma_\text{в}$, МПа (сердцевины)	Коэффициент упрочнения валов $\beta_{\text{упр}}$		
		гладких ($K_\sigma = 1$)	с малой концентрацией напряжений ($K_\sigma \le 1,5$)	с большой концентрацией напряжений ($K_\sigma = 1,8 \ldots 2$)
Индукционная закалка с нагревом ТВЧ	600 – 800	1,5 – 1,7	1,6 – 1,8	2,4 – 2,8
	800 – 1000	1,3 – 1,5	–	–
Азотирование	900 – 1200	1,1 – 1,3	1,5 – 1,7	1,7 – 2,1
Цементация	400 – 600	1,8 – 2	3	–
	700 – 800	1,4 – 1,5	–	–
	1000 – 1200	1,2 – 1,3	2	–
Дробеструйный наклеп	600 – 1500	1,1 – 1,3	1,5 – 1,6	1,7 – 2,1
Накатка роликом	–	1,1 – 1,3	1,3 – 1,5	1,6 – 2

Выбор метода поверхностного упрочнения детали зависит от условий ее эксплуатации, формы, размеров, марки выбранной стали и других факторов.

Закалку с индукционным нагревом ТВЧ широко используют в массовом производстве для повышения долговечности осей, пальцев, валов и других деталей цилиндрической формы. На структуру мелкопластинчатого мартенсита и высокую твердость (50 – 60 HRC) обрабатывают слои толщиной 1 – 3 мм. Вследствие фазовых превращений, вызывающих увеличение удельного объема поверхностного слоя, в нем формируются остаточные напряжения сжатия, которые на поверхности составляют 300 – 600 МПа. Предел выносливости гладких валов увеличивается в 1,3 – 1,7 раза (см. табл. 9.11).

Обладая высокой производительностью, метод поверхностной закалки в то же время мало эффективен для деталей сложной формы, для которых возможно только местное упрочнение. В местах обрыва закаленного слоя, не охватывающего галтели, выточки и другие концентраторы, возникают высокие остаточные напряжения растяжения, снижающие выносливость. Этого недостатка не наблюдается при химико-термической обработке, обеспечивающей равномерное упрочнение, более высокую выносливость и одновременно износостойкость поверхности. Поверхностные слои приобретают высокую твердость: 700 – 900 HV (59 – 63 HRC) после цементации (нитроцементации) и 800 – 1000 HV после азотирования, а также высокие остаточные напряжения сжатия, смещающие очаг усталостного разрушения под поверхность. Предел выносливости гладких валов увеличивается в 1,1 – 2 раза, а при наличии концентраторов напряжений в 3 раза и более (см. табл. 9.11).

Наиболее напряженные детали (зубчатые колеса, вал-шестерни и др.) подвергают цементации, применяя для их изготовления низкоуглеродистые стали (см. табл. 9.7). После насыщения углеродом, закалки и низкого отпуска эти стали при высокой поверхностной твердости сохраняют вязкую сердцевину, способную воспринимать ударные нагрузки. Достоинство цементации — возможность получить упрочненные слои большой толщины (0,8 – 2 мм и более), выдерживающие высокие удельные нагрузки. Однако максимальной циклической прочности отвечают слои меньшей толщины (0,4 – 0,8 мм), когда остаточные напряжения сжатия высоки у поверхности, а очаг разрушения находится неглубоко от нее. С увеличением толщины слоя остаточные напряжения и предел выносливости снижаются, очаг разрушения смещается в глубь слоя — на границу с сердцевиной. По этой причине циклическая прочность цементированных деталей зависит не только от свойств поверхностного слоя, но и от свойств

сердцевины, увеличиваясь по мере повышения ее прочности и твердости, достигая максимального значения при $\sigma_в = 1200 \ldots 1400$ МПа и 43 – 45 HRC. Такие свойства характерны для хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей 12ХН3А, 12Х2Н4А, 20Х2Н4А, 18Х2Н4МА, а также сталей с повышенным содержанием углерода 25ХГМ, 30ХГТ и т.д. (см. табл. 9.7).

Азотированию подвергают легированные стали 38Х2МЮА, 40Х, 40ХН2МА, 18Х2Н4МА и другие, для упрочнения сердцевины которых проводят термическое улучшение. Их выносливость определяется режимом азотирования и возрастает по мере увеличения толщины упрочненного слоя. Вследствие небольшой толщины слоя (0,3 – 0,6 мм), ограничивающей допустимые нагрузки, а также большой длительности процесса азотирование применяют реже, чем цементацию. Ему отдают предпочтение в тех случаях, когда нежелательна деформация деталей при упрочнении или требуется повышение коррозионной стойкости и высокая износостойкость поверхности.

В отличие от азотирования цементация вызывает сильную деформацию деталей, для устранения которой шлифованием приходится удалять слои толщиной 0,10 – 0,25 мм, т.е. слои с остаточными напряжениями сжатия. В результате остаточные напряжения сжатия снижаются; во многих случаях формируются напряжения растяжения. В связи с этим цементованные детали после шлифования упрочняют обкаткой роликами или обдувкой дробью. Обкатку роликами применяют для поверхностного наклепа деталей цилиндрической формы, обдувку дробью (диаметром 0,6 – 3,0 мм), отличающуюся большой универсальностью и производительностью, — для деталей любой конфигурации.

Комбинированное упрочнение характеризуется высокой эффективностью, поскольку ППД дополнительно увеличивает твердость поверхностных слоев (на 10 – 20 %) и формирует в них высокие остаточные напряжения сжатия. В итоге предел выносливости цементованных деталей увеличивается в 1,5 – 2 раза. ППД эффективно также для деталей, закаленных с нагревом ТВЧ, особенно при обрыве упрочненного слоя у концентратора.

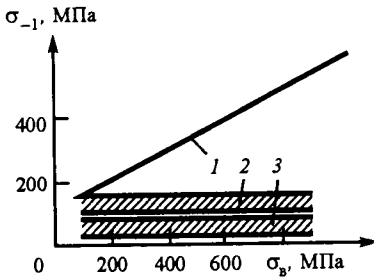


Рис. 9.16. Зависимость предела выносливости углеродистых сталей от временного сопротивления при испытании в различных средах:
1 – на воздухе; *2* – в пресной воде; *3* – в морской воде

В коррозионных средах сопротивление усталости рассмотренных выше некоррозионно-стойких сталей резко снижается и не зависит от их статической прочности (рис. 9.16). Такие стали применяют с поверхностным покрытием из цинка, кадмия, хрома или никеля. Широко используют также специальные коррозионно-стойкие стали, которые рассмотрены в гл. 15.

Глава 10

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

10.1. Стали с улучшенной обрабатываемостью резанием

Обработка резанием — основной способ изготовления большинства деталей машин и приборов. С улучшением обрабатываемости сталей возрастает производительность их обработки. Особое значение это имеет для массового производства, где широко применяются автоматические линии.

Обрабатываемость оценивают несколькими показателями, главный из которых — интенсивность изнашивания режущего инструмента. Количественная характеристика этого показателя — максимально допустимая скорость резания, соответствующая определенной степени износа или заданной стойкости инструмента. К дополнительным показателям относят чистоту поверхности резания, форму стружки и легкость ее отвода.

Обрабатываемость стали зависит от ее механических свойств, теплопроводности, микроструктуры и химического состава.

Связь между обрабатываемостью и механическими свойствами неоднозначная. Допустимая скорость резания снижается с увеличением твердости и прочности стали, поскольку возрастают усилия резания и температура нагрева инструмента, вызывающая разупрочнение его режущей кромки и снижение стойкости. Между тем обработка слишком пластичных сталей затруднена вследствие образования сплошной трудноломающейся стружки, которая, непрерывно скользя по передней поверхности инструмента, нагревает и интенсивно изнашивает ее. Кроме того, на режущей кромке инструмента из-за налипания металла возникает нарост, в результате чего поверхность получается шероховатой с задирами.

Особенно плохой обрабатываемостью отличаются аустенитные стали, которые кроме высокой пластичности и вязкости имеют пониженную теплопроводность. Выделяющаяся при их обработке теплота концентрируется в зоне резания, снижая стойкость инструмента.

Повышение обрабатываемости резанием достигается технологическими и металлургическими приемами. К технологическим относятся термическая обработка и наклеп. Заготовки среднеуглеродистых сталей подвергают нормализации, так как при этом формируется наиболее благоприятная для обработки структура, состоящая из феррита и пластинчатого перлита. Нормализацию проводят с высоких температур нагрева для укрупнения зерна, что несколько увеличивает допустимую скорость резания.

Обрабатываемость низкоуглеродистых сталей повышают холодной пластической деформацией, которая, снижая пластичность сталей, способствует получению сыпучей, легкоотделяющейся стружки.

Более эффективны металлургические приемы, предусматривающие введение в конструкционную сталь серы, селена, теллура, кальция, изменяющих состав и количество неметаллических включений; свинца, создающего собственные металлические включения; фосфора, изменяющего свойства металлической основы.

Эти добавки и образуемые ими включения создают как бы внутреннюю смазку, которая в зоне резания снижает трение между инструментом и стружкой, а также облегчают измельчение стружки.

Стали с увеличенным содержанием серы или дополнительно легированные указанными выше элементами относятся к так называемым *автоматным сталям*. В соответствии с ГОСТ 1414–75 их маркируют буквой А (автоматная); присутствие свинца обозначает буква С, селена — Е, кальция – Ц[1]; двузначная цифра после букв А, АС или АЦ — это среднее содержание углерода в сотых долях процента.

Автоматные *сернистые* стали А11, А20, А30, А35, А40Г являются углеродистыми, содержат 0,08 – 0,30 % S и 0,05 – 0,15 % Р. Для того чтобы не проявлялась красноломкость, в них увеличено количество марганца (0,70 – 1,55 %).

Сера образует большое количество сульфидов марганца, вытянутых в направлении прокатки. Сульфиды оказывают смазывающее действие. Кроме того, нарушая сплошность металла, они вместе с фосфором, повышающим хрупкость феррита, облегчают отделение и измельчение стружки. Отсутствие налипания металла на инструмент способствует получению гладкой блестящей поверхности резания. Вместе с тем повышенное количество серы и фосфора снижает качество стали. Автоматным сернистым сталям свойственна анизотропия механических свойств — пониженные вязкость, пластичность и особенно сопротивление усталости в

[1] Автоматные стали, содержащие кальций, производят по техническим условиям.

поперечном направлении прокатки. Это обстоятельство, а также низкая коррозионная стойкость ограничивают их применение для изготовления ответственных деталей машин. Стали А11, А20 используют для крепежных деталей, а также малонагруженных деталей сложной формы, к которым предъявляются требования высокой точности размеров и чистоты поверхности. Стали А30, А40Г предназначены для деталей, испытывающих более высокие напряжения.

Автоматные *свинцовосодержащие* (0,15 – 0,35 % Pb) стали подразделяют на углеродистые с повышенным содержанием серы (АС14, АС40, АС35Г2, АС45Г2) и легированные, среди которых имеются низкоуглеродистые (АС12ХН, АС14ХГН, АС20ХГНМ) и среднеуглеродистые (АС30ХМ, АС38ХГМ, АС40ХГНМ). По обрабатываемости эти стали заметно превосходят сернистые. Свинец не растворяется в стали и находится в виде дисперсных частиц, которые вместе с сульфидами действуют как эффективные измельчители стружки. Кроме того, от теплоты резания свинец плавится, растекаясь в виде пленки по обрабатываемой поверхности, и эффективно снижает трение между инструментом и деталью.

Введение свинца повышает скорость резания на 30 – 40 % без снижения стойкости инструмента и в 2 – 7 раз увеличивает стойкость инструмента при сохранении принятой скорости резания.

Свинец не ухудшает прочностных свойств, вызывая некоторую анизотропию пластичности и вязкости. Свинцовосодержащие стали широко применяют на автомобильных заводах для изготовления многих деталей двигателя.

Автоматные *селеносодержащие* стали подразделяют на углеродистые (А35Е, А45Е) и хромистую (А40ХЕ). Они содержат 0,04 – 0,10 % Se и 0,06 – 0,12 % S. Повышение обрабатываемости связано с образованием селенидов и сульфоселенидов. Они обволакивают твердые оксидные включения и тем самым устраняют их истирающее действие. Кроме того, селениды сохраняют глобулярную форму после обработки давлением, поэтому практически не вызывают анизотропию свойств стали. Применение селеносодержащих сталей позволяет в 2 раза снизить расход инструмента и до 30 % повысить производительность обработки.

В отличие от серы селен практически не снижает коррозионных свойств. Его вводят в аустенитную хромоникелевую коррозионно-стойкую сталь. Так, 12Х18Н10Е (ГОСТ 5632–72) содержит 0,15 – 0,30 % Se и по обрабатываемости приближается к простой углеродистой стали.

Автоматные *кальцийсодержащие* (0,002 – 0,008 % Ca) стали (АЦ20, АЦ30, АЦ40Х, АЦ30ХН и др.) с добавлением свинца и теллура предназначены для изготовления термически упрочненных деталей, обрабатываемых твердосплавным инструментом при высоких (100 м/мин и более)

скоростях резания. Необходимость использования высоких скоростей обработки диктуется тем, что тугоплавкие кальцийсодержащие включения, образующиеся в этих сталях, способны размягчаться и проявлять смазывающее действие лишь при высоких температурах в зоне резания.

10.2. Стали с высокой технологической пластичностью и свариваемостью

Технологическая пластичность — способность подвергаться горячей и холодной пластической деформации.

В горячем (аустенитном) состоянии большинство сталей обладают высокой пластичностью, что позволяет получать фасонный прокат и поковки без дефектов (трещин, разрывов и т.п.). Более того, горячей обработкой давлением (в сочетании с последующим отжигом) измельчают микроструктуру, устраняют литейные дефекты и, формируя волокна вдоль контура поковок, создают благоприятно ориентированную макроструктуру. В результате этого горячедеформированный металл в отличие от литого имеет примерно в 1,5 раза более высокую конструкционную прочность.

Высокий запас технологической пластичности необходим листовым сталям, предназначенным для холодной штамповки. Холодная штамповка находит широкое применение в автомобилестроении. Более 50 % массы автомобиля составляют детали, изготовленные холодной штамповкой из листа.

Листовая сталь для холодной штамповки должна обладать способностью к глубокой вытяжке и иметь хорошее качество поверхности для последующего нанесения покрытия. Различают четыре категории вытяжки: ВГ — весьма глубокая; СВ — сложная; ОСВ — особо сложная; ВОСВ — весьма особо сложная. Способность к вытяжке зависит от многих факторов: химического состава и концентрации углерода, структуры и механических свойств стали. Чем меньше концентрация углерода, тем легче идет технологический процесс вытяжки. Для глубокой вытяжки содержание углерода в стали ограничивают 0,1 %; при 0,2 – 0,3 % С возможны только гибка и незначительная вытяжка, а при 0,35 – 0,45 % С — изгиб большого радиуса.

Микроструктура стали должна состоять из феррита с небольшим количеством перлита. Выделение по границам зерен структурно свободного (третичного) цементита строго ограничено во избежание разрывов при штамповке. Лучше всего деформируется сталь с мелким зерном, соответствующим 7 – 8 номеру зернистости по ГОСТ 5639–82. При большем

размере зерна получается шероховатая поверхность в виде так называемой апельсиновой корки, при меньшем — сталь становится слишком жесткой и упругой. Также нежелательна разнозернистая структура, поскольку она способствует неравномерности деформации и образованию трещин.

Контролируемыми параметрами механических свойств стали являются относительное удлинение δ и отношение $\sigma_т/\sigma_в$. Чем больше δ, ниже $\sigma_т$ и, следовательно, меньше отношение $\sigma_т/\sigma_в$ (рекомендуется $0,55 \ldots 0,66$), тем выше способность низкоуглеродистых сталей к вытяжке.

Для глубокой, сложной и особо сложной вытяжки используют малопрочные $\sigma_в = 280 \ldots 330$ МПа, высокопластичные $\delta = 33 \ldots 45\,\%$ низкоуглеродистые стали. Их поставляют в виде тонкого холоднокатаного листа, подвергнутого рекристаллизационному отжигу при 650 – 690 °С.

Широко применяют кипящую сталь 08кп. Способность этой стали хорошо штамповаться обусловлена низким содержанием углерода и почти полным отсутствием кремния, который сильно упрочняет феррит и затрудняет его деформирование. Из стали 08кп штампуют детали кузова автомобиля, корпуса приборов и другие детали сложного профиля.

Кипящая сталь 08кп обеспечивает только первую категорию вытяжки (ВГ). Ее недостаток — склонность к деформационному старению. Следствием деформационного старения является образование на поверхности изделия после вытяжки полос скольжения — своеобразных складок, исключающих качественную отделку поверхности. Поэтому отсутствие склонности листовой стали к деформационному старению является важным показателем ее качества.

Методом контроля склонности стали к деформационному старению служит запись диаграммы кривой растяжения. Кривая растяжения должна быть плавной, со слабым деформационным упрочнением и не иметь площадки или зуба текучести (рис. 10.1). Наличие последних указывает на то, что в стали прошло деформационное старение, причиной которого является закрепление дислокаций твердого раствора атомами внедрения — азотом и углеродом. В результате происходит упрочнение металла, развивается неоднородная пластическая деформация, приводящая к образованию дефектов на его поверхности.

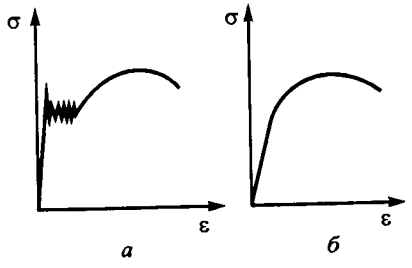


Рис. 10.1. Диаграммы растяжения холоднокатаной отожженной стали, склонной к деформационному старению (*а*) и нестареющей (*б*)

Для исключения брака в виде полос скольжения применяют нестареющие стали:

кипящую 08Фкп, микролегированную ванадием (0,02 – 0,04 %);

спокойную 08Ю и 10ЮА с присадкой алюминия (0,02 – 0,05 %);

спокойную (08ГСЮФ) с присадками алюминия и ванадия (ванадий и алюминий в этих случаях связывают углерод и остаточный азот в карбиды и нитриды, выводят примеси внедрения из твердого раствора и предупреждают развитие старения).

Основное применение имеет сталь 08Ю, которая допускает все четыре категории вытяжки.

Для штампованных деталей и изделий, которые должны иметь повышенную прочность (например, диски колес), применяют двухфазные стали 12ХМ, 18ХГ2ФТЮДР с ферритно-мартенситной структурой, состоящей из мягкого феррита и прочного мартенсита (20 – 30 %). Получают такую структуру закалкой из межкритического интервала ($A_1 - A_3$) после горячей прокатки. В феррите много свободных дислокаций (из-за фазового наклепа при образовании мартенсита), что обеспечивает относительно невысокий предел текучести. Стали достаточно легко штампуются, но при этом сильно упрочняются (после штамповки $\sigma_т = 450 \ldots 600$ МПа).

Свариваемость — способность получения сварного соединения, равнопрочного с основным металлом. Свариваемость металла характеризуется коэффициентом равнопрочности сварного соединения, количеством допускаемых способов и простотой технологии.

Большинство неразъемных соединений получают сваркой плавлением с использованием мощного теплового источника — электрической дуги. При этом основной металл и электрод плавятся, образуя жидкую ванну. Температуры сварочной ванны и примыкающего металла достигают высоких значений. После кратковременного нагрева следует достаточно быстрое охлаждение, т.е. возникает своеобразный термический цикл, который определяет строение сварного шва и околошовной зоны. При сварке углеродистой стали структура околошовной зоны (зоны термического влияния) формируется в соответствии с диаграммой состояния Fe — Fe_3C (рис. 10.2). Шов имеет структуру литого металла, которая образуется в процессе первичной кристаллизации. Из-за направленного отвода теплоты кристаллы здесь приобретают столбчатую форму, вытянутую перпендикулярно линии сплавления.

Зона термического влияния состоит из четырех участков:

1) участка перегрева с крупным зерном и повышенной хрупкостью. В углеродистых сталях здесь формируется видманштеттова структура, состоящая из сетки феррита и пластинчатого перлита; в легированных

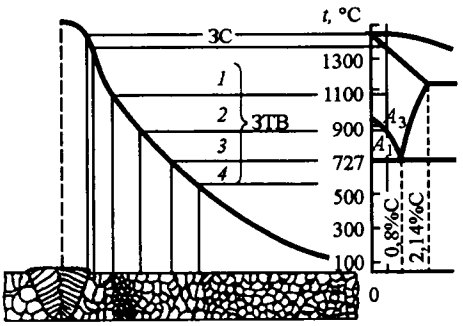


Рис. 10.2. Схема строения сварного соединения при сварке стыкового шва:
ЗС – зона сплавления; ЗТВ – зона термического влияния; *1* – участок перегрева; *2* – участок полной перекристаллизации; *3* – участок частичной перекристаллизации; *4* – зона низкого отжига

Таблица 10.1. **Структура стали в различных участках зоны термического влияния сварного шва**

Номер участка	Сталь		
	низкоуглеродистая	низколегированная	средне- и высоколегированная*
1	Ф+П (крупное зерно)	Б (крупное зерно)	М+$A_{ост}$ (крупное зерно)
2	Ф+П (мелкое зерно)	Б (мелкое зерно)	М+$A_{ост}$ (мелкое зерно)
3	Ф+П	Б+Ф	М+Ф
4	То же	Ф+карбиды	Продукты отпуска

*В высоколегированных аустенитных сталях зона термического влияния сохраняет структуру аустенита.

сталях возможно образование структур закалки: бейнита, мартенсита или смеси мартенсита с бейнитом (табл. 10.1). Этот участок предрасположен к образованию холодных трещин;

2) участка полной перекристаллизации, образующегося после нагрева выше критической точки A_3. На этом участке в углеродистых сталях образуется мелкое зерно, они имеют повышенный запас пластичности и вязкости; в легированных сталях здесь также возможно образование структур закалки;

3) участка неполной перекристаллизации, образующегося после нагрева стали в межкритическом интервале температур $A_1 - A_3$. После нагрева углеродистых сталей здесь сохраняется крупное зерно феррита и измельчается перлитная составляющая; в легированных сталях возможно образование структур неполной закалки;

4) зоны низкого отпуска, испытывающей нагрев ниже температур фазовых превращений (точки A_1). Происходящие на этом участке изменения зависят от исходной структуры стали, которая может не изменяться, испытывать рекристаллизацию, если предварительно была проведена

холодная деформация, или отпуск, если металл был предварительно закален.

Ширина характерных участков зоны термического влияния зависит от режима сварки и толщины свариваемого металла. Свариваемость стали тем выше, чем меньше в ней углерода и легирующих элементов. Влияние углерода является определяющим. С увеличением его концентрации усиливается склонность к образованию горячих и холодных трещин.

Горячие трещины образуются непосредственно в сварном шве в процессе кристаллизации, когда металл находится в двухфазном состоянии. Причинами их возникновения являются кристаллизационные усадочные напряжения, а также образование сегрегаций примесей (серы, фосфора, кислорода), ослабляющих связи между формирующимися зернами. Склонность к образованию горячих трещин тем выше, чем шире интервал кристаллизации и ниже металлургическое качество стали. Углерод расширяет интервал кристаллизации и усиливает склонность стали к возникновению горячих трещин. *Холодные трещины* образуются при охлаждении сварного шва ниже 200 – 300 °С преимущественно в зоне термического влияния. Это наиболее распространенный дефект при сварке легированных сталей. Холодные трещины редко встречаются в низкоуглеродистых сталях и особенно в сталях с аустенитной структурой. Причина их образования — внутренние напряжения, возникающие при структурных превращениях (особенно мартенситном) в результате местной закалки (подкалки). Увеличивая объемный эффект мартенситного превращения, углерод способствует появлению холодных трещин.

Для оценки склонности стали к образованию холодных трещин используют значение углеродного эквивалента:

$$C_{экв} = C + Mn/6 + Si/24 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 + V/14 + Cu/13 + P/2,$$

где символы легирующих элементов обозначают их массовые доли в данной марке стали, а числа — их коэффициенты активности.

Высокой свариваемостью обладают стали, у которых углеродный эквивалент не превышает 0,45...0,48 %, т.е. содержащие до 0,25 % С. В эту группу входят углеродистые стали Ст1 – Ст4, 0,5, 08, 10, 15, 20, 25; низколегированные стали 09Г2(Д), 09Г2С, 14Г2, 15ГФ(Д), 16ГС, 17ГС и др., применяемые для изготовления различных металлоконструкций (трубопроводов, мостов, вагонов, судов), а также стали с карбонитридным упрочнением 14Г2АФ(Д), 15Г2СФ(Д), 16Г2АФ и др., применяемые для изготовления металлоконструкций (мостов, цехов, кранов, резервуаров). Все они содержат небольшие добавки ванадия в сочетании с повышенным содержанием азота (до 0,025 %).

Сварка полуфабрикатов из этих сталей при толщинах до 15 мм не вызывает затруднений. Сварка при больших толщинах и в термически упрочненном состоянии требует подогрева и термической обработки. При сварке полуфабрикатов из углеродистых и низколегированных сталей, содержащих более 0,3 % С, возникают затруднения из-за возможности закалки и охрупчивания околошовной зоны; сварка полуфабрикатов из высокохромистых и хромоникелевых сталей в связи с неизбежными фазовыми превращениями в металле требует специальных технологических приемов — снижения скорости охлаждения, применения защитных атмосфер и последующей термической обработки.

10.3. Железоуглеродистые сплавы с высокими литейными свойствами

Литейные свойства сплавов оценивают жидкотекучестью, усадкой, а также склонностью к образованию пористости, ликвации, горячих и холодных трещин. От литейных свойств зависит не только возможность получения сложной отливки, но и ее конструкционная прочность, так как многие дефекты литой структуры — пористость, ликвационная неоднородность, микротрещины — эффективные концентраторы напряжений.

Литейные свойства сплавов тем выше, чем меньше их температурный интервал кристаллизации. В связи с этим наиболее высокими литейными свойствами обладают сплавы, испытывающие эвтектическое превращение. Из сплавов на основе железа лучшие литейные свойства имеют чугуны.

10.3.1. Разновидности чугунов

Чугунами называются железоуглеродистые сплавы, содержащие более 2,14 % С и затвердевающие с образованием эвтектики. Благодаря сочетанию высоких литейных свойств, достаточной прочности, износостойкости, а также относительной дешевизне чугуны получили широкое распространение в машиностроении. Их используют для производства качественных отливок сложной формы при отсутствии жестких требований к габаритам и массе деталей.

В зависимости от того, в какой форме присутствует углерод в сплавах, различают белые, серые, высокопрочные чугуны, чугуны с вермикулярным графитом и ковкие чугуны[1]. Высокопрочные чугуны и чугуны с

[1] Название белых и серых чугунов определяется цветом излома, название ковкого — условное.

вермикулярным графитом являются разновидностью серых, но из-за повышенных механических свойств их выделяют в особые группы.

Белыми называются чугуны, в которых весь углерод находится в связанном состоянии в виде цементита. Согласно диаграмме состояния Fe – Fe_3C белые чугуны подразделяют на доэвтектические, эвтектический и заэвтектические. Из-за большого количества цементита они твердые (450 – 550 НВ), хрупкие и для изготовления деталей машин не используются. Ограниченное применение имеют отбеленные чугуны-отливки из серого чугуна со слоем белого чугуна в виде твердой корки на поверхности. Из них изготовляют прокатные валки, лемехи плугов, тормозные колодки и другие детали, работающие в условиях износа.

В промышленности широко применяют серые, высокопрочные и ковкие чугуны, в которых весь углерод или часть его находится в виде графита. Графит обеспечивает пониженную твердость, хорошую обрабатываемость резанием, а также высокие антифрикционные свойства вследствие низкого коэффициента трения. Вместе с тем включения графита снижают прочность и пластичность, так как нарушают сплошность металлической основы сплава. Серые, высокопрочные и ковкие чугуны различаются условиями образования графитных включений и их формой, что отражается на механических свойствах отливок.

10.3.2. Серые чугуны

Серыми называются чугуны с пластинчатой формой графита.

По химическому составу серые чугуны разделяют на обычные (нелегированные) и легированные. Обычные серые чугуны — сплавы сложного состава, содержащие основные элементы: Fe, C, Si и постоянные примеси: Mn, P и S. Содержание этих элементов в серых чугунах колеблется в следующих пределах, %: 2,2 – 3,7 C; 1 – 3 Si; 0,2 – 1,1 Mn; 0,02 – 0,3 P и 0,02 – 0,15 S. В небольших количествах в обычных серых чугунах могут содержаться Cr, Ni и Cu, которые попадают из руды. Почти все эти элементы влияют на условия графитизации, количество графитных включений, структуру металлической основы и, как следствие, свойства чугунов.

Углерод оказывает определяющее влияние на качество чугунов, изменяя количество графита и литейные свойства. Чем выше концентрация углерода, тем больше выделений графита и ниже механические свойства чугуна. По этой причине максимальное содержание углерода ограничивается доэвтектической концентрацией. В то же время снижение его содержания отрицательно сказывается на жидкотекучести и, следовательно,

на литейных свойствах чугунов. Нижний предел углерода принимают для толстостенных отливок, верхний — для тонкостенных.

Кремний обладает сильным графитизирующим действием; способствует выделению графита в процессе затвердевания чугунов и разложению выделившегося цементита.

Марганец затрудняет графитизацию чугунов, несколько улучшает их механические свойства, особенно в тонкостенных отливках.

Сера — вредная примесь. Она ухудшает механические и литейные свойства чугунов: понижает жидкотекучесть, увеличивает усадку и повышает склонность к образованию трещин.

Фосфор в количестве до 0,3 % растворяется в феррите. При большей концентрации он образует с железом и углеродом тройную «фосфидную» эвтектику. Она имеет низкую температуру плавления (950 °С), что увеличивает жидкотекучесть чугунов, но высокую твердость и хрупкость. Повышенное содержание фосфора допускается в отливках, от которых требуется высокая износостойкость (до 0,7 Р), а также используемых для художественного литья (до 1 % Р). В литых чугунных деталях содержание фосфора ограничивают 0,3 %.

Таким образом, степень графитизации в чугунах возрастает с увеличением содержания углерода и кремния. Аналогичное, но более слабое влияние оказывают примеси (или легирующие элементы) меди и никеля. Элементами, затрудняющими графитизацию (отбеливающими), являются марганец, сера, хром. Основные элементы, которыми регулируют структуру металлической основы серых чугунов, — углерод и кремний.

Кроме химического состава структура чугуна и его свойства зависят от технологических факторов, главным из которых является скорость охлаждения. С уменьшением скорости охлаждения возрастает количество графита, а с ее увеличением — количество химически связанного углерода. При выборе скорости охлаждения принимают во внимание толщину стенки отливки. Чем она больше, тем меньше скорость охлаждения и полнее протекает процесс графитизации.

В чугунах с высоким содержанием кремния при медленном охлаждении отливки первичная кристаллизация происходит в соответствии со стабильной диаграммой Fe–C (см. рис. 4.18); в этом случае графит появляется непосредственно из жидкой фазы. С увеличением скорости охлаждения создаются условия для первичной кристаллизации в соответствии с метастабильной диаграммой Fe–Fe_3C (см. рис. 4.11); из жидкой фазы выделяется цементит, а графит образуется вследствие его распада при дальнейшем охлаждении. Иногда ледебурит не разлагается и остается в структуре.

Вторичная кристаллизация преимущественно протекает в соответствии с метастабильной диаграммой, вторичный цементит и цементит перлита могут сохраниться или графитизироваться в зависимости от содержания кремния и скорости охлаждения.

Наглядное представление о влиянии углерода и кремния на степень графитизации чугуна и его структуру дают структурные диаграммы. Структурная диаграмма, приведенная на рис. 10.3, *а*, справедлива для отливок с толщиной стенки 50 мм. Влияние толщины стенки и состава чугуна (суммарного содержания углерода и кремния) характеризует диаграмма, представленная на рис. 10.3, *б*.

Поле диаграммы разбито на пять областей. Область *I* соответствует белому чугуну, имеющему структуру перлит + вторичный цементит + ледебурит; весь углерод здесь связан в виде цементита. В области *II* находится половинчатый чугун со структурой П + Ц + графит; количество связанного углерода в нем более 0,8 %.

Химический состав серых чугунов отвечает областям *III*, *IIIа* и *IIIб*. По структуре металлической основы серые чугуны разделяют на три вида:

1) серый перлитный со структурой П + графит (рис. 10.4,*а*). В этом чугуне количество связанного углерода составляет $\sim 0,8$ %;

2) серый ферритно-перлитный со структурой Ф + П + графит. Количество связанного углерода в нем менее 0,8 %;

3) серый ферритный со структурой Ф + графит (рис. 10.4, *б*). В этом чугуне весь углерод находится в виде графита.

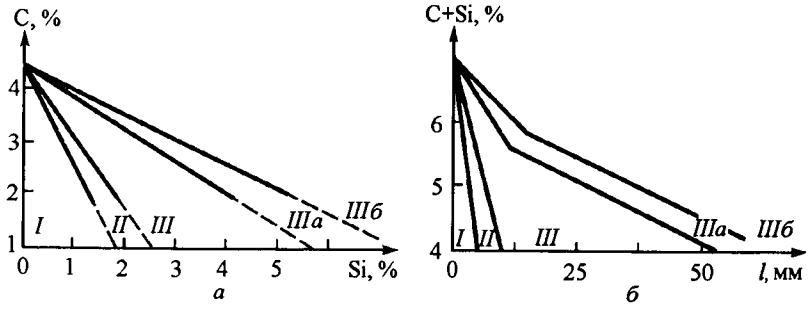


Рис. 10.3. Структурная диаграмма чугунов в зависимости от содержания кремния и углерода (*а*) и толщины стенки отливки (*б*):
I – белый чугун; *II* – половинчатый чугун; *III, IIIа, IIIб* – серый перлитный, ферритно-перлитный и ферритный чугун соответственно



а *б*

Рис. 10.4. Микроструктуры серых чугунов. ×300:
а – перлитного; *б* – ферритного

Механические свойства серых чугунов зависят от свойств металлической основы и главным образом от количества, формы и размеров графитных включений. Прочность, твердость и износостойкость чугунов растут с увеличением количества перлита в металлической основе, которая по строению аналогична сталям. Решающее влияние графита обусловлено тем, что его пластинки, прочность которых ничтожно мала, действуют как надрезы или трещины, пронизывающие металлическую основу и ослабляющие ее. При растяжении (наиболее жестком виде нагружения) по концам графитных включений легко формируются очаги разрушения. По этой причине серые чугуны плохо сопротивляются растяжению, имеют низкие прочность и пластичность. Относительное удлинение при растяжении независимо от структуры основы не превышает 0,5 %. Чем крупнее и прямолинейнее форма графитных включений, тем ниже сопротивление разрыву. И, наоборот, чем мельче и разобщеннее графитные включения, тем меньше их отрицательное влияние.

Значительно слабее влияние графита при изгибе и особенно при сжатии, т.е. при более «мягких» видах нагружения. Статическая прочность серых чугунов при изгибе примерно в 2 раза, а при сжатии — в 4 раза выше, чем при растяжении. Прочность при сжатии и твердость определяются в основном структурой металлической основы чугунов. Они близки к свойствам стали с той же структурой и составом, что и металлическая основа чугуна.

Более высокая чувствительность чугунов к нормальным напряжениям, чем к касательным, сохраняется при циклических нагрузках. При

этом сопротивление усталости у них, как и у сталей, растет с увеличением статической прочности. Предел выносливости при круговом изгибе $\sigma_{-1} = (0,45 \ldots 0,58)\sigma_{\text{в}}$. Наибольшее его значение имеют чугуны с измельченными графитными включениями и перлитной основой.

Для серых чугунов характерно следующее соотношение пределов выносливости при растяжении, изгибе и кручении: $\sigma_{-1p} : \sigma_{-1} : \tau_{-1} = 1 : 2 : 1,3$. Наиболее высоко сопротивление усталости чугунов сжимающим напряжениям. При пульсирующем цикле сжатия оно в 5 – 6 раз выше, чем при пульсирующем цикле растяжения.

В соответствии с отмеченной особенностью чугуны целесообразнее использовать для деталей, работающих на сжатие. Однако в реальных условиях эксплуатации может возникнуть сложное напряженное состояние. В этом случае работоспособность чугуна лимитируется долей растягивающих напряжений. Поэтому показателем механических свойств серых чугунов, в соответствии с ГОСТ 1412–85, является прочность при статическом растяжении.

Марка серого чугуна состоит из букв СЧ (серый чугун) и цифры, показывающей уменьшенное в 10 раз значение (в мегапаскалях) временного сопротивления при растяжении (табл. 10.2).

Прочность чугуна существенно зависит от толщины стенки отливки. Указанное в марке значение $\sigma_{\text{в}}$ соответствует отливкам с толщиной стенки 15 мм. При увеличении толщины стенки от 15 до 150 мм прочность и твердость чугуна уменьшаются почти в два раза.

Графит, ухудшая механические свойства, в то же время придает чугунам ряд ценных свойств. Он измельчает стружку при обработке резанием, оказывает смягчающее действие и, следовательно, повышает износостойкость чугунов, придает им демпфирующую способность. Кроме того, пластинчатый графит обеспечивает малую чувствительность чугунов к дефектам поверхности. Благодаря этому сопротивления усталости чугунных и стальных деталей соизмеримы.

Номенклатура отливок из серого чугуна и их масса разнообразны: от деталей в несколько граммов (поршневые кольца двигателей) до отливок в 100 т и более (станины станков). Выбор марки чугуна для конкретных условий работы определяется совокупностью технологических и механических свойств.

Ферритные серые чугуны СЧ 10, СЧ 15 предназначены для слабо- и средненагруженных деталей: крышки, фланцы, маховики, корпуса редукторов, подшипников, насосов, а также суппорты, тормозные барабаны, диски сцепления и пр.

Таблица 10.2. **Механические свойства чугунов**

Марка чугуна	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ, %	НВ	Структура металлической основы
	МПа				
Серые чугуны (ГОСТ 1412 - 85)					
СЧ 10	100	–	–	–190	Ф
СЧ 15	150	–	–	163 – 210	Ф
СЧ 25	250	–	–	180 – 245	Ф+П
СЧ 35	350	–	–	220 – 275	П
Высокопрочные чугуны (ГОСТ 7293 - 85)					
ВЧ 35	350	220	22	140 – 170	Ф
ВЧ 45	450	310	10	140 – 225	Ф+П
ВЧ 60	600	370	3	192 – 227	Ф+П
ВЧ 80	800	490	2	248 – 351	П
ВЧ 100	1000	700	2	270 – 360	Б
Чугуны с вермикулярным графитом (ГОСТ 28394 - 89)					
ЧВГ 30	300	240	3	130 – 180	Ф
ЧВГ 35	350	260	2	140 – 190	Ф+П
ЧВГ 40	400	320	1,5	170 – 220	Ф+П
ЧВГ 45	450	380	0,8	190 – 250	П
Ковкие чугуны (ГОСТ 1215 - 79)					
КЧ 30 – 6	300	–	6	100 – 163	Ф+до 10 % П
КЧ 35 – 8	350	–	8	100 – 163	
КЧ 37 – 12	370	–	12	110 – 163	
КЧ 45 – 7	450	–	7	150 – 207	
КЧ 60 – 3	600	–	3	200 – 269	П+до 20 % Ф
КЧ 80 – 1,5	800	–	1,5	270 – 320	

Ферритно-перлитные серые чугуны СЧ 20, СЧ 25 применяют для деталей, работающих при повышенных статических и динамических нагрузках: блоки цилиндров, картеры двигателя, поршни цилиндров, барабаны сцепления, станины различных станков, зубчатые колеса и другие отливки.

Перлитные серые модифицированные чугуны СЧ 30, СЧ 35 обладают более высокими механическими свойствами главным образом из-за мелких разобщенных графитных включений. Измельчение графитных включений в них достигается путем модифицирования жидкого чугуна ферросилицием или силикокальцием (0,3 – 0,6 % от массы шихты). Модифицированные чугуны используют для деталей, работающих при высоких нагрузках или в тяжелых условиях износа: зубчатые колеса, гильзы блоков цилиндров, шпиндели, распределительные валы и пр. Чугуны этих марок обладают наибольшей герметичностью. По этой причине их широко применяют также для корпусов насосов, компрессоров, арматуры тормозной пневматики и гидроприводов.

Для деталей, работающих при повышенных температурах, применяют легированные серые чугуны: жаростойкие (дополнительно содержат Cr, Al), жаропрочные (Cr, Ni, Mo). Применение находят также немагнитные, хромоникелевые чугуны с аустенитной структурой.

Из них изготовляют стойки для магнитов, крышки выключателей и пр.

Отливки из серого чугуна подвергают термической обработке. Используют низкий отжиг ($\sim 560\,^{\circ}C$) для снятия внутренних напряжений и стабилизации размеров, нормализацию или закалку с отпуском для повышения механических свойств и износостойкости. Для повышения износостойкости гильз цилиндров, распределительных валов и других деталей отдельных двигателей автомобилей перлитные чугуны подвергают азотированию.

10.3.3. Высокопрочные чугуны

Высокопрочными называют чугуны, в которых графит имеет шаровидную форму. Их получают модифицированием магнием, который вводят в жидкий чугун в количестве 0,02 – 0,08 %. Ввиду того, что модифицирование чугунов чистым магнием сопровождается сильным пироэффектом, чистый магний заменяют лигатурами (например, сплавом магния и никеля).

Чугун после модифицирования имеет следующий химический состав, %: 3,0 – 3,6 C; 1,1 – 2,9 Si; 0,3 – 0,7 Mn; до 0,02 S и до 0,1 P. По структуре металлической основы высокопрочный чугун может быть ферритным или перлитным. Ферритный чугун в основном состоит из феррита и шаровидного графита; допускается до 20 % перлита. Структура перлитного чугуна – сорбитообразный или пластинчатый перлит и шаровидный графит; допускается до 20 % феррита (рис. 10.5).



Рис. 10.5. Микроструктура высокопрочного чугуна. ×300

Шаровидный графит – менее сильный концентратор напряжений, чем пластинчатый, поэтому он меньше снижает механические свойства металлической основы. Чугуны с шаровидным графитом обладают более высокой прочностью и некоторой пластичностью. Марка высокопрочного чугуна состоит из букв ВЧ и числа, обозначающего уменьшение в 10 раз значения временного сопротивления (см. табл. 10.2).

Высокопрочные чугуны применяют в различных отраслях техники, эффективно заменяя сталь во многих изделиях и конструкциях. Из них изготовляют оборудование прокатных станов (прокатные валки массой до 12 т), кузнечно-прессовое оборудование (траверса пресса, шабот ковочного молота); в турбостроении — корпус паровой турбины, лопатки направляющего аппарата; в дизеле-, тракторо- и автомобилестроении — коленчатые валы, поршни и многие другие ответственные детали, работающие при высоких циклических нагрузках и в условиях изнашивания.

В некоторых случаях для улучшения механических свойств применяют термическую обработку отливок: закалку и отпуск при 500–600 °С для повышения прочности; отжиг, способствующий сфероидизации перлита, для увеличения пластичности.

10.3.4. Чугуны с вермикулярным графитом

В чугунах с вермикулярным графитом структура формируется под действием комплексного модификатора, содержащего магний и редкоземельные металлы. Графит приобретает шаровидную (до 40 %) и вермикулярную — в виде мелких тонких прожилок — форму.

После модифицирования эти чугуны содержат, %: 3,1 – 3,8 C; 2,0 – 3,0 Si; 0,2 – 1,0 Mn; до 0,025 S; 0,08 P.

Чугуны с вермикулярным графитом производят четырех марок: ЧВГ 30; ЧВГ 35; ЧВГ 40; ЧВГ 45 (табл. 10.2). Число в марке обозначает уменьшенное в 10 раз значение временного сопротивления.

По механическим свойствам чугуны с вермикулярным графитом занимают промежуточное положение между серыми и высокопрочными чугунами. Они прочнее серых чугунов, особенно при циклических нагрузках; предел выносливости σ_{-1} составляет 140 МПа у ЧВГ 30 и 190 МПа у ЧВГ 45. Механические свойства этих чугунов в меньшей степени зависят от массы отливок. Они отличаются хорошей теплопроводностью (40 – 50 Вт/(м·К)), что обеспечивает их стойкость к теплосменам.

Чугуны с вермикулярным графитом заменяют серые чугуны в отливках, подвергаемых циклическим нагрузкам и частым теплосменам. Из них отливают блоки цилиндров, поршни, гильзы, крышки цилиндров двигателей внутреннего сгорания, а также изложницы и кокили. При введении в состав чугунов до 1,2 % Ni и 0,4 % Mo они хорошо противостоят изнашиванию и кавитации.

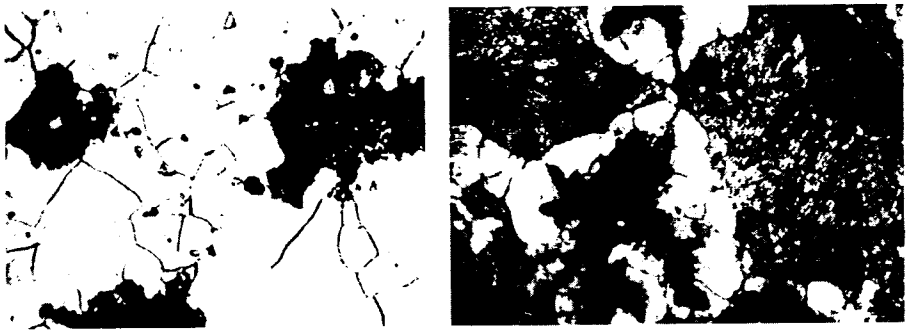
10.3.5. Ковкие чугуны

Ковкими называются чугуны, в которых графит имеет хлопьевидную форму. Их получают отжигом белых доэвтектических чугунов. По этой причине графит ковких чугунов называют углеродом отжига. Такой графит, в отличие от пластинчатого, меньше снижает механические свойства металлической основы, вследствие чего ковкие чугуны по сравнению с серыми обладают более высокой прочностью и пластичностью.

Отливки из белых чугунов, подвергаемые отжигу на ковкие чугуны, изготовляют тонкостенными. Они не должны иметь сечение более 50 мм, иначе в сердцевине при кристаллизации выделяется пластинчатый графит, и чугун становится непригодным для отжига. По этой же причине исходные белые чугуны имеют пониженное содержание углерода и кремния. Их химический состав следующий, %: 2,4 – 2,9 C; 1,0 – 1,6 Si; 0,2 – 1,0 Mn; до 0,2 S и до 0,18 P.

По структуре металлической основы, которая определяется режимом отжига, ковкие чугуны бывают ферритными и перлитными (рис. 10.6).

Отжиг на ферритные чугуны проводят по режиму *1* (рис. 10.7), обеспечивающему графитизацию всех видов цементита белых чугунов. Отливки из такого чугуна загружают в специальные ящики и засыпают песком или стальными стружками для защиты от окисления и медленно (20 – 25 ч) нагревают до температуры несколько ниже эвтектической — 950 – 1000 °C. В процессе продолжительной (10 – 15 ч) выдержки при



а *б*

Рис. 10.6. Микроструктуры ковких чугунов. ×300:
а – ферритного; *б* – перлитного

такой температуре происходит первая стадия графитизации. Она состоит в распаде эвтектического и избыточного вторичного цементита (имеющегося в небольшом количестве при этой температуре). К концу первой стадии графитизации чугун состоит из аустенита и включений углерода отжига. Затем температуру медленно снижают. При этом происходит промежуточная стадия графитизации — распад выделяющегося вторичного цементита. Вторая стадия графитизации протекает или при весьма медленном охлаждении в эвтектоидном интервале температур, или при длительной выдержке (25 – 30 ч) несколько ниже температуры эвтектоидного превращения (720 – 740 °С). В процессе этой выдержки распадается цементит перлита. В результате такого отжига продолжительностью 70 – 80 ч весь углерод выделяется в свободном состоянии и формируется структура, состоящая из феррита и углерода отжига.

Перлитный ковкий чугун получают отжигом, который проводят в окислительной среде по режиму *2* (см. рис. 10.7). В этом случае увеличивают продолжительность первой стадии графитизации, после которой проводят непрерывное охлаждение отливок до 20 °С. Поскольку графитизация цементита перлита практически не происходит, чугун приобретает структуру, состоящую из перлита и углерода отжига.

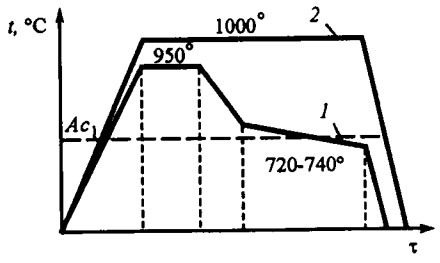


Рис. 10.7. Схемы отжига белого чугуна на ферритный (*1*) и перлитный (*2*) ковкие чугуны

Отсутствие литейных напряжений, которые полностью снимаются во время отжига, компактная форма и изолированность графитных включений обусловливают высокие механические свойства ковких чугунов. Маркируют ковкие чугуны буквами КЧ и числами, первое из которых указывает уменьшенное в 10 раз значение $\sigma_в$, второе — значение δ. Из табл. 10.2 следует, что ферритные чугуны имеют более высокую пластичность, а перлитные — более высокие прочность и твердость.

Ковкие чугуны нашли широкое применение в сельскохозяйственном, автомобильном и текстильном машиностроении, в судо-, котло-, вагоно- и дизелестроении. Из них изготовляют детали высокой прочности, работающие в тяжелых условиях износа, способные воспринимать ударные и знакопеременные нагрузки. Большая плотность отливок позволяет делать из ковкого чугуна детали водо- и газопроводных установок, а хорошие литейные свойства исходного белого чугуна — производить отливки сложной формы.

Недостаток ковких чугунов — повышенная по сравнению с остальными чугунами стоимость из-за продолжительного дорогостоящего отжига.

10.4. Медь и ее сплавы

10.4.1. Свойства меди

Медь — металл красновато-розового цвета, имеющий кристаллическую ГЦК решетку с периодом $a = 0{,}3608$ нм, без полиморфных превращений. Медь менее тугоплавка, чем железо, но имеет большую плотность.

Медь обладает хорошей технологичностью. Она прокатывается в тонкие листы и ленту, из нее получают тонкую проволоку, медь легко полируется, хорошо паяется и сваривается. Примеси кислорода, водорода, свинца и висмута ухудшают свариваемость меди. Применение специальных керамических флюсов улучшает качество сварного шва, приближая его физические и механические свойства к характеристикам основного металла.

Медь характеризуется высокими теплопроводностью и электрической проводимостью, пластичностью и коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, пресной и морской воде, едких щелочах, органических кислотах и других агрессивных средах. Однако она взаимодействует с аммиаком, азотной, соляной, горячей концентрированной серной кислотами. Примеси влияют на все эти свойства. По ГОСТ 859–78 в зависимости от содержания примесей различают следующие марки меди: М00 (99,99 % Cu), М0 (99,97 % Cu), М1 (99,9 % Cu), М2 (99,7 % Cu), М3 (99,5 % Cu).

Наиболее часто встречающиеся в меди элементы подразделяют на три группы.

1. Растворимые в меди элементы Al, Fe, Ni, Sn, Zn, Ag повышают прочность и твердость меди (рис. 10.8) и используются для легирования сплавов на медной основе.

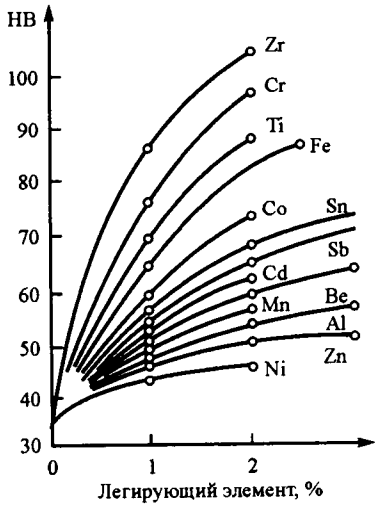


Рис. 10.8. Влияние легирующих элементов на твердость меди

2. Нерастворимые элементы Pb и Bi ухудшают механические свойства меди и однофазных сплавов на ее основе. Образуя легкоплавкие эвтектики (соответственно при 326 и 270 °C), располагающиеся по границам зерен основной фазы, они вызывают красноломкость. Причем вредное влияние висмута обнаруживается при его содержании в тысячных долях процента, поскольку его растворимость ограничивается 0,001 %. Вредное влияние свинца также проявляется при малых его концентрациях ($< 0{,}04\,\%$). Висмут, будучи хрупким металлом, охрупчивает медь и ее сплавы. Свинец, обладая низкой прочностью, снижает прочность медных сплавов, однако вследствие хорошей пластичности не вызывает их охрупчивания. Кроме того, свинец улучшает антифрикционные свойства и обрабатываемость резанием медных сплавов, поэтому его применяют для легирования. 3. Нерастворимые элементы O, S, Se, Te присутствуют в меди и ее сплавах в виде промежуточных фаз (например, Cu_2O, Cu_2S), которые образуют с медью эвтектики с высокой температурой плавления и не вызывают красноломкости. Кислород при отжиге меди в водороде вызывает «водородную болезнь», которая может привести к разрушению металла при обработке давлением или эксплуатации готовых деталей.

Механические свойства меди в большей степени зависят от ее состояния (табл. 10.3) и в меньшей от содержания примесей.

Холодная пластическая деформация (достигающая 90 % и более) увеличивает прочность, твердость, предел упругости меди, но снижает пластичность и электрическую проводимость. При пластической деформации возникает текстура, вызывающая анизотропию механических свойств меди. Отжиг для снятия наклепа проводят при 550 – 600 °C в восстановительной атмосфере, так как медь легко окисляется при нагреве. По

Таблица 10.3. **Механические свойства технической меди М1**

Состояние	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	НВ	KCU, МДж/м^2
	МПа		%			
Литое	160	35	25	–	40	–
Деформированное*	450	400	3	35	125	–
Отожженное	220	75	50	75	55	1,2 – 1,8

*Свойства проволоки, продеформированной на 90 %.

электрической проводимости и теплопроводности медь занимает второе место после серебра. Она применяется для проводников электрического тока и различных теплообменников, водоохлаждаемых изложниц, поддонов, кристаллизаторов. Недостатки меди — невысокая прочность, плохая обрабатываемость резанием и низкая жидкотекучесть.

10.4.2. Общая характеристика и классификация медных сплавов

Сохраняя положительные качества меди (высокие теплопроводность и электропроводимость, коррозионную стойкость и т.д.), ее сплавы обладают хорошими механическими, технологическими и антифрикционными свойствами. Для легирования медных сплавов в основном используют элементы, растворимые в меди, — Zn, Sn, Al, Be, Si, Mn, Ni. Повышая прочность медных сплавов, легирующие элементы практически не снижают, а некоторые из них (Zn, Sn, Al) увеличивают пластичность. Высокая пластичность — отличительная особенность медных сплавов. Относительное удлинение некоторых однофазных сплавов достигает 65 %. По прочности медные сплавы уступают сталям. Временное сопротивление большинства сплавов меди лежит в интервале 300 – 500 МПа, что соответствует свойствам низкоуглеродистых нелегированных сталей в нормализованном состоянии. И только временное сопротивление наиболее прочных бериллиевых бронз после закалки и старения находится на уровне среднеуглеродистых легированных сталей, подвергнутых термическому улучшению ($\sigma_в = 1100 \ldots 1200$ МПа).

По технологическим свойствам медные сплавы подразделяют на деформируемые (обрабатываемые давлением) и литейные; по способности упрочняться с помощью термической обработки — на упрочняемые и неупрочняемые термической обработкой. По химическому составу медные сплавы подразделяют на две основные группы: латуни и бронзы.

Медные сплавы маркируют по химическому составу, используя буквы для обозначения элементов и числа для указания их массовых деталей. В медных сплавах (так же как в алюминиевых и магниевых) буквенные обозначения отличаются от обозначений, принятых для сталей. Алюминий в них обозначают буквой А; бериллий — Б; железо — Ж; кремний — К; медь — М; магний — Мг; мышьяк — Мш; никель — Н; олово — О; свинец — С; серебро — Ср; сурьма — Су; фосфор — Ф; цинк — Ц; цирконий — Цр; хром — Х; марганец — Мц.

Латуни (сплавы меди с цинком) маркируют буквой Л. В деформируемых латунях, не содержащих кроме меди и цинка других элементов, за буквой Л ставится число, показывающее среднее содержание меди. В многокомпонентных латунях после Л ставятся буквы — символы элементов, а затем числа, указывающие содержание меди и каждого легирующего элемента. Например, латунь Л68 содержит 68 % Cu, латунь ЛАН59-3-2 содержит 59 % Cu, 3 % Al; 2 % Ni (остальное Zn). В марках литейных латуней указывается содержание цинка, а количество каждого легирующего элемента ставится непосредственно за буквой, обозначающей его. Например, латунь ЛЦ40Мц3А содержит 40 % Zn, 3 % Mn и 1 % Al.

Бронзы (сплавы меди со всеми элементами, кроме цинка) обозначают буквами Бр, за которыми ставятся буквы и числа. В марках деформируемых бронз сначала помещают буквы — символы легирующих элементов, а затем числа, указывающие их содержание. Например, БрАЖ9-4 содержит 9 % Al, 4 % Fe, остальное — Cu. В марках литейных бронз после каждой буквы указывается содержание этого легирующего элемента. Например, Бр06Ц6С3 содержит 6 % Sn, 6 % Zn, 3 % Pb, остальное — Cu.

10.4.3. Латуни

Медь с цинком образует твердый раствор с предельной концентрацией цинка 39 % (рис. 10.9, *а*). При большем содержании цинка образуется электронное соединение CuZn (β-фаза) с кристаллической решеткой ОЦК. При 454 – 468 °С (штриховая линия на диаграмме) наступает упорядочение β-фазы (β'-фаза), сопровождающееся значительным повышением ее твердости и хрупкости. В отличие от равновесного состояния β'-фаза появляется в структуре латуней при содержании цинка около 30 %. В соответствии с изменением структуры меняются механические свойства латуней (рис. 10.9, *б*). Когда латунь имеет структуру α-твердого раствора, увеличение содержания цинка вызывает повышение ее прочности и пластичности. Появление β'-фазы сопровождается резким снижением пластичности, прочность продолжает повышаться при увеличении цинка до

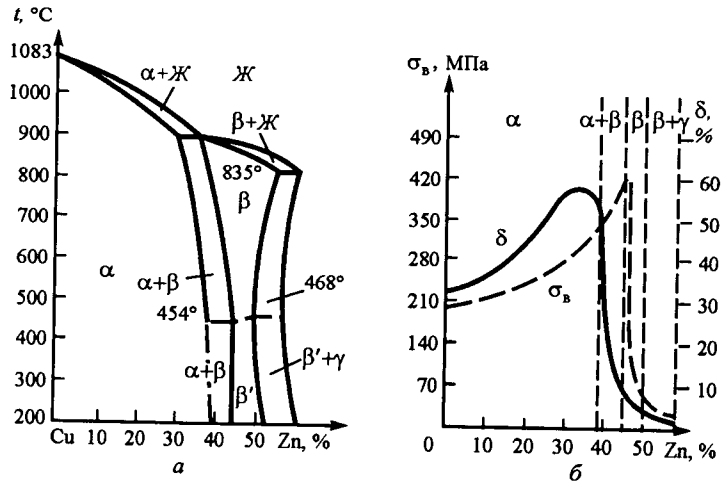


Рис. 10.9. Диаграмма состояния системы Cu – Zn (*а*) и влияние цинка на механические свойства латуней (*б*)

45 %, пока латунь находится в двухфазном состоянии. Переход латуни в однофазное состояние со структурой β'-фазы вызывает резкое снижение прочности. Практическое значение имеют латуни, содержащие до 45 % Zn. Сплавы с большим содержанием цинка отличаются высокой хрупкостью. Химический состав некоторых промышленных латуней (ГОСТ 15527–70, ГОСТ 17711–93) и их механические свойства приведены в табл. 10.4, 10.5.

Двойные латуни по структуре подразделяют на две группы:

1) однофазные со структурой α-твердого раствора (рис. 10.10, *а*);

2) двухфазные со структурой $\alpha + \beta$-фаз (рис. 10.10, *б*).

В связи с высокой пластичностью однофазные латуни хорошо поддаются холодной пластической деформации, которая значительно повышает их прочность и твердость. Рекристаллизационный отжиг проводят при 600 – 700 °С.

Повышение содержания цинка удешевляет латуни, улучшает их обрабатываемость резанием, способность прирабатываться и противостоять износу. Вместе с тем уменьшаются теплопроводность и электрическая проводимость, которые составляют 20 – 50 % от характеристик меди.

Примеси повышают твердость и снижают пластичность латуней. Особенно неблагоприятно действуют свинец и висмут, которые в однофазных латунях вызывают красноломкость. Поэтому однофазные латуни в основном выпускают в виде холоднокатаных полуфабрикатов: полос,

Таблица 10.4. **Химический состав и механические свойства деформируемых латуней после отжига (ГОСТ 15527–70)**

Марка латуни	Cu	Прочих элементов	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCU, МДж/м^2	НВ
	% (мас.)		МПа		%			
Л90	88 – 91	–	260	120	45	80	1,76	53
Л68	67 – 70	–	320	90	55	70	1,68	55
Л63	62 – 65	–	330	110	50	66	1,37	56
Л60	59 – 62	–	380	160	25	62	0,78	77
ЛА77 – 2	76 – 79	1,75 – 2,5 Al	400	140	55	58	–	60
ЛАН59 – 3 – 2	57 – 60	2,5 – 3,5 Al 2 – 3 Ni	380	300	50	–	0,5	75
ЛН65 – 5	64 – 67	5 – 6,5 Ni	400	170	65	–	–	60
ЛЖМц59-1 – 1	57 – 60	0,1 – 0,4 Al 0,6 – 1,2 Fe 0,5 – 0,8 Mn 0,3 – 0,7 Sn	450	170	50	58	1,18	88
ЛМц58 – 2	57 – 60	1 – 2 Mn	400	160	40	52,5	–	85
ЛО70 – 1	69 – 71	1 – 1,5 Sn	350	100	60	70	0,6	60
ЛК80 – 3	79 – 81	2,5 – 4 Si	Si	200	58	55	0,4	100

лент, проволоки, листов, из которых изготовляют детали методом глубокой вытяжки (радиаторные трубки, снарядные гильзы, сильфоны, трубопроводы), а также детали, требующие по условиям эксплуатации низкую твердость (шайбы, втулки, уплотнительные кольца и др.).

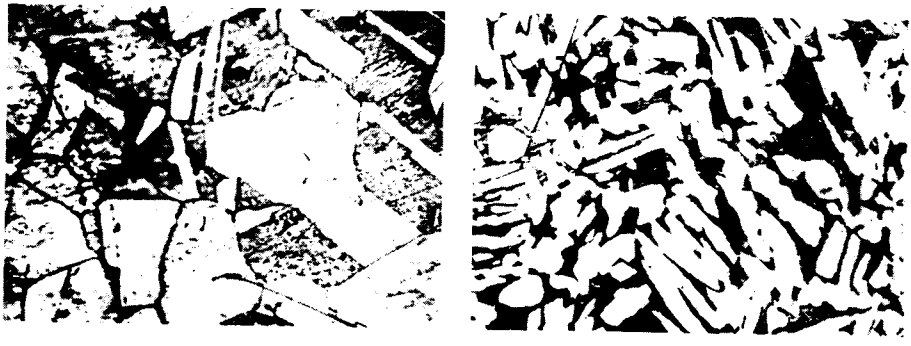
В двухфазных латунях вследствие $\alpha \rightleftarrows \beta$-превращения легкоплавкие эвтектики находятся не по границам, а внутри зерен твердого раствора и не влияют на их способность к горячей пластической деформации. Иногда добавляют свинец для улучшения обрабатываемости резанием и повышения антифрикционных свойств. Ввиду невысокой пластичности эти латуни выпускают в виде горячекатаного полуфабриката: листов, прутков, труб, штамповок. Из них изготовляют втулки, гайки, тройники, штуцеры, токопроводящие детали электрооборудования и др.

Вследствие небольшого температурного интервала кристаллизации двойные латуни обладают низкой склонностью к дендритной ликвации, высокой жидкотекучестью, малой рассеянной усадочной пористостью и

Таблица 10.5. **Механические свойства и область применения литейных латуней (ГОСТ 17711–93)**

Марка латуни	$\sigma_в$, МПа	δ, %	НВ	Область применения
ЛЦ40С	215	12 – 20	70 – 80	Арматура, втулки, сепараторы для подшипников качения
ЛЦ40Мц3Ж	390 – 490	10 – 18	90 – 100	Несложные детали ответственного назначения, гребные винты и лопасти, судовая арматура, работающая при температуре до 300 °С
ЛЦ38Мц2С2	245 – 340	10 – 15	80 – 85	Антифрикционные втулки, вкладыши, ползуны, судовая арматура
ЛЦ30А3	290 – 390	12 – 15	80 – 90	Коррозионно-стойкие детали
ЛЦ23А6Ж3Мц2	700	7	160 – 165	Детали ответственного назначения, нажимные винты и гайки прокатных станов, венцы червячных колес
ЛЦ16К4	290 – 340	15	100 – 110	Сложные по конфигурации детали, работающие при температуре до 250 °С
ЛЦ14К3С3	245 – 290	7 – 15	90 – 100	Подшипники, втулки

Примечание. Максимальные механические свойства обеспечивают литье в кокиль, центробежное литье; минимальные — литье в песчаную форму.



а *б*

Рис. 10.10. Микроструктуры латуней:

а – однофазной; *б* – двухфазной (темная – β-фаза, светлая – α-фаза)

хорошей герметичностью. Но, несмотря на это, они практически не применяются для фасонных отливок, так как имеют довольно большую концентрированную усадочную раковину. Этот недостаток в меньшей степени присущ легированным латуням.

Легированные латуни применяют как для деформируемых полуфабрикатов, так и в виде фасонных отливок. Литейные латуни, как правило, содержат большее количество легирующих элементов.

Для легирования латуней используют Al, Fe, Ni, Sn, Si. Эти элементы повышают прочность и коррозионную стойкость латуней. Поэтому легированные латуни широко применяют в речном и морском судостроении (конденсаторные и манометрические трубки и другие детали).

Практическое применение находят высокомедистые латуни с добавлением алюминия до 4 % (ЛА77-2), которые благодаря однофазной структуре хорошо обрабатываются давлением. Алюминиевые латуни дополнительно легируют никелем, железом, марганцем, кремнием, обладающими переменной растворимостью в α-твердом растворе, что позволяет упрочнять эти латуни с помощью закалки и старения. Временное сопротивление после такой обработки достигает 700 МПа. Хорошая пластичность в закаленном состоянии позволяет дополнительно упрочнять сплавы с помощью пластического деформирования (перед старением). Обработка по схеме «закалка + пластическая деформация + старение» обеспечивает повышение временного сопротивления до 1000 МПа.

Кремнистые латуни характеризуются высокой прочностью, пластичностью, вязкостью не только при 20–25 °С, но и при низких температурах (до −183 °С). При легировании латуней для получения однофазной структуры используют небольшие добавки кремния (ЛК80-3). Такие латуни применяют для изготовления арматуры, деталей приборов, в судо- и машиностроении.

10.4.4. Бронзы

Оловянные бронзы

Из диаграммы состояния Cu – Sn следует, что предельная растворимость олова в меди соответствует 15,8 % (рис. 10.11, *а*). Сплавы этой системы характеризует склонность к неравновесной кристаллизации, в результате чего в реальных условиях охлаждения значительно сужается область α-твердого раствора, его концентрация практически не меняется с понижением температуры, не происходит эвтектоидного превращения δ-фазы (см. штриховые линии диаграммы) и при содержании олова

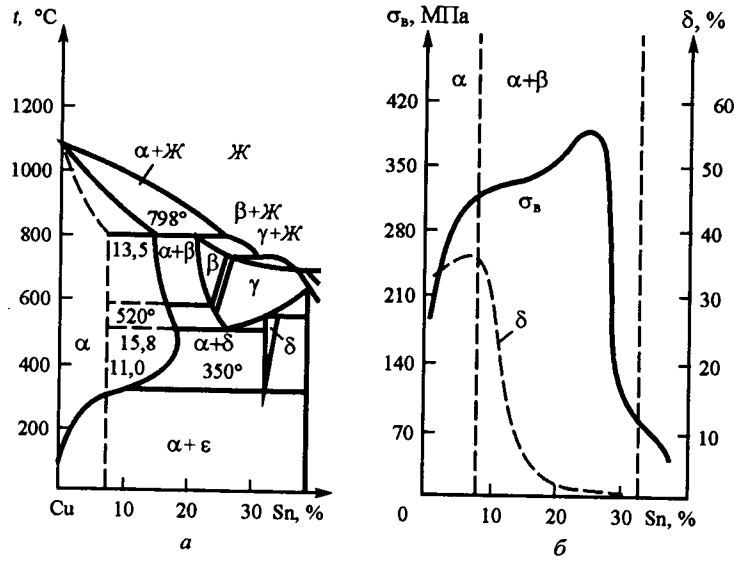


Рис. 10.11. Диаграмма состояния системы Cu – Sn (*а*) и влияние олова на механические свойства бронз (*б*)

более 6 – 8 % в структуре сплавов присутствует эвтектоид ($\alpha + \delta$), где δ-фаза — электронное соединение $Cu_{31}Sn_8$ со сложной кубической решеткой. Оно обладает высокой твердостью и хрупкостью. Появление δ-фазы в структуре бронз вызывает резкое снижение их вязкости и пластичности (рис. 10.11, *б*). Поэтому практическое значение имеют бронзы, содержащие только до 10 % Sn.

Двойные оловянные бронзы применяют редко, так как они дороги. Широкий температурный интервал кристаллизации обусловливает у них большую склонность к дендритной ликвации, низкую жидкотекучесть, рассеянную усадочную пористость и поэтому невысокую герметичность отливок.

Оловянные бронзы легируют Zn, Pb, Ni, P. В бронзы добавляют от 2 до 15 % Zn. В таком количестве цинк полностью растворяется в α-твердом растворе, что способствует повышению механических свойств. Уменьшая интервал кристаллизации оловянных бронз, цинк улучшает их жидкотекучесть, плотность отливок, способность к сварке и пайке. Свинец повышает антифрикционные свойства и улучшает обрабатываемость резанием оловянных бронз. Фосфор, являясь раскислителем оловянных бронз, повышает их жидкотекучесть; износостойкость улучшается благодаря появлению твердых включений фосфида меди Cu_3P. Кроме того, он

увеличивает временное сопротивление, предел упругости и выносливость бронз.

Бронзы хорошо обрабатываются резанием, паяются, хуже свариваются.

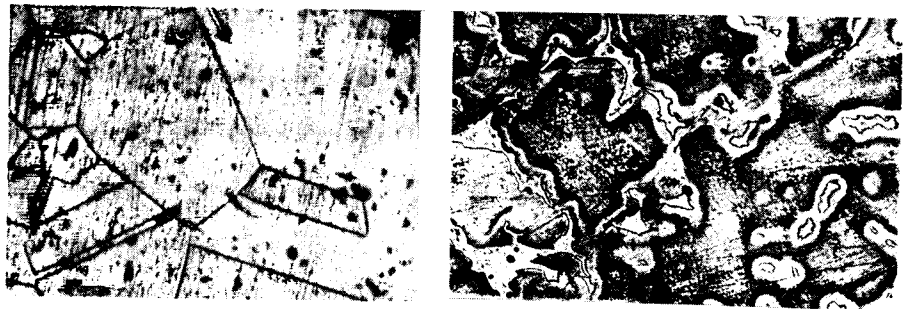
Среди медных сплавов оловянные бронзы имеют самую низшую линейную усадку (0,8 % при литье в песчаную форму и 1,4 % при литье в металлическую форму), поэтому их используют для получения сложных фасонных отливок. Двойные и низколегированные литейные бронзы содержат 10 % Sn. Для удешевления оловянных бронз содержание олова в некоторых стандартизованных литейных бронзах снижено до 3 – 6 %. Большое количество Zn и Pb повышает их жидкотекучесть, улучшает плотность отливок, антифрикционные свойства и обрабатываемость резанием. Структура оловянных бронз (БрО3Ц12С5, БрО4Ц4С17, БрО10Ц2 и др.) полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к структуре антифрикционных сплавов. Высокая коррозионная стойкость в атмосферных условиях, пресной и морской воде способствует широкому применению литейных бронз для пароводяной арматуры, работающей под давлением. Рассеянная пористость не мешает этому, поскольку у поверхности отливок имеется зона с мелкозернистой структурой, обладающая высокой плотностью. При усовершенствовании технологии получают отливки, выдерживающие давление до 30 МПа.

Деформируемые бронзы содержат до 6 – 8 % Sn (табл. 10.6). В равновесном состоянии они имеют однофазную структуру (α-твердого раствора (см. рис. 10.12, *а*). В условиях неравновесной кристаллизации наряду с твердым раствором может образоваться небольшое количество δ-фазы. Для устранения дендритной ликвации и выравнивания химического состава, а также улучшения обрабатываемости давлением применяют диффузионный отжиг, который проводят при 700 – 750 °С. При холодной пластической деформации бронзы подвергают промежуточным отжигам при 550 – 700 °С. Деформируемые бронзы характеризуются хорошей пластичностью и более высокой прочностью, чем литейные.

Деформируемые бронзы обладают высокими упругими свойствами и сопротивлением усталости. Их используют для изготовления круглых и плоских пружин в точной механике, электротехнике, химическом машиностроении и других областях промышленности.

Алюминиевые бронзы

Алюминиевые бронзы отличаются высокими механическими, антикоррозионными и антифрикционными свойствами. Их преимущества перед оловянными бронзами — меньшая стоимость, более высокие механические и некоторые технологические свойства. Например, небольшой

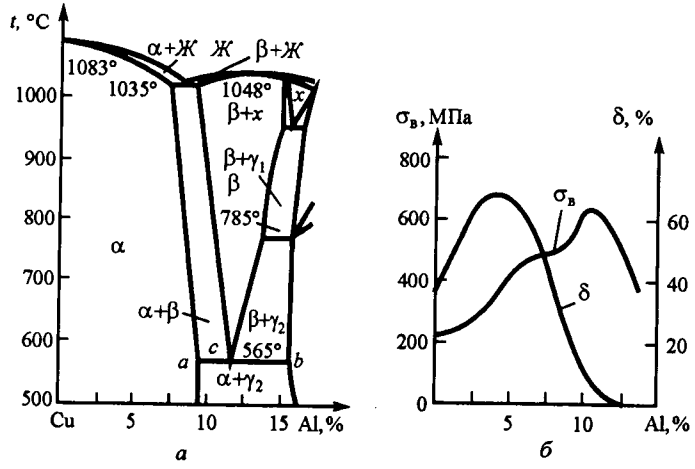


а *б*

Рис. 10.12. Микроструктуры бронз:
а – деформированной однофазной с 5 % Sn после рекристаллизации; *б* – литой двухфазной с 10 % Sn

интервал кристаллизации обеспечивает алюминиевым бронзам высокую жидкотекучесть, концентрированную усадку и хорошую герметичность отливок, малую склонность к дендритной ликвации. Вместе с тем из-за большой усадки иногда трудно получить сложную фасонную отливку.

Медь с алюминием образует α-твердый раствор (рис. 10.13), концентрация которого при понижении температуры с 1035 до 565 °С увеличивается от 7,4 до 9,4 % Al. При 565 °С β — фаза претерпевает эвтектоидное превращение: $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$, где γ_2 — промежуточная фаза переменного состава со сложной кубической решеткой.



а *б*

Рис. 10.13. Диаграмма состояния системы Cu – Al (*а*) и влияние алюминия на механические свойства бронз (*б*)

Таблица 10.6. **Химический состав и механические свойства оловянных бронз**

Марка бронзы	Sn	Pb	Zn	Прочих элементов	E, ГПа	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCU, МДж/м^2	НВ
	% (мас.)					МПа		%			
Деформируемые бронзы (ГОСТ 5017 – 74)											
БрОФ6, 5 – 0,15	6 – 7	–	–	0,1-0,25 P	110	400	250	65	80	0,49*	70
БрОФ6,5 – 0,4	6 – 7	–	–	0,26-0,4 P 0,10 – 0,2 Ni	112	400	250	65	80	0,59	80
БрОФ4–0,25	3,5 – 4	–	–	0,2-0,3 P	100	340	–	50	85	–	63
БрОЦ4–3	3,5 – 4	–	2,7 – 3,3	–	85	350	65	40	–	0,39	60
БрОЦС4–4– 2,5	3 – 5	1,5 – 3,5	3 – 5	–	75	350	130	40	34	0,36	60
Литейные бронзы (ГОСТ 613–79)											
БрО3Ц7С5Н1	2,5 – 4	3 – 6	6 – 9,5	0,5 – 2,0 Ni	90	210	170	5	–	–	60
БрО3Ц12С5	2 – 3,5	3,6	8 – 15	–	–	210	–	5	–	–	60
БрО4Ц4С17	3,5 – 5,5	14 – 20	2 – 6	–	–	150	–	6	–	–	60
БрО5Ц5С5	4 – 6	4 – 6	4 – 6	–	92	180	100	4	–	2,05	60
БрО10Ц2	9 – 11	–	1 – 3	–	100	250	180	5	–	1,47	80
БрО10Ф1	9 – 11	–	–	0,4 – 1,1 P	80	270	195	3 – 10	10	0,88	90

*В литом состоянии.

При реальных скоростях охлаждения, в отличие от равновесного состояния, эвтектоид появляется в структуре сплавов при содержании 6 – 8 % Al. Наличие эвтектоида приводит к резкому снижению пластичности алюминиевых бронз. С увеличением содержания алюминия до 4 – 5 % наряду с прочностью и твердостью повышается пластичность, которая затем резко падает, а прочность продолжает расти при увеличении содержания алюминия до 10 – 11 % (рис. 10.13, *б*).

Однофазные бронзы (БрА5, БрА7), имеющие хорошую пластичность, относятся к деформируемым. Они обладают наилучшим сочетанием прочности ($\sigma_в = 400 \ldots 450$ МПа) и пластичности ($\delta = 60\,\%$). Двухфазные бронзы выпускают в виде деформируемого полуфабриката, а также применяют для изготовления фасонных отливок. При наличии большого количества эвтектоида бронзы подвергают не холодной, а горячей обработке давлением. Двухфазные бронзы отличаются высокой прочностью ($\sigma_в = 600$ МПа) и твердостью (> 100 НВ). Их можно подвергать упрочняющей термической обработке. При быстром охлаждении (закалке) β-фаза претерпевает не эвтектоидное, а мартенситное превращение.

К недостаткам двойных алюминиевых бронз помимо большой усадки относятся: склонность к газонасыщению и окисляемости во время плавки, образование крупнокристаллической столбчатой структуры, трудность пайки. Эти недостатки уменьшаются при легировании алюминиевых бронз железом, никелем, марганцем.

В α-фазе алюминиевой бронзы растворяется до 4 % железа, при большем содержании образуются включения Al_3Fe. Дополнительное легирование сплавов никелем и марганцем способствует появлению этих включений при меньшем содержании железа. Железо оказывает модифицирующее действие на структуру алюминиевых бронз, повышает их прочность, твердость и антифрикционные свойства, уменьшает склонность к охрупчиванию двухфазных бронз из-за замедления эвтектоидного распада β-фазы и измельчения γ_2-фазы, образующейся в результате этого распада. Наилучшей пластичностью алюминиево-железные бронзы (например, БрАЖ9–4) обладают после термической обработки, частично или полностью подавляющей эвтектоидное превращение β-фазы (нормализация при 600 – 700 °С или закалка от 950 °С). Отпуск закаленной бронзы при 250 – 300 °С приводит к распаду β-фазы с образованием тонкодисперсного эвтектоида ($\alpha + \gamma_2$) и повышению твердости до 175 – 180 НВ.

Никель улучшает технологичность и механические свойства алюминиево-железных бронз при обычных и повышенных температурах. Кроме того, он способствует резкому сужению области α-твердого раствора при понижении температуры. Это вызывает у бронз, легированных железом и никелем (БрАЖН10–4–4), способность к дополнительному

упрочнению после закалки вследствие старения. Например, в отожженном (мягком) состоянии БрАЖН 10–4–4 имеет следующие механические свойства: $\sigma_в$ = 650 МПа; δ = 35 %; 140 – 160 НВ. После закалки от 980 °С и старения при 400 °С в течение 2 ч твердость увеличивается до 400 НВ. Из алюминиево-железоникелевых бронз изготовляют детали, работающие в тяжелых условиях износа при повышенных температурах (400 – 500 °С): седла клапанов, направляющие втулки выпускных клапанов, части насосов и турбин, шестерни и др. Высокими механическими, антикоррозионными и технологическими свойствами обладают алюминиево-железные бронзы, легированные вместо никеля более дешевым марганцем (БрАЖМц10–3–1,5).

Кремнистые бронзы

Кремнистые бронзы характеризуются хорошими механическими, упругими и антифрикционными свойствами.

Кремнистые бронзы содержат до 3 % Si и имеют однофазную структуру α-твердого раствора (рис. 10.14). При увеличении содержания кремния более 3 % в структуре сплавов появляется твердая и хрупкая γ-фаза. Однофазная структура твердого раствора обеспечивает кремнистым бронзам высокую пластичность и хорошую обрабатываемость давлением. Они хорошо свариваются и паяются, удовлетворительно обрабатываются резанием. Литейные свойства кремнистых бронз ниже, чем оловянных, алюминиевых бронз и латуней.

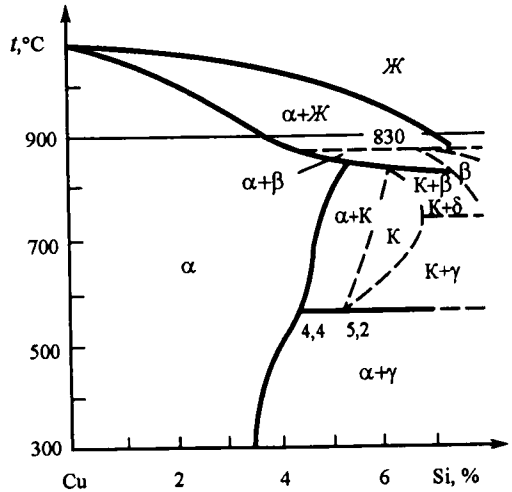


Рис. 10.14. Диаграмма состояния системы Cu – Si

Легирование цинком способствует улучшению литейных свойств этих бронз. Добавки марганца и никеля повышают прочность, твердость кремнистых бронз. Никель, обладая переменной растворимостью в α-фазе, позволяет упрочнять никель-кремнистые бронзы путем закалки и старения. После закалки от 800 °С и старения при 500 °С эти бронзы имеют $\sigma_в \geq 700$ МПа, $\delta \approx 8$ %.

Кремнистые бронзы выпускают в виде ленты, полос, прутков, проволоки. Для фасонных отливок они применяются редко. Их используют вместо более дорогих оловянных бронз при изготовлении антифрикционных деталей (БрКН1 – 3), (БрКМц3 – 1), а также для замены бериллиевых бронз при производстве пружин, мембран и других деталей приборов, работающих в пресной и морской воде.

Бериллиевые бронзы

Бериллиевые бронзы характеризуются чрезвычайно высокими пределами упругости, временным сопротивлением, твердостью и коррозионной стойкостью в сочетании с повышенными сопротивлениями усталости, ползучести и износу. Двойные бериллиевые бронзы содержат в среднем 2,0 – 2,5 % Be (БрБ2, БрБ2,5). Согласно диаграмме состояния системы Cu – Be (рис. 10.15, *а*), они имеют структуру, состоящую из α-твердого раствора бериллия в меди и γ-фазы — электронного соединения CuBe с ОЦК решеткой. Концентрация α-твердого раствора значительно уменьшается с понижением температуры (с 2,75 % Be при 870 °С до 0,2 % при 300 °С). Это дает возможность подвергать бериллиевые бронзы упрочняющей термической обработке — закалке и искусственному старению.

Изменение механических свойств сплавов меди с бериллием (рис. 10.15, *б*) показывает, что их временное сопротивление резко увеличивается в интервале 1,5 – 2,0 % Be. При содержании бериллия более 2,0 % временное сопротивление повышается незначительно, а пластичность из-за большого количества твердой и хрупкой γ-фазы становится очень низкой.

Наибольшей пластичностью ($\delta = 30 \ldots 40$ %) бериллиевые бронзы обладают после закалки с 770 – 780 °С. В закаленном состоянии они хорошо деформируются. Пластическая деформация на 40 % увеличивает временное сопротивление бронзы БрБ2 почти в два раза (с 450 до 850 МПа). Механические свойства бериллиевых бронз достигают очень высоких значений после закалки и старения. Так, БрБ2 после закалки с 780 °С и старения при 300 – 350 °С в течение 2 ч имеет следующие механические свойства: $\sigma_в = 1250$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1000$ МПа, $\delta = 2,5$ %, твердость 700 НВ,

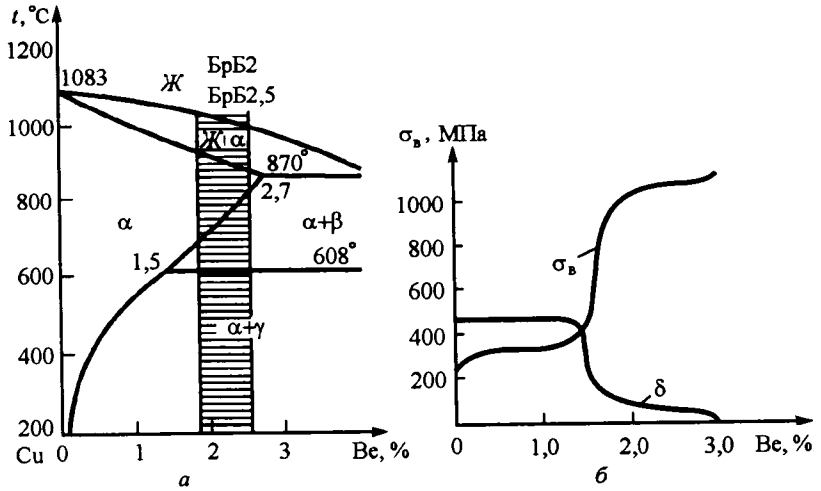


Рис. 10.15. Диаграмма состояния системы Cu – Be (*а*) и влияние бериллия на механические свойства бронз (*б*)

$E = 133$ ГПа. Упрочнение происходит благодаря распаду пересыщенного α-твердого раствора с образованием метастабильной γ'-фазы, близкой по составу к γ-фазе. Пластическая деформация закаленной бронзы и последующее старение позволяют увеличить временное сопротивление до 1400 МПа.

Бериллиевые бронзы являются теплостойкими материалами, устойчиво работающими при температурах до 310 – 340 °С. При 500 °С они имеют приблизительно такое же временное сопротивление, как оловянно-фосфористые и алюминиевые бронзы при комнатной температуре. Бериллиевые бронзы обладают высокой теплопроводностью и электрической проводимостью; при ударах не образуют искр. Они хорошо обрабатываются резанием, свариваются точечной и роликовой сваркой, однако широкий температурный интервал кристаллизации затрудняет их дуговую сварку.

Бериллиевые бронзы выпускают преимущественно в виде полос, лент, проволоки и других деформированных полуфабрикатов. Вместе с тем из них можно получить качественные фасонные отливки. Из бериллиевых бронз изготовляют детали ответственного назначения: упругие элементы точных приборов (плоские пружины, пружинные контакты, мембраны); детали, работающие на износ (кулачки, шестерни, червячные передачи); подшипники, работающие при высоких скоростях, больших давлениях и повышенных температурах.

Основным недостатком бериллиевых бронз является их высокая стоимость. Легирование Mg, Ni, Ti, Co позволяет уменьшить содержание бериллия до 1,7 – 1,9 % без заметного снижения механических свойств (БрБНТ1,7 и др.).

10.5. Стекло

Стекло представляет собой изотропное твердое тело, полученное переохлаждением расплава компонентов, среди которых хотя бы один является стеклообразующим. Критической температурой перехода от стеклообразного состояния к жидкостям является температура стеклования $t_{ст}$. Ей соответствует вязкость стекла 10^{12} Па·с. При температуре стеклования изменяется характер температурных зависимостей ряда свойств, например, коэффициента теплового расширения, теплоемкости (рис. 10.16). При нагреве стекло постепенно размягчается. Интервал температур 900 – 1300 °С, в котором вязкость стекла уменьшается от 10^{12} до 10^8 Па·с, называется интервалом выработки.

Вязкость расплавленного стекла и большое поверхностное натяжение (0,2 – 0,35 Н/м) лежат в основе переработки стекломассы в изделия. Стекло является материалом с неограниченными технологическими возможностями: из него отливают или штампуют массивные изделия, вытягивают листы, производят штапельное и непрерывное волокна, выдувают полые изделия, наносят пленки на металлы. Изделия сложной формы собирают из частей, используя легкость адгезионного схватывания у горячего стекла. Большинство технологических процессов переработки стекла легко автоматизируется.

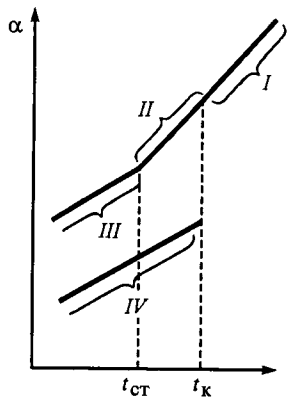


Рис. 10.16. Схемы затвердевания стекла и кристалла: *I* – расплав; *II* – переохлажденный расплав; *III* – стекло; *IV* – кристалл

При 20 – 25 °С твердое стекло можно шлифовать, полировать, соединять сваркой, допускается сверление в нем отверстий. Резка стекла основана на его хрупкости: острый надрез на поверхности является концентратором напряжений, под действием небольших внешних нагрузок стекло хрупко разрушается по линии надреза.

Неравномерное охлаждение стекла с высокой температуры является причиной возникновения значительных остаточных напряжений в изделиях. С целью повышения качества изделий проводят отжиг для уменьшения этих напряжений.

Комплекс свойств стекла определяется его химическим составом, структурой, а также состоянием поверхности. В свою очередь структура изделия зависит от условий охлаждения стекла.

Наиболее важными свойствами стекла являются прозрачность, непроницаемость для газов и жидкостей, достаточная прочность. Стекло является диэлектриком.

Широкому применению стекла способствуют его доступность и относительная дешевизна. В машино- и приборостроении стекло используют как материал для остекления средств транспорта, в особенности автомобилей, как конструкционный материал деталей оптических систем; в виде волокна — для армирования стеклопластиков, звуко- и теплоизоляции. Специальное стеклянное волокно является основой волоконно-оптических систем передачи информации (табл. 10.7).

Механические свойства стекла отличает высокая твердость и хрупкость. Самую высокую прочность имеет кварцевое стекло, наиболее однородное по составу и структуре. Чем больше щелочных оксидов Me_2O содержит стекло, тем ниже его прочность. Теоретическая прочность стекол достаточно высока ($\sigma_в = 25 - 40$ ГПа). На практике максимальную прочность имеют тонкие стеклянные волокна диаметром не более 10 мкм: у волокон из кварцевого стекла $\sigma_в = 7 \ldots 14$ ГПа, у армирующих волокон для стеклопластиков $\sigma_в = 2{,}4 \ldots 3{,}5$ ГПа. Прочность стеклянных волокон для термо- и звукоизоляции из обычных стекол еще ниже. Высокая прочность тонких волокон объясняется однородной структурой и отсутствием дефектов на поверхности.

В массивных изделиях стекло является хрупким материалом. При растяжении оно упруго растягивается лишь на 1 – 2 % , далее наступает хрупкое разрушение. Сопротивление удару у стекла ничтожно мало ($KC = 1{,}5 - 2{,}5$ кДж/м^2), зато оно имеет высокую твердость (4000 – 1000 HV).

При растяжении или изгибе стекло хрупко разрушается под действием небольших напряжений ($\sigma_и = 50 \ldots 90$ МПа) Пониженная прочность объясняется влиянием микротрещин, сосредоточенных в поверхностном слое. Прочность стекла при сжатии в 10 раз больше, чем при изгибе (нейтрализуется вредное влияние микротрещин).

Под действием влаги прочность щелочных стекол уменьшается вдвое, так как вода выщелачивает стекло, образуются щелочные растворы, которые расклинивают микротрещины в поверхностном слое. Адсорбция

Таблица 10.7. **Химический состав и назначение силикатных стекол**

Тип стекла	Содержание оксидов, %						Назначение
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MgO	CaO	Me_2O	
Бесщелочное, тип E ($Me_2O < 2\,\%$)	53	15	10	4	17	0,3	Армирующие стеклянные волокна, электроизоляция
Бесщелочное	62	18,5	–	9,4	10,2	–	Химико-лабораторное стекло
Малощелочное, тип C ($Me_2O < 10\,\%$)*	64	5,5	2	2	12	9,5	Штапельное и непрерывное стеклянное волокно
Малощелочное вольфрамовое	75,5	2,6	16	–	–	5,4	Для спаев с вольфрамом
Малощелочное	74	3	3	4	6	10	Химико-лабораторное стекло
Щелочное, тип A ($Me_2O > 10\,\%$)	61	7	3	3,5	8,2	14,3	Штапельное волокно для звуко- и теплоизоляции
Щелочное	72	1,5		2,6	6,6	16,5	Оконное стекло
Щелочное	72,2	1,9	–	1,5	9,6	14,5	Тарное стекло (бутылки, флаконы и т.п.)
Щелочное**	56	–	–	–	–	15	Легкоплавкое стекло (хрусталь, осветительные электролампы)

*2BaO. **29PbO.

паров воды на поверхности изделий понижает сопротивление усталости по этой же причине. Вода мало влияет на прочность кварцевого стекла и малощелочных стекол. Благодаря такому преимуществу малощелочные стекла используют для изготовления армирующих волокон для стеклопластиков.

Важной характеристикой стекла является его теплостойкость — способность противостоять резким теплосменам без разрушения. Для большинства стекол коэффициент теплового расширения $\alpha = (6 \ldots 9) \cdot 10^{-6}\ \text{К}^{-1}$, а теплопроводность — $\lambda \simeq 20$ Вт/(м · К). При резком нагреве или охлаждении в поверхностном слое стекла создаются напряжения, приводящие к его разрушению. Охлаждение особенно опасно тем, что в поверхностном слое появляются растягивающие напряжения. Сравнительно безопасен перепад температур в 90 – 170 °С, а кварцевое стекло из-за ничтожного теплового расширения ($\alpha = 5{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{К}^{-1}$) выдерживает перепад температур в 1000 °С. Для защиты от растрескивания при теплосменах рекомендуется в стеклянных изделиях сохранять постоянной толщину стенки и не допускать резких изменений сечений.

Прочность изделий понижается из-за остаточных напряжений, возникающих при охлаждении изделий после формования главным образом из-за торможения перестройки структуры и «замораживания» неоднородных зон с различной плотностью. Для повышения надежности изделия отжигают при температурах, немного превышающих $t_{\text{ст}}$, причем после отжига остаточные напряжения не должны превышать 5 % $\sigma_{\text{в}}$.

Для повышения прочности изделий необходимо нейтрализовать дефектный поверхностный слой. Шлифование и полирование поверхности изделий повышает $\sigma_{\text{и}}$ до 50 – 150 МПа, а в некоторых случаях и до 200 – 400 МПа.

Огневая полировка поверхности — это оплавление при кратковременном действии пламени, достаточном для сглаживания неровностей благодаря поверхностному натяжению. Огневая полировка является частью технологии производства листового стекла. Она позволяет повысить $\sigma_{\text{и}}$ до 100 – 250 МПа.

Широкое применение получили способы упрочнения стекла, основанные на создании сжимающих напряжений в поверхностном слое: кристаллизация поверхностного слоя, стравливание дефектного слоя на глубину до 500 мкм раствором плавиковой кислоты, нанесение на поверхность эмали, имеющей коэффициент теплового расширения меньший, чем у стекла, и др. Однако наибольшее применение имеют закалка и химико-термическая обработка.

Закалке подвергают изделия простой формы, например стекла автомобиля. Лист стекла нагревают выше $t_{\text{ст}}$ и охлаждают потоком холодного

воздуха по всей поверхности, замораживая структуру с меньшей плотностью. Перестройка структуры в объеме стекла при охлаждении создает в слое напряжения сжатия. В итоге прочность увеличивается в 3 – 4 раза, а сопротивление удару — в 5 – 7 раз. Закаленное стекло нельзя резать или сверлить, оптические свойства закаленного стекла хуже, чем отожженного.

Химико-термическая обработка заключается в частичной замене ионов натрия в поверхностном слое более крупными ионами лития или калия. Для этого изделие погружают в соляную ванну с ионами этих элементов, при температуре ниже $t_{ст}$ и выдерживают несколько часов. После охлаждения обработанного изделия в поверхностном слое создаются сжимающие напряжения. Эта обработка пригодна для изделий сложной формы, в том числе тонкостенных и полых.

Стекло взаимодействует со многими химически активными веществами, которые можно разделить на две группы. В первую группу входят вода и водные растворы кислот и солей; во второую — кислоты HF и H_3PO_4, концентрированные растворы щелочей и карбонатов.

Вода и водные растворы реагируют с оксидами Me_2O и MeO стекла, не затрагивая сетку тетраэдров $[SiO_4]$. Продукты реакций образуют пленку, которая останавливает дальнейшее разрушение стекла. Известны стеклянные изделия древности, не разрушенные длительным контактом с атмосферой, водой и, возможно, водными растворами. Итогом химического разрушения поверхностного слоя стала потеря изделием прозрачности.

Вещества второй группы разрушают кремнекислородный каркас стекла и не создают защитную пленку на поверхности. В этих средах стекло химически неустойчиво.

Стекло достаточно устойчиво в воде и водных растворах и не взаимодействует с органическими жидкостями, включая топливо и смазочные масла. Стойкость стекла можно повысить, уменьшив содержание оксидов Me_2O и MeO и увеличив содержание B_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2. В особых случаях коррозионную стойкость стекла повышают, изменяя его химический состав. Так, медицинские стекла должны выдерживать кипячение и действие пара при 100 °C; кроме того, они не должны изменять свойств жидких лекарств. Стекла для химико-лабораторной посуды также должны быть повышенной стойкости.

Выщелачивание стекла водой в ряде случаев препятствует его использованию для стеклянной тары. Нельзя применять стекло для пищевых продуктов, если они могут загрязниться содержащимися в нем вредными примесями, например PbO.

Оптические свойства стекла характеризуются светопропусканием, показателем преломления и дисперсией — зависимостью показателя преломления от длины волны излучения. Показатель преломления уменьшается, когда увеличивается длина волны. Дисперсия $k = (n_e - 1)/n_{F'} - n_{C'})$, где n_e, $n_{F'}$ и $n_{C'}$ — показатели преломления трех длин волн: зеленой линии ртути, а также голубой и красной линии кадмия соответственно.

Оптические стекла разделяют на кроны ($n = 1{,}47 \ldots 1{,}67$, $k = 70 \ldots 51$) и флинты ($n = 1{,}52 \ldots 1{,}90$, $k = 54 \ldots 15$).

Силикатные стекла пропускают в основном видимый свет с длинами волн 400 – 740 нм; ультрафиолетовое излучение с длинами волн 180 – 400 нм пропускают кварцевые и фторбериллатные стекла. Непрозрачные для видимого света халькогенидные стекла проницаемы для инфракрасного излучения с длинами волн 740 – 5000 нм.

Прохождение света через стекло сопровождается отражением света от поверхности и поглощением в стекле. Коэффициент пропускания представляет собой отношение интенсивностей двух потоков света: прошедшего и исходного: $\tau = I_{\text{прош}}/I_{\text{исх}}$ 100 %. Для обычного щелочного стекла $\tau = 84 \ldots 90$ %, так как 8 – 9 % потока отражается и 2,5 – 7 % поглощается стеклом.

Максимальное прохождение достигается в случае использования гладких полированных поверхностей стекла. Замена полированной поверхности на матовую превращает зеркальное отражение в диффузионное и уменьшает вдвое пропускание света.

Чтобы снизить потери на отражение, на поверхность стекла наносят тонкую пленку, вещество которой имеет показатель преломления

$$n_1 = \sqrt{n}$$

(n — показатель преломления стекла). Минимум потерь достигается при толщине пленки d/n, где d — оптическая толщина пленки, равная λ/n; λ — длина волны света той части спектра, где необходима максимальная пропускная способность.

Стекло легко окрашивается при помощи создания в структуре так называемых центров окраски с помощью легирования.

Кристаллизация, остаточные напряжения, дефекты, расположенные в объеме стекла (газовые пузыри, частицы огнеупоров, свищи), портят прозрачность и другие оптические параметры стекла. Поэтому для создания оптимальной структуры и приведения свойств стекла в соответствие с предъявляемыми к нему требованиями изделия отжигают.

По сравнению с оптически прозрачными полимерами стекло имеет следующие преимущества: более широкий набор оптических характеристик и возможность их изменения, постоянство свойств в широком интервале температур, отсутствие старения. Полимеры с аморфно-кристаллической структурой сохраняют прозрачность, пока размер кристаллов меньше половины длины волны света и показатели преломления для кристаллической и аморфной составляющих имеют близкие значения. Чтобы получить требуемую прозрачность, к чистоте полистирола, поликарбоната, органического стекла предъявляют такие же жесткие требования, как и к оптическому стеклу. Преимуществом полимеров является легкость их переработки в изделия — детали оптических систем и волокна для систем сбора и передачи информации.

Волоконная оптика используется в системах дальней связи, кабельном телевидении, системах передачи информации. Волоконно-оптические линии связи соединяют автоматические телефонные станции, отстоящие между собой на сотни километров. Подводный волоконный кабель протяженностью 6500 км соединил Европу и США, кабель обеспечивает одновременную передачу 12000 телефонных разговоров. Волоконный кабель имеет многожильный световод из стеклянных волокон в защитных оболочках с амортизирующими слоями. Внешний диаметр оболочки световода имеет стандартный размер 125 мкм.

При прохождении оптического сигнала его интенсивность уменьшается из-за собственного поглощения и рассеяния света материалом волокна, поглощения примесями. Собственное поглощение света затрагивает ультрафиолетовую и инфракрасную области спектра, примеси создают полосы поглощения в пределах окна прозрачности кварцевого стекла 0,8 – 1,6 мкм. Кроме поглощения наблюдается рассеяние из-за неоднородностей с размерами около 0,1 длины волны. Причинами рассеяния являются неоднородности плотности и химического состава. Неоднородности плотности возникают из-за хаотических конвекционных потоков в стекломассе перед ее затвердеванием. При введении легирующих примесей появляется дополнительный источник рассеяния, обусловленный колебаниями химического состава.

Потери при прохождении света характеризуются коэффициентом поглощения α (в дБ/км)

$$\alpha = \frac{10}{L} \lg \frac{I_{\text{вх}}}{I_{\text{вых}}},$$

где L — длина световода, км; $I_{\text{вх}}$, $I_{\text{вых}}$ — интенсивность входного и выходного потока соответственно, Вт/м^2.

Для магистральных линий связи длиной свыше 1000 км коэффициент α должен быть не более $0,3 \ldots 0,7$ дБ/км.

Свет, движущийся по стеклянному волокну, поглощается на всем пути. При коэффициенте поглощения 0,1 дБ/км интенсивность светового потока на расстоянии 1 км от входа уменьшается всего на 3,5 %. Фактические потери оказываются больше, вдоль линии связи размещают ретрансляторы для усиления сигнала. Расстояние между ретрансляторами составляет свыше 60 км; оно в несколько раз превышает расстояние между ретрансляторами в обычных проводных линиях связи.

Низкий уровень потерь обеспечивается высоким качеством стекла и устройством световода. Для получения качественного стекла необходимо снизить общее содержание примесей — ионов переходных металлов и OH^- до 10^{-7} %. Чистое кварцевое стекло для волоконной оптики получают газофазным методом. Для сглаживания различий между потоками света, проходящими пути разной длины из-за неодинаковых условий полного отражения, волокно имеет центральную часть с более высоким показателем преломления по сравнению с периферийной частью.

Преимуществами волоконной оптики являются экономичность систем передачи информации, защищенность от помех, быстрота действия и надежность.

Глава 11

ИЗНОСОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

11.1. Характеристики износа и виды изнашивания

Износостойкость — свойство материала оказывать в определенных условиях трения сопротивление изнашиванию. *Изнашивание* — процесс постепенного разрушения поверхностных слоев материала путем отделения его частиц под влиянием сил трения. Результат изнашивания называют *износом*. Его определяют по изменению размеров (линейный износ), уменьшению объема или массы (объемный или массовый износ).

Износостойкость материала оценивают величиной, обратной скорости v_h или интенсивности J_h изнашивания. Скорость и интенсивность изнашивания представляют собой отношение износа соответственно к времени или пути трения. Чем меньше значение скорости изнашивания при заданном износе Δh, тем выше ресурс работы t узла трения:

$$t = \Delta h / v_h.$$

Скорость изнашивания и износ зависят от времени. Существуют три периода износа (рис. 11.1):

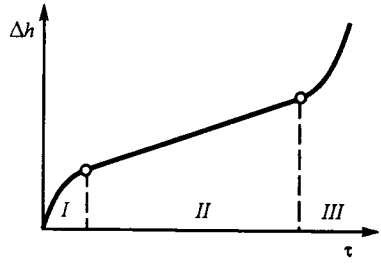


Рис. 11.1. Изменение износа Δh во времени (схема)

I — начальный, или период приработки, когда изнашивание протекает с постоянно замедляющейся скоростью;

II — период установившегося (нормального) износа, для которого характерна небольшая и постоянная скорость изнашивания;

III — период катастрофического износа.

Обеспечение износостойкости связано с предупреждением катастрофического износа, уменьшением скоростей начального и установившегося изнашивания. Эта задача решается рациональным выбором материала трущихся пар и способа его обработки. При выборе материала необходимо учитывать, что критерии его износостойкости зависят не только от свойств поверхностного слоя материала, но в сильной степени от условий его работы. Условия работы отличаются таким большим разнообразием, что не существует универсального износостойкого материала. Материал, устойчивый к изнашиванию в одних условиях, может катастрофически быстро разрушаться в других. Износостойкость материала при заданных условиях трения, как правило, определяют экспериментальным путем.

Работоспособность материалов в условиях трения зависит от трех групп факторов:

1) внутренних, определяемых свойствами материалов;

2) внешних, характеризующих вид трения (скольжение, качение) и режим работы (скорость относительного перемещения, нагрузка, характер ее приложения, температура);

3) рабочей среды и смазочного материала. Совокупность этих факторов обусловливает различные виды изнашивания (ГОСТ 23.002–78):

абразивное, адгезионное, гидро- и газоабразивное, эрозионное, гидро- и газоэрозионное, кавитационное, усталостное, фреттинг-процесс при механическом способе воздействия;

окислительное, фреттинг-коррозия при коррозионно-механическом воздействии.

Детали, подвергающиеся изнашиванию, подразделяют на две группы: детали, образующие пары трения (подшипники скольжения и качения, зубчатые передачи и т.п.), и детали, изнашивание которых вызывает рабочая среда (жидкость, газ и т.п.).

Характерные виды изнашивания деталей первой группы — абразивное (твердыми частицами, попадающими в зону контакта), адгезионное, окислительное, усталостное, фреттинг-процесс (фреттинг-коррозия). Для деталей второй группы типично абразивное изнашивание (например, истирание почвой), гидро- и газоабразивное (твердыми частицами, перемешиваемыми жидкостью или газом), эрозионное, гидро- и газоэрозионное (потоком жидкости или газа), кавитационное (от гидравлических ударов жидкости).

Различные виды изнашивания по закономерностям протекания весьма разнообразны.

11.2. Закономерности изнашивания деталей, образующих пары трения, и пути уменьшения их износа

Причина изнашивания сопряженных деталей — работа сил трения. Под действием этих сил происходит многократное деформирование участков контактной поверхности, их упрочнение и разупрочнение, выделение теплоты, изменение структуры, развитие процессов усталости, окисления и др.

Сложность процессов, протекающих в зоне контакта, обусловила возникновение различных теорий внешнего трения. Наиболее полно силовое взаимодействие твердых тел объясняет молекулярно-механическая (адгезионно-деформационная) теория трения, которая исходит из дискретности контакта трущихся поверхностей. Из-за шероховатостей соприкосновение поверхностей возникает в отдельных пятнах касания, образующихся от взаимного внедрения микронеровностей или их пластического смятия. Взаимодействие скользящих поверхностей в этих пятнах согласно теории имеет двойственную природу — деформационную и адгезионную. Деформационное взаимодействие обусловлено многократным деформированием микрообъемов поверхностного слоя внедрившимися неровностями. Сопротивление этому деформированию называют деформационной составляющей силы трения $F_{\text{д}}$. Адгезионное взаимодействие связано с образованием на участках контакта адгезионных мостиков сварки. Сопротивление срезу этих мостиков и формирование новых определяет адгезионную составляющую силы трения $F_{\text{ад}}$. Таким образом, сила трения так же, как и другая важная фрикционная характеристика — коэффициент трения f, по определению равный отношению силы трения F к нормальной нагрузке N: $f = F/N$, определяются как сумма двух составляющих:

$$F = F_{\text{д}} + F_{\text{ад}}; \quad f = f_{\text{д}} + f_{\text{ад}}.$$

Деформационная составляющая трения растет пропорционально относительному внедрению неровностей h/R (h — глубина внедрения, R — радиус внедрившейся неровности). Отношение h/R и соответственно $F_{\text{д}}$ и $f_{\text{д}}$ растут с увеличением шероховатости поверхности, нагрузки и снижаются с повышением твердости и модуля упругости материала. Различают три вида механического взаимодействия (рис. 11.2, *а-в*):

1) упругое контактирование;

2) пластическое деформирование;

3) микрорезание.

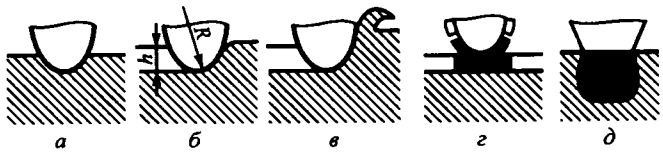


Рис. 11.2. Виды взаимодействия поверхностей трения:
а – упругое контактирование; *б* – пластическое деформирование; *в* – микрорезание; *г* – схватывание и разрушение поверхностных пленок; *д* – схватывание и глубинное вырывание

Интенсивность износа минимальна при упругом контактировании. При пластическом деформировании она увеличивается на несколько порядков. Это обусловлено тем, что участки поверхности под влиянием пластической деформации интенсивно упрочняются и по исчерпании запаса пластичности хрупко разрушаются. Этому же способствует и усиление адгезионного взаимодействия. Микрорезание относится к недопустимым механизмам изнашивания, так как вызывает интенсивное разрушение поверхностного слоя. Микрорезание возможно не только внедрившимися неровностями, но и посторонними твердыми частицами. Такой вид разрушения поверхности называют *абразивным изнашиванием.*

Адгезионная составляющая трения пропорциональна безразмерному параметру $\tau_0/\text{НВ}$ (τ_0 — прочность на срез адгезионной связи). Возможны два вида адгезионного взаимодействия (рис. 11.2, *г, д*):

1) схватывание и разрушение поверхностных пленок;

2) схватывание металлических поверхностей, сопровождающееся заеданием, т.е. глубинным вырыванием.

При первом виде взаимодействия срез адгезионных связей происходит по оксидным или адсорбированным пленкам, которыми всегда покрыты трущиеся поверхности. Скорость образования оксидных пленок обычно высока, чему способствуют высокие температуры, развивающиеся на поверхностях трения. Разрушение поверхности путем среза оксидных пленок называется *окислительным изнашиванием.* Это наиболее благоприятный вид изнашивания, при котором процессы разрушения локализуются в тончайших поверхностных слоях.

Схватывание металлических поверхностей возникает между чистыми от пленок (ювенильными) поверхностями трения, например, в условиях вакуума или при разрушении пленок пластической деформацией в местах контакта. В зависимости от условий трения, при которых пластическая деформация разрушает оксидные пленки, различают две разновидности

схватывания: холодное (I рода) и тепловое (II рода). Схватывание I рода развивается при малых скоростях скольжения и высоких давлениях, в условиях незначительного фрикционного нагрева поверхностей; схватывание II рода — при высоких скоростях скольжения и давлениях, вызывающих интенсивный разогрев и разупрочнение поверхностных слоев. Между очищенными участками образуются адгезионные связи, которые по прочности превосходят прочность одного из материалов пары трения. Срез происходит в менее прочном материале в глубине от места схватывания. На одной поверхности трения образуются углубления, на другой — вырванные частицы, которые повторно схватываются и бороздят трущиеся поверхности, вызывая их интенсивное разрушение, а иногда из-за большого тепловыделения и сваривание. Разрушение поверхностей трения при схватывании (заедании) называют *адгезионным изнашиванием.* Это наиболее опасный и быстротечный вид изнашивания, который служит главной причиной отказа в работе многих узлов трения.

Молекулярно-механическая теория трения определяет два основных пути повышения износостойкости материала:

1) увеличение твердости трущейся поверхности;

2) снижение прочности адгезионной связи.

Повышение твердости направлено на то, чтобы затруднить пластическую деформацию и исключить микрорезание поверхностей трения, обеспечив по возможности упругое деформирование участков контакта.

Снижение прочности адгезионной связи необходимо для предупреждения схватывания металлических поверхностей. Наиболее эффективно эта цель достигается разделением поверхностей трения жидким, твердым (иногда газовым) смазочным материалом. При использовании жидкостной смазки, когда поверхности деталей разделены несущим гидродинамическим слоем, коэффициент трения минимален (0,005 – 0,01), а износ практически отсутствует.

Твердая смазка обеспечивает более высокий коэффициент трения (0,02 – 0,15). Она незаменима для узлов трения, способных работать в вакууме, при высоких температурах и других экстремальных условиях. Из твердых смазочных материалов наиболее широко применяют графит, дисульфид молибдена MoS_2, имеющие слоистое строение.

Использование смазочных материалов, однако, не гарантирует от схватывания. Твердые смазочные материалы постепенно изнашиваются. Условия жидкостной смазки нарушаются из-за неблагоприятных режимов работы механизмов (периоды приработки, а также пуска и остановок машин). В этих случаях возникает граничное трение, при котором поверхности разделяются лишь тонкой масляной пленкой. Контактные напряжения и нагрев способны разрушать эту пленку и вызывать схватывание. В

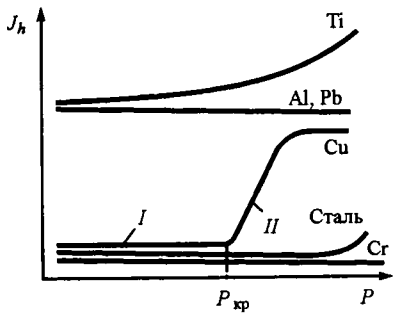


Рис. 11.3. Влияние нагрузки P на интенсивность изнашивания J_h различных материалов (контакт из одноименных материалов):
I – окислительное изнашивание; *II* – схватывание I рода

этих условиях решающее значение приобретает обеспечение совместимости трущейся пары. Под совместимостью понимают свойство материалов предотвращать схватывание при работе без смазочного материала или в условиях нарушения сплошности масляного слоя. Совместимость достигается несколькими способами.

1. Использование защитных свойств оксидных пленок. Защитные свойства оксидных пленок зависят от их состава, толщины, а также от свойств металлической подложки (увеличиваются с ростом ее твердости). Если оксид тверд и прочен, а нижележащий металл мягок, то пленка легко разрушается, и схватывание развивается при малой нагрузке.

Примером этому служат алюминий, свинец (рис. 11.3) и большинство пластичных металлов, в том числе и титан. Аномально высокие коэффициент трения и износ титана обусловлены не только разрушением пленки, но и ее способностью растворяться в металле. Если титан подвергнуть азотированию, то оксидная пленка формируется на твердой основе, которая препятствует ее растворению. Титан становится износостойким.

Тонкие прочные пленки, способные деформироваться вместе с металлом при большой нагрузке, образуют хром, сталь, а также медь, хотя допустимая нагрузка ($P < P_{кр}$) для нее и ее сплавов меньше, чем у первых двух металлов (см. рис. 11.3).

Стойкость к схватыванию закаленных сталей значительно выше, чем нормализованных и отожженных. По этой причине закаленные стали и стали, упрочненные химико-термической обработкой, — основной материал для одной из сопряженных деталей пары трения. Стойкость к схватыванию таких сталей повышают сульфидированием и фосфатированием. После этих процессов формируется пленка, которая в начальный момент, легко разрушаясь, улучшает прирабатываемость и снижает коэффициент трения, а в тяжелых условиях трения способна изменяться, образовывать вторичные структуры сложного состава и повышенной износостойкости.

В условиях теплового схватывания защитные свойства оксидных пленок зависят от способности подложки сохранять высокую твердость при нагреве. В таких случаях следует применять теплостойкие материалы.

2. Подбор материалов пары трения. Схватывание особо опасно для контакта двух твердых материалов. В случае разрушения защитных оксидных пленок оно приводит к значительному повреждению обеих поверхностей трения. При сочетании твердого и мягкого материалов схватывание проявляется в менее опасной форме.

Для сталей и чугунов в условиях трения скольжения лучшим материалом сопряженной детали служат те цветные металлы и сплавы, которые имеют в структуре мягкую или легкоплавкую составляющую, способную проявлять защитную реакцию и предупреждать повреждение сопряженной поверхности. При усилении трения такая структурная составляющая допускает на отдельных участках контакта легкое пластическое течение либо размягчение, в результате чего снижаются местные давления и температура и тем самым исключается схватывание.

Сплавы с мягкой структурной составляющей применяют для червячных передач и подшипников скольжения. Для червячных передач характерны высокие скорости скольжения и неблагоприятные условия гидродинамической смазки. Для предупреждения схватывания червяк выполняют из стали с высокой твердостью поверхности (45 – 60 HRC), а червячное колесо — из оловянистой бронзы, имеющей в структуре мягкую составляющую.

Мягкой структурной составляющей в подшипниковых сплавах могут служить включения олова или свинца. Эти металлы схватываются со сталью, но адгезионные связи разрушаются по менее прочным цветным металлам, которые тонким (1 – 3 мкм) слоем «намазываются» на стальную поверхность, не повреждая ее. Тонкая пленка мягкого металла не только уменьшает силовое воздействие в местах контакта, но при тяжелых режимах трения из-за сильного размягчения может служить твердым смазочным материалом или плавиться и некоторое время выполнять роль жидкого смазочного материала.

Благодаря таким свойствам олово, свинец, а также медь используют в качестве тонкослойных покрытий одной из поверхностей трения. Их создают и в сопряжениях сталь — сталь, сталь — чугун, добавляя в жидкий смазочный материал присадки в виде порошков этих металлов или их солей. При определенных условиях трения присадки формируют на стальной поверхности пленку мягкого металла, которая защищает сталь от износа.

3. Разделение поверхностей трения пленками полимеров (фторопласта, полиамида и т.п.), которые отличаются низкой адгезией к металлам.

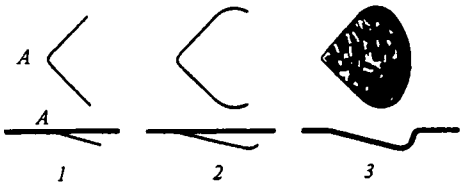


Рис. 11.4. Схема образования поверхностного выкрашивания (питтинга) на рабочей дорожке подшипника качения:
A – место зарождения усталостной трещины; *1, 2* – стадии ее развития; *3* – ямка выкрашивания

Кроме того, под влиянием теплоты трения полимеры способны переходить в низкомолекулярное состояние и образовывать пленку с низким сопротивлением сдвигу. В силу этих особенностей полимеры имеют низкий коэффициент трения, слабо изменяющийся при применении смазочного материала.

Работоспособность многих узлов трения зависит от скорости развития поверхностного *усталостного выкрашивания (питтинга).*

Поверхностное выкрашивание характерно для материалов, используемых в узлах трения качения (зубчатые передачи, шарико- и роликоподшипники), которые подвержены высоким циклическим контактным нагрузкам. Эти нагрузки, действующие на малых участках поверхности, обусловливают процессы зарождения в приповерхностном слое усталостных трещин, их развитие в глубь слоя и отделение частиц с образованием ямок выкрашивания (рис. 11.4).

Сопротивление материала поверхностному выкрашиванию называют *контактной выносливостью.* Она характеризуется пределом контактной выносливости σ_R, который, как и при объемной усталости, определяется экспериментально по кривой усталости.[1]

Повышение контактной выносливости, как и при объемной усталости, основано на увеличении сопротивления поверхностного слоя деталей развитию пластической деформации.

Места сопряжения деталей, находящиеся в очень малом относительном перемещении, подвержены особому виду изнашивания, называемому *фреттинг-процессом или фреттинг-коррозией.* Этот вид изнашивания развивается на поверхности валов в местах насадки шестерен, подшипников качения, а также в шлицевых, шпоночных и шарнирных соединениях, в проушинах и на поверхности рессор. Повреждения поверхности имеют вид ямок и язв, которые, как и питтинг, опасны тем, что существенно снижают сопротивление усталости деталей.

[1] Предел контактной выносливости поверхностного слоя зубьев колес, соответствующий базовому числу циклов напряжений, обозначают $\sigma_{H\lim b}$ (ГОСТ 21354-87).

Единой теории, объясняющей механизм этого вида изнашивания, нет. Согласно одной теории, определяющим служит механическое взаимодействие контактирующих поверхностей. Предполагают, что оно вызывает разрушение оксидных пленок, частицы которых не удаляются за пределы контакта и действуют как абразив. По другой теории ведущим считают адгезионное взаимодействие в сочетании с коррозией. Вследствие адгезии частицы металла сначала отделяются от поверхности, затем окисляются кислородом среды и превращаются в абразив. Сторонники этой теории называют такой процесс фреттинг-коррозией.

Основные методы защиты от этого вида изнашивания — повышение твердости контактирующих поверхностей (цементацией, азотированием), применение смазочных материалов, лаков, пленочных покрытий из полимеров, затрудняющих металлический контакт поверхностей трения и доступ к нему кислорода.

В зависимости от механических и фрикционных свойств износостойкие материалы подразделяют на три группы: 1) материалы с высокой твердостью поверхности; 2) антифрикционные материалы, имеющие низкий коэффициент трения скольжения; 3) фрикционные материалы, имеющие высокий коэффициент трения скольжения.

11.3. Материалы с высокой твердостью поверхности

Высокая твердость поверхности — необходимое условие обеспечения износостойкости при большинстве видов изнашивания. При абразивном, окислительном, усталостном видах изнашивания наиболее износостойки стали и сплавы с высокой исходной твердостью поверхности. При работе в условиях больших давлений и ударов наибольшей работоспособностью обладают аустенитные стали с низкой исходной твердостью, но способные из-за интенсивного деформационного упрочнения (наклепа) формировать высокую твердость поверхности в условиях эксплуатации.

11.3.1. Материалы, устойчивые к абразивному изнашиванию

Износостойкость при абразивном изнашивании чистых металлов (рис. 11.5) пропорциональна их твердости $\varepsilon = b \cdot \text{НВ}$ (ε — относительная износостойкость, определяемая в сравнении с образцом-эталоном; b — коэффициент пропорциональности). В сплавах эта зависимость может не соблюдаться.

При абразивном изнашивании ведущими являются процессы многократного деформирования поверхности скользящими по ней частицами и

микрорезание. Степень развития этих процессов зависит от давления и соотношения твердости материала и абразивных частиц. Так как твердость последних велика, то наибольшей износостойкостью обладают материалы, структура которых состоит из частиц твердой карбидной фазы и удерживающей их высокопрочной матрицы. Такую структуру имеет большая группа сталей и сплавов.

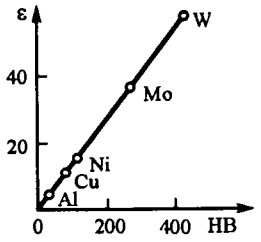


Рис. 11.5. Относительная износостойкость ε металлов с различной твердостью

Карбидные сплавы применяют при наиболее тяжелых условиях работы в виде литых и наплавочных материалов. Для наплавки на поверхность деталей используют прутки из этих сплавов, которые нагревают ацетиленокислородным пламенем или электродугой.

В промышленности используют более ста сложных по химическому составу литых и наплавочных материалов. Они представляют собой сплавы с высоким содержанием углерода (до 4 %) и карбидообразующих элементов (Cr, W, Ti). В их структуре может быть до 50 % специальных карбидов, увеличение количества которых сопровождается ростом износостойкости.

Структуру матричной фазы регулируют введением марганца или никеля. Она может быть мартенситной, аустенитно-мартенситной и аустенитной.

Для деталей, работающих без ударных нагрузок, применяют сплавы с мартенситной структурой. К ним относятся сплавы типа 250Х38, 320Х23Г2С2Т (первые три цифры показывают содержание углерода в сотых долях процента). Детали, работающие при значительных ударных нагрузках (зубья ковшей экскаваторов, пики отбойных молотков и др.), изготовляют из сплавов с повышенным содержанием марганца с аустенитно-мартенситной (370Х7Г7С) или аустенитной (110Г13, 300Г34) матрицей.

Для деталей машин, работающих при средних условиях изнашивания, применяют *твердые сплавы*, структура которых состоит из специальных карбидов (WC, TiC, TaC), связанных кобальтом, а также высокоуглеродистые стали типа Х12, Х12М, Р18, Р6М5 со структурой мартенсит + карбиды). Эти материалы относятся к инструментальным.

Низко- и среднеуглеродистые стали с различными видами поверхностного упрочнения и чугуны применяют для более легких условий изнашивания. В частности, для деталей, работающих в условиях граничной смазки (гильзы цилиндров, коленчатые валы, поршневые кольца и пр.),

где абразивное изнашивание сопутствует другим его видам, например окислительному. Для сохранения работоспособности узлов трения материал детали должен хорошо противостоять истиранию частицами, являющимися продуктами изнашивания или попадающими в смазочный материал извне. Этим требованиям удовлетворяют низкоуглеродистые стали, упрочняемые цементацией, а также среднеуглеродистые стали, упрочняемые азотированием или поверхностной закалкой с нагревом ТВЧ. В порядке возрастания износостойкости упрочненные поверхностные слои этих сталей располагаются в следующей последовательности: закаленные, цементованные, азотированные.

11.3.2. Материалы, устойчивые к усталостному виду изнашивания

Эти материалы предназначены для таких изделий массового производства, как подшипники качения и зубчатые колеса. Усталостное выкрашивание на их рабочих поверхностях вызывают циклические контактные напряжения сжатия. Они создают в поверхностном слое мягкое напряженное состояние, которое облегчает пластическое деформирование поверхностного слоя деталей и, как следствие, развитие в нем процессов усталости. В связи с этим высокая контактная выносливость может быть обеспечена лишь при высокой твердости поверхности, необходимой также для затруднения истирания контактных поверхностей при их проскальзывании.

Подшипниковые стали

Подшипники качения работают, как правило, при низких динамических нагрузках, что позволяет изготовлять их из сравнительно хрупких высокоуглеродистых сталей после сквозной закалки и низкого отпуска. Для производства шариков, роликов и колец подшипников применяют недорогие технологичные хромистые стали ШХ4, ШХ15, ШХ15ГС и ШХ20ГС, содержащие примерно 1 % С (ГОСТ 801–78). В обозначении марок буква Ш означает подшипниковую сталь; Х — наличие хрома; число — его содержание в процентах (0,4; 1,5; 2,0); ГС — легирование марганцем (до 1,7 %) и кремнием (до 0,85 %).

Прокаливаемость сталей увеличивается по мере повышения концентрации хрома. Сталь ШХ15 предназначена для изготовления деталей подшипников поперечным сечением 10 – 20 мм; более легированные стали ШХ15СГ и ШХ20СГ — для деталей, прокаливающихся на большую глубину (свыше 30 мм).

Стали поставляют после сфероидизирующего отжига со структурой мелкозернистого перлита (179 – 217 НВ) и повышенными требованиями к качеству металла. В них строго регламентированы карбидная неоднородность и загрязненность неметаллическими включениями, так как, выходя на рабочую поверхность, они служат концентраторами напряжений и способствуют более быстрому развитию усталостного выкрашивания.

Для изготовления высокоскоростных подшипников применяют стали после электрошлакового переплава (к марке таких сталей добавляют букву Ш, например ШХ15-Ш), отличающиеся наибольшей однородностью строения. Такие стали необходимы также для изготовления высокоточных приборных подшипников, детали которых тщательно полируют с тем, чтобы обеспечить минимальный коэффициент трения. Это возможно лишь при высокой чистоте металла по неметаллическим включениям.

Детали подшипников подвергают типичной для заэвтектоидных сталей термической обработке: неполной закалке от 820 – 850 °С и низкому отпуску при 150 – 170 °С. После закалки в структуре сталей сохраняется остаточный аустенит (8 – 15 %), превращение которого может вызвать изменение размеров деталей подшипников. Для их стабилизации прецизионные подшипники обрабатывают холодом при $-70 \ldots -80$ °С. Окончательно обработанная подшипниковая сталь имеет структуру мартенсита с включениями мелких карбидов и высокую твердость (60 – 64 HRC).

Сталь ШХ4 характеризуется ограниченной прокаливаемостью и предназначена для роликовых подшипников железнодорожного транспорта. При закалке ее подвергают сквозному индукционному нагреву и охлаждению водой. Кольца из этой стали толщиной 14 мм закаливаются только с поверхности в слое 2 – 3 мм, поэтому благодаря сохранению вязкой сердцевины они могут работать при динамической нагрузке.

Детали крупногабаритных роликовых подшипников диаметром 0,5 – 2 м (для прокатных станов, электрических генераторов) изготовляют из сталей 12ХН3А, 12Х2Н4А, подвергая их цементации на большую глубину (3 – 6 мм).

Для подшипников, работающих в агрессивных средах, применяют коррозионно-стойкую хромистую сталь 95Х18 (0,95 % С, 18 % Cr).

Стали для зубчатых колес

Основным эксплуатационным свойством смазываемых колес, как и подшипников качения, является контактная выносливость. Она определяет габаритные размеры зубчатой передачи и ресурс ее работы. Кроме высокой контактной выносливости от зубчатых колес требуется сопротивление усталости при изгибе, износостойкость профилей и торцов зубьев,

устойчивость к схватыванию. Наиболее полно этим требованиям удовлетворяют стали, имеющие твердый поверхностный слой, а также вязкую и достаточно прочную сердцевину, способную противостоять действию ударных нагрузок. Сочетание твердой поверхности и вязкой сердцевины достигается химико-термической обработкой низкоуглеродистых сталей или поверхностной закалкой среднеуглеродистых сталей. Выбор стали и метода упрочнения зависит от условий работы зубчатой передачи, технологических требований и имеющегося оборудования.

Для зубчатых колес, работающих при высоких контактных нагрузках, применяют цементуемые (нитроцементуемые) легированные стали. Они имеют наиболее высокий предел контактной выносливости, значение которого устанавливают в зависимости от твердости поверхности (табл. 11.1).

Твердость цементованной поверхности при концентрации углерода 0,8 – 1,4 % и структуре, состоящей из высокоуглеродистого мартенсита или его смеси с дисперсными карбидами, составляет 58 – 63 HRC. Излишне высокая твердость нежелательна из-за возможности хрупкого разрушения цементованного слоя. При постоянной твердости поверхности контактная выносливость растет с увеличением толщины упрочненного слоя и твердости сердцевины. Толщину цементованного слоя принимают равной $(0,20 - 0,26)m$ (где m — модуль колеса), но не более 2 мм. Твердость сердцевины составляет 30 – 42 HRC.

Сильно нагруженные зубчатые колеса диаметром 150 – 600 мм и более изготовляют из хромоникелевых сталей 20ХН3А, 12Х2Н4А, 18Х2Н4МА и др. Их используют в редукторах вертолетов, судов, самолетов. Для мелких и средних колес приборов, сельскохозяйственных машин применяют хромистые стали 15Х, 15ХФ, 20ХР и др.

После цементации и последующей термической обработки зубчатые колеса имеют значительную деформацию. Для ее устранения необходимо зубошлифование, что усложняет технологию.

В условиях массового производства (авто- и тракторостроение) применяют экономнолегированные стали 18ХГТ, 30ХГТ, 25ХГМ, 20ХНМ, 20ХГР и др. Их подвергают нитроцементации, которая проводится при несколько меньшей температуре, чем цементация, и сочетается с подстуживанием и непосредственной закалкой. Деформация уменьшается, поэтому зубчатые колеса из таких сталей не шлифуют.

В условиях серийного производства получает применение ионная нитроцементация, которая для хромоникелевых (12Х2Н4А, 18Х2Н4МА) и сложнолегированных (20Х3МВФА и др.) сталей обеспечивает в 2 – 3 раза более высокую контактную выносливость, чем обычная газовая цементация и нитроцементация.

Таблица 11.1. **Предел контактной выносливости $\sigma_{H\lim b}$ поверхностей зубьев прямозубых передач (ГОСТ 21354–87)**

Стали	Термическая и химико-термическая обработка	Твердость поверхности зубьев	Формула для расчета $\sigma_{H\lim b}$	$\sigma_{H\lim b}$, МПа
Легированные	Цементация и нитроцементация	$\geq$ 56 HRC	23·HRC	$\geq$ 1290
	Азотирование	550 – 750 HV	–	1050
Углеродистые	Поверхностная закалка	40 – 50 HRC	17·HRC+200	880 – 1050
и легированные	Объемная закалка	38 – 50 HRC	18·HRC+150	834 – 1050
	Нормализация, улучшение	$\leq$ 350 HB	0,2·HB + 70	$\leq$ 770

Азотирование гарантирует высокую твердость поверхности, но из-за небольшой толщины упрочненного слоя возможны подслойные разрушения. Азотирование целесообразно применять для средненагруженных зубчатых колес сложной конфигурации, шлифование которых затруднено. Для азотированных колес используют стали 38Х2МЮА, 40Х, 40ХФА и др.

Поверхностной и объемной индукционной закалке с последующим низким отпуском подвергают зубчатые колеса малых и средних размеров из сталей с содержанием углерода 0,4 – 0,5 %. Для контурной поверхностной закалки на глубину (0,20 – 0,25) m используют стали 40, 45, 50Г, 40Х, 40ХН и др. Сердцевина при этом не закаливается и остается вязкой. По нагрузочной способности эти стали уступают цементуемым сталям.

В последнее время для изготовления зубчатых колес автомобилей и станков взамен легированных цементуемых сталей применяют сталь пониженной прокаливаемости 58 (или 55ПП). Это качественная углеродистая сталь (ГОСТ 1050–88), которая содержит 0,55 – 0,63 % C и минимальное количество примесей (0,15 % Cr, 0,20 % Mn и 0,30 % Si), увеличивающих прокаливаемость. При глубинном индукционном нагреве и интенсивном охлаждении водой детали из этой стали получают только поверхностную закалку. Закаленный слой, как и при цементации, имеет толщину 1 – 2 мм и высокую твердость (58 – 62 HRC), плавно снижающуюся к сердцевине. Сердцевина закаливается на троостит или сорбит, имеет твердость 40 – 30 HRC при достаточной вязкости. Применение этой дешевой стали дает большой экономический эффект.

Зубчатые колеса, работающие при невысоких нагрузках, изготовляют из сталей 40, 50, 40Х, 40ХН и других после нормализации и улучшения. Невысокая твердость материала ($\leq$ 350 НВ) позволяет нарезать зубья после термической обработки, что упрощает технологию изготовления колес.

Для волновых передач и небольших зубчатых колес, работающих при малых нагрузках и скоростях, применяют неметаллические материалы: текстолиты ПТ и ПТК, древесно-слоистые пластики, полиамиды — капрон, нейлон. Их используют для привода спидометров и распределительных валов автомобилей, киноаппаратов, текстильных и пищевых машин. Достоинство таких зубчатых колес — отсутствие вибраций и шума, высокая химическая стойкость.

11.3.3. Материалы, устойчивые к изнашиванию в условиях больших давлений и ударных нагрузок

Трение при высоком давлении и ударном нагружении характерно для работы траков гусеничных машин, крестовин железнодорожных рельсов, ковшей экскаваторов и других деталей. Их изготовляют из высокомарганцовистой аустенитной стали 110Г13Л, содержащей примерно 1,1 % С и 13 % Mn. Высокая износостойкость этой стали обусловлена способностью аустенита к сильному деформационному упрочнению (наклепу). Сталь плохо обрабатывается резанием, поэтому детали получают литьем (буква Л в марке стали) или ковкой.

Износостойкость стали 110Г13Л максимальна, когда она имеет однофазную структуру аустенита. Такую структуру обеспечивают закалкой в воде с 1100 °С. После закалки сталь имеет низкую твердость (200 НВ) и высокую вязкость разрушения. Если такая сталь во время работы испытывает только абразивное изнашивание, то оказывается неизносостойкой. В условиях же ударного воздействия в поверхностном слое стали образуется большое количество дефектов кристаллического строения (дислокаций, дефектов упаковки). В результате твердость поверхности повышается до 600 НВ, и сталь становится износостойкой.

Изнашивание, связанное с ударным нагружением поверхности, наблюдается также при кавитации, которая возникает при работе гребных винтов, лопастей гидротурбин, цилиндров гидронасосов. Кавитационное изнашивание создают струи жидкости в момент захлопывания пузырьков газа или воздуха. Образующиеся при этом многочисленные микроудары вызывают развитие процессов усталости, которые усиливаются под влиянием коррозии.

В качестве кавитационно-стойких применяют стали 08Х18Н10Т, 30Х10Г10 и другие с нестабильной структурой аустенита. При ударном

воздействии аустенит этих сталей испытывает наклеп и частичное мартенситное превращение, на развитие которых расходуется энергия удара. Упрочнение поверхности стали в условиях эксплуатации затрудняет образование трещин усталости.

11.4. Антифрикционные материалы

Антифрикционные материалы предназначены для изготовления подшипников (опор) скольжения, которые широко применяют в современных машинах и приборах из-за их устойчивости к вибрациям, бесшумности работы, небольших габаритов.

Основные служебные свойства подшипникового материала — антифрикционность и сопротивление усталости. Антифрикционность — это способность материала обеспечивать низкий коэффициент трения скольжения и тем самым низкие потери на трение и малую скорость изнашивания сопряженной детали — стального или чугунного вала.

Антифрикционность обеспечивают следующие свойства подшипникового материала: высокая теплопроводность; хорошая смачиваемость смазочным материалом; способность образовывать на поверхности защитные пленки мягкого металла; хорошая прирабатываемость, основанная на способности материала при трении легко пластически деформироваться и увеличивать площадь фактического контакта, что приводит к снижению местного давления и температуры на поверхности подшипника.

Критериями для оценки подшипникового материала служат коэффициент трения и допустимые нагрузочно-скоростные характеристики: давление p, действующее на опору, скорость скольжения v, параметр pv, определяющий удельную мощность трения. Допустимое значение параметра pv тем больше, чем выше способность материала снижать температуру нагрева и нагруженность контакта, сохранять граничную смазку.

Для подшипников скольжения используют металлические материалы, неметаллы, комбинированные материалы и минералы (полу- и драгоценные камни). Выбор материала зависит от режима смазки и условий работы опор скольжения.

Металлические материалы предназначены для работы в режиме жидкостного трения, сочетающемся в реальных условиях эксплуатации с режимом граничной смазки. Из-за перегрева возможно разрушение граничной масляной пленки. Поведение материала в этот период работы зависит от его сопротивляемости схватыванию. Оно наиболее высоко у сплавов, имеющих в структуре мягкую составляющую.

Металлические материалы по своей структуре подразделяются на два типа сплавов: 1) сплавы с мягкой матрицей и твердыми включениями; 2) сплавы с твердой матрицей и мягкими включениями.

К сплавам первого типа относятся баббиты и сплавы на основе меди — бронзы и латуни. Мягкая матрица в них обеспечивает не только защитную реакцию подшипникового материала на усиление трения и хорошую прирабатываемость, но и особый микрорельеф поверхности, улучшающий снабжение смазочным материалом участков трения и теплоотвод с них. Твердые включения, на которые опирается вал, обеспечивают высокую износостойкость.

Баббиты — мягкие (30 НВ) антифрикционные сплавы на оловянной или свинцовой основе. В соответствии с ГОСТ 1320–74 к сплавам на оловянной основе относятся баббиты Б83 (83 % Sn, 11 % Sb, 6 % Cu) и Б88, на свинцовой основе — Б16 (16 % Sn, 16 % Sb, 2 % Cu), БС6 и БН. Особую группу образуют более дешевые свинцово-кальциевые баббиты: БКА и БК2 (ГОСТ 1209–90).

По антифрикционным свойствам баббиты превосходят все остальные сплавы, но значительно уступают им по сопротивлению усталости. В связи с этим баббиты применяют только для тонкого (менее 1 мм) покрытия рабочей поверхности опоры скольжения. Наилучшими свойствами обладают оловянистые баббиты, у которых $pv = (500 \ldots 700)10^5$ Па·м/с. Из-за высокого содержания дорогостоящего олова их используют для подшипников ответственного назначения (дизелей, паровых турбин и т.п.), работающих при больших скоростях и нагрузках (табл. 11.2). Структура этих сплавов (рис. 11.6) состоит из твердого раствора сурьмы в олове (мягкая фаза, темный фон) и твердых включений β (SnSb) и Cu_3Sn.

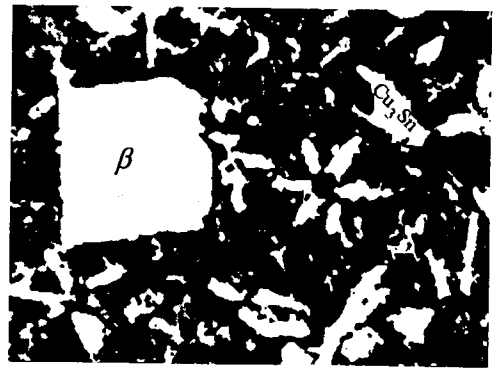


Рис. 11.6. Микроструктура баббита Б83. ×400

Таблица 11.2. **Характеристики антифрикционных материалов**

Материал	НВ	Коэффициент трения по стали		Допустимый режим работы		
		без смазочного материала	со смазочным материалом	p, МПа	v, м/с	pv, МПа·м/с
Баббиты:						
Б83	300	0,07 – 0,12	0,004 – 0,006	15	50	75
Б16	300			10	30	3
БК2	320			15	15	6
Бронзы:						
БрО10Ф1	1000	0,1 – 0,2	0,004 – 0,009	15	10	15
БрО5Ц5С5	600			8	3	12
БрС30	250			25	12	30
Латуни:						
ЛЦ16К4	1000	0,15 – 0,24	0,009 – 0,016	12	2	10
ЛЦ38Мц2С2	800			10,6	1	10
Алюминиевый сплав АО9-2	310	0,1 – 0,15	0,008	25	20	100
Антифрикционные серые чугуны:						
АЧС-1	2200	0,12 – 0,23	0,008	2,5	5	10
АЧС-3	1600		0,016	6	0,75	45
Пластмассы:						
капрон	100	0,15 – 0,21	–	12	5	20
текстолит	350	0,15 – 0,25	–	15	8	25
Комбинированные материалы:						
железо – графит	800	0,08 – 0,12	–	8	1	–
бронза – графит	560	0,04 – 0,1	–	6	1	–
металлофторпластовая лента (МФПл)	–	0,03 – 0,1	–	–	–	150

Бронзы относятся к лучшим антифрикционным материалам. Особое место среди них занимают оловянистые и оловянисто-цинково-свинцовистые бронзы. К первым относятся бронзы БрО10Ф1, БрО10Ц2, ко вторым — БрО5Ц5С5, БрО6Ц6С3 (ГОСТ 613–79). Бронзы применяют для монолитных подшипников скольжения турбин, электродвигателей, компрессоров, работающих при значительных давлениях и средних скоростях скольжения (см. табл. 11.2).

В последнее время бронзы широко используются как компоненты порошковых антифрикционных материалов или тонкостенных пористых покрытий, пропитанных твердыми смазочными материалами.

Латуни применяют в качестве заменителей бронз для опор трения. Однако по антифрикционным свойствам они уступают бронзам. Двухфазные латуни ЛЦ16К4, ЛЦ38Мц2С2, ЛЦ40Мц3А и т.д. (ГОСТ 17711–93) применяют при малых скоростях скольжения (< 2 м/с) и невысоких нагрузках. Их часто используют для опор трения приборов.

К сплавам второго типа относятся свинцовистая бронза БрС30, 30 % Pb (ГОСТ 493–79), и алюминиевые сплавы с оловом, например сплав А09-2 (9 % Sn, 2 % Cu). Функцию мягкой составляющей в этих сплавах выполняют включения свинца или олова. При граничном трении на поверхность вала переносится тонкая пленка этих мягких легкоплавких металлов, защищая шейку стального вала от повреждения.

Антифрикционные свойства сплавов достаточно высокие, особенно у алюминиевых сплавов. Из-за хорошей теплопроводности граничный слой смазочного материала на этих сплавах сохраняется при больших скоростях скольжения и высоком давлении (см. табл. 11.2).

Алюминиевый сплав А09–2 применяют для отливки монометаллических вкладышей, бронзу — для наплавки на стальную ленту.

К сплавам второго типа относятся также серые чугуны, роль мягкой составляющей в которых выполняют включения графита. Для работы при значительных давлениях и малых скоростях скольжения (см. табл. 11.2) используют серые чугуны СЧ 15, СЧ 20 и легированные антифрикционные чугуны: серые АЧС-1, АЧС-2, АЧС-3; высокопрочные АЧВ-1, АЧВ-2; ковкие АЧК-1, АЧК-2 (ГОСТ 1585–85). С целью уменьшения износа сопряженной детали марку чугуна выбирают так, чтобы его твердость была ниже твердости стальной цапфы. Достоинство чугунов — невысокая стоимость; недостатки — плохая прирабатываемость, чувствительность к недостаточности смазочного материала и пониженная стойкость к воздействию ударной нагрузки.

В настоящее время наибольшее распространение получили многослойные подшипники, в состав которых входят многие из рассмотренных

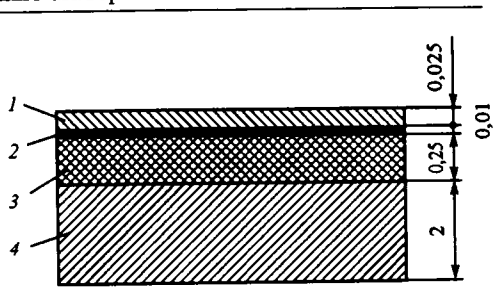


Рис. 11.7. Схема строения четырехслойного металлического подшипника скольжения:
1 – сплав свинца и олова; *2* – никель; *3* – свинцовистая бронза; *4* – сталь

выше сплавов. Сплавы или чистые металлы в них уложены слоями, каждый из которых имеет определенное назначение.

В качестве примера разберем строение четырехслойного подшипника (рис. 11.7), применяемого в современном автомобильном двигателе. Он состоит из стального основания, слоя (250 мкм) свинцовистой бронзы (БрС30), тонкого ($\sim$ 10 мкм) слоя никеля или латуни и слоя свинцово-оловянного сплава толщиной 25 мкм. Стальная основа обеспечивает прочность и жесткость подшипника; верхний мягкий слой улучшает приработываемость. Когда он износится, рабочим слоем становится свинцовистая бронза. Слой бронзы, имеющий невысокую твердость, также обеспечивает хорошее прилегание шейки вала, высокую теплопроводность и сопротивление усталости. Слой никеля служит барьером, не допускающим диффузию олова из верхнего слоя в свинец бронзы.

Из *неметаллических материалов* для изтотовления подшипников скольжения применяют термореактивные и термопластичные пластмассы (более десять видов). Среди термореактивных пластмасс используют текстолит. Из него изготовляют подшипники прокатных станов, гидравлических машин, гребных винтов. Такие подшипники могут работать в тяжелых условиях, смазываются водой, которая хорошо их охлаждает.

Из полимеров наиболее широко применяют полиамиды: ПС10, анид, капрон и особенно фторопласт (Ф4, Ф40). Достоинства полимеров: низкий коэффициент трения, высокая износостойкость и коррозионная стойкость.

Исключительно высокими антифрикционными свойствами обладает фторопласт, коэффициент трения которого без смазочного материала по стали составляет 0,04 – 0,06. Однако фторопласт «течет» под нагрузкой и, как все полимеры, плохо отводит теплоту. Его можно применять лишь при ограниченных нагрузках и скоростях. Высокие антифрикционные свойства фторопласта реализуют в комбинации с другими материалами, используя его в виде тонких пленок либо как наполнитель.

Комбинированные материалы состоят из нескольких металлов и неметаллов, имеющих благоприятные для работы подшипника свойства. Рассмотрим подшипники двух типов.

1. Самосмазывающиеся подшипники получают методом порошковой металлургии из материалов различной комбинации: железо — графит, железо — медь (2 – 3 %) – графит или бронза – графит. Графит вводят в количестве 1 – 4 %. После спекания в материале сохраняют 15 – 35 % пор, которые затем заполняют маслом. Масло и графит смазывают трущиеся поверхности. При увеличении трения под влиянием нагрева поры раскрываются полнее, и смазочный материал поступает обильнее. Тем самым осуществляется автоматическое регулирование подачи смазочного материала (его запас находится в специальной камере). Такие подшипники работают при небольших скоростях скольжения (до 3 м/с), отсутствии ударных нагрузок и устанавливаются в труднодоступных для смазки местах.

2. Металлофторопластовые подшипники изготовляют из металлофторопластовой ленты (МФПл) в виде свертных втулок методом точной штамповки. Лента состоит из четырех слоев (рис. 11.8). Первый слой (приработочный) выполнен из фторопласта, наполненного дисульфидом молибдена (25 %). Толщина слоя 0,01 – 0,05 мм. В тех случаях, когда допустимый линейный износ достаточно велик, первый слой утолщают до 0,1 – 0,2 мм. Второй слой ($\sim 0,3$ мм) — бронзофторопластовый. Он представляет собой слой пористой бронзы БрО10Ц2, полученный спеканием частиц порошка сферической формы. Поры в этом слое заполнены смесью фторопласта с 20 % Pb (или фторопласта и дисульфида молибдена). Третий слой (0,1 мм) образован медью. Его назначение — обеспечить прочное сцепление бронзового пористого слоя с четвертым слоем — стальной основой. Толщина основы, которую изготовляют из стали 08кп, составляет 1 – 4 мм.

При работе такого подшипника пористый каркас второго слоя отводит теплоту и воспринимает нагрузку, а поверхностный слой и питающий его фторопласт выполняют роль смазочного материала, уменьшая трение. Если первый слой в отдельных местах по какой-либо причине изнашивается, то начинается трение стали по бронзе, что сопровождается повышением коэффициента трения и температуры. При этом фторопласт, имеющий более высокий температурный коэффициент линейного расширения, чем бронза, выдавливается из пор, вновь создавая смазочную пленку.

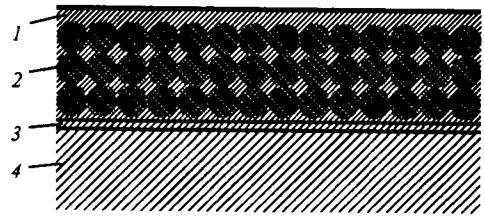


Рис. 11.8. Схема строения металлофторопластовой ленты:
1 – фторопласт с дисульфидом молибдена; *2* – бронза в слое фторопласта; *3* – медь; *4* – сталь

При тяжелых режимах трения, когда температура нагрева превышает 327 °С, происходит плавление свинца. Образующаяся жидкая фаза снижает коэффициент трения и тепловыделение.

Металлофторопластовые подшипники имеют высокие антифрикционные свойства (в диапазоне 200...280 °С $f = 0,03...0,1$; $pv = 1500 \cdot 10^5$ Па · м/с). Их используют в узлах трения, работающих без смазочного материала, хотя его введение оказывает благоприятное действие. Они могут работать в вакууме, жидких средах, не обладающих смазочным действием, а также при наличии абразивных частиц, которые легко «утапливаются» в мягкой составляющей материала. Такие подшипники применяют в машиностроительной, авиационной и других отраслях промышленности.

Минералы — естественные (агат) и искусственные (рубин, корунд) — или их заменители — ситаллы (стеклокристаллические материалы) применяют для миниатюрных подшипников скольжения — камневых опор. Камневые опоры используют в прецизионных приборах — часах, гироскопах, тахометрах и т.д. Главное достоинство таких опор — низкий и стабильный момент трения. Низкое трение достигается малыми размерами опор, что уменьшает плечо действия силы трения, а также небольшим коэффициентом трения вследствие слабой адгезии минералов к металлу цапфы. Постоянство момента трения обусловлено высокой износостойкостью минералов, способных из-за высокой твердости выдерживать громадные контактные давления.

11.5. Фрикционные материалы

Фрикционные материалы применяют в тормозных устройствах и механизмах, передающих крутящий момент; они работают в тяжелых условиях изнашивания — при высоких давлениях (до 6 МПа), скоростях скольжения (до 40 м/с) и температуре, мгновенно возрастающей до 1000 °С. Для выполнения своих функций фрикционные материалы должны иметь высокий и стабильный в широком интервале температур коэффициент трения, минимальный износ, высокие теплопроводность и теплостойкость, хорошую прирабатываемость и достаточную прочность. Этим требованиям удовлетворяют многокомпонентные неметаллические и металлические спеченные материалы. Их производят в виде пластин или накладок, которые прикрепляют к стальным деталям, например дискам трения. Материал выбирают по предельной поверхностной температуре нагрева и максимальному давлению, которые он выдерживает. Неметаллические материалы применяют при легких ($t_{\text{пред}} \leq 200$ °С, $p_{\max} \leq 0,8$ МПа) и

средних ($t_{\text{пред}} = 400\,^{\circ}\text{C}$, $p_{\max} = 1,5\,\text{МПа}$) режимах трения. Из них преимущественно используют асбофрикционные материалы, состоящие из связующего (полимеры каучука), наполнителя и специальных добавок. Основным наполнителем является асбест, который придает материалу теплостойкость, повышает коэффициент трения и сопротивление схватыванию. К нему добавляют медь, алюминий, свинец, латунь в виде стружки или проволоки для повышения теплопроводности; графит для затруднения схватывания (этому же способствует свинец, который, расплавляясь, служит как бы жидким смазочным материалом); оксиды или соли металлов (ZnO, $BaSO_4$ и др.) для увеличения коэффициента трения.

Из асбофрикционных материалов наибольшей работоспособностью обладает ретинакс (ФК-24А и ФК-16Л), который содержит 25 % фенолформальдегидной смолы, 40 % асбеста, 35 % барита, кусочки латуни и пластификатор. В паре со сталью ретинакс обеспечивает коэффициент трения 0,37 – 0,40. Его используют в тормозных механизмах самолетов, автомобилей и других машин.

Недостатком неметаллических материалов является невысокая теплопроводность, из-за чего возможны перегрев и разрушение материала.

Металлические спеченные материалы применяют при тяжелых режимах трения ($t_{\text{пред}} \leq 1200\,^{\circ}\text{C}$, $p_{\max} \leq 6\,\text{МПа}$). Их производят на основе железа (ФМК-8 и ФМК-11) и меди (МК-5). Кроме основы и металлических компонентов (Sn, Pb, Ni и др.), обеспечивающих прочность, хорошую теплопроводность и износостойкость, эти материалы содержат неметаллические добавки — асбест, графит, оксид кремния, барит. Они выполняют те же функции, что и в асбофрикционных материалах.

Материалы на основе железа из-за высокой теплостойкости используют в узлах трения без смазочного материала, а материалы на основе меди — при смазывании маслом.

В многодисковой тормозной системе самолетов применяют бериллий из-за его высокой теплоемкости, теплопроводности и малой плотности.

Глава 12

МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМИ УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

12.1. Основные требования к пружинным материалам

Стали и сплавы с высокими упругими свойствами находят широкое применение в машино- и приборостроении. В машиностроении их используют для изготовления рессор, амортизаторов, силовых пружин различного назначения; в приборостроении — для многочисленных упругих элементов: мембран, пружин, пластин реле, сильфонов, растяжек, подвесок и т.п.

Пружины, рессоры машин и упругие элементы приборов характеризуются многообразием форм, размеров, различными условиями работы. Особенность их работы состоит в том, что при больших статических, циклических или ударных нагрузках в них не допускается остаточная деформация. В связи с этим пружинные сплавы кроме механических свойств, характерных для конструкционных материалов (прочности, пластичности, вязкости разрушения, выносливости), должны обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям. В условиях кратковременного статического нагружения сопротивление малым пластическим деформациям характеризуется пределом упругости, при длительном статическом или циклическом нагружении — релаксационной стойкостью.

Релаксационная стойкость оценивается сопротивлением релаксации напряжений. Релаксация напряжений характеризуется снижением рабочих напряжений в изделии от σ_1 до σ_2 при заданной упругой деформации ε_1 (рис. 12.1). Релаксация напряжений опасна тем, что при переходе части упругой деформации в пластическую ($\varepsilon_{\text{ост}}$) упругие элементы после разгрузки изменяют размеры и форму. Например, долгое время сжатая пружина или изогнутая пластина реле при снятии нагрузки полностью не распрямляются и теряют упругие и эксплуатационные свойства.

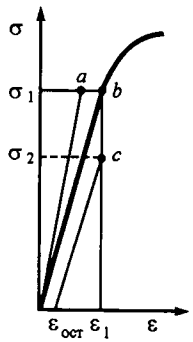


Рис. 12.1. Диаграмма деформации, объясняющая релаксацию и упругое последействие

Релаксация напряжений происходит путем микропластической деформации, которая совершается в отдельных зернах и накапливается во времени. При напряжении ниже предела упругости микропластическая деформация может быть вызвана изгибом дислокаций или срывом отдельных из них с мест закрепления при малых напряжениях и перемещением заторможенных дислокаций при повышенных напряжениях.

В связи с этим для достижения в сплаве высокого предела упругости и релаксационной стойкости необходимо создать стабильную дислокационную структуру, в которой прочно заблокированы не большинство, а практически все дислокации. Кроме того, такая структура должна иметь невысокий уровень микронапряжений, которые, суммируясь с рабочими напряжениями, облегчают перемещение дислокаций.

Для закрепления дислокаций используют все средства создания эффективных барьеров: легирование, повышение плотности дислокаций, выделение дисперсных частиц вторичных фаз. Наиболее благоприятную субструктуру, обеспечивающую высокие упругие свойства, формирует термомеханическая обработка. Ее успешно применяют для всех пружинных сплавов.

12.2. Рессорно-пружинные стали

Рессорно-пружинные углеродистые и легированные стали имеют высокий модуль упругости, ограничивающий упругую деформацию, равную $\sigma_{0,002}/E$[1]. В связи с этим их применяют для изготовления жестких (силовых) упругих элементов. Недорогие и достаточно технологичные рессорно-пружинные стали широко используют в авто- и тракторостроении, железнодорожном транспорте, станкостроении. Кроме того, они находят применение и для силовых упругих элементов приборов. Часто эти материалы называют пружинными сталями общего назначения.

Для обеспечения работоспособности силовых упругих элементов рессорно-пружинные стали должны иметь высокие пределы упругости, выносливости и релаксационную стойкость. Этим требованиям удовлетворяют стали с повышенным содержанием углерода (0,5 – 0,7 %), которые подвергают закалке и отпуску при 420 – 520 °С.

[1] $\sigma_{0,002}$ — условный предел упругости (0,002 — допуск на остаточную деформацию).

Закаленная на мартенсит сталь имеет невысокий предел упругости. Он заметно повышается при отпуске, когда образуется структура троостита (рис. 12.2). В этой структуре феррит из-за сильного фазового наклепа имеет высокую плотность малоподвижных дислокаций, которые, кроме того, эффективно блокируются дисперсными карбидными частицами. Поэтому троостит отличается стабильной дислокационной структурой.

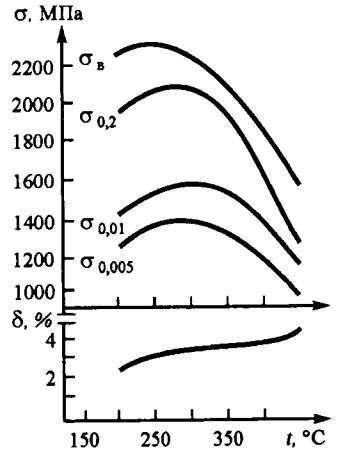


Рис. 12.2. Зависимость механических свойств пружинной стали (0,6 % C, 2 % Si) от температуры отпуска

Кроме высоких упругих свойств отпуск на троостит обеспечивает некоторое повышение пластичности и вязкости разрушения (особенно в сталях, не склонных к отпускной хрупкости), что важно для снижения чувствительности к концентраторам напряжений и увеличения предела выносливости.

Хорошие результаты дает также изотермическая закалка на структуру нижнего бейнита. Она обеспечивает высокие механические свойства при малой деформации изделий.

Небольшие пружины простой формы изготовляют из стали, поставляемой в термически обработанном состоянии. Для крупных пружин, требующих больших усилий при навивке, сталь используют в отожженном состоянии. Термической обработке подвергают готовые изделия, полученные горячей навивкой или штамповкой.

Сталь для рессор поставляют в виде полосы. Нарезанные из нее заготовки закаливают в специальных штампах с определенной стрелой прогиба, затем отпускают и собирают в виде пакета. Рессорно-пружинные стали 65, 70, 75, 80, 85, 60Г, 65Г, 70Г (ГОСТ 14959–79) характеризуются невысокой релаксационной стойкостью, особенно при нагреве. Они не пригодны для работы при температурах выше 100 °C. Из-за низкой прокаливаемости из них изготовляют пружины небольшого сечения.

Легированные рессорно-пружинные стали (ГОСТ 14959–79) относятся к перлитному классу. Основными легирующими элементами в них являются Si (1 – 3 %), Mn (~ 1 %), а в сталях более ответственного назначения — Cr (~ 1 %), V (~ 0,15 %) и Ni ($\leq$ 1,7 %). Легирование (за

исключением Si и Mn) мало влияет на предел упругости — главную характеристику этих сталей. Более существенно оно проявляется в повышении прокаливаемости, релаксационной стойкости, предела выносливости. В связи с этим легированные стали предназначены для больших по размеру упругих элементов и обеспечивают их более длительную и надежную работу.

Дешевые кремнистые стали 55С2, 60С2, 70С3А применяют для пружин и рессор толщиной до 18 мм. Стали стойки к росту зерна при нагреве под закалку, но склонны к обезуглероживанию — опасному поверхностному дефекту, снижающему предел выносливости. В кремнемарганцевой стали 60СГА этот недостаток выражен менее сильно. Ее преимущественно применяют для рессор толщиной до 14 мм.

Стали 50ХФА, 50ХГФА, которые по сравнению с кремнистыми и кремнемарганцевой сталями подвергают более высокому нагреву при отпуске (520 °С), обладают теплостойкостью, меньшей чувствительностью к надрезу. Они предназначены для рессор легковых автомобилей, клапанных и других пружин ответственного назначения, которые могут работать при температурах до 300 °С.

Стали 60С2ХА и 60С2Н2А прокаливаются в сечениях соответственно до 50 и 80 мм и применяются для крупных тяжелонагруженных и особо ответственных пружин и рессор. Механические свойства сталей определяются содержанием углерода и температурой отпуска. Отпуск проводят при температуре несколько более высокой, чем та, которая отвечает максимальному пределу упругости, что необходимо для повышения пластичности и вязкости.

Наиболее высокие механические свойства имеют стали 70С3А, 60С2ХА и 60С2Н2А: $\sigma_в \geq 1800$ МПа; $\sigma_{0,2} \geq 1600$ МПа; $\delta \geq 5\,\%$; $\psi \geq 20\,\%$. Их предел упругости составляет $\sigma_{0,01} = 880 \ldots 1150$ МПа, а твердость — 38 – 48 HRC. При такой прочности и твердости стали чувствительны к концентраторам напряжений, поэтому на сопротивление усталости большое влияние оказывает состояние поверхности. При отсутствии поверхностных дефектов (обезуглероживания, окалины, грубых рисок и др.) предел выносливости сталей при изгибе не ниже 500 МПа, а при кручении — 300 МПа. Для уменьшения чувствительности к концентраторам напряжений готовые пружины и листы рессор подвергают поверхностному наклепу обдувкой дробью. После упрочнения дробью предел выносливости увеличивается в 1,5 – 2 раза.

12.3. Материалы для упругих элементов приборостроения

Упругие элементы приборов, кроме высоких пределов упругости, выносливости и релаксационной стойкости, должны обладать высокой коррозионной стойкостью, немагнитностью, электропроводностью.

Одно из важнейших эксплуатационных требований — точная и стабильная характеристика. *Характеристикой* называют зависимость деформации ε упругого элемента от приложенной силы P (или напряжения) (рис. 12.3). Примером характеристики пружины является зависимость ее осадки от силы сжатия; пластины реле — зависимость перемещения свободного конца от действующей на него силы.

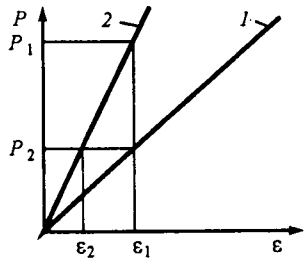


Рис. 12.3. Характеристики двух упругих элементов

Характеристика упругого элемента должна быть линейной, иначе нельзя обеспечить необходимую точность прибора. Кроме того, она должна допускать возможно большее упругое перемещение. Чем оно больше при одной и той же силе, тем выше чувствительность упругого элемента. На рис. 12.3 видно, что при одинаковой силе P_2 упругое перемещение первого элемента больше, чем второго ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$). В результате первый упругий элемент обеспечит большую чувствительность и меньшую относительную ошибку измерения.

Качество упругого элемента определяется также силой, необходимой для создания определенной упругой деформации. Чтобы вызвать деформацию, равную ε_1 (см. рис. 12.3), для первого элемента требуется меньшая сила, чем для второго, поэтому качество его выше.

Характеристика упругого элемента зависит от его конструкции (числа витков пружины, диаметра проволоки и т.п.) и упругих свойств материала: модуля и предела упругости. Угол наклона характеристики к оси деформации (см. рис. 12.3) определяется модулем упругости. Чем он меньше, тем больше упругая деформация, наибольшая величина которой $\varepsilon_{max} = \sigma_{0,002}/E$. Стали, имея высокий модуль упругости, не обеспечивают высокой чувствительности упругих элементов приборов. Для их изготовления используют сплавы на основе меди (бериллиевые бронзы), которые при практически одинаковом со сталями пределе упругости имеют почти в 2 раза меньший модуль упругости. Различие в модуле упругости этих материалов иллюстрирует рис. 12.3; характеристика *1* соответствует бронзам, характеристика *2* — сталям.

Рабочее напряжение упругого элемента должно быть ниже предела упругости материала, так как при нагружениях, близких к пределу упругости, в сплавах проявляются неупругие эффекты, ухудшающие работу элемента и всего прибора. Чем выше предел упругости материала относительно рабочих напряжений, тем меньше неупругие эффекты и выше класс точности прибора.

К неупругим эффектам относят упругое последействие, релаксацию, гистерезис и внутреннее трение.

Упругое последействие проявляется в отставании части упругой деформации материала от напряжения. При быстром возрастании напряжения в упругом элементе до значения σ_1 (см. рис. 12.1) деформация будет соответствовать точке a и лишь спустя некоторое время достигнет своего истинного значения — точки b. В результате упругого последействия, которое называют «прямым» при нагружении и «обратным» при разгрузке, показания прибора, определяемые упругим элементом, будут отклоняться от истинных значений при быстрой смене нагрузки.

В результате релаксации (см. рис. 12.1) напряжение снизится до точки c. После разгрузки упругий элемент сохранит остаточную деформацию, и показания прибора не возвратятся на нуль.

Гистерезис проявляется в несовпадении характеристик упругого элемента при нагружении и разгрузке (рис. 12.4). В результате не совпадают и показания прибора, определяемые упругим элементом. Гистерезис вызван рассеиванием в материале энергии при упругих напряжениях. Мерой рассеивания упругой энергии является площадь петли гистерезиса. Гистерезис оценивают отношением максимальной ширины петли Г к наибольшей упругой деформации $\varepsilon_{\max}$.

Перечисленные неупругие эффекты возникают из-за неоднородности строения реальных поликристаллов, вследствие чего в отдельных микрообъемах при невысоких напряжениях развивается микропластическая деформация.

Внутреннее трение проявляется при циклических напряжениях ниже предела упругости в результате необратимой потери энергии деформирования. Энергия деформирования теряется вследствие теплообмена в окружающую среду, расходуется на изгибание дислокаций и перемещение внедренных атомов, а в ферромагнитных материалах — на магнитно-упругий эффект, связанный с механострикцией.

В идеально упругом материале при циклическом нагружении, частота которого совпадает с собственной частотой упругого элемента, в результате резонанса наблюдается резкое возрастание амплитуды колебаний элемента. В реальных поликристаллах амплитуда A колебаний упругого элемента растет в некотором интервале частот, что является проявлением внутреннего трения. Ширину этого интервала на высоте $0{,}7A_{\max}$

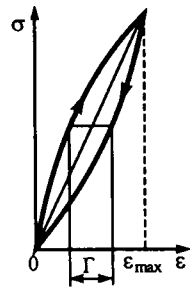


Рис. 12.4. Петля упругого гистерезиса

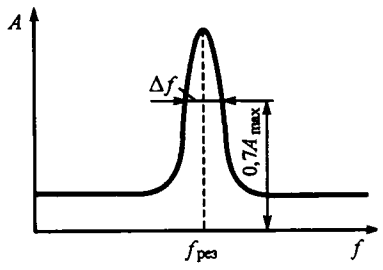


Рис. 12.5. Резонансная кривая упругого элемента

условились принимать за величину внутреннего трения (рис. 12.5). Отношение резонансной частоты $f_{рез}$ к ширине интервала Δf называют добротностью.

Для того чтобы снизить неупругие эффекты, надо повысить сопротивление малым пластическим деформациям, т.е. сформировать малоподвижную дислокационную структуру. Закрепление дислокаций в рассматриваемых сплавах осуществляется выделяющимися после закалки и старения высокодисперсными когерентными частицами вторичных фаз.

Требование стабильной дислокационной структуры реализовано в бериллиевых бронзах и железоникелевых сплавах.

Бериллиевые бронзы используют для изготовления упругих элементов ответственного назначения. Бериллиевые бронзы — это сплавы на медной основе с высоким пределом упругости и низким модулем упругости (ГОСТ 18175–78). Такое сочетание свойств обеспечивает малые неупругие эффекты при больших упругих деформациях. Кроме этого, сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью, электрической проводимостью, немагнитностью, хорошей технологичностью.

Например, сплав БрБ2, в котором содержание бериллия составляет около 2 %, после закалки и старения имеет предел упругости $\sigma_{0,002}$ = = 600 МПа (табл. 12.1).

Увеличение содержания бериллия до 2,5 % повышает предел упругости. Однако высокая стоимость бериллия ограничивает применение такого сплава. Широко используют сплав БрБНТ1,9, легированный титаном и никелем. По упругим свойствам он мало уступает сплаву БрБ2,5.

Дальнейшее повышение предела упругости достигается микролегированием бериллиевых бронз бором (0,01 %) или магнием (0,1 %). Введение этих поверхностно-активных элементов изменяет процессы старения в сторону увеличения объемной доли выделяющихся частиц, степени их дисперсности, а также плотности и равномерности их распределения.

Таблица 12.1. **Химический состав и механические свойства термически упрочненных сплавов для упругих элементов приборов**

Сплав	Содержание элементов*, %					$\sigma_{0,002}$	$E \cdot 10^5$
	Be	Ni	Ti	Al	Cr	МПа	
БрБ2	1,8 – 2,1	0,2 – 0,5	–	–	–	600	1,28
БрБНТ1,9	1,85 – 2,1	0,2 – 0,4	0,1 – 0,25	–	–	650	1,25
36НХТЮ	–	35 – 37	2,7 – 3,2	0,9 – 1,2	11,5 – 13	800	2,2

* По ГОСТ 18175–78.

Разработаны способы термомеханической обработки бериллиевых бронз, при которой сплавы подвергают холодной пластической деформации в закаленном состоянии. Это приводит к более значительному росту предела упругости при старении и сильному снижению упругого последействия. Так, сплав БрБНТ1,9, деформированный на 50 % в закаленном состоянии, после старения при 350 °С в течение 0,25 ч имеет предел упругости $\sigma_{0,002} = 1000$ МПа.

Железоникелевые сплавы (ГОСТ 10994–74) менее дефицитны и дешевле бериллиевых бронз. Они имеют примерно тот же предел упругости, но обладают более высоким модулем упругости, что снижает допустимые упругие деформации элемента.

Сплав 36НХТЮ, применяемый для упругих элементов, является сплавом на железной основе. Высокое содержание никеля и хрома обеспечивает получение аустенитной структуры и способствует высокой коррозионной стойкости. Аустенитная структура придает сплаву хорошие технологические свойства в отношении обрабатываемости давлением и свариваемости. Титан и алюминий образуют с никелем и железом фазы переменной растворимости в аустените, что позволяет упрочнять сплав термической обработкой.

После закалки с 925 – 950 °С сплав приобретает однофазную структуру. В процессе искусственного старения из аустенита выделяется промежуточная метастабильная γ'-фаза, упрочняющая сплав. После старения при 700 °С в течение 2 ч сплав 36ХНТЮ имеет предел упругости $\sigma_{0,002} = 800$ МПа (см. табл. 12.1). Дополнительное легирование молибденом в количестве 8 % (36НХТЮМ8) после термической обработки позволяет получить предел упругости $\sigma_{0,002} = 950$ МПа. Применение термомеханической обработки для сплава 36ХНТЮ повышает предел упругости до $\sigma_{0,002} = 1110$ МПа.

Глава 13

МАТЕРИАЛЫ С МАЛОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

13.1. Особенности материалов с малой плотностью

Материалы с малой плотностью (легкие материалы) широко используются в авиации, ракетной и космической технике, а также в автомобилестроении, судостроении, строительстве и других отраслях промышленности. Применение легких материалов дает возможность снизить массу, увеличить грузоподъемность летательных аппаратов без снижения скорости и дальности полета, повысить скорость движения автомобилей, судов, железнодорожного транспорта.

Основными конструкционными легкими материалами являются пластмассы, цветные металлы Mg, Be, Al, Ti и сплавы на их основе, а также композиционные материалы. Особенно перспективны материалы, которые дают возможность снизить массу конструкций при одновременном повышении их прочности и жесткости. Основными критериями при выборе конструкционных материалов в этом случае являются удельные прочность $\sigma_в/(\rho g)$ и жесткость $E/(\rho g)$. По этим характеристикам легкие материалы неравноценны (табл. 13.1).

Таблица 13.1. **Прочность, удельная прочность и удельная жесткость легких материалов**

Материал	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_в/(\rho g)$	$E/(\rho g)$, км
МА 10 (магний)	430	21	2300
В96 (алюминий)	700	23	2400
ВТ15 (титан)	1500	30	2600
03Н18К9М5Т (железо)	2000	27	2600
Бериллий	680	37	16100

Примечание. В скобках указана основа сплава.

Среди сплавов на основе Al, Mg и пластмасс лишь отдельные группы имеют такие свойства, которые указаны в табл. 13.1. Эти материалы предназначены главным образом для изготовления мало- и средненагруженных деталей.

Материалы с высокой удельной прочностью (сплавы титана и бериллия, композиционные материалы) предназначены в основном для изготовления высоконагруженных деталей. При этом бериллий и его сплавы, а также композиционные материалы, армированные борным и углеродным волокнами, обладают высокой удельной жесткостью.

13.2. Алюминий и его сплавы

13.2.1. Свойства алюминия

Алюминий — металл серебристо-белого цвета. Он не имеет полиморфных превращений и кристаллизуется в решетке ГЦК с периодом $a = 0{,}4041$ нм.

Алюминий обладает малой плотностью, хорошими теплопроводностью и электрической проводимостью (см. § 1.2), высокой пластичностью и коррозионной стойкостью. Примеси ухудшают все эти свойства алюминия.

Постоянные примеси алюминия — Fe, Si, Cu, Zn, Ti. В зависимости от содержания примесей первичный алюминий подразделяют на три класса: особой чистоты А999 ($\leq 0{,}001\,\%$ примесей), высокой чистоты А995, А99, А97, А95 ($0{,}005 - 0{,}05\,\%$ примесей) и технической чистоты А85, А8 и др. ($0{,}15 - 1\,\%$ примесей). Технический алюминий, выпускаемый в виде деформируемого полуфабриката (листы, профили, прутки и др.), маркируют АД0 и АД1. Механические свойства алюминия зависят от его чистоты и состояния. Увеличение содержания примесей и пластическая деформация повышают прочность и твердость алюминия (табл. 13.2).

Ввиду низкой прочности алюминий применяют для ненагруженных деталей и элементов конструкций, когда от материала требуется легкость, свариваемость, пластичность. Так, из него изготовляют рамы, двери, трубопроводы, фольгу, цистерны для перевозки нефти и нефтепродуктов, посуду и др. Благодаря высокой теплопроводности его используют для различных теплообменников, в промышленных и бытовых холодильниках. Высокая электрическая проводимость алюминия способствует его широкому применению для конденсаторов, проводов, кабелей, шин и т.п.

Следует также отметить высокую отражательную способность алюминия, в связи с чем его используют в прожекторах, рефлекторах, экранах

Таблица 13.2. **Механические свойства алюминия**

Марка	Сумма примесей, %	Состояние	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	НВ
А995	0,005	Литое	50	–	45	15
А5	0,5	»	75	–	29	20
А0	1	»	90	–	25	25
		Деформированное и отожженное*	90	30	30	25
		Деформированное	140	100	12	32

* Отжиг алюминия для снятия наклепа проводят при 350 – 400 °С.

телевизоров. Алюминий имеет малое эффективное поперечное сечение захвата нейтронов, он хорошо обрабатывается давлением, сваривается газовой и контактной сваркой, но плохо обрабатывается резанием. Алюминий имеет большую усадку при затвердевании (6 %). Высокие теплота плавления и теплоемкость способствуют медленному остыванию алюминия из жидкого состояния, что дает возможность улучшать отливки из алюминия и его сплавов путем модифицирования, рафинирования и других технологических операций.

13.2.2. Общая характеристика алюминиевых сплавов

Алюминиевые сплавы характеризуются высокой удельной прочностью, способностью сопротивляться инерционным и динамическим нагрузкам, хорошей технологичностью. Временное сопротивление алюминиевых сплавов достигает 500 – 700 МПа при плотности не более 2,850 г/см^3. По удельной прочности некоторые алюминиевые сплавы ($\sigma_в/(\rho g) = 23$ км) приближаются или соответствуют высокопрочным сталям ($\sigma_в/(\rho g) = 27$ км). Большинство алюминиевых сплавов имеют хорошую коррозионную стойкость (за исключением сплавов с медью), высокие теплопроводность и электрическую проводимость, хорошие технологические свойства (обрабатываются давлением, свариваются точечной сваркой, а специальные — сваркой плавлением, в основном хорошо обрабатываются резанием).

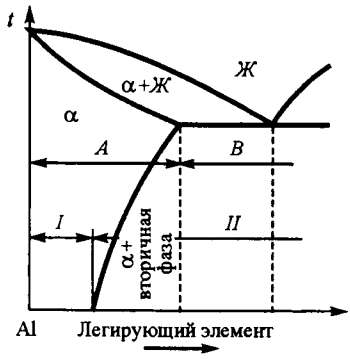


Рис. 13.1. Диаграмма состояния алюминий – легирующий элемент (схема): *A* – деформируемые сплавы; *B* – литейные сплавы; *I, II* – сплавы, неупрочняемые и упрочняемые термической обработкой соответственно

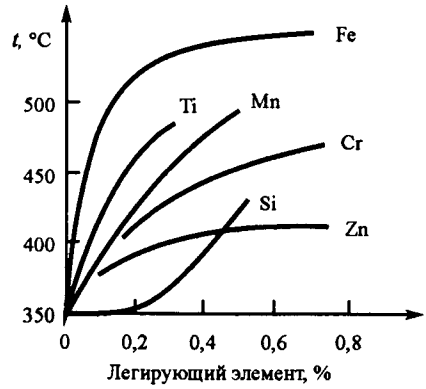


Рис. 13.2. Влияние легирующих элементов на температуру рекристаллизации алюминия

Основными легирующими элементами алюминиевых сплавов являются Cu, Mg, Si, Mn, Zn; реже — Li, Ni, Ti. Многие легирующие элементы образуют с алюминием твердые растворы ограниченной переменной растворимости и промежуточные фазы $CuAl_2$, Mg_2Si и др. (рис. 13.1). Это дает возможность подвергать сплавы упрочняющей термической обработке, состоящей из закалки на пересыщенный твердый раствор и естественного или искусственного старения.

Легирующие элементы, особенно переходные, повышают температуру рекристаллизации алюминия (рис. 13.2.). При кристаллизации они образуют с алюминием пересыщенные твердые растворы. В процессе гомогенизации и горячей обработки давлением происходит распад твердых растворов с образованием тонкодисперсных частиц интерметаллидных фаз, препятствующих прохождению процессов рекристаллизации и упрочняющих сплавы. Это явление получило название структурного упрочнения, а применительно к прессованным полуфабрикатам — пресс-эффекта. По этой причине некоторые алюминиевые сплавы имеют температуру рекристаллизации выше температуры закалки. Для снятия остаточных напряжений в нагартованных полуфабрикатах (деталях), полученных холодной обработкой давлением, а также в фасонных отливках проводят низкий отжиг. Температура отжига находится в пределах 150 – 300 °C.

Конструкционная прочность алюминиевых сплавов зависит от примесей Fe и Si. Они образуют в сплавах нерастворимые в твердом растворе фазы: $FeAl_3$, α(Al, Fe, Si), β(Al, Fe, Si) и др. Независимо от формы

(пластинчатой, игольчатой и т.д.) кристаллы этих фаз снижают пластичность, вязкость разрушения, сопротивление развитию трещин. Легирование сплавов марганцем уменьшает вредное влияние примесей, так как он связывает их в четверную α-фазу (Al, Fe, Si, Mn), кристаллизующуюся в компактной форме. Однако более эффективным способом повышения конструкционной прочности является снижение содержания примесей с 0,5 – 0,7 % (ГОСТ 4784-74) до 0,1 – 0,3 % (чистый сплав), а иногда и до сотых долей процента (сплав повышенной чистоты). В первом случае к марке сплава добавляют букву "ч", например Д16ч, во втором — буквы "пч", например В95пч. Особенно значительно повышаются характеристики пластичности и вязкости разрушения в направлении, перпендикулярном пластическому деформированию. Например, ударная вязкость сплава Д16ч после естественного старения более чем в два раза, а относительное удлинение в 1,5 раза выше, чем у сплава Д16 после той же обработки. Так, $K_{1c} = 43 \ldots 46\,\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для сплава Д16ч и $35 - 36\,\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для сплава Д16. Сплавы повышенной чистоты используют для ответственных нагруженных деталей, например, для силовых элементов конструкции пассажирских и транспортных самолетов.

Алюминиевые сплавы классифицируют по технологии изготовления, способности к упрочнению термической обработкой и свойствам (рис. 13.3).

13.2.3. Деформируемые алюминиевые сплавы

К сплавам, неупрочняемым термической обработкой, относятся сплавы АМц и АМг (табл. 13.3). Сплавы отличаются высокой пластичностью, хорошей свариваемостью и высокой коррозионной стойкостью.

Сплавы типа АМц относятся к системе Al–Mn (рис. 13.4, *а*). Структура сплавов типа АМц состоит из α-твердого раствора и вторичных выделений фазы $MnAl_6$, переходящих в твердый раствор при повышении температуры. В присутствии железа вместо $MnAl_6$ образуется сложная тройная фаза $(Mn, Fe)Al_6$, практически нерастворимая в алюминии, поэтому сплавы типа АМц не упрочняются термической обработкой. В отожженном состоянии они обладают высокой пластичностью и низкой прочностью. Пластическая деформация упрочняет эти сплавы почти в два раза.

Сплавы типа АМг относятся к системе Al–Mg (рис. 13.4, *б*). Магний образует с алюминием α-твердый раствор, концентрация которого при повышении температуры увеличивается от 1,4 до 17,4 % в результате растворения фазы Mg_2Al_3. Однако сплавы, содержащие до 7 % Mg, дают

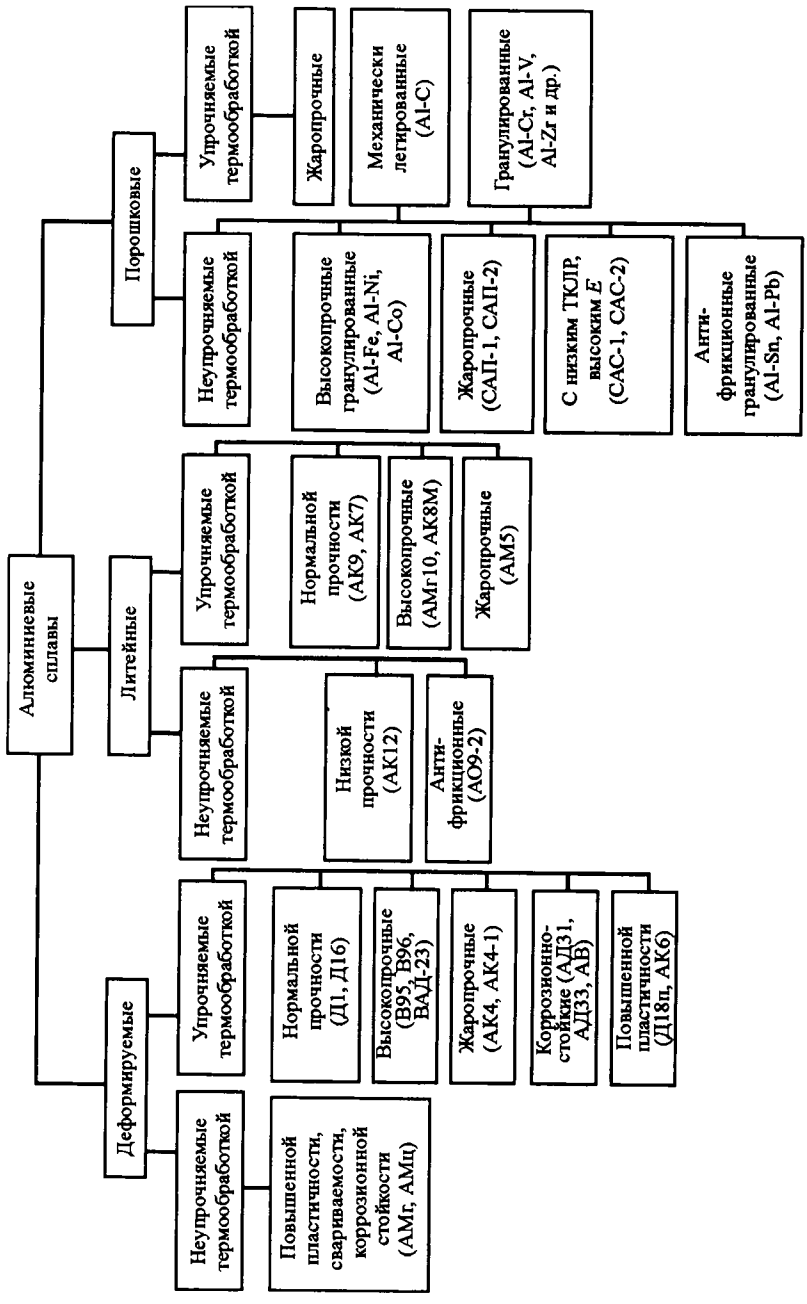


Рис. 13.3. Классификация алюминиевых сплавов

Таблица 13.3. **Химический состав (ГОСТ 4784–74) и механические свойства деформируемых алюминиевых сплавов**

Марка сплава	Содержание элементов (остальное Al), %				Вид полуфабриката	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	σ^*_{-1}	δ, %	НВ
	Cu	Mg	Mn	Прочие		МПа				
АМц*2	–	–	1 – 1,6	–	Листы	130	50	55	20	30
АМг2*2	–	1,8 – 2,6	0,2–0,6	–	»	190	100	125	23	45
АМг6*2	–	5,8 – 6,8	0,5 – 0,8	0,02 – 0,1 Ti, 0,002 – 0,005 Be	»	340	170	–	20	70
Д1*3	3,8 – 4,8	0,4 – 0,8	0,4 – 0,8	–	»	400	240	105	20	95
					Прессованные прутки	480	320	125	14	–
Д16*3	3,8 – 4,9	1,2 – 1,8	0,3 – 0,9	–	Листы, плиты	440	330	115	18	105
					Прессованные прутки	530	400	140	11	–
Д18*3	2,2 – 3	0,2 – 0,5	–	–	Проволока	300	170	95	24	70
В95*4	1,4 – 2	1,8 – 2,8	0,2 – 0,6	0,01 – 0,25 Cr 5 – 7 Zn	Листы, плиты	540	470	150	10	150
					Прессованные прутки	600	560	150	8	150
АК6*4	1,8 – 2,6	0,4 – 0,8	0,4 – 0,8	0,7 – 1,2 Si	Поковки	400	299	125	12	100
АК8*4	3,9 – 4,8	0,4 – 0,8	0,4 – 1	0,6 – 1,2 Si	»	480	380	130	9	135

* На базе $5 \cdot 10^6$ циклов.
*2 Механические свойства после отжига.
*3 То же после закалки и естественного старения.
*4 То же после закалки и искусственного старения.

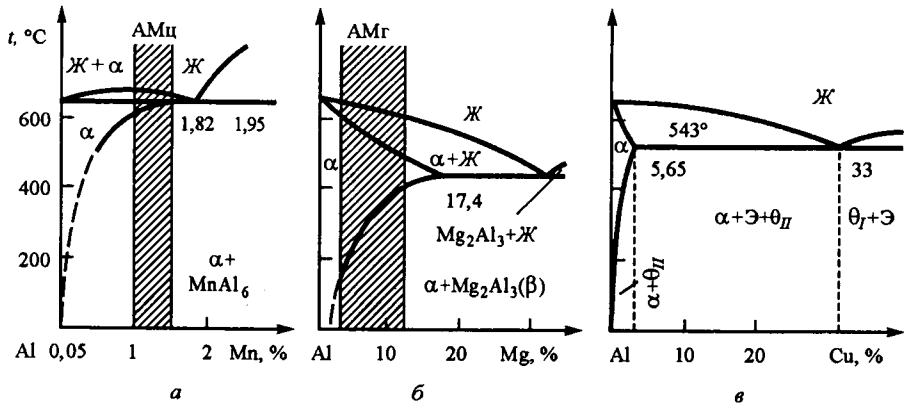


Рис. 13.4. Диаграммы состояния:
а – Al – Mn; *б* – Al – Mg; *в* – Al – Cu

очень незначительное упрочнение при термической обработке. Вследствие этого сплавы типа АМг, как и АМц, упрочняют с помощью пластической деформации и используют в нагартованном (АмгН — 80 % наклепа) и полунагартованном (АмгП — 40 % наклепа) состояниях.

Однако применение наклепа ограничено из-за резкого снижения пластичности сплавов, поэтому их используют в отожженном (мягком — АМгМ) состоянии. Сплавы типа АМц и АМг отжигают при 350 – 420 °С. При повышении содержания магния временное сопротивление возрастает от 110 МПа (АМг1) до 340 МПа (АМг6) при соответствующем снижении относительного удлинения с 28 до 20 %. Легирование магнием, кроме того, вызывает склонность к окислению во время плавки, разливки и кристаллизации, что приводит к появлению в структуре оксидных пленок и снижению механических свойств. Поэтому сплавы с высоким содержанием магния (АМг6, АМг10) для устранения склонности к окислению легируют бериллием. Укрупнение зерна, вызванное бериллием, устраняется добавкой титана или циркония.

Сплавы типа АМц и АМг применяют для изделий, получаемых глубокой вытяжкой, сваркой, от которых требуется высокая коррозионная стойкость (трубопроводы для бензина и масла, сварные баки), а также для заклепок, переборок, корпусов и мачт судов, лифтов, узлов подъемных кранов, рам вагонов, кузовов автомобилей и др.

К сплавам, упрочняемым термической обработкой, относятся главным образом сплавы нормальной прочности и высокопрочные. Типичными представителями являются дуралюмины (маркируют буквой Д). Они характеризуются хорошим сочетанием прочности и пластичности и относятся к сплавам системы Al–Cu–Mg. Согласно диаграмме состояния

Al–Cu (рис. 13.4, *в*), медь с алюминием образуют твердый раствор, максимальная концентрация меди в котором 5,65 % при эвтектической температуре. С понижением температуры растворимость меди уменьшается, достигая 0,1 % при 20 °С. Из твердого раствора при этом выделяется θ-фаза ($CuAl_2$), содержащая ~ 54,1 % Cu. Она имеет объемноцентрированную тетрагональную кристаллическую решетку и обладает сравнительно высокой твердостью (530 HV). В сплавах, дополнительно легированных магнием, помимо θ образуется еще S-фаза ($CuMgAl_2$) с ромбической кристаллической решеткой (564 HV). На рис. 13.5 показано влияние соотношения θ- и S-фаз на прочность. Чем больше меди содержится в сплаве, тем большее количество θ-фазы будет в его структуре (Д1).

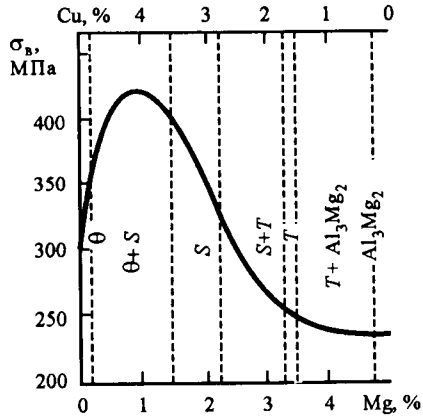


Рис. 13.5. Зависимость прочности дуралюминов от соотношения меди и магния при их постоянном суммарном содержании 5 %

Увеличение содержания магния приводит к росту количества S-фазы и повышению прочности сплавов (Д16). Разница в свойствах особенно значительна после упрочняющей термической обработки (см. табл. 13.3), состоящей из закалки и естественного старения. При закалке сплавы Д16 и Д18 нагревают до 495 – 505 °С, а Д1 — до 500 – 510 °С, затем охлаждают в воде при 40 °С. После закалки структура состоит из пересыщенного твердого раствора и нерастворимых фаз, образуемых примесями. При естественном старении происходит образование зон Г – П, богатых медью и магнием. Старение продолжается 5 – 7 сут. Длительность старения значительно сокращается при увеличении температуры до 40 °С и особенно 100 °С. Более высокие значения $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$ прессованных прутков объясняются пресс-эффектом. Для упрочнения дуралюминов, как правило, применяют закалку с естественным старением, так как в этом случае сплавы обладают лучшей пластичностью и менее чувствительны к концентраторам напряжений.

Искусственному старению (190 °С, 10 ч) подвергают лишь детали, используемые для работы при повышенных температурах (до 200 °С). Большое практическое значение имеет начальный, или «инкубационный», период старения (20 – 60 мин), когда сплав сохраняет высокую пластичность

и низкую твердость. Это позволяет проводить такие технологические операции, как клепка, правка и др. Для проведения подобных операций естественно состаренные сплавы и детали из них можно подвергнуть обработке «на возврат», которая состоит в кратковременной выдержке сплава (1 – 2 мин) при 230 – 300 °С. Во время нагрева рассасываются зоны Г – П и восстанавливается пластичность, свойственная сплавам непосредственно после закалки. Однако применение обработки «на возврат» ограничено тем, что у тонкостенных изделий снижается коррозионная стойкость, а у толстостенных за короткое время выдержки не успевает восстанавливаться пластичность по всему сечению. Увеличение выдержки приводит к искусственному старению сплава на поверхности изделия, что вызывает снижение пластичности.

Дуралюмины широко применяют в авиации. Из сплава Д1, например, изготовляют лопасти воздушных винтов; из Д16 — шпангоуты, нервюры, тяги управления и др. Кроме того, их используют для строительных конструкций, кузовов грузовых автомобилей, обсадных труб и др. Сплав Д18 — один из основных заклепочных алюминиевых сплавов. Заклепки из сплава Д18 ставят в конструкцию после закалки и естественного старения.

Ковочные алюминиевые сплавы маркируют буквами АК. Они обладают хорошей пластичностью и стойки к образованию трещин при горячей пластической деформации. По химическому составу сплавы близки к дуралюминам, отличаясь более высоким содержанием кремния. Поэтому в их структуре вместо фазы S присутствуют кремнийсодержащие фазы — четверная фаза (Al, Cu, Mg, Si) и β-фаза (Mg_2Si). Ковку и штамповку сплавов ведут при 450 – 475 °С. Их применяют после закалки и искусственного старения. Сплавы с пониженным содержанием меди (АК6) отличаются лучшей технологической пластичностью, но меньшей прочностью ($\sigma_в$ = 360 МПа). Их используют для средненагруженных деталей сложной формы: большие и малые крыльчатки, фитинги, качалки, крепежные детали. Сплавы с повышенным содержанием меди (АК8) хуже обрабатываются давлением, но более прочны и применяются для высоконагруженных деталей несложной формы: подмоторные рамы, пояса лонжеронов и др.

Высокопрочные алюмининиевые сплавы маркируют буквой В. Они отличаются высоким временным сопротивлением (600 – 700 МПа) и близким к нему по значению пределом текучести. Высокопрочные сплавы принадлежат к системе Al–Zn–Mg–Cu и содержат добавки марганца и хрома или циркония. Эти элементы, увеличивая неустойчивость твердого раствора, ускоряют его распад, усиливают эффект старения сплава, вызывают пресс-эффект. Цинк, магний и медь образуют M-, S- и T-фазы, обладающие переменной растворимостью в алюминии: соответственно $MgZn_2$,

$CuMgAl_2$ и $Mg_3Zn_3Al_2$. При 480 °С эти фазы переходят в твердый раствор, который фиксируется закалкой. При искусственном старении происходит распад пересыщенного твердого раствора с образованием тонкодисперсных частиц метастабильных M'-, T'- и S'-фаз, вызывающих максимальное упрочнение сплавов. Наибольшее упрочнение вызывают закалка (465 – 475 °С) и старение (140 °С, 16 ч). После такой обработки сплав В95пч имеет $\sigma_в = 560 \ldots 600$ МПа; $\sigma_{0,2} = 480 \ldots 550$ МПа; $\delta = 9 \ldots 12$ %; $K_{1c} = 30$ МПа·м$^{1/2}$; $KCT = 30$ кДж/м^2; твердость — 150 НВ. Подобные сплавы, отличающиеся более высоким содержанием цинка, магния и меди, обладают повышенной прочностью. Так, сплав В96 имеет $\sigma_в = 700$ МПа; $\sigma_{0,2} = 650$ МПа; $\delta = 7$ %; 190 НВ. Однако после указанной термической обработки сплавы имеют низкие пластичность и вязкость разрушения.

Для повышения этих характеристик сплавы подвергают двухступенчатому смягчающему старению при 100 – 120 °С, 3 – 10 ч (первая ступень) и 160 – 170 °С, 10 – 30 ч (вторая ступень). Столь высокие температуры и большие выдержки второй ступени старения приводят к образованию и коагуляции стабильных фаз M, S и T. Предварительное зонное старение (первая ступень) способствует их равномерному распределению, поскольку в сплавах этой системы стабильные фазы образуются из зон Г – П. После смягчающего старения сплав В95пч имеет $\sigma_в = 590 \ldots 540$ МПа; $\sigma_{0,2} = 410 \ldots 470$ МПа; $\delta = 10 \ldots 13$; $K_{1c} = 36$ МПа·м$^{1/2}$; $KCT = 75$ кДж/м^2.

Сплавы применяют для высоконагруженных деталей конструкций, работающих в основном в условиях напряжения сжатия (обшивка, стрингеры, шпангоуты, лонжероны самолетов).

13.2.4. Литейные алюминиевые сплавы

Химический состав и механические свойства некоторых промышленных литейных сплавов приведены в табл. 13.4. Для литейных алюминиевых сплавов наиболее распространена классификация по химическому составу (Al – Si, Al – Cu и Al – Mg).

Лучшими литейными свойствами обладают сплавы Al – Si (силумины). Высокая жидкотекучесть, малая усадка, отсутствие или низкая склонность к образованию горячих трещин и хорошая герметичность силуминов объясняются наличием большого количества эвтектики в структуре этих сплавов. В двойных сплавах Al – Si эвтектика состоит из твердого раствора и кристаллов практически чистого кремния (рис. 13.6, *а*), в легированных (АК9ч и др.) помимо двойной имеются тройные и более сложные эвтектики.

Таблица 13.4. **Химический состав (ГОСТ 1583–89Е) и механические свойства литейных алюминиевых сплавов**

Марка сплава	Содержание элементов (остальное Al), %					Способ литья, вид термической обработки	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	σ_{-1}	δ, %	*KCU*, МДж/м^2	НВ
	Si	Mg	Cu	Mn	Прочие		МПа					
АК12	10 – 12	–	–	–	–	В песчаную форму	130	20	–	2	–	50
						То же + модифицирование	180	80	42	6	–	50
АК9	8 – 10,5	0,15 – 0,3	–	0,2 – 0,5	–	То же, закалка + старение	260	200	75	4	0,5	75
АК7ч	6 – 8	0,2 – 0,4	–	–	–	Под давлением	220	120	–	2	–	50
						В песчаную форму, закалка + старение	220	160	–	3	–	75
АК8М	7,5 – 8,5	0,3 – 0,5	1,0 – 1,5	0,3 – 0,5	0,1 – 0,3 Ti	Под давлением	270	160	–	3	0,2	80
АМ4,5	–	–	4 – 5	–	–	В песчаную форму, закалка + старение	260	200	–	3	–	70
АМ5			4,5 – 5,3	0,6 – 1	0,15 – 0,35 Ti	То же	360	250	–	3	–	100
АМг10	–	9,5 – 11,5	–	–	0,05 – 0,15 Be, 0,05 – 0,2 Zr, 0,05 – 0,15 Ti	В песчаную форму, закалка	360	180	70	15	–	75



а *б*

Рис. 13.6. Микроструктуры сплава АК12. ×340:
а – до модифицирования; *б* – после модифицирования

Плотность большинства силуминов 2650 кг/м^3, т.е. меньше плотности чистого алюминия (2700 кг/м^3). Они хорошо свариваются.

Механические свойства зависят от химического состава, технологии изготовления (модифицирования, способа литья и т.д.), а также термической обработки (см. табл. 13.4). В двойных силуминах с увеличением содержания кремния до эвтектического состава снижается пластичность и повышается прочность. Появление в структуре сплавов крупных кристаллов первичного кремния вызывает снижение прочности и пластичности (рис. 13.7). Несмотря на увеличение растворимости кремния в алюминии от 0,05 % при 200 °С до 1,65 % при эвтектической температуре, двойные сплавы не упрочняются термической обработкой. Это объясняется высокой скоростью распада твердого раствора, который частично происходит уже при закалке, а также большой склонностью к коагуляции стабильных выделений кремния. Единственным способом повышения механических свойств этих сплавов является измельчение структуры путем модифицирования.

Силумины обычно модифицируют натрием, который в виде хлористых и фтористых солей вводят в жидкий сплав в количестве 2 – 3 % от массы сплава. Помимо модифицирующего действия натрий сдвигает эвтектическую точку в системе Al – Si в сторону больших содержаний кремния (рис. 13.8). Благодаря этому эвтектический по составу сплав (АК12) становится доэвтектическим. В его структуре помимо мелкокристаллической эвтектики появляются первичные кристаллы мягкой пластичной фазы — твердого раствора (рис. 13.6, *б*). Все это приводит к увеличению пластичности и прочности (см. рис. 13.7, табл. 13.4).

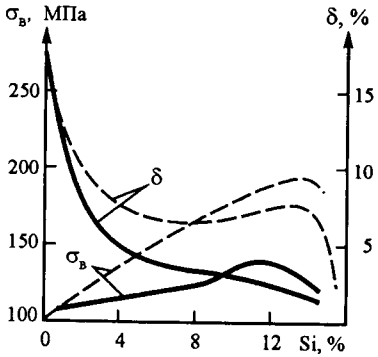


Рис. 13.7. Зависимость механических свойств для модифицированного (штриховые линии) и немодифицированного (сплошные линии) силумина от содержания кремния

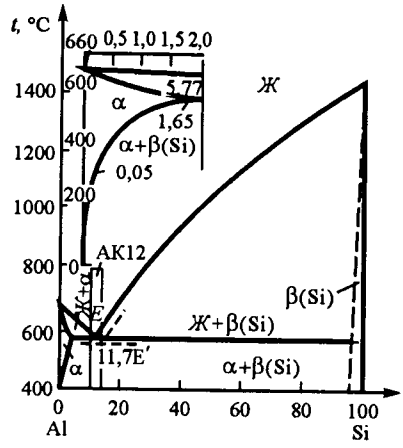


Рис. 13.8. Диаграмма состояния Al – Si

Модифицируют как двойные, так и легированные силумины, содержащие более 5 – 6 % Si. Для легирования силуминов часто используют Mg, Cu, Mn, Ti; реже — Ni, Zr, Cr и др. Растворяясь в алюминии, они повышают прочность и твердость силуминов. Кроме того, медь улучшает обрабатываемость резанием, титан оказывает модифицирующее действие. Медь и магний, обладая переменной растворимостью в алюминии, способствуют упрочнению силуминов при термической обработке, как правило, состоящей из закалки и искусственного старения. Температура закалки различных силуминов находится в пределах 515 – 535 °C, температура старения — в интервале 150 – 180 °C. Грубокристаллическая структура литейных сплавов требует больших выдержек при нагреве под закалку (5 – 10 ч) и при старении (10 – 20 ч). Переходные металлы, например, Mn, Ti, Zr, способствуют получению пересыщенных твердых растворов при кристаллизации в условиях больших скоростей охлаждения, что вызывает некоторое упрочнение сплавов при старении без предварительной закалки.

Из легированных силуминов средней прочности наибольшее применение в промышленности нашли сплавы с добавками магния (АК7ч), магния и марганца (АК9ч). Наибольшее упрочнение вызывает метастабильная β'-фаза (Mg_2Si).

Легированные силумины применяют для средних и крупных литых деталей ответственного назначения: корпусов компрессора, картеров, головок цилиндров. Высокопрочный сплав АК8М, разработанный в МВТУ

им. Н.Э. Баумана, предназначен для литья под давлением. Сплав обладает хорошими литейными свойствами, обрабатываемостью резанием, свариваемостью и коррозионной стойкостью. Марганец и титан, а также большая скорость кристаллизации при литье под давлением способствуют получению метастабильной структуры при отливке деталей. Это дает возможность упрочнять отливки путем искусственного старения без предварительной закалки. Упрочнение вызывают θ- и β-фазы ($CuAl_2$ и Mg_2Si). Наилучшим является старение при 175 °С в течение 8 ч, когда выделяются метастабильные θ'- и β'-фазы; при этом $\sigma_в$ увеличивается на 30 – 40 МПа, НВ – на 18.

При изготовлении деталей другими методами литья сплав АК8М подвергают полной упрочняющей термической обработке — закалке от 515 ± 5 °С и старению при 175 °С.

Сплав АК8М применяют для литья под давлением нагруженных деталей, например блоков цилиндров, головок блоков и других деталей автомобильных двигателей.

Сплавы системы Al – Cu (АМ4,5; АМ5) характеризуются высокой прочностью при обычных и повышенных температурах; они хорошо обрабатываются резанием и свариваются. Вместе с тем из-за отсутствия эвтектики сплавы обладают плохими литейными свойствами, имеют низкую герметичность. Как и деформируемые сплавы этой системы, они имеют структуру твердого раствора, но отличаются повышенным содержанием меди (см. рис. 13.4, *в*). Эвтектика в данной системе (в отличие от силуминов) образуется при высоком содержании меди (33 %), поэтому имеет большое количество твердой и хрупкой θ-фазы ($CuAl_2$), вызывающей хрупкость эвтектических сплавов.

Литейные и механические свойства сплавов системы Al – Cu улучшаются в результате легирования титаном и марганцем (АМ5). Марганец, образуя пересыщенный твердый раствор при кристаллизации из жидкого состояния, способствует значительному упрочнению сплава. Во время нагрева сплава под закалку наряду с растворением θ-фазы из твердого раствора выпадают мелкодисперсные частицы фазы $Al_{12}Mn_2Cu$, увеличивающие прочность при обычных и повышенных температурах. Например, после закалки сплав АМ5 имеет следующие механические свойства: $\sigma_в = 320$ МПа; $\sigma_{0,2} = 180$ МПа; $\delta = 9$ %; 80 НВ. При последующем искусственном старении происходит дальнейшее упрочнение сплава, вызываемое уже θ-фазой, так предел текучести увеличивается почти на 40 %, достигая 250 МПа. Сплавы системы Al – Cu используют для деталей, работающих при температурах до 300 °С.

Сплавы системы Al – Mg (АМг, АМг10) обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью, вязкостью и хорошей обрабатываемостью

резанием. Они не содержат в структуре эвтектики по той же причине, что и сплавы системы Al – Cu, и характеризуются невысокими литейными свойствами, пониженной герметичностью и, кроме того, повышенной чувствительностью к примесям Fe, Si, которые образуют в этих сплавах нерастворимые фазы, снижающие пластичность сплавов.

Для того чтобы предотвратить окисление, плавку и разливку двойных сплавов алюминия с магнием АМг необходимо вести под защитными флюсами. Легирование двойных сплавов Be, Ti, Zr не только устраняет их склонность к окислению и росту зерна, но и тормозит естественное старение, вызывающее снижение пластичности и вязкости сплавов. Наилучшие механические свойства сплавы системы Al – Mg приобретают после закалки от 530 °C, когда весь магний находится в твердом растворе.

Сплавы системы Al – Mg применяют для изготовления деталей, работающих в условиях высокой влажности, в судо-, самолето- и ракетостроении. Из них делают детали приборов, вилки шасси и хвостового оперения, штурвалы и др.

13.2.5. Гранулированные сплавы

Гранулированными называют сплавы, полученные путем компактирования из частиц (гранул), отлитых со сверхвысокой скоростью кристаллизации. Гранулы получают при кристаллизации в условиях скоростей охлаждения $10^3 - 10^6$ °C/с. Такие скорости охлаждения достигаются различными методами, например, распылением жидкого металла струей чистого нейтрального газа. В зависимости от давления газа и условий кристаллизации диаметр гранул колеблется от нескольких микрометров до нескольких миллиметров.

Гранулы, а следовательно, и готовые полуфабрикаты (изделия) имеют чрезвычайно мелкозернистую структуру и минимальную легкоустранимую ликвацию. Но особенно большим достоинством гранулированных сплавов является метастабильное состояние. При столь высоких скоростях охлаждения при кристаллизации получаются пересыщенные твердые растворы с концентрацией, в 2,5 – 5 раз превосходящей предельную растворимость компонентов в равновесных условиях. Такие твердые растворы называют аномально пересыщенными. Степень пересыщения возрастает в соответствии с расположением металлов в следующем ряду: Cr, V, Mn, Ti, Zr.

В процессе технологических операций горячего компактирования сплавов (400 – 450 °C) из пересыщенного твердого раствора выпадают дисперсные частицы интерметаллидных фаз (Al_6Mn, Al_7Cr, Al_3Zr и др.),

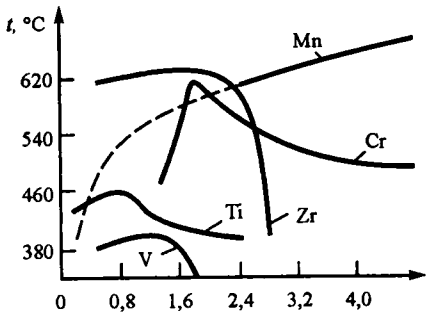


Рис. 13.9. Влияние легирующих элементов на температуру рекристаллизации прессованных прутков, полученных из гранул

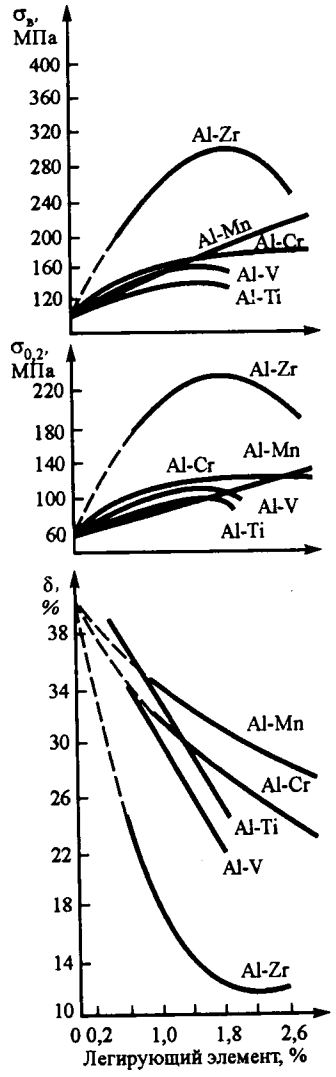


Рис. 13.10. Зависимость механических свойств прессованных прутков, полученных из гранул, от содержания легирующих элементов

которые повышают температуру рекристаллизации (рис. 13.9), увеличивают прочность при обычных (рис. 13.10) и повышенных температурах.

Большой интерес представляют гранулированные сплавы алюминия с элементами, практически нерастворимыми в нем в равновесных условиях и сильно отличающимися от алюминия по плотности. Такие сплавы имеют гетерогенную структуру, представляющую собой алюминиевую матрицу с равномерно распределенными дисперсными (из-за высокой скорости кристаллизации) включениями второй фазы. В сплавах, легированных сравнительно тугоплавкими металлами (Fe, Ni, Co), такими фазами будут интерметаллиды. Они эффективно упрочняют сплавы. В сплавах с такими легкоплавкими металлами, как олово и свинец, в алюминии будут присутствовать дисперсные включения чистых металлов, соответственно олова и свинца. Эти сплавы обладают хорошими

антифрикционными свойствами. Стандартные деформируемые сплавы типа дуралюминов (Д16) в гранулированном варианте имеют дополнительный эффект упрочнения из-за наличия дисперсных частиц интерметаллидных фаз переходных металлов и нерастворимых фаз. При повышенном содержании переходных металлов $\sigma_в$ достигает 800 МПа.

13.3. Сплавы на основе магния

13.3.1. Свойства магния

Магний — металл серебристо-белого цвета. Он не имеет полиморфных превращений и кристаллизуется в ГП решетке с периодами a = = 0,3202 нм, c = 0,5199 нм (c/a = 1,6209).

Магний и его сплавы отличаются низкой плотностью (см. § 1.2), хорошей обрабатываемостью резанием, способностью воспринимать ударные и гасить вибрационные нагрузки. Удельная вибрационная прочность магниевых сплавов с учетом демпфирующей способности почти в 100 раз больше, чем у дуралюминов, и в 20 раз, чем у легированных сталей. Теплопроводность магния в 1,5, а электрическая проводимость — в 2 раза ниже, чем у алюминия. Примерно в 1,5 раза меньше, чем у алюминия, и его модуль нормальной упругости. Однако магний и алюминий близки по удельной жесткости.

В зависимости от содержания примесей установлены следующие марки магния (ГОСТ 804 - 93: Мг96 (99,96 % Mg), Мг95 (99,95 % Mg), Мг90 (99,90 % Mg). В настоящее время освоено производство магния высокой чистоты (99,9999 % Mg). Примеси Fe, Si, Ni, Cu понижают и без того низкие пластичность и коррозионную стойкость магния. При нагреве магний активно окисляется и при температуре выше 623 °С на воздухе воспламеняется. Это затрудняет плавку и разливку магния и его сплавов. Порошок, тонкая лента, мелкая стружка магния представляют большую опасность, так как они способны самовозгораться на воздухе, горят с выделением большого количества теплоты и излучением ослепительно яркого света.

Литой магний имеет крупнокристаллическую структуру и низкие механические свойства: $\sigma_в$ = 110...120 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 20...30 МПа; δ = = 6...8 %; твердость — 30 НВ. Модифицирование цирконием и пластическая деформация, приводящие к измельчению структуры, несколько улучшают его механические свойства: $\sigma_в$ = 260 МПа; δ = 9 % (холоднокатаный

лист). Отжиг для снятия наклепа проводят при 330 – 350 °С, в результате чего магний имеет следующие свойства: $\sigma_в = 190$ МПа; $\sigma_{0,2} = 98$ МПа; $\delta = 15 \ldots 17$ %; твердость — 40 НВ. Наклеп для упрочнения магния применяют редко, так как он вызывает возникновение развитой текстуры деформации и анизотропии свойств. Магний и его сплавы обрабатывают давлением при 350 – 450 °С в состоянии наибольшей пластичности.

Чистый магний из-за низких механических свойств как конструкционный материал практически не применяют. Его используют в пиротехнике, в химической промышленности для синтеза органических соединений, в металлургии различных металлов и сплавов как раскислитель, восстановитель и легирующий элемент.

13.3.2. Общая характеристика магниевых сплавов

Достоинством магниевых сплавов является высокая удельная прочность. Временное сопротивление отдельных сплавов достигает 250 – 400 МПа при плотности менее $2 \cdot 10^3$ кг/м^3 (табл. 13.5). В горячем состоянии магниевые сплавы хорошо куются, прокатываются и прессуются.

Основными легирующими элементами магниевых сплавов являются Al, Zn, Mn. Для дополнительного легирования используют Zr, Cd, Ce, Nd и другие элементы. Механические свойства сплавов магния при 20 – 25 °С улучшаются при легировании Al, Zn, Zr (рис. 13.11), при повышенной температуре — добавкой Ce, Nd (рис. 13.12).

Цирконий и церий оказывают модифицирующее действие на структуру сплавов магния. Особенно эффективно модифицирует цирконий. Добавка 0,5 – 0,7 % Zr уменьшает размер зерна магния в 80 – 100 раз. Это объясняется структурным и размерным соответствием кристаллических решеток Mg и Zr_α (ГП с периодами $a = 0{,}3223$ нм, $c = 0{,}5123$ нм). Кроме того, цирконий и марганец способствуют устранению или значительному уменьшению влияния примесей железа и никеля на свойства сплавов. Они образуют с этими элементами промежуточные фазы большой плотности, которые при кристаллизации выпадают на дно тигля, очищая тем самым сплавы от вредных примесей.

Увеличение растворимости легирующих элементов в магнии с повышением температуры (рис. 13.13) дает возможность упрочнять магниевые сплавы с помощью закалки и искусственного старения. Однако термическая обработка магниевых сплавов затруднена из-за замедленных диффузионных процессов в магниевом твердом растворе. Малая скорость диффузии требует больших выдержек при нагреве под закалку (до 16 – 30 ч)

Таблица 13.5. **Химический состав и механические свойства магниевых сплавов**

Марка сплава	Содержание элементов (остальное Mg), %				$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	*KCU*, МДж/м²	НВ
	Mn	Zn	Al	Прочие	МПа		%			
Деформируемые сплавы (ГОСТ 14957-76)										
МА5*	0,15 – 0,5	0,2 – 0,8	7,8 – 9,2	–	320	220	14	–	–	55
МА11*	1,5 – 2,5	–	–	2,5 – 4 Nd, 0,1 – 0,25 Ni	280	140	10	–	0,35	–
МА14*	–	5 – 6	–	0,3 – 0,9 Zr	350	300	9	–	0,6	60
МА19*	–	5,5 – 7	–	0,5-1 Zr, 0,2 – 1 Cd, 1,4 – 2 Nd	380	330	5	–	0,5	80
Литейные сплавы (ГОСТ 2856-79)										
МЛ5*	0,15 – 0,5	0,2 – 0,8	7,5 – 9	–	255	120	6	15	0,5	25
МЛ8*	–	5,5 – 6,6	–	0,7 – 1,1 Zr, 0,2 – 0,8 Cd	255	155	5	13	–	–
МЛ12*	–	4 – 5	–	0,6 – 1,1 Zr	270	160	6	12	0,4	–
МЛ9	–	–	–	0,4 – 1 Zr, 0,2 – 0,8 Y, 1,9 – 2,6 Nd	200	95	8	–	0,7	–
МЛ10	–	0,1 – 0,7	–	0,4 – 1 Zr, 2,2 – 2,8 Nd	200	95	6	–	0,5	26
МЛ15	–	4 – 5	–	0,7 – 1,1 Zr, 0,6 – 1,2 La	210	130	3	5	0,5	28

* Свойства приведены после закалки и старения; для остальных сплавов – в литом состоянии.

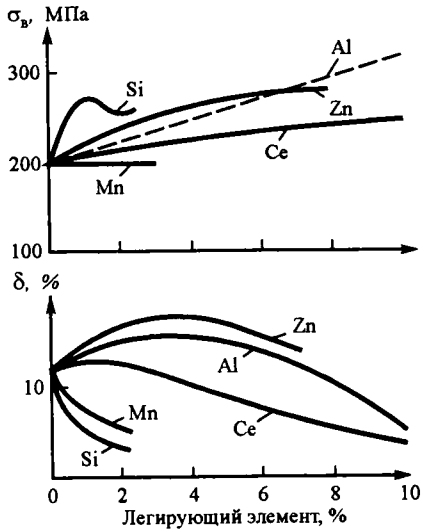


Рис. 13.11. Влияние легирующих элементов на механические свойства магния при 20 °С (прессованные прутки)

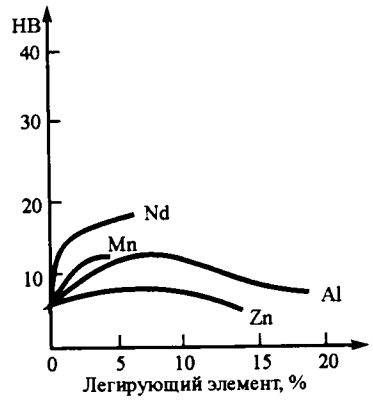


Рис. 13.12. Влияние легирующих элементов на твердость магния при 250 °С

для растворения вторичных фаз. Благодаря этому такие сплавы можно закаливать на воздухе. При искусственном старении необходимы высокие температуры (до 200°С) и большие выдержки (до 16 – 24 ч). Наибольшее упрочнение термической обработкой достигается у сплавов магния, легированных неодимом.

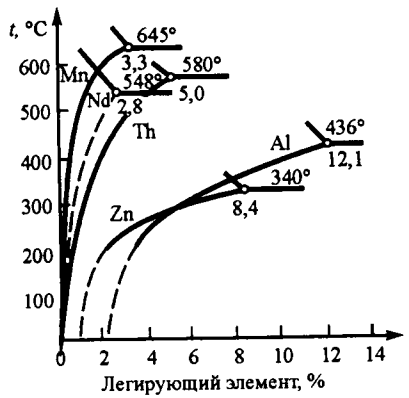


Рис. 13.13. Растворимость легирующих элементов в магнии

Временное сопротивление и особенно предел текучести магниевых сплавов значительно повышаются с помощью термомеханической обработки. ВТМО магниевых сплавов состоит в пластическом деформировании при температуре закалки и последующем старении, НТМО — в холодном или теплом (ниже температуры рекристаллизации) деформировании (10 – 15 %).

Из других видов термической обработки к магниевым сплавам применимы различные виды отжига: гомогенизационный, рекристаллизационный и отжиг для снятия остаточных напряжений. Для деформируемых сплавов диффузионный отжиг совмещают с нагревом для горячей обра-

ботки давлением. Температура рекристаллизации магниевых сплавов в зависимости от их состава находится в интервале 150 – 300 °С, а рекристаллизационного отжига — в интервале 250 – 350 °С. Более высокие температуры вызывают рост зерна и понижение механических свойств. Отжиг для снятия остаточных напряжений проводят при температурах ниже температур рекристаллизации.

Магниевые сплавы хорошо обрабатываются резанием (лучше, чем стали, алюминиевые и медные сплавы), легко шлифуются и полируются. Высокие скорости резания и небольшой расход энергии способствуют снижению стоимости обработки резанием деталей из магниевых сплавов по сравнению с другими сплавами. Они удовлетворительно свариваются контактной роликовой и дуговой сваркой. Дуговую сварку рекомендуется проводить в защитной среде из инертных газов. Прочность сварных швов деформируемых сплавов составляет 90 % от прочности основного металла.

К недостаткам магниевых сплавов наряду с низкой коррозионной стойкостью и малым модулем упругости следует отнести плохие литейные свойства, склонность к газонасыщению, окислению и воспламенению при их приготовлении. Небольшие добавки бериллия (0,02 – 0,05 %) уменьшают склонность к окислению, а кальция (до 0,2 %) — к образованию пор в отливках. Плавку и разливку магниевых сплавов ведут под специальными флюсами.

Для защиты от коррозии изделия из магниевых сплавов подвергают оксидированию с последующим нанесением лакокрасочных покрытий. Хорошие результаты получены при использовании эпоксидных пленок, перхлорвиниловых и силиконовых эмалей.

По технологии изготовления магниевые сплавы подразделяют на литейные (МЛ) и деформируемые (МА); по механическим свойствам — на сплавы невысокой и средней прочности, высокопрочные и жаропрочные; по склонности к упрочнению с помощью термической обработки — на упрочняемые и неупрочняемые. Для повышения пластичности магниевых сплавов в них понижают содержание вредных примесей Fe, Ni, Cu (сплавы повышенной чистоты). В этом случае к марке сплава добавляют строчные буквы «пч», например, МЛ5пч или МА2пч.

13.3.3. Деформируемые магниевые сплавы

Химический состав (ГОСТ 14957-76) и типичные механические свойства некоторых деформируемых сплавов представлены в табл. 13.5. Среди

деформируемых сплавов наибольшей прочностью обладают сплавы систем Mg – Al и Mg – Zn, легированные цирконием, кадмием, серебром, редкоземельными металлами.

Сплавы системы Mg – Al содержат 0,2 – 1,5 % Zn (МА5). Алюминий и цинк обладают высокой растворимостью в магнии. Повышение их содержания в сплаве приводит к увеличению прочности сначала в результате возрастания концентрации твердого раствора, а затем благодаря появлению вторичных фаз Mg_4Al_3 и $Mg_3Zn_3Al_2$. Однако в промышленные сплавы не вводят более 10 % Al и более 6 % Zn, так как большое количество промежуточных фаз вызывает снижение пластичности. Сравнительно небольшой (около 30 %) эффект упрочнения этих сплавов объясняется тем, что при распаде твердого раствора образуются сразу стабильные фазы с относительно большим расстоянием между частицами. Причем упрочняющие фазы в этих сплавах обладают большой склонностью к коагуляции, которая начинается до достижения полного распада пересыщенного твердого раствора.

Цинк и алюминий придают сплавам хорошую технологическую пластичность, что позволяет изготовлять из них кованые и штампованные детали сложной формы (например, крыльчатки и жалюзи капота самолета). Для устранения вредного влияния железа сплавы дополнительно легируют марганцем. Сплавы с низким содержанием алюминия и поэтому небольшим количеством вторичных фаз в структуре дают незначительное упрочнение при закалке и старении. Их применяют в горячепрессованном или отожженном состоянии. Сплавы с высоким содержанием алюминия, дополнительно легированные серебром и кадмием (МА10), обладают самыми высокими прочностью ($\sigma_в$ = 430 МПа) и удельной прочностью (24 км) среди магниевых сплавов.

Кадмий неограниченно растворяется в магнии и не образует собственных фаз в сплавах системы Mg – Al. Легируя твердый раствор, кадмий повышает прочность и технологическую пластичность сплавов. Серебро обладает хотя и ограниченной, но значительной (15,5 %) растворимостью в магнии. Высокая прочность этих сплавов объясняется наличием высоколегированного алюминием, серебром и кадмием твердого раствора и большого количества упрочняющей фазы Mg_4Al_3.

Высокопрочные сплавы системы Mg – Zn дополнительно легируют цирконием (МА14), кадмием, редкоземельными металлами (МА15, МА19 и др.). Увеличение содержания цинка в сплавах приводит к резкому повышению прочности и некоторому улучшению пластичности в результате легирования твердого раствора. Появление в структуре сплавов интерметаллидной фазы $MgZn_2$ ведет к дальнейшему упрочнению и снижению пластичности. Для того чтобы сохранить пластичность на допустимом уровне, содержание цинка в промышленных сплавах ограничивают 5 – 6 %.

Цирконий оказывает рафинирующее и модифицирующее действие. Вступая в соединение с водородом, он уменьшает пористость. Измельчая структуру сплавов системы Mg – Zn, цирконий повышает временное сопротивление и особенно предел текучести и пластичность. Полной упрочняющей термической обработке эти сплавы обычно не подвергают, так как при нагреве под закалку снимается наклеп, полученный полуфабрикатами при прессовании, штамповке; упрочнение при старении настолько мало, что не обеспечивает уровня исходных свойств. Больший эффект дает старение, проведенное непосредственно после прессования (штамповки). К недостаткам этих сплавов можно отнести сложность их приготовления, обусловленную низкой растворимостью циркония в жидком магнии, а также склонность к образованию трещин, затрудняющих горячую прокатку и сварку сплавов. Сплавы системы Mg – Zn применяют для несвариваемых сильно нагруженных деталей (обшивки самолетов, деталей грузоподъемных машин, автомобилей, ткацких станков и др.).

Кадмий в сплавах системы Mg – Zn не образует промежуточных фаз. Легируя твердый раствор, он повышает прочность и пластичность сплавов этой системы. Редкоземельные металлы дополнительно увеличивают прочностные характеристики в результате образования промежуточных интерметаллидных фаз.

Сплавы системы Mg – Zn, легированные литием с добавками кадмия (МА21) или церия (МА18), относятся к сверхлегким (плотность 1,350 – 1,600 т/м^3). Они обладают хорошей пластичностью, малой анизотропией свойств, высокой прочностью при криогенных температурах, отсутствием чувствительности к надрезу.

Магниевые сплавы выпускаются в виде поковок, штамповок, листов, прутков, труб, профилей.

13.3.4. Литейные магниевые сплавы

По химическому составу многие литейные сплавы магния близки к деформируемым (см. табл. 13.5). Преимуществом литейных сплавов перед деформируемыми является значительная экономия металла при производстве деталей, поскольку высокая точность размеров и хорошая чистота поверхности отливок почти исключают их обработку резанием. Однако из-за грубозернистой литой структуры они имеют более низкие механические свойства, особенно пластичность. Улучшение механических свойств литейных сплавов достигается различными способами: перегревом, модифицированием, гомогенизацией отливок, а также применением особо чистых шихтовых материалов при приготовлении сплавов. Перегрев дает

хорошие результаты в сплавах с алюминием, выплавленных в железных тиглях. В результате взаимодействия алюминия с железом образуются частицы соединения $FeAl_3$, которые являются дополнительными центрами кристаллизации.

Для модифицирования используют цирконий, магнезит, мел. При гомогенизации происходит растворение грубых интерметаллидных фаз, охрупчивающих сплавы.

Механические свойства литейных магниевых сплавов в основном находятся на уровне свойств литейных алюминиевых сплавов, но, обладая меньшей плотностью, магниевые сплавы превосходят их по удельной прочности.

Наибольшее применение нашли сплавы системы Mg – Al – Zn, особенно сплавы с повышенным содержанием алюминия. Для сплавов этой системы характерен более широкий, чем у алюминиевых сплавов, интервал кристаллизации. В результате они обладают пониженной жидкотекучестью, усадочной пористостью и низкой герметичностью, склонностью к образованию горячих трещин. С увеличением содержания алюминия литейные свойства сначала ухудшаются, поскольку увеличивается интервал кристаллизации, а затем при появлении неравновесной эвтектики — улучшаются; повышаются прочностные характеристики. Однако из-за большого количества интерметаллидных фаз, в том числе и эвтектических (рис. 13.14), сплавы с большим содержанием алюминия обладают пониженной пластичностью. Наилучшее сочетание литейных и механических свойств имеют сплавы, содержащие 7,5 – 10 % Al (МЛ5, МЛ6). Небольшие добавки цинка способствуют улучшению технологических свойств. Гомогенизация при 420 °С (12 – 24 ч) и закалка с этой температуры способствуют повышению прочности и пластичности. Вследствие малой скорости диффузии алюминия в магнии сплавы закаливаются при охлаждении на воздухе. Старение при 170 – 190 °С дополнительно повышает временное сопротивление и особенно предел текучести сплавов.

Малая плотность магниевых сплавов, а в отдельных случаях высокая удельная прочность способствуют их широкому применению в самолетостроении (корпуса приборов, насосов, коробок передач, фонари и двери кабин и т.д.), ракетной технике (корпуса ракет, обтекатели, топливные и кислородные баки, стабилизаторы), конструкциях автомобилей, особенно гоночных (корпуса, колеса, помпы и др.), в приборостроении (корпуса и детали приборов). Вследствие малой способности к поглощению тепловых нейтронов магниевые сплавы используют в атомной технике, а благодаря высокой демпфирующей способности — при производстве кожухов для электронной аппаратуры.



Рис. 13.14. Микроструктура сплава МЛ5 в литом состоянии. ×340

Более высокими технологическими и механическими свойствами при 20 – 25 °С и повышенных температурах обладают сплавы магния с цинком и цирконием (МЛ12), а также сплавы, дополнительно легированные кадмием (МЛ8), редкоземельными металлами (МЛ9, МЛ10). Последние улучшают литейные свойства магниевых сплавов, снижают склонность к образованию горячих трещин и пористости, увеличивают прочность при обычных и повышенных температурах. Цирконий значительно измельчает крупнозернистую структуру отливок, способствует очистке сплавов от вредных примесей, благоприятно влияет на свойства твердого раствора, повышает температуру рекристаллизации. Кадмий улучшает механические и технологические свойства.

Высокопрочные литейные сплавы применяют для нагруженных деталей самолетов и авиадвигателей (корпусов компрессоров, картеров, ферм шасси, колонок управления и др.).

13.4. Неметаллические материалы

13.4.1. Пластмассы

Общая характеристика

Пластическими массами, или *пластмассами*, называют материалы, изготовленные на основе полимеров. Состав композиций разнообразен: простые пластмассы — это полимеры без добавок, сложные пластмассы — это смеси полимеров с различными добавками (наполнители, стабилизаторы, пластификаторы и т.д.).

Наполнители — это органические и неорганические вещества в виде порошков (древесная мука, сажа, слюда, SiO_2, тальк, TiO_2, графит), волокон (хлопчатобумажные, стеклянные, асбестовые, полимерные), листов (бумага, ткани из различных волокон, древесный шпон). Их добавляют в количестве 40 – 70 % для повышения механических свойств, снижения стоимости, изменения других параметров.

Стабилизаторы — различные органические вещества, которые вводят в количестве нескольких процентов для сохранения структуры молекул и стабилизации свойств. Под влиянием окружающей среды происходит как разрыв макромолекул на части, так и соединение макромолекул между собой поперечными связями. Изменения исходной структуры макромолекул составляют сущность старения пластмасс, которое необратимо снижает прочность и долговечность изделий. Добавки стабилизаторов замедляют старение.

Пластификаторы — вещества, которые уменьшают межмолекулярное взаимодействие и хорошо совмещаются с полимерами. Их добавляют в количестве 10 – 20 % для уменьшения хрупкости и улучшения формуемости. Часто пластификаторами служат эфиры, а иногда и полимеры с гибкими молекулами.

Специальные добавки — смазочные материалы, красители, добавки для уменьшения статических зарядов и горючести, для защиты от плесени, ускорители и замедлители отверждения и другие — служат для изменения или усиления какого-либо свойства.

Отвердители в количестве нескольких процентов добавляют к термореактивным пластмассам для отверждения. При этом между макромолекулами возникают поперечные связи, а молекулы отвердителя встраиваются в общую молекулярную сетку. В качестве отвердителей используют органические перекиси и другие вещества, серу (в резинах).

Основой классификации пластмасс служит химический состав полимера. В зависимости от полимера пластмассы разделяют на фенолоформальдегидные (фенопласты), эпоксидные, полиамидные, полиуретановые, стирольные и др.

Применение пластмасс как конструкционных материалов, экономически целесообразно. По сравнению с металлами переработка пластмасс менее трудоемка, число операций в несколько раз меньше и отходов получается немного. Пластмассовые детали, как правило, не нуждаются в отделочных операциях.

Отличительными особенностями пластмасс являются малая плотность (1 – 2 г/см^3, а у пенопластов от 0,015 до 0,8 г/см^3); высокая химическая стойкость, хорошие электроизоляционные свойства, невысокая теплопроводность (0,2 – 0,3 Вт/(м·°С)) и значительное тепловое расширение (в

10 – 30 раз больше, чем у обычных сталей). Преимущества пластмасс в сочетании с удобством переработки обеспечили им применение в машиностроении, несмотря на ограниченную теплостойкость, малую жесткость и небольшую вязкость по сравнению с металлами.

Механические свойства термопластичных пластмасс

Термопластичные пластмассы (термопласты) в отличие от термореактивных нашли более широкое применение и производятся в больших количествах.

Под нагрузкой полимеры ведут себя как вязкоупругие вещества, а их деформация складывается из трех составляющих: упругой, высокоэластичной и деформации вязкого течения. Соотношения между составными частями деформации непостоянны и зависят как от структуры полимера, так и от условий деформирования и температуры.

Поведение пластмассы под нагрузкой имеет очень сложный характер. Стандартные испытания на растяжение и удар дают приближенную оценку их свойств. Изменения внешних условий и скоростей деформирования, которые совсем не отражаются на механических свойствах металлических сплавов, резко изменяют механические свойства термопластичных полимеров и пластмасс. Чувствительность механических свойств термопластов к скорости деформирования, времени действия нагрузки, температуре, структуре является их типичной особенностью.

Стеклообразные термопласты при растяжении, как правило, сильно вытягиваются. При разрыве остаточная деформация составляет десятки и сотни процентов. Эта деформация называется вынужденной высокоэластичной; она возникает в результате вытягивания скрученных макромолекул под действием нагрузки. При растяжении материал начинает течь, в образце появляется шейка. Пластическое течение образца на участке mn (рис. 13.15, *а*) есть не что иное, как постепенное распространение шейки на весь образец. При разрыве образца вынужденная высокоэластичная деформация не падает до нуля, так как в стеклообразном состоянии растянутые макромолекулы не могут скручиваться и сохраняют полученную вытяжку. Чем больше молекулярная масса полимера, тем больше общая деформация перед разрывом.

Сходная картина наблюдается при растяжении кристаллических полимеров. При пластическом течении кристаллического полимера исходная кристаллическая структура заменяется новой, в которой кристаллы имеют другую форму и преимущественно одинаковую ориентацию. Этот процесс называется *рекристаллизацией.* Рекристаллизация состоит из

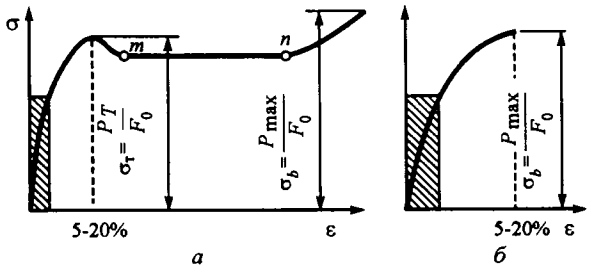


Рис. 13.15. Диаграммы растяжения пластмасс:
а – вязкие аморфные и кристаллические термопласты; *б* – хрупкие термопласты; термопласты с молекулами, ориентированными вдоль направления растяжения, и реактопласты; заштрихованная область – допустимые нагрузки и удлинения

трех последовательных этапов: разрушения кристаллов под действием напряжения; вытягивания молекул по направлению растягивающей силы на участке с разрушенными кристаллами; появления новых кристаллов между параллельно расположенными макромолекулами. Новые кристаллы закрепляют полученную высокоэластичную деформацию, поэтому вытяжка сохраняется после снятия нагрузки. Термопластичные пластмассы с ориентированной молекулярной структурой при растяжении вдоль направления ориентации не обнаруживают пластического течения. В этом случае диаграмма растяжения имеет вид, показанный на рис. 13.15, *б*.

Под нагрузкой в изделиях из термопластов развивается вынужденная высокоэластичная деформация и размеры изделий искажаются. При нагреве выше 20 – 25 °С ускоряется ползучесть, растет остаточная деформация. У термопластов с низкими $t_{ст}$ и $t_{кр}$ при приближении к этим температурам вообще теряется способность воспринимать нагрузку, например, у поливинилхлорида или полиэтилена это происходит уже при температуре выше 50 °С.

Фторопласт-4 является кристаллическим полимером с $t_{кр} = 327$ °С. Несмотря на преобладание в его структуре кристаллов, при 20 – 25 °С он склонен к высокоэластичной деформации. Из-за этого приходится уменьшать допустимые напряжения.

Для снижения ползучести термопластов вводят наполнители, уменьшают содержание пластификаторов, а иногда применяют специальную обработку деталей для образования поперечных связей между молекулами (в частности, изделия из полиэтилена облучают потоком электронов).

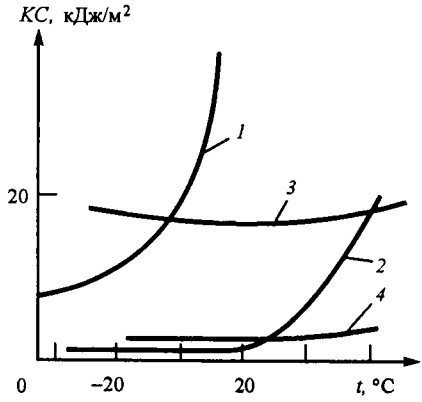


Рис. 13.16. Зависимость ударной вязкости от температуры и остроты надреза:
1 – поливинилхлорид, $r = 2$ мм; *2* – то же, $r = 0{,}25$ мм; *3* – органическое стекло без надреза; *4* – то же, $r = 0{,}25$ мм

При температурах ниже 20 – 25 °С прочность термопластов повышается, однако снижается ударная вязкость и увеличивается чувствительность к надрезу (рис. 13.16). При отрицательных температурах возможно хрупкое разрушение полимеров (у поливинилхлорида уже при 0 °С). Для предупреждения этого разрушения в полимеры добавляют пластификаторы, синтетические каучуки, хотя при этом прочность материала понижается.

С увеличением скорости деформирования возрастает жесткость пластмасс (так как не успевает развиваться высокоэластичная деформация), повышается склонность к хрупкому разрушению.

В кристаллических полимерах механические свойства зависят от степени кристаллизации. Чем она больше, тем выше прочность и жесткость. У некоторых полимеров при увеличении степени кристаллизации свыше 85 % проявляется хрупкость.

Модули упругости термопластичных полимеров и пластмасс в 10 – 100 раз меньше, чем у металлов и керамики. Наиболее жесткие полистирол и органическое стекло при 25 °С имеют модули упругости соответственно 3,5 и 3,3 ГПа, а наименее жесткий полиэтилен — всего 1,8 ГПа, да и то при −50 °С.

Прочность термопластов находится в пределах 10 – 100 МПа. Этого вполне достаточно для многих целей, несмотря на то, что допускаемые напряжения не превышают 10 МПа. Термопластичные пластмассы хорошо сопротивляются усталости ($\sigma_{-1} = 0{,}2 \ldots 0{,}3\sigma_{\text{в}}$), а долговечность пластмасс выше, чем у многих сталей и сплавов. Однако, когда нагрузка изменяется с частотой выше 20 Гц, пластмассы разрушаются быстро из-за поглощения энергии, разогрева и уменьшения прочности.

Механические свойства термопластов улучшаются при использовании в качестве наполнителя стеклянного волокна в количестве 20 – 30 %. При этом сохраняется возможность переработки термопластов с использованием литья под давлением и экструзии. Наполненные пластмассы

отличаются высокой стабильностью размеров под действием нагрузки, повышенной прочностью, но хуже сопротивляются ударам.

Механические свойства термопластов ухудшаются под влиянием окружающей среды — под действием света и кислорода воздуха при изменении температуры. Условия атмосферного старения типичны для многих изделий из волокон, пленки, а также массивных изделий.

Хорошую стойкость против старения имеет органическое стекло, большинство термопластов также достаточно устойчивы, хотя их прочность и уменьшается. Полиэтилен наименее стоек — за два-три года он сильно разрушается, особенно на солнечном свету под действием ультрафиолетовых лучей. Для замедления старения полиэтилена применяют особые противостарители. Их используют для сохранения естественного цвета и светопрозрачности материала. Добавки сажи (2 – 3 %) также замедляют скорость старения примерно в 30 раз, преобразуя жесткое ультрафиолетовое излучение в неопасное тепловое.

Термопласты, как правило, не взаимодействуют с водой. Исключением являются полиамиды, способные поглотить от 3 до 10 % H_2O. Для них вода является своеобразным пластификатором, снижающим прочность и увеличивающим сопротивление удару (табл. 13.6).

В своем большинстве термопласты нечувствительны к топливу и смазочным материалам и в контакте с ними прочность не снижают.

Пластмассы с ориентированной молекулярной структурой анизотропны. Вытяжка термопластов в 2 – 4 раза вдвое увеличивает их прочность вдоль ориентированных вытянутых молекул. Однако в поперечном направлении прочность при этом уменьшается. Ориентация молекул — одна из причин растрескивания изделий, особенно под влиянием некоторых растворителей и других активных сред.

В изделиях из термопластов структура, сформировавшаяся при их изготовлении и последующем охлаждении, обычно является неравновесной. Отжиг при температурах ниже $t_{ст}$ (или $t_{кр}$) частично устраняет отклонение от равновесия, но ориентация полимерных молекул в изделии при таком отжиге не устраняется. Отжиг изделий при температурах выше $t_{ст}$ (или $t_{кр}$) невозможен из-за полной утраты изделием формы либо больших ее искажений. Сохранение ориентации молекул является причиной неоднородности механических свойств изделия.

Наряду с известными термопластами за последние 25 лет в машиностроении нашли массовое применение новые материалы, лучше обеспечивающие постоянство размеров нагруженных деталей. Эти полимерные материалы имеют высокие значения $t_{ст}$ (и $t_{кр}$), что предопределяет их малую склонность к ползучести. Наиболее известны пять групп теплостойких термопластов: полиамиды (табл. 13.7); поликарбонаты; ацетали

Таблица 13.6. **Свойства термопластичных пластмасс**

Материал	$\sigma_в$, МПа	δ, %	KC^*, кДж/м^2	Максимальная температура эксплуатации (без нагрузки), °С
Полиэтилен:				
низкой плотности ($< 0,94$ т/м^3)	10 – 18	300 – 1000	Не ломается	60 – 75
высотой плотности ($> 0,94$ т/м^3)	18 – 32	100 – 600	5 – 20	70 – 80
Полипропилен	26 – 38	700 – 800	3 – 15	100
Полистирол	40 – 60	3 – 4	2	50 – 70
Ацетобутиратстирол	30 – 55	15 – 30	8 – 40	75 – 85
Поливинилхлорид:				
жесткий	50 – 65	20 – 50	2 – 4	65 – 85
пластикат	10 – 40	50 – 350	Не ломается	50 – 55
Фторопласт-4	20 – 40	250 – 500	16	250
Фторопласт-3	37	160 – 190	8 – 10	150
Органическое стекло	80	5 – 6	2	65 – 90
Поликарбонат:				
без наполнителя	60 – 65	80 – 120	20 – 30	135
с 30 % волокна	90	3,5	8	145
Капрон:				
сухой	75 – 85	50 – 130	3 – 10	80-100
насыщенный водой	35 – 50	160 – 250	≥ 45	–
сухой + 30 % волокна	180	3	12	100 – 130
насыщенный водой + + 30 % волокна	100 – 125	4	18	–
Эпоксидный пластик	60	4	$\geq 1,8$	–
То же + 65 % стеклянной ткани	500	$\sim 2,5$	–	130

* По ГОСТ 4647–80.

(полиформальдегид и др.); полифениленоксид и насыщенные полиэфиры (полиэтилентерефталат и др.). Производство материалов каждой группы превышает 100 тыс. т/год. К ним можно добавить более теплостойкие, но и более дорогие полиимиды.

Таблица 13.7. **Свойства теплостойких полимеров**

Полимер	Температура, °С			$\sigma_в$, МПа	δ, %	E, МПа	$\alpha_l \cdot 10^6$, $°C^{-1}$
	кристаллизации	стеклования	максимальная рабочая				
Полиформальдегид*1	175	−60	140	70 (50 – 60)	50 (150 – 110)	3600 (2000)	33 (40 – 34)
То же + 30 % стеклянного волокна	170	−60	140	120	2,5	8400	8
Поликарбонат*2	260	150	140 – 145	66	110	2400	40
То же + 30 % стеклянного волокна	260	150	140 – 145	135	3	9100	5
То же + 40 % углеродного волокна	260	150	140 – 145	155	3	10500	3
Полифениленоксид	260	230	200	80	15	2500	30 – 33
То же + 10 % полистирола	–	200	130	56	60	2500	14
То же + 30 % полистирола	–	170	–	70	50	2400	14
То же + 30 % стеклянного волокна	–	200	120	120	3	8400	8

Окончание табл. 13.7

Полимер	Температура, °С			$\sigma_в$, МПа	δ, %	E, МПа	$\alpha_l \cdot 10^6$, $°C^{-1}$
	кристаллизации	стеклования	максимальная рабочая				
Полиимид*3	–	335	> 300	100	8	2100	16
То же + 40 % углеродного волокна	–	365	> 300	150	3	–	11
Полиамидоимид	–	275	240 – 260	150	7,6	4550	11
То же + 30 % стеклянного волокна	–	275	240 – 260	220	2,3	14700	8
То же + 30 % углеродного волокна	–	275	240 – 260	260	1,2	25000	8
Полиэфирамид	> 300	225	240 – 300	100	60	3300	16
То же + 10 % стеклянного волокна	> 300	225	240 – 300	110	5	4550	6
То же + 40 % стеклянного волокна	> 300	225	240 – 300	190	2,5	12000	5

*1 В скобках приведены значения свойств ударопрочного полиформальдегида.
*2 Степень кристаллизации < 50 %.
*3 Из группы ароматических аморфных полиимидов с высокой теплостойкостью.

Кроме чистых полимеров используют более дешевые сополимеры, а также пластмассы повышенной прочности, наполненные стеклянным (25 – 30 %) и углеродным (~ 40 %) волокном (табл. 13.8). Каждая группа помимо высокой прочности и жесткости отличается особыми свойствами.

Таблица 13.8. **Свойства полиамидов**

Полимер	$t_{кр}$, °С	$\alpha_l \cdot 10^6$, $°C^{-1}$	$\sigma_в$, МПа	δ, %	E, МПа	KC, кДж/м^2	Δm, %*
ПА66	260	22	105	100	2800	100	1,2
То же + 30 % стеклянного волокна	260	8	200	3,0	9800	200	1,0
ПА612	205	20	50	200	1750	120	1,0
Капрон	215	25	85	200	2450	100 – 160	2,0
То же + 30 % стеклянного волокна	215	8	140	2	7000	12	1,3
ПА11	190	33	55	300	1300	200	0,3
ПА12	180	33	50	300	1050	90 – 100	0,25

*Поглощение H_2O за 24 ч.

Полиамиды имеют $t_к > 200\,°C$, а допустимые температуры продолжительной эксплуатации изделий из них достигают 150 °С. Повышенная прочность и сопротивление абразивному изнашиванию объясняются сильным межмолекулярным взаимодействием благодаря водородным связям. Эти связи возникают между амидными группами (–CO–NH–) в соседних молекулах. Полиамиды имеют малый коэффициент трения в паре со сталью и по комплексу свойств нашли применение как антифрикционные материалы узлов трения. Полиамиды, содержащие в молекулах бензольные кольца, имеют повышенную жесткость.

Ацетали и их сополимеры без наполнителей выделяются повышенной прочностью и жесткостью. Эти полимеры стойки против растрескивания и изнашивания. Они достаточно технологичны для производства отливок и экструдированных изделий. Полиформальдегид в паре со сталью имеет коэффициент трения 0,33, который почти не изменяется при нагреве до 100 °С.

При производстве изделий и их эксплуатации полиформальдегид нельзя нагревать выше 218 °С, так как в противном случае наступает быстрое разложение полимера, сопровождающееся выделением формальдегида.

Поликарбонаты уникальны своим высоким сопротивлением удару. Их ударная вязкость (250 – 500 кДж/м^2) близка ударной вязкости среднеуглеродистых сталей. Недостатком поликарбонатов является склонность к растрескиванию, чему способствуют растворители (даже их пары) и напряжения. При 20 – 25 °С критическое напряжение равно 14 МПа при постоянной нагрузке и 28 МПа в случаях, когда нагрузка действует периодически.

Полифениленоксид хорошо совмещается с полистиролом, поэтому для облегчения переработки используется в виде смесей с ним. Температура стеклования смеси имеет промежуточное значение между $t_{ст}$ полистирола (100 °С) и $t_{ст}$ полифениленоксида (208 °С).

Полиимиды выделяются высокой теплостойкостью и по сравнению с теплостойкими кремнийорганическими полимерами имеют прочность, почти вдвое превышающую прочность таких, например, термопластов, как поливинилхлорид и полистирол.

Механические свойства термореактивных пластмасс

Термореактивные пластмассы (реактопласты) получают на основе эпоксидных, полиэфирных, полиуретановых, фенолоформальдегидных и кремнийорганических полимеров. Пластмассы применяют в отвержденном виде; они имеют сетчатую структуру и поэтому при нагреве не плавятся, устойчивы против старения и не взаимодействуют с топливом и смазочными материалами. Термореактивные пластмассы способны лишь набухать в отдельных растворителях, водостойки и поглощают не более 0,1 – 0,5 % H_20.

Все полимеры при отверждении дают усадку; она минимальна у эпоксидных полимеров (0,5 – 2 %) и особенно велика у полиэфиров (~ 10 %). Для уменьшения усадки и повышения прочности используют наполнители и регулируют условия отверждения. Отверждение эпоксидных и полиэфирных пластмасс не связано с выделением побочных веществ, поэтому при изготовлении изделий нет надобности в больших давлениях. Эти пластмассы пригодны для изделий больших размеров. Если при отверждении выделяются низкомолекулярные вещества (например, у фенопластов), то изделия получают под давлением во избежание образования вредной пористости и других дефектов. При переработке фенолоформальдегидных и некоторых других пластмасс необходимые давления велики — в пределах 10 – 100 МПа, поэтому размеры изделий ограничены техническими возможностями прессового оборудования. Все термореактивные полимеры после отверждения имеют низкую ударную вязкость и поэтому используются с наполнителями.

Преимуществом наполненных термореактивных пластмасс является большая стабильность механических свойств и относительно малая зависимость от температуры, скорости деформирования и длительности действия нагрузки. Они более надежны, чем термопласты. При испытаниях на растяжение материалы разрушаются без пластического течения и образования шейки (см. рис. 13.15, *б*). Верхняя граница рабочих температур реактопластов определяется термической устойчивостью полимера или наполнителя (меньшей из двух). Несмотря на понижение прочности и жесткости при нагреве, термореактивные пластмассы имеют лучшую несущую способность в рабочем интервале температур, и допустимые напряжения (15 – 40 МПа) для них выше, чем для термопластов. Важными преимуществами термореактивных пластмасс являются высокие удельная жесткость $E/(\rho g)$ и удельная прочность $\sigma_в/(\rho g)$. По этим показателям механических свойств реактопласты со стеклянным волокном или тканями превосходят многие стали, сплавы титана и сплавы алюминия. Термореактивные порошковые пластмассы наиболее однородны по свойствам. Такие пластмассы хорошо прессуются и применяются для наиболее сложных по форме изделий. Недостаток порошковых пластмасс — пониженная ударная вязкость (табл. 13.9).

Таблица 13.9. **Свойства термореактивных пластмасс**

Материал	$\sigma_в$, МПа	δ, %	KC^*, кДж/м^2	Максимальная температура эксплуатации (без нагрузки), °С
Термореактивные полимеры без наполнителей:				
феноло-формальдегидные	15 – 35	1 – 5	< 1	200
полиэфирные	42 – 70	2	< 1	95 – 120
эпоксидные	28 – 70	3 – 6	< 1	150 – 175
кремнийорганические	22 – 42	5 – 10	< 1	350
Порошковые пластмассы	30 – 60	1 – 3	0,5 – 5	100 – 200
Волокниты	30 – 90	1 – 3	10 – 20	120 – 140
Гетинаксы	60 – 70	–	4 – 5	125
Текстолиты	65 – 100	1 – 3	20 – 35	90 – 105
Стеклотекстолиты	200 – 600	1 – 3	50 – 200	200 – 400
Пористые пластмассы	0,5 – 2,5	–	~ 1	–

* По ГОСТ 4647–80.

Волокниты — это пластмассы, в которых наполнителем являются волокна. Они отличаются повышенной прочностью, а главное — ударной вязкостью. Благодаря волокнам ударная вязкость превышает 10 кДж/м^2, а при использовании стеклянного волокна достигает 20 – 30 кДж/м^2. Волокниты, наполненные асбестовым волокном, сочетают теплостойкость (до 200 °С) с высоким коэффициентом трения в паре со сталью и поэтому применяются в тормозных устройствах для обкладок и колодок. Изделия из волокнитов прессуют при повышенных давлениях. Из-за низкой текучести материала применение волокнитов ограничено изделиями простой формы.

Особую группу волокнитов образуют материалы с параллельно расположенными волокнами наполнителя. Такую структуру имеют изделия, полученные намоткой стеклянного волокна. Ориентация волокон служит причиной анизотропии. Вдоль волокон прочность максимальна, а в поперечном направлении — минимальна.

Слоистые пластики представляют собой группу самых прочных и универсальных по применению конструкционных пластмасс. Листовые наполнители, уложенные слоями, придают материалам анизотропность.

Свойства слоистых пластиков зависят от вида полимера, наполнителя, способа укладки листов и объемного соотношения между полимером и наполнителем. По виду наполнителя слоистые пластики разделяются на следующие виды: *текстолиты* — с хлопчатобумажными тканями; *гетинаксы* — с бумагой; *древесно-слоистые пластики* — с древесным шпоном; *стеклотекстолиты* — с тканями из стеклянного волокна. Наименее прочными являются гетинаксы, максимальную прочность имеют стеклотекстолиты. Из всех слоистых пластиков текстолиты отличаются самым прочным сцеплением между полимером и наполнителем и лучше поглощают вибрацию.

Обычно слоистый пластик содержит около 50 % полимера; при меньшем его содержании материал более экономичен, но зато неводостоек и менее прочен.

Способ укладки листов в слоистой пластмассе особенно важен, когда сами листы наполнителя неоднородны по структуре и свойствам. Для древесного шпона различие в прочности вдоль и поперек волокон общеизвестно. В тканях наибольшую однородность свойств обеспечивает полотняное переплетение. Здесь нити основы и нити утка равномерно переплетены между собой. В кордной ткани, напротив, прочность максимальна вдоль нитей основы, а нити утка расположены редко и предназначены только для сплетения основы.

Стеклянное волокно не так эластично, как полимерное или хлопчатобумажное. Стеклоткань полотняного переплетения в стеклотекстолитах

обеспечивает минимальную прочность, так как при частых перегибах волокна получается больше обрывов. Наивысшая прочность (правда, в одном направлении) получается при укладке слоев стеклянного волокна в соотношении 10 : 1, т.е. в 10 слоях волокна имеют одинаковое направление, а в одиннадцатом — направление волокон изменяется на 90°. Временное сопротивление такого материала 850 – 950 МПа. При укладке такого же наполнителя в соотношении 1 : 1, т.е. направления волокон в соседних слоях перекрещиваются под углом 90°, прочность уменьшается вдвое. При любом способе укладки волокна или ткани материалы анизотропны и степень анизотропии составляет 2 – 10.

Гетинаксы в зависимости от свойств составляющих применяются как электроизоляционные или строительно-декоративные материалы для облицовки производственных помещений, салонов самолетов и т.п. Текстолит используют для разнообразных средненагруженных трущихся деталей, включая зубчатые колеса и кулачки. Среди достоинств текстолита — сопротивление износу, отсутствие схватывания со стальными деталями.

Стеклотекстолиты сочетают малую плотность (1,6 – 1,9 г/см^3) с высокой прочностью и жесткостью. Наивысшую прочность обеспечивает эпоксидная связка, а минимальную — кремнийорганические полимеры. Стеклотекстолиты по способности поглощать вибрации превосходят стали, сплавы титана и сплавы алюминия и поэтому имеют хорошую выносливость при переменных нагрузках. По тепловому расширению эти материалы близки к сталям.

При нагреве полимерная связка разупрочняется быстрее волокна, поэтому предел прочности при сжатии или сдвиге снижается быстрее, чем временное сопротивление.

Слоистые пластики со стеклянным или полимерным волокном в течение десятков секунд выдерживают температуру свыше 3000 °С. В поверхностных слоях разрушается полимер, оплавляется наполнитель и образуется тугоплавкий кокс, который защищает более глубокие слои материала. Эта особенность лежит в основе применения пластмасс в качестве теплозащитных материалов.

Термореактивные полимеры используют при изготовлении оболочковых форм для отливок, различной технологической оснастки, абразивного инструмента.

13.4.2. Клеи

Склеивание — это метод получения неразъемного соединения деталей при помощи адгезионного взаимодействия клея с подложкой с последующим отверждением клеевой прослойки. Клеевой шов способен выдерживать и передавать нагрузку.

Преимуществами склеивания являются: возможность соединения разнородных материалов; сохранение исходных свойств склеиваемых материалов; герметичность клеевого шва; равномерное распределение нагрузок по площади клеевого шва; экономичность технологии.

К недостаткам склеивания относят: пониженную по сравнению с другими способами соединения прочность и теплостойкость; необходимость изменения конструкции деталей для оптимального размещения клеевых швов.

Для хорошего адгезионного взаимодействия требуется обеспечить контакт подложки и клея на молекулярном уровне. Для этого нужно, чтобы клей был жидким и смачивал подложку, а на поверхности склеивания не было загрязнений (оксидов, пленок смазочных материалов и др.).

Процесс склеивания включает в себя подготовку поверхностей обеих деталей, приготовление и нанесение клея, формирование соединения. Для получения клеевого шва требуемого качества отверждение клея проводят под определенным давлением, не допуская смещения соединяемых поверхностей.

Прочность адгезии отражает комбинированное действие между подложкой и клеем следующих сил взаимодействия: сил Ван-дер-Ваальса, водородных и химического сродства (валентных и координационных). Если взаимодействие ограничено только силами Ван-дер-Ваальса, то прочность адгезии не может обеспечить требуемое качество клеевого шва. Плохо склеиваются неполярные полимеры — полиэтилен, полипропилен, фторопласт-4.

Для усиления адгезии и улучшения смачиваемости поверхности склеивания специально обрабатывают. Различают физические и химические операции обработки поверхности. Первые включают шлифование, ионную бомбардировку, обработку режущим инструментом, ультразвуком, растворителями. Вторые предусматривают травление, фосфатирование или анодирование. Физические операции сглаживают грубые неровности на поверхности, удаляют ржавчину и грязь. И физические, и химические операции увеличивают концентрацию центров адгезии. Например, поверхность полиэтилена после облучения электронами содержит свободные радикалы и хорошо склеивается. После химической обработки создаются условия для химического взаимодействия. Так, при вулканизации сырой резины с помощью серы молекулы каучука соединяются химически с медью через серные мостики. Это используют для приклеивания резины к стальным деталям, которые предварительно покрывают слоем латуни для усиления адгезии. Поверхность склеивания неполярных полимеров специально активируют перед склеиванием (или нанесением печатного текста, так как краска лучше приклеивается).

Клеи разделяют на органические и неорганические, органические, в свою очередь, подразделяют на природные и синтетические. Природные клеи животного происхождения получают переработкой костей, крови животных, молока. К ним относятся глютиновые, казеиновые, альбуминовые клеи. Растительные клеи включают натуральный каучук, гутаперчу, крахмалы и агар-агар из морских водорослей.

Синтетические полимерные клеи подразделяют на *термопластичные и термореактивные*. Особенностями термопластичных клеев являются невысокая теплостойкость и гибкие, нехрупкие клеевые пленки. Эти клеи применяют при температурах эксплуатации не выше 60 °С. Термореактивные клеи отличаются повышенной теплостойкостью и прочностью; они обеспечивают работоспособность клеевых швов до 200 ... 300 °С, а клеи на основе кремнийорганических полимеров — до 1200 °С, т.е. на уровне неорганических клеев. Отверждение термореактивных полимеров возможно без нагрева, но прочность клеев холодного отверждения ниже прочности аналогичных клеев горячего отверждения. Неорганические клеи представляют собой водные системы без органических растворителей. Больше всего применяют алюмофосфатные растворы, получаемые растворением $Al(OH)_3$ в 65 %-ной H_3PO_4. При отношении $P_2O_5 : Al_2O_3 = 3 \ldots 4$ получаются вязкие пересыщенные растворы, которые и служат клеями.

В машиностроении природные клеи для склеивания металлов не применяют из-за невысокой прочности клеевых швов, низкой водостойкости и подверженности большинства клеев грибковым болезням. Эти клеи используют для склеивания бумаги, древесины, ряда текстильных изделий.

Клей характеризуется концентрацией, вязкостью, жизнеспособностью, адгезией (после склеивания). Оптимальные свойства имеют клеевые швы малой толщины (0,05 ... 0,25 мм). Концентрация клея характеризуется относительной массой навески после высушивания при 100 ... 120 °С и выражается в процентах.

Вязкость клея является важнейшим технологическим параметром. Для обеспечения вязкости клеи наносят в виде растворов, дисперсий (эмульсий), расплавов. Используют водные растворы и эмульсии, растворы на основе мономеров, жидкие олигомеры (полимеры с низкой молекулярной массой). После нанесения клея на поверхность склеивания требуется открытая выдержка для удаления растворителя. Полное удаление растворителя означает схватывание (затвердевание) клея, часть растворителя нужно оставить, чтобы обеспечить формирование клеевого шва. Неполное удаление растворителя понижает прочность шва, является причиной появления пор. Этот недостаток ограничивает применение клеев-растворов, особенно с органическими растворителями, огнеопасными, часто токсичными и, безусловно, экологически вредными.

Схватывание клея сопровождается усадкой и появлением напряжений в клеевом шве. Для уменьшения усадки в клеевой композиции используют наполнители, которые, кроме того, сближают значения коэффициентов теплового расширения клея и подложки (металла, керамики, пластмассы). Уменьшение усадки и близость коэффициентов расширения клея и склеиваемого материала означают снижение остаточных напряжений в клеевом шве и повышение его надежности. Схватывание термопластичного клея происходит при удалении растворителя, в результате полимеризации мономеров или олигомеров, при охлаждении ниже температуры кристаллизации (стеклования), если клей нанесен в расплавленном состоянии. Схватывание термореактивного клея обеспечивается в результате взаимодействия полимера с отвердителем и образования сетчатой структуры.

Жизнеспособность клея — это время с момента смешивания компонентов клея до начала желатинизации, когда клей невозможно наносить.

Адгезию клея оценивают по сопротивлению равномерному отрыву или срезу специальных образцов. Прочность на срез $\tau = 10 \ldots 30$ МПа; прочность равномерного отрыва $\sigma_{от} = 80 \ldots 90$ МПа, при неравномерном отрыве $\sigma_{от}$ резко понижается до 1 – 5 МПа. Прочность адгезии не меньше прочности когезии, т.е. собственной прочности материала клея. Разрушение клеевых швов, как правило, носит смешанный адгезионный характер. На поверхности подложки, где был нанесен клей, после разрушения остаются островки и крупинки клея.

Для обеспечения требуемых свойств используют многокомпонентные клеевые композиции, в состав которых входят: связующее, носитель, катализаторы, отвердители, ускорители, ингибиторы, замедлители и различные модифицирующие добавки. *Связующее* — основа клея, которая определяет свойства клеевого соединения. *Носителем* клея выступает растворитель, пленка, бумага, различные ткани. Растворитель сообщает клею необходимую вязкость для нанесения слоя однородной толщины. *Катализаторы и отвердители* обеспечивают отверждение клея, при этом катализаторы остаются без изменения, а отвердители реагируют со связующим и обеспечивают образование сетчатой структуры. Количество катализатора должно быть выше некоторого критического значения. Присутствие катализатора и отвердителя не требуется в термопластичном клее.

Ингибиторы и замедлители используют для предотвращения нежелательного отверждения при хранении клея, увеличивая тем самым его сроки годности. Срок годности (срок хранения) — время, в течение которого клей сохраняет пригодность для применения. При превышении срока

хранения изменяется способность клея отверждаться, его вязкость и другие свойства, что отрицательно сказывается на прочности клеевого шва. Ускорители смешивают с клеем перед его употреблением, нейтрализуя тем самым действие ингибиторов и замедлителей.

Разнообразные *модифицирующие добавки* — наполнители, пластификаторы, стабилизаторы и другие — вводят для улучшения технологических свойств, уменьшения остаточных напряжений и снижения хрупкости клеевого шва.

Анаэробные клеи отверждаются по механизму полимеризации при отсутствии кислорода. Кислород является ингибитором полимеризации, поэтому схватывание клея происходит после сборки соединения в узком зазоре, где формируется клеевой шов. Анаэробные клеи поставляют в виде жидкого мономера с органическим оксидом, действующим как отвердитель при отсутствии кислорода.

В машиностроении склеивание применяют для соединения металлических деталей, деталей из пластмасс, а также при ремонте машин. В самолетостроении склеивают обшивку самолета с элементами каркаса крыла. В автомобилях приклеивают обивку салона, панели, металл склеивают со стеклом и пластмассами при креплении ветровых стекол, сборке фар и сигнальных фонарей. Клеевые швы, испытывающие значительные статические и динамические нагрузки, получают горячим отверждением термореактивных клеев. Типичными примерами являются склеивание вала и шестерни, тормозных накладок с подложками, режущих вставок из твердых сплавов или быстрорежущих сталей с корпусами из конструкционных сталей. Анаэробные клеи, не требующие очистки поверхности склеивания от масляных пленок и смазочно-охлаждающих жидкостей и отличающиеся быстротой отверждения, применяют при сборочных операциях, для фиксации резьбовых соединений, приклеивания порошковых изделий, которые из-за пористости невозможно обезжирить.

13.4.3. Резины

Резинами называются эластичные многокомпонентные материалы на основе каучука. Эластичность резин, т.е. способность к очень большим (500 – 800 %) обратимым деформациям, является наиболее ценным их свойством. Резины имеют очень низкий модуль упругости (E = = 1...10 МПа) и легко деформируются под действием относительно небольших напряжений; их коэффициент Пуассона близок к 0,5.

Механические свойства резин определяют при испытаниях на растяжение. Для резин характерно $\sigma_в$ = 10...60 МПа и очень большое относительное удлинение в момент разрыва образцов — до 900 – 1000 %

(табл. 13.10). Трещины в резинах распространяются медленно; сопротивление раздиру (ГОСТ 262–93) изменяется от 20 до 150 кН/м.

Таблица 13.10. **Механические свойства резин**

Название резины (по каучуку)	$\sigma_в$, МПа		δ, %	Сопротивление раздиру, кН/м
	без наполнителя	с наполнителем		
Натуральная	20 – 30	15 – 35	300 – 1000	
Изопреновая	20 – 30	15 – 35	300 – 800	20 – 150
Бутадиеновая	2 – 8	10 – 25	300 – 800	20 – 70
Бутадиен-стирольная	2 – 6	10 – 30	250 – 800	15 – 70
Бутиловая	3 – 20	8 – 23	200 – 800	20 – 80
Хлоропреновая	10 – 30	10 – 30	100 – 800	20 – 80
Этилен-пропиленовая	2 – 7	10 – 25	100 – 800	20 – 60
Полиуретановая	20 – 50	20 – 60	200 – 800	30 – 130
Полисульфидная		5 – 9	300 – 450	–
Фторкаучуковая	3 – 7	10 – 25	100 – 450	15 – 60
Кремнийорганическая	1	4 – 12	100 – 800	10 – 45

Упрочнение резин при растяжении обусловлено выпрямлением молекул каучука, ограничением возможности дальнейшей высокоэластичной деформации, а также их кристаллизацией. Кристаллизация в резинах нежелательна, так как из-за нее уменьшается эластичность. После снятия нагрузки кристаллы «плавятся», и эластичность восстанавливается через некоторое время. Наиболее склонны к кристаллизации резины на основе натурального каучука, близкого к нему изопренового, а также хлоропренового каучуков. После разрыва образца имели остаточное относительное удлинение 20 – 30 %, т.е. менее 5 % максимального удлинения перед разрывом. Это остаточное удлинение в основном является необратимой деформацией из-за разрывов поперечных связей и проскальзывания макромолекул, чем меньше остаточное удлинение, тем выше качество резины.

Резиновые изделия при эксплуатации испытывают напряжения, которые значительно меньше временного сопротивления. Под нагрузкой часть подводимой к изделию механической энергии тратится на преодоление межмолекулярного взаимодействия и преобразуется в тепловую. Гистерезисные потери возникают при однократном цикле нагружения.

Особое значение они приобретают при многократном циклическом нагружении (рис. 13.17). В массивных изделиях, когда теплоотвод от внутренних участков затруднен из-за невысокой теплопроводности резины, ее температура повышается на 100 °С и более. Гистерезисный разогрев резины сопровождается снижением ее прочности и усилением окислительного старения. Как следствие, сокращается срок эксплуатации изделий, а в некоторых случаях возможно и их разрушение. Гистерезисные потери обеспечили использование резины в качестве основного материала для амортизаторов. Энергия вибраций, сотрясений или ударов поглощается при деформировании резиновых элементов амортизационных устройств.

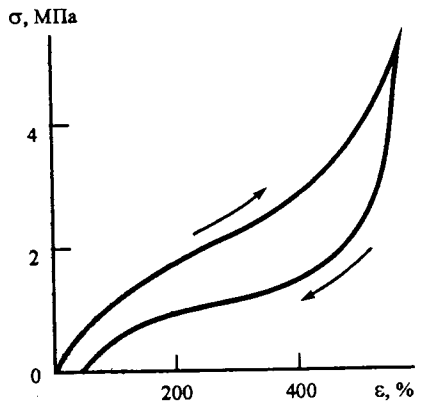


Рис. 13.17. Зависимость напряжения в резине от деформации при растяжении

Резины изготавливают на основе натуральных и синтетических каучуков с температурами стеклования ниже 0 °С. Основной операцией превращения каучука в резину является вулканизация, когда линейные молекулы термопластичного каучука соединяются поперечными химическими связями. Молекулярная структура резины представляет собой объемную сетку, способную к высокоэластичным деформациям благодаря невысокой плотности поперечных связей. По сравнению с каучуком резина прочнее, не склонна к необратимым деформациям под нагрузкой и не растворяется, а лишь набухает в тех растворителях, в которых растворим каучук.

У резин общего назначения интервал рабочих температур составляет $-50 \ldots +150$ °С. При нагреве выше 150 °С резина быстро разрушается, а при охлаждении ниже -50 °С теряет эластичность. Для более низких и более высоких температур разработаны специальные резины — морозостойкие и теплостойкие соответственно.

Особенностью строения большинства каучуков являются двойные связи между атомами углерода в главной цепи молекул $-\overset{|}{\underset{|}{C}} = \overset{|}{\underset{|}{C}}-$. В зависимости от расположения ближайших групп атомов по отношению к двойным связям возможны различные конфигурации молекул каучука (рис. 13.18).

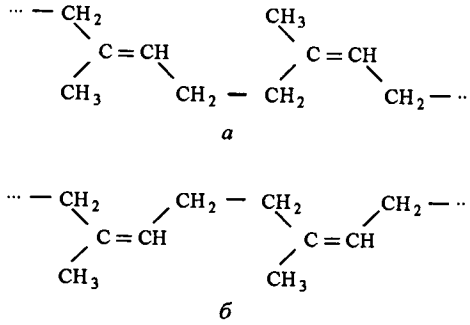


Рис. 13.18. Конфигурации молекул каучуков:
а – 1,4-*транс*; *б* – 1,4-*цис*

При одинаковом химическом составе изомеры каучука различаются гибкостью, т.е. по числу возможных конформаций одни изомеры значительно превосходят другие. Например, натуральный каучук (1,4-*цис*) отличается от гуттаперчи (1,4-*транс*) повышенной эластичностью.

Сохранение основного множества двойных связей в объемной молекулярной сетке резины является причиной ее быстрого старения. Особенно разрушительно действует озон, старение ускоряется при нагреве и при одновременном действии окислителей и механических напряжений. В результате старения резина с поверхности покрывается сеткой трещин. В частности, при знакопеременном цикле нагружения резина одновременно подвергается окислению и механическому разрушению. Разрывы связей в молекулах каучука и рекомбинация осколков молекул уменьшают эластичность резины и сопровождаются постоянным растрескиванием ее поверхностных слоев.

В зависимости от сопротивления старению резины подразделяют на три группы: стойкие (не содержащие двойных связей); умеренно-стойкие и нестойкие.

Стойкими являются резины на основе этиленпропиленовых, кремнийорганических и фторкаучуков, а также хорсульфированного полиэтилена. Они нечувствительны к озону ни при его равновесной концентрации в воздухе, равной $(2-4)\cdot 10^{-6}$ %, ни при увеличении этой концентрации до 0,1 – 1,0 %. Эффект старения становится заметным у них лишь через годы.

К умеренностойким относятся резины на основе хлоропренового и бутилового каучуков и тиоколов. В этих материалах трещины начинают развиваться после нескольких месяцев выдержки.

Нестойкими являются резины общего назначения, которые производят в массовом количестве. Это натуральная резина и резины на основе изопреновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и ряда других каучуков. Трещины возникают у них после непродолжительного растяжения, изгиба или кручения. Повышение концентрации озона в воздухе до $10^{-2} - 10^{-4}$ % влечет растрескивание поверхности этих материалов при 20–25 °С уже через 1 ч выдержки. Поверхностные трещины способствуют в дальнейшем разрушению и понижают износостойкость резин.

Резины в силу податливости при механическом воздействии устойчивы против многих видов абразивного изнашивания. В то же время они изнашиваются «скатыванием». При трении микронеровности резины деформируются, сворачиваются в скатку и отрываются от поверхности. Скорость изнашивания резин резко увеличивается при нагреве выше 150 °С. Изнашивание развивается под действием касательных напряжений, надрывающих поверхностный слой и тем интенсивнее, чем больше коэффициент трения. Микротрещины, возникшие из-за старения, увеличивают износ.

Как полимерный материал резина характеризуется газо- и водонепроницаемостью, химической стойкостью (за исключением сильных окислителей). Резины незначительно поглощают воду (натуральная резина — до 2 % H_2O). Исключительно важное значение имеет стойкость резин к маслу и моторному топливу. Резины общего назначения, включая натуральную резину, нестойки к этим веществам, набухают в них и быстро теряют прочность. Специальные резины — бутадиен-нитрильные, полиуретановые, полисульфидные, хлоропреновые, а также резины на основе фторкаучуков являются маслостойкими. Резина на основе бутилового каучука превосходит прочие по газонепроницаемости, ее основное применение — камеры автомобильных шин.

В рабочем интервале температур механические свойства резин изменяются: эластичность резин уменьшается при приближении к $t_{ст}$ и при температурах выше 100 °С из-за термического разрушения и старения. При кратковременном нагреве до 120 °С (чтобы исключить старение) прочность всех без исключения резин уменьшается вдвое. Теплостойкими являются резины на основе этиленпропиленовых, кремнийорганических и фторкаучуков (до 300 – 400 °С вместо 150 °С для обычных резин). Резина является диэлектриком.

Свойства резины изменяются в зависимости от выбора компонентов, соотношения между ними и условии вулканизации. В состав резины входят: каучук, 8 – 30 % пластификатора для подготовки сырой резины к формованию, наполнитель в виде тонкодисперсного порошка, вулканизатор для соединения молекул каучука поперечными связями, антиоксидант

для замедления старения, ускоритель вулканизации, краситель и другие составляющие.

Наполнители подразделяют на активные (сажа, оксид кремния) и инертные (мел, тальк и др.). Активные наполнители в виде специально подготовленного высокодисперсного порошка взаимодействуют с молекулами каучука и повышают прочность резины. Инертные наполнители удешевляют резину, не повышая ее прочности. В сырую резину вводят регенерат (8 – 30 %) — мелкоизмельченные отходы и старые резиновые изделия, что тоже ее удешевляет. Чем больше содержание активного наполнителя и вулканизатора, тем выше прочность, модуль упругости и потери на гистерезис. Чем больше содержание пластификатора, тем слабее межмолекулярное взаимодействие, ниже прочность и меньше потери на гистерезис.

Технология изготовления резиновых изделий включает пластикацию каучука вместе с пластификаторами, смешивание компонентов и получение сырой резины, формирование, сборку и вулканизацию изделий. Пластикация представляет собой многократное деформирование сырой резины. В результате пластикации смесь нагревается, средняя молекулярная масса уменьшается вдвое из-за механической деструкции и получается податливый вязкий материал, который легко смешать с другими составляющими, а затем из сырой резины сформировать изделие. Вулканизацию проводят при 140 – 180 °С в пресс-формах или автоклавах. Выдержку делают максимально короткой для уменьшения термического разрушения резины (с этой целью применяют ускорители вулканизации). Вулканизатором обычно является сера, ее добавляют в количестве 5 – 6 %, сохраняя эластичность резины. При концентрации серы 30 – 50 % частота поперечных связей так велика, что эластичность полностью исключается; полученный после вулканизации твердый материал называют эбонитом.

Каучуки, не имеющие двойных связей в своих молекулах, вулканизуются органическими пероксидами, а полисульфидные каучуки — оксидами цинка и магния. Вулканизация может осуществляться и без нагрева при 20 – 25 °С.

Каучуки легко совмещаются с другими веществами — стиролом, акрилонитрилом, изобутиленом. В резинах общего назначения эластичный компонент обычно является сополимером, например бутадиенстирольный каучук. При увеличении содержания стирольных или нитрольных звеньев в молекулах каучука понижается морозостойкость резины. В изделиях из резины часто используют армирующие элементы из волокон и тканей для увеличения прочности.

Номенклатура резиновых изделий исключительно широка. Для машиностроения главное значение имеют шины для средств транспорта,

амортизаторы, приводные ремни, рукава, различные прокладки и манжеты, подшипники скольжения. Резину используют как материал штампов для листовой штамповки. Для производства резиновых изделий применяют резины общего назначения и специальные. К первым относят натуральную резину и практически одинаковую с ней по свойствам изопреновую резину, бутадиен-стирольные резины, превосходящие по сопротивлению изнашивания натуральную резину.

К специальным резинам относятся:

морозостойкие резины, сохраняющие эластичность до $-70\ldots-100\,^{\circ}\mathrm{C}$; это кремнийорганические резины и резины со специальными пластификаторами, например бутадиен-нитрильные, пластифицированные себацинатами;

теплостойкие резины — этиленпропиленовые (до $200-300\,^{\circ}\mathrm{C}$), фторкаучуковые (до $300\,^{\circ}\mathrm{C}$), кремнийорганические (до $250\,^{\circ}\mathrm{C}$);

маслостойкие резины на основе хлоропреновых, бутадиен-нитрильных, фторкаучуков, а также полисульфидных (тиоколов) и полиуретановых каучуков;

радиационно стойкие резины, наполненные соединениями свинца или бария для поглощения γ-излучения.

Исключительная ценность уникальных свойств резины сделала необходимой комплексную проверку ее свойств по стандартным способам. Кроме испытаний на растяжение и раздир оценивают морозостойкость, сопротивление термическому старению, стойкость в жидких средах и другие свойства резины.

Глава 14

МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

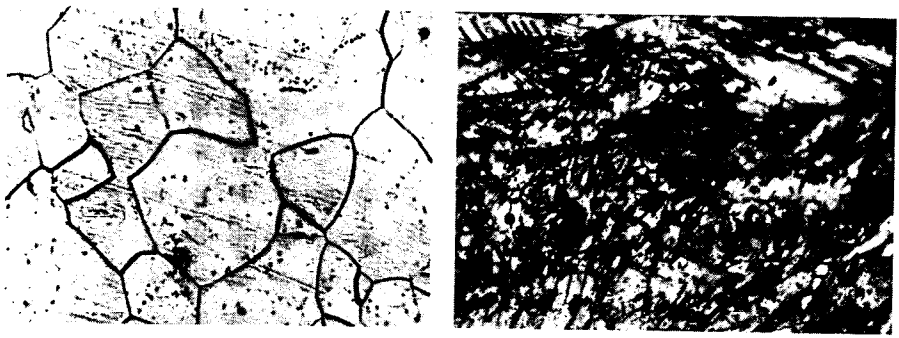
14.1. Титан и сплавы на его основе

14.1.1. Свойства титана и его сплавов

Титан — металл серого цвета, имеющий две полиморфные модификации. Низкотемпературная (до 882 °С) модификация Ti_α характеризуется ГП решеткой с периодами $a = 0,296$ нм, $c = 0,472$ нм, высокотемпературная Ti_β (при 900 °С) имеет ОЦК решетку с периодом $a = 0,332$ нм.

Полиморфное превращение (882 °С) при медленном охлаждении происходит по нормальному механизму с образованием полиэдрической структуры (рис. 14.1, *а*), а при быстром охлаждении — по мартенситному механизму с образованием игольчатой структуры (рис. 14.1, *б*).

Промышленный способ производства титана состоит в обогащении и хлорировании титановой руды с последующим ее восстановлением из



а *б*

Рис. 14.1. Микроструктуры технического титана. ×300:
а – после отжига; *б* – после закалки

четыреххлористого титана металлическим магнием. Полученную при этом титановую губку (ГОСТ 17746–96) маркируют по твердости специально выплавленных из нее образцов (ТГ-100, ТГ-110 и т.д.). Для получения монолитного титана губку размалывают в порошок, прессуют и спекают либо переплавляют в дуговых печах в вакууме или атмосфере инертных газов.

Для уменьшения количества примесей и более равномерного их распределения по сечению слитка рекомендуется его двух-трех-разовая переплавка. Характерную для титановых слитков крупнозернистую структуру измельчают путем модифицирования цирконием или бором. Полученный в результате переплава технический титан (ГОСТ 19807–91) маркируют в зависимости от содержания примесей ВТ1–00 (сумма примесей $\leq 0{,}10$ %), ВТ1–0 (сумма примесей $\leq 0{,}30$ %).

Чистейший иодидный титан получают методом термической диссоциации из четырехиодидного титана, а также методом зонной плавки.

Отличительными особенностями титана и его сплавов являются хорошие механические свойства, малая плотность, высокие удельная прочность, хорошие технологические свойства и отличная коррозионная стойкость. Физические свойства чистого титана приведены в § 1.2.

Низкий модуль упругости титана, почти в 2 раза меньший, чем у железа и никеля, затрудняет изготовление из него жестких конструкций.

Механические свойства титана характеризуются хорошим сочетанием прочности и пластичности (табл. 14.1).

Таблица 14.1. **Механические свойства иодидного и технического титана**

Титан	Сумма примесей, %	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	НВ
		МПа		%		
ВТ1–0	0,30	450 – 600	380 – 500	20 – 25	50	207
Иодидный	0,093	250 – 300	100 – 150	50 – 60	70 – 80	130

Высокая пластичность иодидного титана по сравнению с другими металлами, имеющими гексагональную кристаллическую решетку (Zn, Cd, Mg), объясняется большим количеством систем скольжения и двойникования благодаря малому соотношению $c/a = 1{,}587$. Помимо базисных плоскостей (0001) скольжение в титане происходит по призматическим (1010) и пирамидальным (1011) плоскостям, двойникование — по плоскостям (1012), (1121), (1122) и т.д.

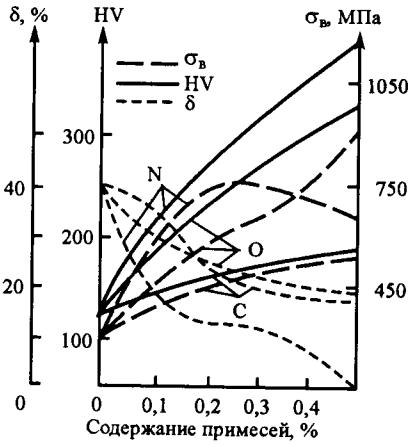


Рис. 14.2. Зависимость механических свойств титана от содержания примесей

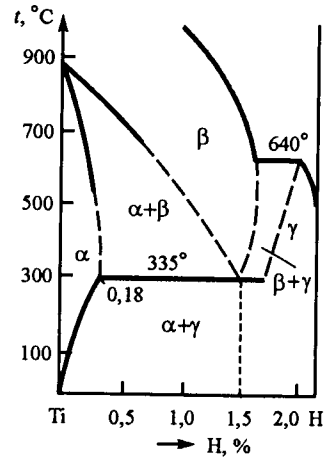


Рис. 14.3. Диаграмма состояния системы Ti – H

Механические свойства титана сильно зависят от наличия примесей (см. табл. 14.1), особенно водорода, кислорода, азота и углерода, которые образуют с ним твердые растворы внедрения и промежуточные фазы: гидриды, оксиды, нитриды и карбиды. Небольшое количество кислорода, азота и углерода повышает твердость, временное сопротивление и предел текучести, однако при этом значительно уменьшается пластичность (рис. 14.2), снижается коррозионная стойкость, ухудшаются свариваемость, способность к пайке и штампуемость. Поэтому содержание этих примесей в титане ограничено сотыми, а иногда тысячными долями процента. Аналогичным образом, но в меньшей степени, влияют на его свойства железо и кремний, образующие с титаном твердые растворы замещения.

Неоднозначно действие водорода на структуру и свойства титановых сплавов. Он образует с Ti_α твердый раствор внедрения малой концентрации. Максимальная растворимость водорода в Ti_α соответствует эвтектоидной температуре 335 °C и составляет 0,18 % (рис. 14.3). При понижении температуры она резко уменьшается (до 0,002 % при 20 – 25 °C), вследствие чего образуется вторичная γ'-фаза, представляющая собой гидрид титана TiH_2. Частицы TiH_2 в виде тонких хрупких пластин располагаются по границам зерен Ti_α, α- и псевдо-α-сплавов, что резко снижает их ударную вязкость. Водородная хрупкость особенно опасна в сварных конструкциях из-за наличия в них напряжений. Поэтому допустимое содержание водорода в техническом титане, α- и псевдо-α-сплавах не должно превышать 0,002 – 0,08 %.

Будучи β-стабилизатором, водород активно растворяется в Tiβ, например, при литье, сварке, горячей обработке давлением, термической обработке. Максимальная растворимость водорода в Tiβ составляет $\sim$ 2,0 %. Источником наводороживания являются в основном пары воды из окружающей среды. В результате реакции

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$$

образуется оксид титана и твердый раствор водорода в Tiβ. Протоны водорода размещаются в межузельных порах и дефектах кристаллического строения титана (дислокации, вакансии и т.д.), где они образуют молекулы. Это создает большие внутренние давления в Tiβ, особенно при охлаждении, что вызывает водородную хрупкость. При нагреве в вакууме процесс идет в обратном направлении, т.е. молекулы водорода диссоциируют, образующиеся при этом протоны диффундируют к поверхности изделия и удаляются из него в процессе вакуумного отжига. Однако, являясь β-стабилизатором, водород сильно снижает критические точки $\beta \rightleftarrows \alpha$-превращения, увеличивая количество β-фазы в отожженном и закаленном состояниях и предотвращая тем самым интенсивный рост зерна β-фазы при термической обработке.

Водород повышает стабильность β-фазы, снижает критическую скорость закалки, а также температуры начала и конца мартенситного превращения, увеличивает прокаливаемость и позволяет при малых скоростях закалки получить большое количество стабилизированных водородом метастабильных фаз. Неравномерно распределяясь между α- и β-фазами, водород вызывает перераспределение между ними основных легирующих компонентов, т.е. изменяет условия распада водородосодержащей β-фазы. Это создает напряжения в обеих фазах, при которых зародыши α-фазы теряют связь с матрицей; изменяется объемный эффект превращения и количественное соотношение фаз. Все это расширяет возможности управления морфологией и размерами частиц α-фазы.

При легировании водородом α- и псевдо-α-сплавов происходит эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного превращения, что в сочетании с низкой температурой превращения способствует возникновению большого количества структурных дефектов, наследуемых β-фазой при последующем нагреве.

Относительно малая скорость диффузии основных легирующих компонентов по сравнению с водородом дает возможность при дегазации выделиться из метастабильной α'-фазы мелкодисперсной α-фазы, состав которой отличается от исходной α'-фазы большей концентрацией легирующих элементов и меньшим содержанием алюминия.

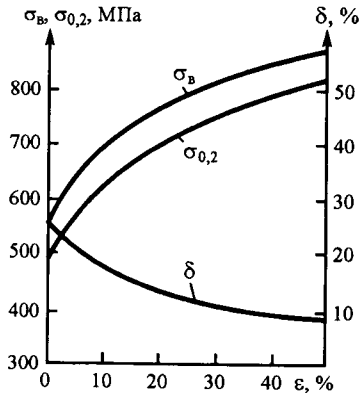


Рис. 14.4. Зависимость механических свойств титана от степени пластической деформации

При повышении температуры до 250 °С прочность снижается почти в 2 раза. Титан обладает склонностью к ползучести даже при 20 – 25 °С. Его предел ползучести составляет ~60 % от предела текучести. Примеси кислорода, азота, а также пластическая деформация повышают сопротивление ползучести титана.

Титан — хладостоек. При температуре жидкого гелия его $\sigma_в$ = = 1250 МПа. При этом, если содержание водорода мало ($\leq$ 0,002 %), титан сохраняет высокую пластичность ($\delta = 15 - 20$ %).

Пластическая деформация значительно повышает прочность титана (рис. 14.4). При степени деформации 60 – 70 % $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$ возрастают почти в 2 раза. Для снятия наклепа проводят рекристаллизационный отжиг при 650 – 750 °С.

При повышении температуры титан активно поглощает газы: начиная с 50 – 70 °С — водород, свыше 400 – 500 °С — кислород и с 600 – 700 °С — азот, оксид и диоксид углерода. Высокая химическая активность расплавленного титана требует применения при плавке и дуговой сварке вакуума или атмосферы инертных газов. Вместе с тем благодаря способности к газопоглощению при повышении температуры титан нашел применение в радио- и электронной промышленности в качестве геттерного материала. Геттеры предназначены для повышения вакуума электронных ламп.

Технический титан хорошо обрабатывается давлением. Из него изготовляют все виды прессованного и катаного полуфабриката: листы, трубы, проволоку, поковки. Титан хорошо сваривается аргонодуговой и точечной сваркой. Сварной шов обладает хорошим сочетанием прочности и пластичности. Прочность шва составляет 90 % прочности основного металла.

Титан плохо обрабатывается резанием, налипает на инструмент, в результате чего тот быстро изнашивается. Для обработки титана требуются инструменты из быстрорежущей стали и твердых сплавов, малые скорости резания при большой подаче и глубине резания, интенсивное охлаждение. К недостаткам титана относятся также низкие жаростойкость и антифрикционные свойства.

14.1.2. Влияние легирующих элементов на структуру и свойства титановых сплавов

Легирующие элементы по характеру влияния на полиморфные превращения титана подразделяют на три группы: α-стабилизаторы, β-стабилизаторы и нейтральные элементы. Расширяя область твердых растворов на основе Ti_α (рис. 14.5, *а*), α-стабилизаторы (Al, O, N) повышают температуру полиморфного $\alpha \rightleftarrows \beta$-превращения. Практическое значение для легирования титана имеет только алюминий, так как кислород и азот сильно охрупчивают титановые сплавы.

Алюминий — широко распространенный, доступный и дешевый металл. Введение его в титановые сплавы уменьшает их плотность и склонность к водородной хрупкости, повышает модуль упругости и временное сопротивление при 20 – 25 °С (рис. 14.6) и повышенных температурах.

В левой части диаграммы состояния Ti – Al (рис. 14.7) образуются два твердых раствора: α-твердый раствор Al в Ti_α, концентрация которого изменяется от 7,5 % при 20 °С до 11,6 % при перитектоидной температуре, и β-твердый раствор Al в Ti_β с предельной растворимостью около 30 %.

При содержании алюминия более 7,5 % в структуре сплавов наряду с α-твердым раствором появляется α_2-фаза Ti_3Al; она имеет гексагональную решетку с упорядоченным расположением атомов и сильно охрупчивает сплавы.

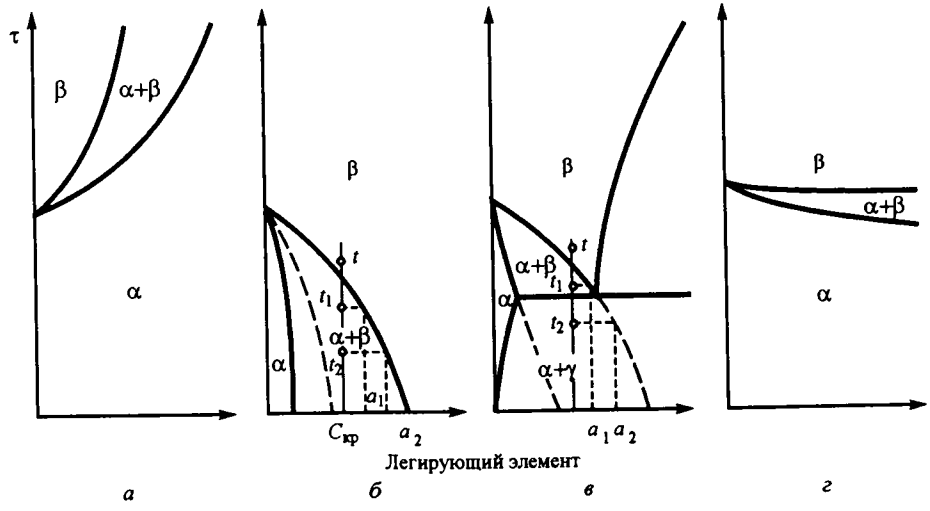


Рис. 14.5. Диаграммы состояния титан – легирующий элемент (схемы): *а* – Ti – α-стабилизаторы; *б* – Ti – изоморфные β-стабилизаторы; *в* – Ti – эвтектоидообразующие β-стабилизаторы; *г* – Ti – нейтральные элементы

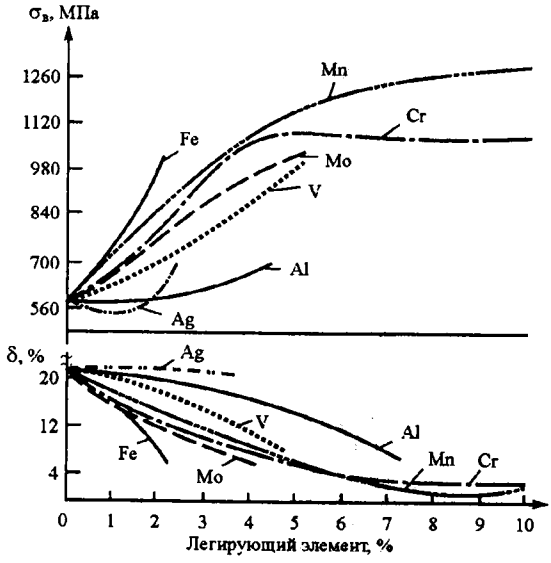


Рис. 14.6. Влияние легирующих элементов на механические свойства титана

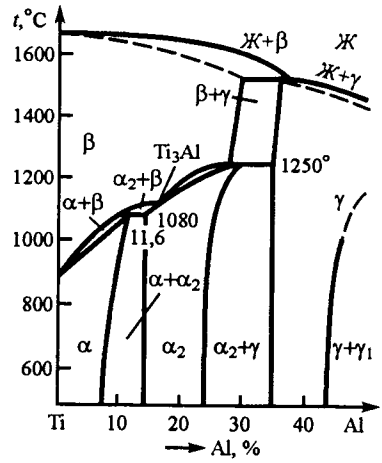


Рис. 14.7. Диаграмма состояния системы Ti – Al

Добавка к сплавам системы Ti – Al таких β-стабилизаторов, как V, Mo, Nb, Mn, уменьшает склонность к образованию упорядоченной структуры (сверхструктуры). В этом случае α_2-фаза образуется при большем содержании алюминия. Кроме того, в структуре появляется β-фаза, которая заметно улучшает технологическую пластичность сплавов.

Поскольку α-стабилизаторы значительно повышают температуру полиморфного $\alpha \rightleftarrows \beta$-превращения, в сплавах с устойчивой α-структурой оно происходит при высоких температурах, когда реализуется нормальный механизм полиморфного превращения. Переохладить β-фазу до низких температур, при которых возможно мартенситное превращение, в этих сплавах не удается даже при очень больших скоростях охлаждения, поэтому сплавы с устойчивой α-структурой нельзя упрочнять стандартной термической обработкой.

Снижая температуру полиморфного превращения титана, β-стабилизаторы расширяют область твердых растворов на основе Ti$_\beta$. Они образуют с титаном диаграммы состояния двух типов. Некоторые из изоморфных β-стабилизаторов, имеющих, как и Ti$_\beta$, ОЦК решетку (Mo, V, Ta, Nb) неограниченно растворяются в Ti$_\beta$. Схема диаграммы состояния данного типа изображена на рис. 14.5, *б*.

Другие β-стабилизаторы, например, H, Cr, Mn, Fe, Ni, W, Cu, образуют с титаном диаграммы состояния с эвтектоидным распадом β-фазы, в результате которого появляется смесь $\alpha + \gamma$-фаз (рис. 14.5, *в*), а также промежуточная γ-фаза переменного или постоянного состава, образованная титаном и легирующим элементом, например фаза Лавеса $TiCr_2$ в системе Ti – Cr. Эвтектоидный распад вызывает резкое повышение хрупкости титановых сплавов. В некоторых системах (Ti – Cu, Ti – Ag и т.д.) превращение происходит очень быстро, и переохладить β-фазу до 20 – 25 °C нельзя даже при высоких скоростях охлаждения. В других системах (Ti – Mn, Ti – Cr, Ti – Fe) эвтектоидное превращение возможно только в условиях охлаждения, близких к равновесным. В них эвтектоидного распада практически не наблюдается, а $\alpha \rightleftarrows \beta$-превращение идет так же, как в сплавах, диаграмма состояния которых представлена на рис. 14.5, *б*. В этих сплавах β-фаза легко переохлаждается. В зависимости от степени легированности β-фаза или превращается при низких температурах по мартенситному механизму, или фиксируется при 20 – 25 °C без превращения.

Способность β-фазы к переохлаждению лежит в основе упрочняющей термической обработки титановых сплавов. Согласно приведенным диаграммам состояния титановые сплавы, легированные β-стабилизаторами, могут иметь однофазную структуру α-твердого раствора при малой концентрации легирующих элементов, двухфазную $(\alpha+\beta)$-структуру при увеличении их содержания и однофазную структуру β-твердого раствора при высоком содержании β-стабилизаторов (V, Mo, Ta, Nb).

Как правило, легирующие элементы, являющиеся β-стабилизаторами, повышают прочность, жаропрочность и термическую стабильность титановых сплавов, несколько снижая их пластичность (см. рис. 14.6). Кроме того, они способствуют упрочнению сплавов с помощью термической обработки. Наиболее благоприятное влияние на свойства титановых сплавов оказывают Mo, V, Cr, Mn.

Нейтральные элементы Sn, Zr, Hf, Th мало влияют на температуру полиморфного превращения (рис. 14.5, *г*). Легирование титановых сплавов этими элементами не меняет их фазового состава. Нейтральные элементы влияют на свойства титановых сплавов благодаря изменению свойств α- и β-фаз, в которых они растворяются. Наибольшее практическое значение имеют Sn и Zr: первый повышает прочность титановых сплавов при 20 – 25 °C и высоких температурах без заметного снижения пластичности, второй увеличивает предел ползучести.

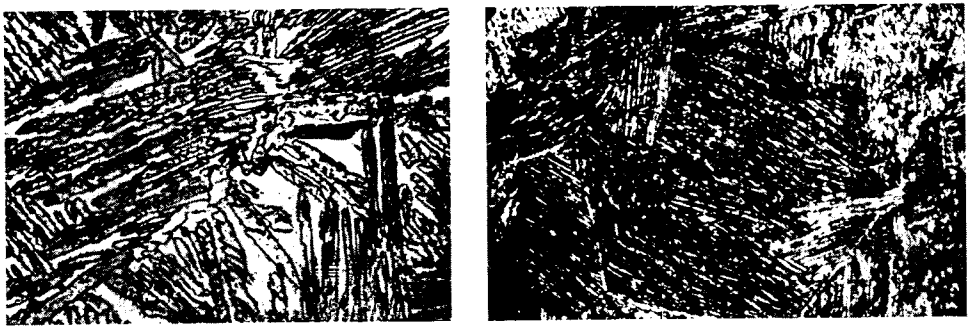
14.1.3. Особенности термической обработки титановых сплавов

Титановые сплавы в основном подвергают отжигу, закалке и старению, химико-термической обработке, а также новому виду термической обработки — термоводородной обработке.

Отжиг проводят главным образом после холодной деформации для снятия наклепа. Температура отжига должна быть выше температуры рекристаллизации, но не может превышать границу $\alpha \rightleftarrows \beta$ перехода во избежание роста зерна. Температура рекристаллизации титана в зависимости от его чистоты и степени предшествующей деформации лежит в интервале 400 – 600 °С. Легирующие элементы повышают температуру рекристаллизации титана. Практически отжиг титановых сплавов проводят при 670 – 800 °С с выдержкой от 15 мин до 3 ч. Тонколистовой прокат рекомендуется отжигать в вакууме для предотвращения насыщения газами и охрупчивания. Целью отжига $(\alpha+\beta)$-сплавов помимо снятия наклепа является стабилизация β-фазы, так как эвтектоидный распад вызывает охрупчивание сплавов.

Термическая стабильность β-фазы повышается по мере увеличения в ней легирующих элементов. Концентрация β-фазы зависит от температуры нагрева (см. рис. 14.5, *б*). Так, при t_1 содержание легирующего элемента в β-фазе соответствует точке a_1, а при более низкой температуре t_2 — точке a_2 на оси концентраций. Поскольку с понижением температуры концентрация легирующих элементов в β-фазе увеличивается, отжиг для ее стабилизации должен быть по возможности низким (но не ниже температуры рекристаллизации). Практически такой отжиг проводят при 750 – 850 °С. Более высокая термическая стабильность достигается после изотермического отжига, который состоит в нагреве до температуры выше температуры рекристаллизации (для снятия наклепа) с последующим охлаждением до более низкой температуры и выдержке для стабилизации β-фазы. Дальнейшее охлаждение можно проводить на воздухе.

Обычный отжиг для фазовой перекристаллизации с целью измельчения структуры к титановым сплавам неприменим из-за быстрого роста зерна в β-состоянии. С этой целью проводят комбинированный (двойной) отжиг по следующему режиму: нагрев до $(\alpha+\beta)$-области ($\sim 950-1000$ °С) для частичной перекристаллизации и последующее быстрое охлаждение с целью получения внутрифазного наклепа в результате мартенситного превращения β-фазы и нагрев выше температуры рекристаллизации для снятия этого наклепа (~ 800 °С).



а *б*

Рис. 14.8. Микроструктуры титановых сплавов. ×400:
а – ВТ6 после закалки; *б* – ВТ15 после закалки и старения

Хотя при $\beta \rightleftarrows \alpha$-превращении титановые сплавы претерпевают небольшие изменения объема и поэтому внутрифазовый наклеп мал, двойной отжиг способствует увеличению сопротивления ползучести.

Упрочняющая термическая обработка (закалка и старение) применима только к сплавам с $(\alpha + \beta)$-структурой (см. рис. 14.5, *б, в*). Закалка состоит в нагреве до β-области и охлаждения в воде. В некоторых случаях, чтобы избежать интенсивного роста зерна, закалку проводят из $(\alpha+\beta)$-области. При этом увеличиваются степень легированности β-фазы и прочность сплавов при повышенных температурах. Характер превращения при закалке зависит от степени легированности сплава.

В сплавах с содержанием легирующих элементов менее критической концентрации $c_{кр}$ (см. рис. 14.5, *б*) превращение происходит по мартенситному механизму. В результате образуется мартенсит — фаза игольчатого строения, представляющая собой пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в Ti_α (рис. 14.8, *а*). Она обозначается α' (или α'' при большей степени легированности).

Элементы, которые наиболее часто применяют для легирования титановых сплавов, имеют следующие значения $c_{кр}$, %: V – 15; Mo – 11; Mn – 8; Cr – 6; Fe – 4. Фаза α' обладает более высокой твердостью и прочностью, чем стабильная α-фаза, но упрочнение в этом случае значительно меньше, чем при мартенситном превращении стали.

При старении из α'-фазы выделяется β-фаза различной дисперсности, вызывающая уменьшение твердости, или интерметаллидная фаза (например, $TiCr_2$), способствующая охрупчиванию сплава.

С увеличением концентрации легирующих элементов, особенно Fe, Mn, Cr, Mo и V, выше критической, температуры начала (рис. 14.9) и

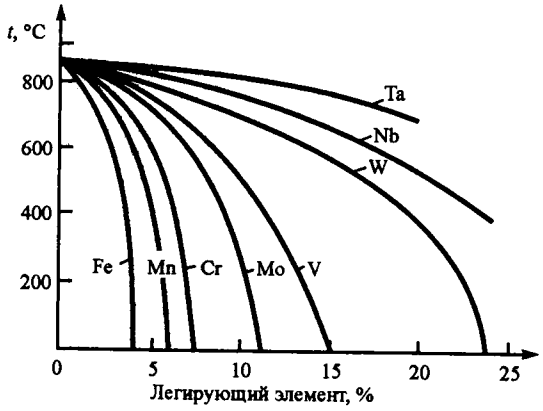


Рис. 14.9. Влияние легирующих элементов на температуру начала мартенситного превращения титана

конца мартенситного превращения резко снижаются. Когда температура начала мартенситного превращения становится ниже 20 °С, закалка фиксирует переохлажденную β-фазу, обозначаемую β'. При недостаточной скорости охлаждения и определенной (близкой к критической) концентрации легирующих элементов в структуре закаленного сплава может появиться метастабильная промежуточная ω-фаза. Она трудно обнаруживается металлографически, так как когерентна решетке β-твердого раствора. Кристаллическая решетка ω-фазы — гексагональная, с периодами $a = 0{,}46$ нм, $c = 0{,}282$ нм. Процесс образования этой фазы состоит в одновременном закономерном смещении атомов плоскостей (111) на расстояния, меньшие межатомных. При этом две соседние плоскости, перемещаясь в противоположные стороны, сближаются; третья плоскость не меняет своего положения. Появление этой фазы вызывает повышение твердости и хрупкости титановых сплавов.

Во время старения сплавов с β'-структурой при низких температурах (300 – 350 °С) также образуется ω-фаза, охрупчивающая сплавы. Поэтому старение ведут при более высокой температуре (480 – 550 °С), когда из β'-твердого раствора выделяется тонкодисперсная α-фаза, увеличивающая прочность и твердость сплава (рис. 14.8, *б*).

Для повышения износостойкости титановые сплавы подвергают азотированию. Лучшие результаты дает азотирование в среде сухого, очищенного от кислорода, азота. Оно повышает поверхностную твердость, износостойкость, жаропрочность и жаростойкость, тогда как азотирование в аммиаке способствует охрупчиванию титановых сплавов вследствие насыщения водородом. Азотируют сплавы при температуре 850 – 950 °С

в течение 10 – 50 ч. При этом на поверхности образуются тонкий нитридный слой и обогащенный азотом α-твердый раствор. Толщина нитридного слоя равна 0,06 – 0,2 мм, твердость — 1200 HV. Глубина слоя, обогащенного азотом α-твердого раствора, равна 0,1 – 0,15 мм, твердость — 500 – 800 HV. Для устранения хрупкого нитридного слоя и уменьшения хрупкости азотирования слоя рекомендуется проводить вакуумный отжиг при 800 – 900 °С. Для повышения жаростойкости титановые сплавы подвергают силицированию и другим видам диффузионной металлизации.

Термоводородная обработка титановых сплавов, предложенная А.А. Ильиным, — это сочетание обратимого легирования водородом с термическим воздействием на наводороженный сплав. В основе ее лежит особенность взаимодействия водорода с фазами титановых сплавов при термической обработке, его влияние на механизм и кинетику фазовых превращений для получения различных структур и разнообразных свойств.

Водород легко поглощается титановыми сплавами в водородсодержащей среде при относительно низких температурах. Во избежание интенсивного роста зерна температура наводораживающего отжига должна быть $\sim$ на 50 °С ниже температуры фазового превращения $\alpha + \beta \rightleftarrows \beta$. В зависимости от содержания в сплаве других β-стабилизаторов концентрация водорода после насыщения колеблется от 0,01 до 0,9 %. Для приведения концентрации водорода к безопасному уровню (0,006 – 0,009 %) после соответствующих превращений и получения желаемой структуры и свойств титановых сплавов используют вакуумный отжиг. Водород является как бы «временным» легирующим компонентом. Температура и время вакуумного отжига для разных сплавов отличаются, причем чем выше температура отжига, тем меньше его продолжительность. Например, для сплава ВТ5Л при 800 °С обезводораживание проходит за 3,5 ч, при 750 °С — за 4 ч, при 700 °С — за 4,5 ч и при 650 °С — за 5 ч. При нагреве в вакууме процесс идет в направлении, обратном наводораживанию. Молекулы водорода диссоциируют. Образующиеся при этом протоны диффундируют к поверхности и выделяются из металла.

Легирование водородом адекватно переводу сплава в класс более легированных β-стабилизаторами сплавов. Термоводородную обработку для повышения конструкционной прочности наиболее эффективно проводить в α- и псевдо-α-сплавах. Известно, что α-сплавы вообще не подвергаются стандартной упрочняющей обработке. Для псевдо-α-сплавов стандартная упрочняющая обработка в принципе возможна, но из-за малого количества в них β-фазы (< 5 %) она малоэффективна, а из-за высоких критических

скоростей охлаждения — не технологична. Легирование водородом переводит их в двухфазные сплавы мартенситного и даже переходного класса. Крупнопластинчатую структуру α-фазы сплавов ВТ5, ВТ5-1 можно преобразовать в мелкозернистую. При этом макрозерно не изменяется, но внутри него образуется множество мелких зерен α-фазы с высокоугловыми границами. После низкотемпературного вакуумного отжига (550 – 600 °С) можно получить структуру, состоящую из двух фаз с различным содержанием алюминия (6,85 и 3,63 %) при средней его концентрации в сплавах — 5,0 %. Такая структура стабильна до 600 °С. Легированные водородом α-сплавы после закалки имеют структуру $\alpha' + \beta$.

Термоводородную обработку можно использовать в качестве высокоэффективной технологической операции для изменения структуры сплава (например, уменьшения размера зерна, пористости), улучшения свойств фасонных отливок и сварных соединений, для подготовки структуры (водородное пластифицирование) перед обработкой давлением.

В сочетании с горячим изостатическим прессованием прочностные характеристики увеличиваются на 15 – 20 %, долговечность при малоцикловой усталости повышается в 2 раза, предел усталости — на 65 – 80 %.

14.1.3. Промышленные титановые сплавы

Титановые сплавы по сравнению с техническим титаном имеют при достаточно хорошей пластичности, высокой коррозионной стойкости и малой плотности более высокую прочность при 20 – 25 °С и повышенных температурах. По сравнению с бериллием они более пластичны и технологичны, меньше стоят, безопасны для здоровья при обработке. По сравнению с алюминиевыми и магниевыми сплавами обладают более высокой удельной прочностью (см. табл. 13.1), жаропрочностью и коррозионной стойкостью.

Поэтому титановые сплавы получили широкое применение в авиации, ракетной технике, судостроении, химической и других отраслях промышленности. Их используют для обшивки сверхзвуковых самолетов, изготовления деталей конструкций реактивных авиационных двигателей (дисков и лопаток компрессора, деталей воздухозаборника и др.), корпусов ракетных двигателей второй и третьей ступени, баллонов для сжатых и сжиженных газов, обшивки морских судов, подводных лодок и т.д.

По технологии изготовления титановые сплавы подразделяют на деформируемые и литейные; по механическим свойствам — на сплавы нормальной прочности, высокопрочные, жаропрочные и повышенной пластичности; по способности упрочняться с помощью термической обработки — на упрочняемые и неупрочняемые термической обработкой; по

структуре в отожженном состоянии — на α-, псевдо-α-, $(\alpha+\beta)$-, псевдо-β- и β-сплавы.

Химический состав (ГОСТ 19807–91), структура и механические свойства наиболее распространенных деформируемых сплавов приведены в табл. 14.2.

К сплавам с α-структурой относятся сплавы титана с алюминием (например, ВТ5), а также сплавы, дополнительно легированные оловом или цирконием (например, ВТ5-1). Они характеризуются средней прочностью при 20 °С, высокими механическими свойствами при криогенных и повышенных (450 – 500 °С) температурах. Сплавы имеют высокую термическую стабильность свойств и обладают отличной свариваемостью. Прочность сварного шва составляет 90 % прочности основного сплава. Обрабатываемость резанием удовлетворительная.

Недостатки сплавов с α-структурой — неупрочняемость термической обработкой и низкая технологическая пластичность. Сплавы с оловом более технологичны, но это самые дорогие из α-сплавов. В горячем состоянии α-сплавы куют, прокатывают и штампуют. Их поставляют в виде прутков, сортового проката, поковок, труб и проволоки. Предназначены они для изготовления деталей, работающих в широком диапазоне температур: от криогенных до 450 °С (ВТ5) н 500 °С (ВТ5–1).

Псевдо-α-сплавы имеют преимущественно α-структуру и небольшое количество β-фазы (1 – 5 %) вследствие дополнительного легирования β-стабилизаторами: Mn, V, Nb, Mo и др. Сохраняя достоинства α-сплавов, они, благодаря наличию β-фазы, обладают высокой технологической пластичностью. Сплавы с низким содержанием алюминия (2 – 3 %) обрабатываются давлением в холодном состоянии и только при изготовлении сложных деталей их нагревают до 500 – 700 °С (ОТ4, ОТ4–1). Сплавы с большим содержанием алюминия при обработке давлением требуют подогрева до 600 – 800 °С. На прочность этих сплавов помимо алюминия благоприятно влияют цирконий и кремний. Цирконий, неограниченно растворяясь в α-фазе, повышает температуру рекристаллизации. Кроме того, он способствует увеличению растворимости β-стабилизаторов в α-фазе, что вызывает рост прочности как при 20 °С, так и при высоких температурах. В тех же условиях кремний повышает прочность в результате образования тонкодисперсных силицидов, трудно растворимых в α-фазе. Поэтому псевдо-α-сплавы с содержанием алюминия 7 – 8 %, легированные Zr, Si, Mo, Nb, V (ВТ20), используют в изделиях, работающих при наиболее высоких (среди титановых сплавов) температурах.

Таблица 14.2. **Химический состав (ГОСТ 19807–91), структура и механические свойства некоторых сплавов титана**

Сплав	Содержание элементов (остальное Ti), %				Структура	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ, %	KCU, МДж/м^2
	Al	V	Mo	Прочие		МПа			
ВТ5	4,5 – 6,2	1,2	0,9	0,3 Zr	α-сплавы	700 – 950	660 – 850	10 – 15	0,3 – 0,5
ВТ5–1	4,3 – 6	1,0	–	2 – 3 Sn		750 – 950	650 – 850	10 – 15	0,45
ОТ4-1	1,5 – 2,5	–	–	0,7 – 2 Mn	Псевдо-α-сплавы	600 – 750	470 – 650	20 – 40	0,5
ОТ4	3,5 – 5	–	–	0,8 – 2 Mn		700 – 900	550 – 650	12 – 20	0,5
ВТ20	5,5 – 7,0	0,8 – 2,5	0,5 – 2,0	1,5 – 2,5 Zr		950 – 1150	850 – 1000	8	0,4 – 0,5
ВТ6*	5,3 – 6,8	3,5 – 5,3	–	–	$(\alpha+\beta)$-сплавы	1100 – 1150	1000 – 1050	14 – 16	0,3
ВТ14*	3,5 – 6,3	0,9 – 1,9	2,5 – 3,8	0,3 Zr		1150 – 1400	1080 – 1300	6 – 10	–
ВТ16*	1,6 – 3,8	4,0 – 5,0	4,5 – 5,5	–		1250 – 1450	1100 – 1200	4 – 6	0,4 – 0,6
ВТ22	4,4 – 5,7	4,0 – 5,5	4,0 – 5,5	0,8 – 1,2 Cr; 0,8 – 1,2 Fe		1100 – 1250	–	9	0,4

* Свойства этих сплавов приведены после закалки и старения, остальных — в отожженном состоянии.

Недостаток этих сплавов — склонность к водородной хрупкости. Водород мало растворим в α-фазе и присутствует в структуре в виде гидридов, которые снижают пластичность, особенно при медленном нагружении, и вязкость сплавов (рис. 14.10). Допустимое содержание водорода в псевдо-α-сплавах колеблется в пределах 0,005 – 0,02 %.

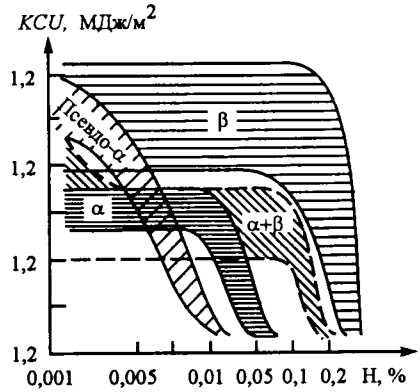


Рис. 14.10. Влияние содержания водорода на ударную вязкость титановых сплавов

Двухфазные $(\alpha + \beta)$-сплавы обладают лучшим сочетанием технологических и механических свойств. Они легированы в основном алюминием и β-стабилизаторами. Необходимость легирования алюминием обусловлена тем, что он значительно упрочняет α-фазу при 20 °С и повышенных температурах, тогда как β-стабилизаторы в ней мало растворимы и потому не оказывают существенного влияния на ее свойства. Особо ценным для этих сплавов является способность алюминия увеличивать термическую стабильность β-фазы, поскольку эвтектоидообразующие β-стабилизаторы, наиболее эффективно упрочняющие сплавы, вызывают склонность этой фазы к эвтектоидному распаду. Кроме того, алюминий снижает плотность $(\alpha + \beta)$-сплавов, что позволяет удерживать ее приблизительно на уровне титана, несмотря на присутствие элементов с большой плотностью V, Cr, Mo, Fe и др.

Устойчивость β-фазы и термическую стабильность сплавов сильно повышают изоморфные β-стабилизаторы: Mo, V, Nb. На свойства они влияют по-разному. Как видно из рис. 14.6, сильнее упрочняет Mo, особенно при содержании его в сплаве более 4 %. Слабее упрочняют V и Nb, но они мало снижают пластичность сплавов. Однако наибольшее упрочнение достигается при легировании титана эвтектоидообразующими β-стабилизаторами: Fe, Cr, Mn. Поэтому двухфазные промышленные сплавы содержат и те, и другие β-стабилизаторы.

Сплавы $\alpha + \beta$ упрочняются с помощью термической обработки — закалки и старения. В отожженном и закаленном состояниях они имеют хорошую пластичность, а после старения — высокую прочность при 20 – 25 °С и повышенных температурах. При этом, чем больше β-фазы содержится в структуре сплава, тем он прочнее в отожженном состоянии и сильнее упрочняется при термической обработке. По структуре, получаемой в $(\alpha + \beta)$-сплавах после закалки, их подразделяют на два класса: мартенситный и переходный (рис. 14.11).

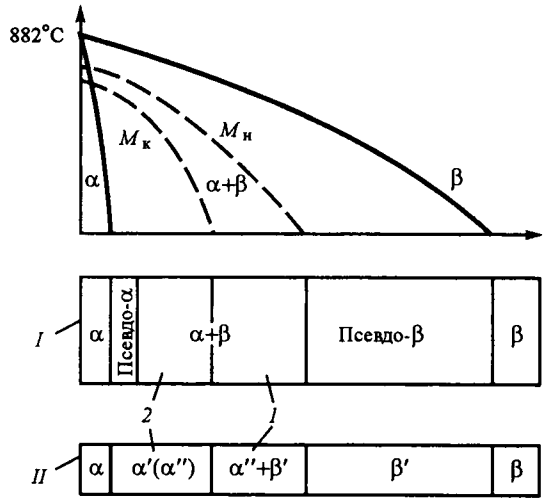


Рис. 14.11. Структура титановых сплавов переходного (*1*) и мартенситного класса (*2*) в отожженном (*I*) и закаленном (*II*) состояниях

Сплавы мартенситного класса менее легированы и в равновесном состоянии содержат сравнительно немного β-фазы (5 – 25 %). После закалки они имеют структуру мартенсита α' (или α''). К этому классу относятся сплавы титана с алюминием и ванадием (ВТ6); высокопрочные сплавы, дополнительно легированные молибденом (ВТ14, ВТ16), а также сплавы, предназначенные для работы при повышенных температурах (ВТ25, ВТ3–1). Сплавы переходного класса более легированы и соответственно имеют больше β-фазы после отжига (25 – 50 %). Структура и свойства этих сплавов очень чувствительны к колебаниям химического состава. Так, после закалки из β-области можно получить однофазную β'- или двухфазную $\alpha'' + \beta'$-структуру. Наличие большого количества β-фазы (например, структура сплава ВТ22 состоит на 50 % из β-фазы) обеспечивает сплавам переходного класса самую высокую прочность среди $(\alpha + \beta)$-сплавов как в отожженном, так и в закаленном состояниях: временное сопротивление сплава ВТ22 после отжига имеет то же значение, что у сплава ВТ6 после закалки и старения. У сплава ВТ22 $K_{1c} = 69{,}5 \ldots 82{,}2$ МПа $\cdot$ м$^{1/2}$, а у сплава ВТ6 – $82{,}2 \ldots 94{,}8$ МПа $\cdot$ м$^{1/2}$. Это позволяет применять сплавы переходного класса, как в закаленном и состаренном, так и в отожженном состояниях, что очень важно при изготовлении крупногабаритных деталей.

Двухфазные сплавы удовлетворительно свариваются и обрабатываются резанием. После сварки требуется отжиг для повышения пластичности сварного шва. Термоводородная обработка дает возможность получить равнопрочные с основным сплавом сварные швы.

Сплавы $\alpha + \beta$ меньше склонны к водородной хрупкости, чем α и псевдо-α, поскольку водород обладает большей растворимостью в β-фазе; они легче куются, штампуются и прокатываются, чем сплавы с α-структурой. Их поставляют в виде поковок, штамповых заготовок, прутков, листов, ленты.

Однофазные β-сплавы не имеют промышленного применения, так как для получения устойчивой β-структуры они должны быть легированы большим количеством дорогих, дефицитных, обладающих высокой плотностью изоморфных β-стабилизаторов (V, Mo, Nb, Ta). Такие сплавы дорого стоят, имеют пониженную удельную прочность.

Псевдо-β-сплавы (ВТ15) высоколегированные в основном β-стабилизаторами сплавы. Суммарное количество легирующих элементов, как правило, превышает 20 %. Наиболее часто для легирования используют Mo, V, Cr, реже — Fe, Zr, Sn. Алюминий присутствует почти во всех сплавах, но в небольших количествах ($\sim$ 3 %). В равновесном состоянии сплавы имеют структуру преимущественно β-фазы с небольшим количеством α-фазы. После закалки их структура — метастабильная β'-фаза. В этом состоянии сплавы обладают хорошей пластичностью ($\delta = 12 \ldots 40$ %; $\psi \approx 30 \ldots 60$ %), легко обрабатываются давлением, имеют сравнительно невысокую прочность ($\sigma_в \approx 650 \ldots 1000$ МПа). В зависимости от химического состава временное сопротивление после старения составляет 1300 – 1800 МПа. У некоторых сплавов $\sigma_в$ при старении увеличивается более чем в 1,5 раза. Плотность этих сплавов находится в интервале 4,9 – 5,1 т/м^3. Сплавы отличаются высокой удельной прочностью, обладают низкой склонностью к водородной хрупкости, удовлетворительно обрабатываются резанием; их недостатки — чувствительность к примесям кислорода и углерода, которые вызывают снижение пластичности и вязкости, пониженная пластичность сварных швов и низкая термическая стабильность.

Наибольшее распространение в промышленности получил сплав ВТ15. Его выпускают в виде листов, полос, прутков, поковок. Этот сплав рекомендуется для длительной работы при температуре до 350 °С.

Литейные сплавы

Титановые сплавы имеют хорошие литейные свойства. Небольшой температурный интервал кристаллизации обеспечивает им высокую жидкотекучесть и хорошую плотность отливки. Они обладают малой склонностью к образованию горячих трещин и небольшой линейной усадкой (1 %); их объемная усадка составляет около 3 %.

К недостаткам литейных титановых сплавов относятся большая склонность к поглощению газов и высокая активность при взаимодействии с формовочными материалами. Поэтому их плавку и разливку ведут в вакууме или в среде нейтральных газов. Для получения крупных фасонных отливок (до 300 – 500 кг) используют чугунные и стальные формы; мелкие детали отливают в оболочковые формы, изготовленные из специальных смесей. Для фасонного литья применяют сплавы, аналогичные по химическому составу некоторым деформируемым (ВТ5Л, ВТ3–1Л, ВТ14Л), а также специальные литейные сплавы.

Литейные титановые сплавы обладают более низкими механическими свойствами, чем деформируемые. Упрочняющая термическая обработка резко снижает пластичность литейных сплавов и поэтому не применяется.

Перспективным способом повышения механических свойств отливок, особенно для деталей небольших размеров и сложной формы, является термоводородная обработка. Хорошие результаты дает совмещение термоводородной обработки с горячим изостатическим прессованием. Такая комбинированная обработка приводит к значительному снижению (более чем в 2 раза) пористости и повышению механических свойств, особенно предела усталости (табл. 14.3).

Таблица 14.3. **Механические свойства сплава ВТ20Л**

Состояние	Пористость, %	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCU, МДж/м^2	σ_{-1}, МПа (на базе 10^7 циклов)
		МПа		%			
Литое	2,8	860	820	8,0	20,0	0,6	290
Термообработанное*	1,0	1080	990	8,9	18,0	0,5	540

* Горячее изостатическое прессование при $t = 950\,°C$, $p = 155$ МПа в течение 2 ч + наводораживающий отжиг при 850 – 730 °С + вакуумный отжиг при 750 – 800 °С.

Видно, что термоводородная обработка (до 0,8 % Н) в сочетании с горячим изостатическим прессованием обеспечивает повышение прочностных характеристик на 15 – 20 %, а предела усталости на 65 – 80 %.

Порошковые сплавы

При изготовлении деталей порошковой технологией используют порошки технического титана, а также некоторых его сплавов. Механические свойства порошковых титановых сплавов зависят от многих факторов: качества исходных порошков, режимов горячего компактирования, прессования и спекания. Технологические трудности обусловлены главным образом активным взаимодействием титана при повышенных температурах с примесями внедрения, образующими неметаллические включения, понижающие механические свойства порошковых титановых сплавов. Однако современные технологии, например распыление металла в вакууме, горячее компактирование гранул, горячее изостатическое прессование с последующим вакуумным отжигом, позволяют получить полуфабрикаты и изделия сложной формы высокого качества и 100 %-й плотности. В этом случае порошковые сплавы приближаются по прочности к деформируемым сплавам в отожженном состоянии. Так, полуфабрикаты (прутки, профили, листы и др.) из деформируемого сплава ВТ6 в отожженном состоянии имеют $\sigma_в = 950 \ldots 1100$ МПа, а у полуфабрикатов из того же сплава, но полученного порошковой технологией из этого сплава $\sigma_в = 920 \ldots 950$ МПа.

Сплавы на основе интерметаллидов

Сплавы на основе интерметаллидов титана подразделяются на две группы: жаропрочные и сплавы, обладающие памятью формы (эффект памяти формы).

Жаропрочные сплавы относятся к системе Ti – Al, их структура состоит из α_2- и γ-фазы (Ti_3Al и TiAl соответственно) (см. рис. 14.7). При малой плотности (3,5 т/м^3) они по жаропрочности превосходят все титановые сплавы и многие жаропрочные стали, приближаясь по свойствам к сплавам на основе никеля.

Эффект памяти формы — это способность сплава устранять в процессе обратного мартенситного превращения деформацию, полученную им после прямого мартенситного превращения, т.е. в мартенситном состоянии.

Основу сплавов, обладающих памятью формы, составляет никелид титана (TiNi), имеющий $t_{пл} = 1250 \ldots 1310\,°C$, $\rho = 6{,}44$ т/м^3, $E = 66{,}7 \ldots 72{,}6$ ГПа, $G = 22{,}5 \ldots 24{,}5$ ГПа, $\sigma_в = 735 \ldots 970$ МПа, $\sigma_{0,2} = 127 \ldots 333$ МПа, $\delta = 7 \ldots 25\,\%$.

Эффект памяти формы свойственен сплавам, обладающим прямым и обратным мартенситным превращением, а также обратимой деформацией, наибольшая величина которой определяется деформацией решетки при мартенситных превращениях. Эффект памяти формы TiNi возникает в узком интервале температур; максимален он при стехиометрическом составе, отклонение от которого вызывает резкое изменение температур начала и конца прямого и обратного мартенситных превращений.

При прямом мартенситном превращении ($M_н \sim 60\,°C$) TiNi изменяет сложную упорядоченную кристаллическую решетку типа CsCl на триклинную решетку мартенсита. Приданная в этом состоянии новая форма образца (детали) из TiNi исчезает при нагреве до температур, превышающих температуру обратного мартенситного превращения ($100 - 120\,°C$).

Сплавы, обладающие памятью формы, целесообразно применять в различных областях техники, где другие материалы использовать невозможно. Например, в космической технике для самораскрывающихся антенн, предварительно получивших компактную форму для облегчения доставки на космический корабль; при установке саморасклепывающихся заклепок в труднодоступных местах конструкции; для самосрабатывающих соединительных муфт трубопроводов; для дистанционного ремонта обсадных труб нефтяных и газовых скважин; в качестве материала изделий, многократно изменяющих свою форму при нагреве и охлаждении (клапаны, рычаги и др.).

14.2. Бериллий и сплавы на его основе

14.2.1. Свойства бериллия

Бериллий — металл серого цвета, обладающий полиморфизмом. Низкотемпературная модификация Be_α, существующая до $1250\,°C$, имеет решетку ГП с периодами $a = 0{,}2286$ нм; $c = 0{,}3584$ нм; высокотемпературная Be_β ($1250 - 1284\,°C$) — решетку ОЦК. Физические свойства бериллия приведены в § 1.2.

Бериллий от сплавов титана выгодно отличает высокая удельная жесткость.

Удельная жесткость — это важнейшая характеристика современных конструкционных материалов. В сочетании с хорошей удельной прочностью она позволяет снизить массу конструкции при повышении ее прочности и жесткости. Это особенно важно в самолето- и ракетостроении.

Помимо очень высоких удельных прочности и жесткости (см. табл. 13.1) бериллий имеет большую теплоемкость, обладает хорошими теплопроводностью и электропроводимостью, демпфирующей способностью и другими ценными свойствами.

Бериллий относится к числу редких металлов. Его добывают из минерала берилла, представляющего собой двойной силикат бериллия и алюминия ($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Содержание в земной коре бериллия небольшое — 0,0005 %. Малая распространенность в природе, сложная и дорогая технология извлечения из руд и получения из него полуфабрикатов, а также изделий определяют высокую стоимость бериллия.

Металлургия бериллия сложна из-за его химической инертности. Слитки после вакуумной переплавки либо обрабатывают давлением для получения полуфабрикатов, либо перерабатывают в порошок, из которого полуфабрикаты и изделия изготовляют порошковой технологией. Обработке давлением подвергают лишь малые слитки ($d \leq 200$ мм), так как в слитках большого размера из-за высокого поверхностного натяжения образуются две усадочные раковины, соединенные трещиной.

Литой бериллий крупнозернистый и хрупкий. Для улучшения пластичности прокатку ведут при нагреве. Однако при температурах выше 700 °С бериллий «схватывается» с инструментом. Поэтому его прокатывают в стальной оболочке, которую затем стравливают.

Механические свойства бериллия зависят от степени чистоты, технологии производства, размера зерна и наличия текстуры. Они изменяются в широких пределах: $\sigma_в = 280 \ldots 700$ МПа; $\sigma_{0,2} = 230 \ldots 680$ МПа; $\delta = 2 \ldots 40$ %. Так, литой бериллий со свойственным ему крупным зерном имеет $\sigma_в = 280$ МПа; $\delta = 2 \ldots 3$ %. Горячекатаный полуфабрикат, полученный из слитка, обладает также низкими свойствами. Его относительное удлинение вдоль прокатки такое же, как у литого материала, а в поперечном направлении — близко к нулю. Помимо размера зерна на пластичность бериллия влияют его структурные особенности. Гексагональная структура характеризуется отношением периодов решетки $c/a < 1{,}63$, при котором базисная плоскость не единственно возможная плоскость скольжения. Другими плоскостями скольжения в ГП решетке являются плоскости призмы и пирамидальные плоскости, что обеспечивает таким металлам, как титан и цирконий, хорошую пластичность. Однако критическое напряжение, необходимое для сдвига в плоскости призмы, у бериллия при 20 °С так велико (рис. 14.12), что скольжение при деформации идет только по плоскости базиса.

Этим отчасти и объясняется высокая хрупкость бериллия. На хрупкость бериллия большое влияние оказывают примеси. Бериллий имеет небольшой атомный радиус (0,113 нм), и поэтому почти все примеси, многие из которых ограниченно растворимы в бериллии (Fe, Ni, Cr и др.), искажают его кристаллическую решетку и снижают пластичность. Исключение составляет нерастворимый в бериллии алюминий, который улучшает

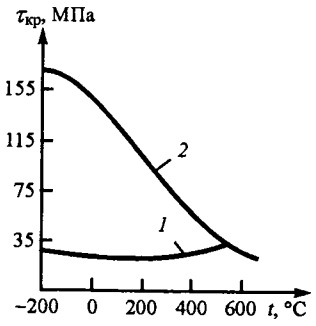


Рис. 14.12. Критическое напряжение сдвига $\tau_{кр}$ для монокристалла бериллия:
1 – базисная плоскость; *2* – плоскость призмы

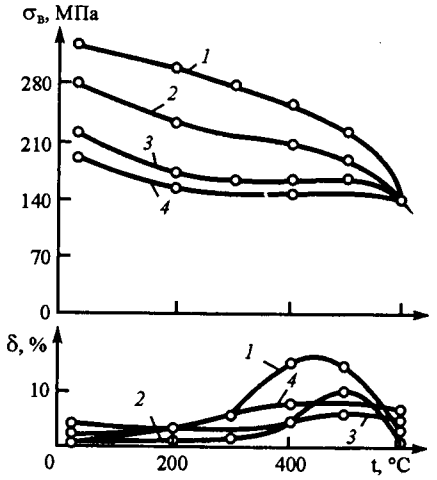


Рис. 14.13. Зависимость механических свойств горячепрессованного бериллия от размера зерна и температуры испытания:
1 – 17 мкм; *2* – 31 мкм; *3* – 51 мкм; *4* – 61 мкм

пластичность и поэтому используется для легирования сплавов на основе бериллия. Согласно зарубежным данным, бериллий, полученный методом зонной плавки за восемь проходов, имеет чрезвычайно высокую пластичность (δ = 140 %). Введение в зонно-очищенный бериллий всего 0,001 % Si вызывает его хрупкость.

Бериллий, полученный порошковой технологией, имеет мелкозернистую структуру и более высокие механические свойства, в том числе и пластичность. Чем мельче зерно, тем выше временное сопротивление, предел текучести и пластичность при 20 °C, а также кратковременная прочность при повышенных температурах (рис. 14.13).

Увеличение прочностных свойств объясняется измельчением зерна и наличием неизбежно присутствующих в порошковом материале дисперсных включений оксида бериллия BeO, повышающих сопротивление пластической деформации. Рост пластичности вследствие измельчения зерна настолько значителен, что перекрывает ее снижение из-за повышения содержания оксида при измельчении исходного порошка. Для того чтобы увеличить пластичность порошковых полуфабрикатов, размол порошков бериллия ведут в безокислительной среде. Чистый спеченный бериллий с чрезвычайно мелкозернистой структурой ($d = 1 \ldots 3$ мкм) обладает склонностью к сверхпластичности: при 600 – 700 °C и малых скоростях деформации пластичность δ = 300 %. Более высокая пластичность спеченных из порошков блоков позволяет подвергать их не только горячей

обработке давлением, но и теплой обработке при 400 – 500 °С. Эта температура ниже температуры рекристаллизации бериллия ($t_{рек}$ = 700 °С), поэтому позволяет сохранить наклеп и получить высокую прочность ($\sigma_в$ = = 650 ... 700 МПа).

Пластичность полуфабрикатов из порошкового бериллия в большой степени зависит и от технологии горячей обработки давлением. В настоящее время разработана технология получения текстурованных прутков методом горячего выдавливания порошкового бериллия. Прутки бериллия имеют текстуру базисной плоскости и пластичность δ = 20 %. На листах бериллия, полученных поперечной прокаткой этих прутков, текстура базисной плоскости сохраняется, и такой бериллий имеет пластичность δ = 30 ... 40 %. В том и другом случае базисная плоскость ориентируется вдоль оси прутка или в плоскости листа, поэтому при растяжении касательные напряжения в них равны нулю. Скольжение идет по плоскостям призмы, число которых в ГП решетке поликристаллического бериллия значительно больше, чем базисных, что и обеспечивает хорошую пластичность. В направлении, перпендикулярном плоскости листа, пластичность уменьшается до нуля.

Изделия из бериллиевых блоков можно также изготовлять на металлорежущих станках, однако вследствие плохой обрабатываемости резанием необходимо применять твердосплавный инструмент. Сваривается бериллий дуговым методом в аргоне, гелии или вакууме.

Помимо высокой стоимости, малой пластичности, низкой технологичности и анизотропии свойств к недостаткам следует отнести токсичность бериллия. Попадая в легкие, он вызывает тяжелое легочное заболевание (бериллиоз). На коже бериллиевая пыль, мелкие частицы бериллия вызывают зуд, а попадая в ранки — опухоли и язвы. В связи с этим обработку бериллия на металлорежущих станках проводят в специальных помещениях и в пылезащитных костюмах и масках. При работе с бериллием необходимо тщательно выполнять правила техники безопасности. В атмосфере производственных помещений не допускается содержание бериллия более 0,001 мг/м^3.

По удельным прочности (см. табл. 13.1) и жесткости (рис. 14.14) бериллий превосходит высокопрочные стали и все сплавы на основе легких металлов (Mg, Al и Ti), а по удельной жесткости — и металлы, обладающие более высоким модулем упругости (W и Mo). К тому же, высокий модуль упругости бериллия (E = 310 ГПа) мало изменяется при увеличении температуры до 450 °С. Вот почему бериллий является одним из лучших материалов для деталей конструкций, где особо важны собственная масса конструкции, жесткость ее силовых элементов. Расчеты показали, что самолет, изготовленный на 80 % из бериллия, будет в 2 раза

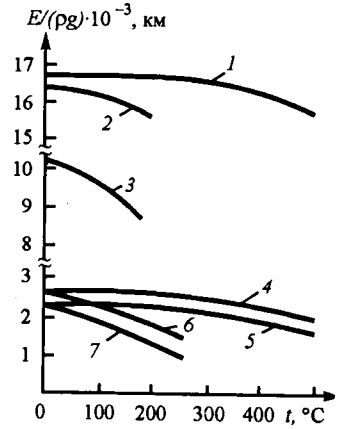


Рис. 14.14. Зависимость удельной жесткости различных материалов от температуры:
1 – бериллий; *2* – КМ эпоксидная матрица – углеродное волокно; *3* – КМ эпоксидная матрица – волокно бора; *4* – сталь; *5* – титановые сплавы; *6* – алюминиевые сплавы; *7* – магниевые сплавы

легче, чем из алюминия; при этом на 40 % увеличивается его дальность полета и значительно повышается грузоподъемность. Бериллий применяют в консолях крыльев, элеронах, тягах управления и других деталях сверхзвуковых самолетов; в ракетной технике из него изготовляют панели обшивки, промежуточные отсеки, соединительные элементы, приборные стойки и др. Высокие удельные жесткость и особенно прочность проволоки диаметром десятки микрометров ($\sigma_в \geq 1300$ МПа) открывают еще одну область применения бериллия — армирование композиционных материалов (КМ) на основе Al, Ti и др., которые находят большое применение в ракетной и космической технике.

Бериллий обладает большой теплотой плавления и очень высокой теплотой испарения. По удельной теплоемкости он в 2,5 раза превосходит алюминий, в 4 раза — титан и в 8 раз — сталь, по теплопроводности стоит за алюминием, уступая ему в теплопроводности только ~ 12 %. Все эти свойства способствуют успешному применению бериллия в качестве теплозащитного материала в ракетной и особенно космической технике (головные части ракет, передние кромки крыльев сверхзвуковых самолетов, оболочки кабин космонавтов).

Высокий модуль упругости при малой плотности обеспечивает деталям из бериллия более высокую частоту собственных колебаний, чем деталям из каких-либо других металлов. Это делает бериллий незаменимым при изготовлении особо точных приборов, например акселерометров, измеряющих ускорения (перегрузки). Для надежной работы акселерометра необходимо, чтобы собственная частота колебаний чувствительного элемента прибора была выше частоты изменения ускорений.

Хорошее сопротивление усталостным разрушениям, высокая скорость распространения звука (в 2,5 раза выше, чем в стали) открывает новые области применения бериллия — соответственно двигателестроение

и акустическая техника. Поскольку бериллий имеет одновременно и очень высокие теплоемкость и теплопроводность, сопло из бериллия не разрушается при рабочей температуре около 3000 °С. Использование бериллия в ракетных двигателях дало возможность почти в 2 раза увеличить тягу при значительном уменьшении массы двигателя.

Высокие удельные прочность и жесткость, теплопроводность в сочетании с размерной, геометрической и термической стабильностью, низким коэффициентом термического расширения и хорошей отражательной способностью делают бериллий незаменимым материалом для зеркал оптических приборов, в том числе и космического назначения, деталей высокоточных приборов. Его применяют в инерциальных системах навигации для ракет, самолетов, подводных лодок. Из него изготовляют детали гиростабилизированных платформ и гироскопов.

Применение бериллия как конструкционного материала в атомной технике вызвано его способностью слабо поглощать тепловые нейтроны. Кроме того, бериллий используют как источник α-излучения, а также как конструкционный материал при изготовлении рентгеновских трубок. Бериллий очень слабо поглощает рентгеновские лучи (в 17 раз хуже, чем алюминий). Бериллий успешно используют для легирования сплавов на основе меди (см. § 10.4) и алюминия (см. § 13.1).

14.2.2. Бериллиевые сплавы

Основные трудности при получении бериллиевых сплавов связаны с его недостатками: большой хрупкостью и высокой стоимостью.

Главная сложность при легировании бериллия, как было указано ранее, обусловлена малым размером атома бериллия. Большинство элементов, растворяясь в бериллии, искажают его кристаллическую решетку, в результате чего увеличивается его хрупкость. В связи с этим наибольшее распространение получили сплавы бериллия с практически нерастворимым в нем при 20 °С алюминием. На диаграмме состояния AL – Be (рис. 14.15) видно, что при 20 °С бериллий практически нерастворим в алюминии. Поэтому эвтектика, образующаяся при концентрации 2,5 % Be состоит из почти чистого алюминия с незначительным количеством вкраплений бериллия и характеризуется высокой пластичностью. Чем больше содержится в сплавах бериллия, тем выше их прочность и жесткость (рис. 14.16).

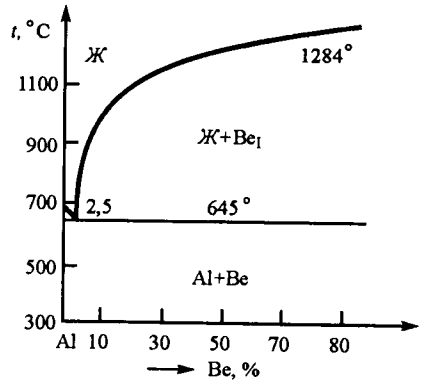


Рис. 14.15. Диаграмма состояния Al – Be

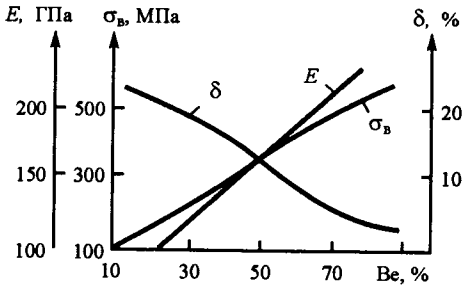


Рис. 14.16. Зависимость механических свойств сплавов Al – Be от содержания бериллия

Промышленное применение получили сплавы, содержащие 5 – 80 % Be. Согласно равновесной диаграмме состояния, все эти сплавы — заэвтектические. В неравновесных условиях кристаллизации эвтектический бериллий формируется на дендритах первичного бериллия как на готовой подложке. Эвтектика как бы «вырождается» и структура сплавов состоит из матрицы, представляющей собой мягкую, пластичную фазу практически чистого алюминия, и включений частиц твердого и хрупкого бериллия.

Сплавы пластичнее и поэтому технологичнее чистого бериллия; они обладают высокими прочностными свойствами и жесткостью. Так, сплав, содержащий 24 % Al (остальное Be), характеризуется следующими свойствами: $\sigma_в = 620$ МПа; $\sigma_{0,2} = 510$ МПа; $\delta = 3$ %; $E = 260$ ГПа.

Легирование двойных сплавов элементами, растворимыми в бериллиевой фазе, ухудшает свойства этой фазы и сплавов в целом, а элементами, растворимыми в алюминиевой фазе, улучшает свойства сплавов. Наиболее благоприятно на свойства сплавов влияет дополнительное легирование магнием в пределах его растворимости в алюминии. Однако значительный эффект упрочнения (рис. 14.17, *а*) при одновременном повышении пластичности наблюдается у сплавов с малым количеством бериллия. При содержании в сплаве более 70 % Be резко ухудшается пластичность (рис. 14.17, *б*) и практически не меняется прочность. Добавка 5 % Mg к сплаву с низким содержанием бериллия (30 %) увеличивает предел прочности от 200 до 450 МПа, а относительное удлинение — от 18 до 25 %. Заметно повышается и модуль нормальной упругости (до 150 – 300 ГПа).

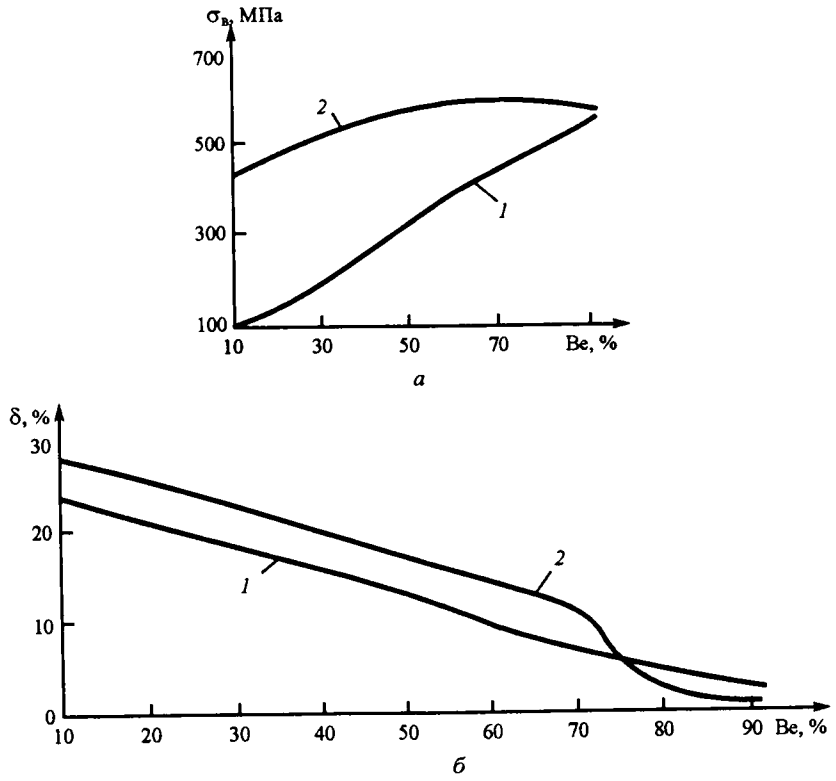


Рис. 14.17. Зависимость прочности (*а*) и относительного удлинения (*б*) сплавов Al – Be (*1*) и Al – Be – Mg (*2*) от содержания бериллия

Более высокая прочность сплавов системы Al – Be – Mg объясняется прежде всего твердорастворным упрочнением основы сплава, представляющей собой α-твердый раствор магния в алюминии. Кроме того, мелкозернистая структура этих сплавов и равномерное распределение частичек практически чистого бериллия вызывают более равномерные деформации при нагружении материала и соответственно одновременное повышение его прочности и пластичности. Значительное снижение пластичности сплавов, содержащих более 70 % Be, а также сближение значений относительного удлинения этих сплавов как с магнием, так и без него, объясняется уменьшением более чем в 2 раза количества пластичной алюминиевой фазы и повышением роли твердой и хрупкой бериллиевой фазы. В сплавах с малым количеством пластичной алюминиевой фазы (< 25 %) она перестает оказывать пластифицирующее действие и играет роль фактора, снижающего прочность и жесткость бериллия. Модули упругости, как видно на рис. 14.16, изменяются по закону аддитивности, как у КМ,

что отвечает структуре сплавов, состоящей из двух резкоотличающихся по свойствам фаз.

В отличие от двойных бериллиевых сплавов, которые спекают и прессуют из порошков, сплавы с магнием получают сплавлением, а слитки подвергают обработке давлением. Сплавы системы Al – Be – Mg поставляют в виде деформированных или отожженных полуфабрикатов ($t_{отж} = 350 \ldots 400\,^{\circ}C$), они хорошо свариваются и рекомендуются для сварных конструкций.

Легирование бериллия элементами, расширяющими температурную область существования пластичной высокотемпературной модификации Be_{β} (Ni, Co, Cu и др.), увеличивает диапазон горячей обработки давлением. Эти элементы оказывают упрочняющее действие и снижают пластичность при 20 °C. Никель ($\leq 0,5\,\%$) и кальций ($< 1\,\%$) вызывают увеличение прочности при повышенных температурах. Однако более высокими показателями в этом случае обладает полученный порошковой технологией бериллий с повышенным содержанием оксида BeO (до 4 %).

Сохраняют прочность до очень высокой температуры так называемые бериллиды. Они представляют собой интерметаллидные соединения бериллия с переходными металлами (Ta, Nb, Zr и др.). Бериллиды имеют высокую температуру плавления ($\sim 2000\,^{\circ}C$), высокую твердость (500 – 1000 HV), жесткость ($E \approx 300 \ldots 350$ ГПа) при сравнительно низкой плотности ($\sim 2,7 \ldots 5$ г/см^3). Однако бериллиды очень хрупкие. Из них изготовляют порошковой технологией мелкие несложные по форме детали для гироскопов и систем управления.

14.3. Композиционные материалы

14.3.1. Общая характеристика

Композиционные материалы (КМ) по удельным прочности и жесткости, прочности при высокой температуре, сопротивлению усталостному разрушению и другим свойствам значительно превосходят все известные конструкционные сплавы (рис. 14.18). Уровень заданного комплекса свойств проектируется заранее и реализуется в процессе изготовления материала. При этом КМ придают по возможности форму, максимально приближающуюся к форме готовых деталей и даже отдельных узлов конструкции.

Композиционными называют сложные материалы, в состав которых входят сильно отличающиеся по свойствам нерастворимые или малорастворимые один в другом компоненты, разделенные в материале ярко выраженной границей.

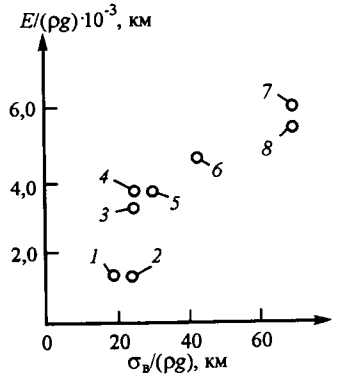


Рис. 14.18. Удельная прочность и удельный модуль упругости некоторых неармированных материалов и КМ, армированных 50 % (об.) волокон:
1 – Al; *2* – Ti и сталь; *3* – Ti, армированный проволокой Be; *4* – Ti, армированный волокнами SiC; *5* – Ti, армированный волокнами борсика; *6* – Al, армированный волокнами B; *7* – эпоксидная смола, армированная волокнами углерода; *8* – эпоксидная смола, армированная волокнами B

Принцип создания КМ заимствован у природы. Примером естественных КМ могут служить стволы и стебли растений, кости человека и животных. В дереве волокна целлюлозы соединены пластичным лигнином, в костях тонкие прочные нити фосфатных солей — пластичным коллагеном.

Свойства КМ в основном зависят от физико-механических свойств компонентов и прочности связи между ними. Отличительной особенностью КМ является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки. Вместе с тем КМ присущи свойства, которыми не обладают отдельно взятые компоненты, входящие в их состав. Для оптимизации свойств композиций выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополняющими друг друга свойствами.

Основой КМ (матриц) служат металлы или сплавы (КМ на металлической основе), а также полимеры, углеродные и керамические материалы (КМ на неметаллической основе).

Матрица связывает композицию, придает ей форму. От свойств матрицы в значительной степени зависят технологические режимы получения КМ и такие важные эксплуатационные характеристики, как рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению, воздействию окружающей среды, плотность и удельная прочность. Созданы КМ с комбинированными матрицами, состоящими из чередующихся слоев (двух или более) различного химического состава.

КМ с комбинированными матрицами называют *полиматричными* (рис. 14.19, *а*). Для полиматричных материалов характерен более обширный перечень полезных свойств. Например, использование в качестве матрицы наряду с алюминием титана увеличивает прочность КМ в направлении, перпендикулярном оси волокон. Алюминиевые слои в матрице способствуют уменьшению плотности материала.

В матрице равномерно распределены остальные компоненты (наполнители). Поскольку главную роль в упрочнении КМ играют наполнители,

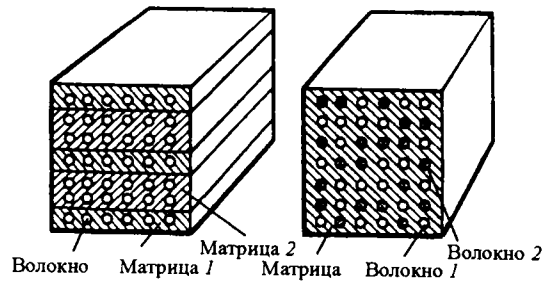


Рис. 14.19. Схемы полиматричного (*а*) и полиармированного (*б*) КМ

их часто называют упрочнителями. Упрочнители должны обладать высокими прочностью, твердостью и модулем упругости. По этим свойствам они значительно превосходят матрицу. С увеличением модуля упругости и временного сопротивления наполнителя повышаются соответствующие свойства КМ, хотя они и не достигают характеристик наполнителя. Наполнители называют еще армирующими компонентами. Это более широкое понятие, чем «упрочнитель». Оно не конкретизирует роль наполнителя и поэтому показывает, что наполнитель вводится в матрицу для изменения не только прочности, но и других свойств.

Свойства КМ зависят также от формы или геометрии, размера, количества и характера распределения наполнителя (схемы армирования).

По форме наполнители разделяют на три основные группы (рис. 14.20, *а*): нуль-мерные (*1*), одномерные (*2*), двумерные (*3*).

Нуль-мерными называют наполнители, имеющие в трех измерениях очень малые размеры одного порядка (частицы). *Одномерные* наполнители имеют малые размеры в двух направлениях и значительно превосходящий их размер в третьем измерении (волокна). У *двумерных* наполнителей два размера соизмеримы с размером КМ и значительно превосходят третий (пластины, ткань).

По форме наполнителя КМ разделяют на дисперсно-упрочненные, слоистые и волокнистые.

Дисперсно-упрочненными называют КМ, упрочненные нуль-мерными наполнителями; *волокнистыми* — КМ, упрочненные одномерными или одномерными и двумерными наполнителями; *слоистыми* — КМ, упрочненные двумерными наполнителями.

По схеме армирования КМ подразделяют на три группы: с одноосным, двуосным и трехосным армированием (см. рис. 14.20, *б-г*).

Для одноосного (линейного) армирования используют нуль-мерные и одномерные наполнители (см. рис. 14.20, *б*). Нуль-мерные располагаются

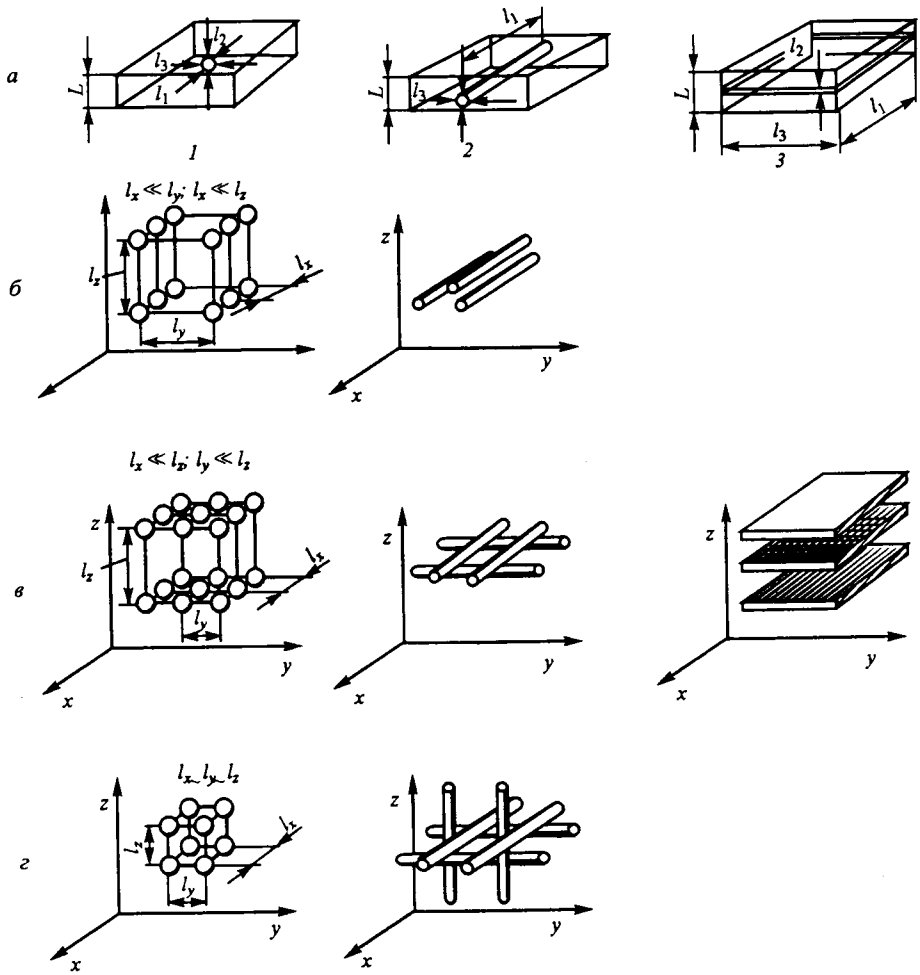


Рис. 14.20. Формы наполнителя (*а*) и схемы армирования (*б* – *г*) КМ

так, что расстояние между ними по одной оси (например, по оси x) значительно меньше, чем по двум другим. В этом случае содержание наполнителя составляет 1 – 5 % (об.). Одномерные наполнители располагаются параллельно один другому.

При двухосном (плоскостном) армировании используют нуль-, одно- и двумерные наполнители (см. рис. 14.20, *в*). Нуль-мерные и одномерные наполнители располагаются в параллельных плоскостях. При этом расстояние между ними в пределах плоскости значительно меньше, чем между плоскостями. При таком расположении нуль-мерного наполнителя его содержание доходит до 15 – 16 % (об.). Одномерные наполнители находятся также в параллельных плоскостях. При этом в пределах каждой

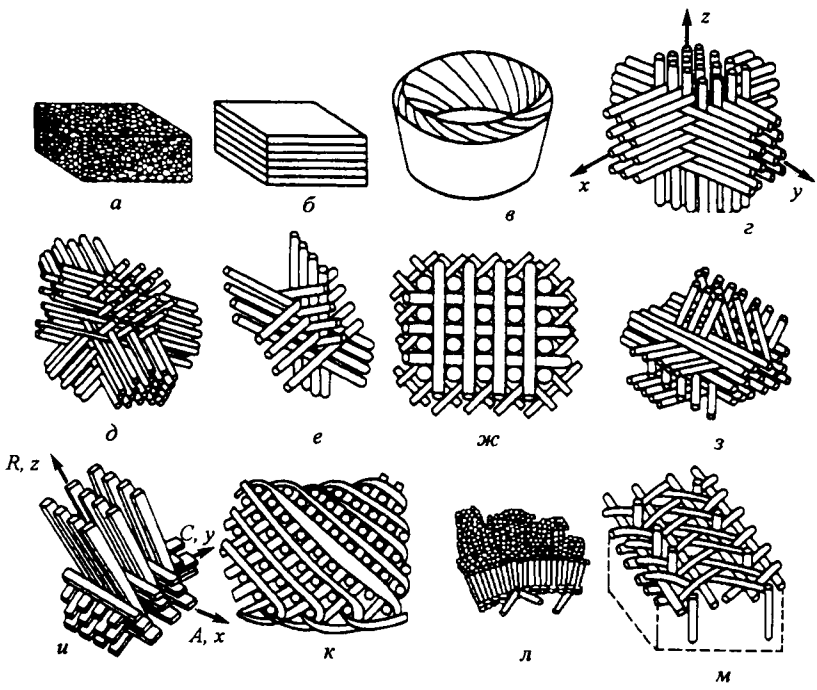


Рис. 14.21. Схемы армирования:
а – хаотическая; *б* – слоистая; *в* – розеточная; *г* – *з* – ортогональные; *и* – аксиально-радиально-окружная; *к* – аксиально-спиральная; *л* – радиально-спиральная; *м* – аксиально-радиально-спиральная

плоскости они расположены параллельно, а по отношению к другим плоскостям — под разными углами. Двумерные наполнители параллельны один другому.

При трехосном (объемном) армировании нет преимущественного направления в распределении наполнителя. Для армирования используют нуль-мерные и одномерные наполнители (см. рис. 14.20, *г*). Расстояния между нуль-мерными наполнителями одного порядка. В этом случае их содержание может превышать 15 – 16 % (об.). Одномерные наполнители располагаются в трех и более пересекающихся плоскостях (рис. 14.21).

Для расширения комплекса свойств или усиления какого-либо свойства при армировании КМ одновременно используют наполнители различной формы. Например, для увеличения прочности связи между одномерными наполнителями (стеклянным или углеродным волокном) и полимерной матрицей в нее вводят нуль-мерный наполнитель (частицы асбеста, карбида кремния и др.). С этой же целью применяют армирование

наполнителями одной формы, но разного состава. Так, для повышения модуля упругости КМ с полимерной матрицей, армированной стеклянным волокном, дополнительно вводят волокна бора.

КМ, которые содержат два и более различных наполнителя, называют *полиармированными* (рис. 14.19, *б*).

Если КМ состоят из трех и более компонентов, они называются *гибридными*.

КМ применяют во многих отраслях промышленности. Благодаря высоким удельным характеристикам прочности и жесткости, их используют при изготовлении лопастей винтов и контейнеров вертолетов, корпусов и камер сгорания реактивных двигателей и т.д. Использование КМ в конструкциях летательных аппаратов уменьшило их массу на 30 – 40 %, увеличило полезную нагрузку без снижения скорости и дальности полета.

В настоящее время КМ применяют в энергетическом машиностроении (рабочие и сопловые лопатки турбины), автомобилестроении (кузова автомобилей и рефрижераторов, детали двигателей), машиностроении (корпуса и детали машин), химической промышленности (автоклавы, цистерны, емкости), судостроении (корпуса лодок, катеров, гребные винты) и др.

Особые свойства ряда КМ позволяют использовать их в качестве электроизоляционных материалов, радиопрозрачных обтекателей, подшипников скольжения и других деталей.

14.3.2. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы

Структура и свойства

В дисперсно-упрочненных КМ наполнителями служат дисперсные частицы тугоплавких фаз-оксидов, нитридов, боридов, карбидов (Al_2O_3, SiO_2, BN, SiC и др.). К достоинствам тугоплавких соединений относятся высокие значения модуля упругости, низкая плотность, пассивность к взаимодействию с материалами матриц, а таких, как оксиды алюминия и кремния, — большая распространенность в природе и невысокая стоимость образующих их элементов.

Дисперсно-упрочненные КМ в основном получают порошковой технологией, но существуют и другие способы, например метод непосредственного введения наполнителей в жидкий металл или сплав перед разливкой. В последнем случае для очистки от жировых и других загрязнений, улучшения смачиваемости частиц жидким металлом и равномерного распределения их в матрице применяют ультразвуковую обработку жидкого расплава.

В дисперсно-упрочненных КМ основную нагрузку воспринимает матрица, а дисперсные частицы упрочнителя оказывают сопротивление движению дислокаций при нагружении материала, мешают развитию пластической деформации. Чем больше это сопротивление, тем выше прочность. Поэтому прочность зависит также от дислокационной структуры, формирующейся в процессе пластической деформации при изготовлении изделий из КМ. Кроме того, дисперсные частицы наполнителя оказывают «косвенное» упрочняющее действие, способствующее образованию структуры с большой степенью неравноосности зерен (волокнистой). Такая структура формируется при сочетании пластической деформации и отжигов. При этом дисперсные включения частично или полностью препятствуют рекристаллизационным процессам.

Уровень прочности зависит от объемного содержания упрочняющей фазы, равномерности ее распределения, степени дисперсности и расстояния между частицами. Согласно формуле Орована, сопротивление сдвигу увеличивается с уменьшением расстояния между частицами:

$$\sigma = Gb/l,$$

где G — модуль сдвига; b — межатомное расстояние; l — расстояние между частицами.

Большое упрочнение достигается при размере частиц 0,01 – 0,1 мкм и расстоянии между ними 0,05 – 0,5 мкм. Объемное содержание частиц зависит от схемы армирования.

Преимущество дисперсно-упрочненных КМ по сравнению с волокнистыми — изотропность свойств. К дисперсно-упрочненным КМ на алюминиевой основе, нашедшим промышленное применение, относится материал из спеченной алюминиевой пудры (САП); на никелевой основе известны композиции, упрочненные частицами оксидов тория, иттрия, гафния и др.

Дисперсно-упрочненные КМ на алюминиевой основе

Материал САП характеризуется высокой прочностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и термической стабильностью свойств.

САП состоит из алюминия и его оксида. Получают САП путем последовательного брикетирования, спекания и прессования окисленной с поверхности алюминиевой пудры.

Исходным материалом при получении пудры служит порошок — пульверизат, который изготовляют распылением расплавленного алюминия А6 (ГОСТ 11069–74). Порошок размельчают в шаровых мельницах в атмосфере азота с добавлением 2 – 3 % O_2 и 0,25 – 1,2 % стеариновой

кислоты. Кислород используют для окисления вновь образованных поверхностей пудры, стеарин — для облегчения скольжения и препятствия свариванию частиц пудры. Частицы пудры имеют форму чешуек толщиной менее 1 мкм. Длина и ширина частиц одного порядка, толщина оксидной пленки составляет 0,01 – 0,1 мкм. Размер частиц зависит от длительности размола: чем продолжительнее время размола, тем мельче частицы пудры, больше их общая поверхность и, следовательно, выше содержание оксида алюминия. Например, пудра марки АПС-1 с размером частиц 30 – 50 мкм содержит 6 – 8 % Al_2O_3, а пудра АПС-2, имеющая размер частиц 10 – 15 мкм, уже 9 – 12 % Al_2O_3. В настоящее время освоена технология получения алюминиевой пудры четырех марок и соответствующих им марок САП (табл. 14.4).

Таблица 14.4. **Механические свойства САП**

Материал	Содержание Al_2O_3, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_в/(\rho g)$, км	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	E, ГПа	$E/(\rho g)\cdot 10^{-3}$, км
САП-1	6 – 8	300	11	220	7	67	2,1
САП-2	9 – 12	350	13	280	5	71	2,6
САП-3	13 – 17	400	15	320	3	76	2,8
САП-4	18 – 22	450	17	370	1,5	80	2,9

Структура САП представляет собой алюминиевую основу с равномерно распределенными дисперсными включениями Al_2O_3. С увеличением содержания Al_2O_3 повышаются прочность, твердость, жаропрочность САП, уменьшается пластичность (рис. 14.22). Высокая прочность САП объясняется большой дисперсностью оксидной фазы, малым расстоянием между ее частицами. Нерастворимость в алюминии и отсутствие склонности к коагуляции тонкодисперсных частиц Al_2O_3 обеспечивает стабильность структуры и высокую прочность при температурах до 500 °С.

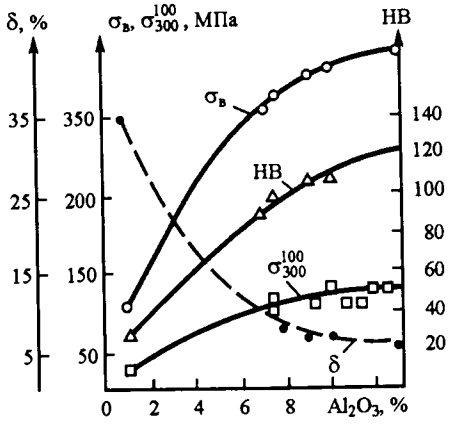


Рис. 14.22. Зависимость механических свойств САП от содержания Al_2O_3

САП хорошо деформируется в горячем состоянии, хуже — в холодном, легко обрабатывается резанием и удовлетворительно сваривается контактной, аргонодуговой сваркой. В настоящее время в основном применяют САП-1, САП-2 и САП-3, из них производят все виды полуфабрикатов: листы, профили, штамповые заготовки, трубы, фольгу. САП используют для деталей, работающих при 300 – 500 °С, от которых требуются высокая удельная прочность и коррозионная стойкость (поршневые штоки, лопатки компрессоров, лопасти вентиляторов и турбин в химической и нефтяной промышленности, конденсаторы, обмотки трансформаторов в электротехнике).

Спеченные алюминиевые сплавы (САС) изготовляют в основном по той же технологии, что и САП — из порошков, полученных распылением сплавов заданных составов.

Практическое значение имеют сплавы с низким температурным коэффициентом линейного расширения, близким к коэффициенту линейного расширения стали, и высоким модулем упругости. Так, САС, содержащий 25 – 30 % Si, 5 – 7 % Ni, остальное Al, имеет $\alpha = (14,5 - 15,5) \times 10^{-6}\,К^{-1}$; $E = 100$ ГПа. Эти сплавы заменяют более тяжелые стали при изготовлении отдельных деталей приборов. Механические свойства САС характеризуются достаточно высокой прочностью, твердостью ($\sigma_в = 260$ МПа, 120 НВ) и низкой пластичностью ($\delta = 1,5 \ldots 1$ %). Преимущества спекаемых алюминиевых сплавов по сравнению с обычными аналогичного состава — отсутствие литейных дефектов (ликвации, шлаковых включений и т.д.) и мелкозернистая структура с равномерным распределением фаз.

Высокими механическими свойствами при комнатной и повышенной температурах обладают КМ на основе алюминия и его сплавов, упрочненные частицами карбида алюминия Al_4C_3. Их получают методом механического легирования углеродом порошка алюминия с последующим компактированием, прессованием и прокаткой. В процессе нагрева алюминий образует с углеродом карбид Al_4C_3. КМ Al – Al_4C_3 имеет $\sigma_в = 450 \ldots 500$ МПа, $\sigma_{0,2} = 430 \ldots 470$ МПа, $\delta = 4$ %. По длительной прочности ($\sigma_{100}^{500} = 60$ МПа) он превосходит все стандартные алюминиевые сплавы (см. § 3.1).

К перспективным относятся КМ с малой плотностью на основе бериллия и магния: Be – BeO, Be – Be_2C и Mg – MgO. Однако они не нашли большого применения из-за технологических сложностей и низкой коррозионной стойкости.

В качестве матриц жаропрочных КМ используют никель, кобальт и их сплавы. Однако КМ с кобальтовой матрицей, обладая незначительным

преимуществом перед никелевыми КМ в жаропрочности, нашли ограниченное применение из-за более высокой стоимости.

Дисперсно-упрочненные КМ на никелевой основе

В качестве матрицы в этих материалах используют никель и его сплавы с хромом ($\sim 20\,\%$) со структурой твердых растворов. Сплавы с хромоникелевой матрицей обладают более высокой жаростойкостью. Упрочнителями служат частицы оксидов тория, гафния и др. Временное сопротивление в зависимости от объемного содержания упрочняющей фазы изменяется по кривой с максимумом. Наибольшее упрочнение достигается при 3,5 – 4 % HfO_2 ($\sigma_в = 750 \ldots 850$ МПа; $\sigma_в/(\rho g) = 9 \ldots 10$ км; $\delta = 8 \ldots 12\,\%$). Легирование никелевой матрицы W, Ti, Al, обладающими переменной растворимостью в никеле, дополнительно упрочняет материалы в результате дисперсионного твердения матрицы, происходящего в процессе охлаждения с температур спекания. Методы получения этих материалов довольно сложны. Они сводятся к смешиванию порошков металлического хрома и легирующих элементов с заранее приготовленным (методом химического осаждения) порошком никеля, содержащим дисперсный оксид гафния или другого элемента. После холодного прессования смеси порошков проводят горячую экструзию брикетов.

14.3.3. Волокнистые композиционные материалы

Структура и свойства

В волокнистых КМ упрочнителями служат волокна или нитевидные кристаллы чистых элементов и тугоплавких соединений (B, C, Al_2O_3, SiC и др.), а также проволока из металлов и сплавов (Mo, W, Be, высокопрочная сталь и др.). Для армирования КМ используют непрерывные и дискретные волокна диаметром от долей до сотен микрометров.

При упрочнении волокнами конечной длины нагрузка на них передается через матрицу с помощью касательных напряжений. В условиях прочного (без проскальзывания) соединения волокна с матрицей нагрузка на волокна при растяжении равна $\tau \pi d l$, где τ — касательное напряжение, возникающее в матрице в месте контакта с волокном; d — диаметр волокна; l — длина волокна. С увеличением длины волокна повышается возникающее в нем напряжение. При определенной длине, названной критической, напряжение достигает максимального значения. Оно не меняется при дальнейшем увеличении длины волокна. Определяют $l_{кр}$ из

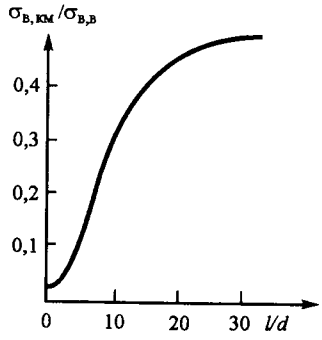


Рис. 14.23. Теоретическая зависимость эффективного упрочнения КМ от соотношения l/d упрочнителя

равенства усилий в матрице на границе с волокном и в волокне с учетом симметричного распределения в нем напряжений:

$$\tau\pi dl_{кр}/2 = \sigma_в\pi d^2/4;$$
$$l_{кр} = \sigma_в d/(2\tau), \quad \text{или} \quad l_{кр}/d = \sigma_в/(2\tau).$$

Теоретические расчеты, подтвержденные практикой, показывают, что чем тоньше и длиннее волокно, а точнее, чем больше отношение длины к диаметру, тем выше степень упрочнения ($\sigma_{в,км}/\sigma_{в.в}$) КМ (рис. 14.23). В качестве матриц металлических КМ используют металлы: алюминий, магний и титан, жаропрочный никель и сплавы на их основе; для неметаллических КМ — полимерные, углеродистые, керамические материалы.

Свойства волокнистых КМ в большой степени зависят от схемы армирования (рис. 14.24). Ввиду значительного различия в свойствах волокон и матрицы при одноосном армировании физическим и механическим свойствам КМ присуща анизотропия. При растяжении временное сопротивление и модуль упругости КМ достигают наибольших значений в направлении расположения волокон, наименьших — в поперечном направлении. Например, КМ с матрицей из технического алюминия АД1, упрочненный волокнами бора, в направлении волокон имеет $\sigma_в = 1000 \ldots 1200$ МПа, а в поперечном направлении — всего 60 – 90 МПа. Анизотропия свойств не наблюдается при двухосном армировании с взаимно перпендикулярным расположением упрочняющих волокон (см. рис. 14.24). Однако по сравнению с одноосным армированием прочность вдоль оси волокон уменьшается почти в 3 раза — с 1000 до 350 МПа (рис. 14.25). Остаются низкими характеристики при сжатии и сдвиге. При растяжении материала вдоль волокон нагрузку в основном воспринимают высокопрочные волокна, а матрица служит средой для передачи усилий. Нагрузки, воспринимаемые волокнами ($P_в$) и матрицей ($P_м$), выражаются через возникающие в них напряжения $\sigma_в$ и $\sigma_м$ следующим образом:

$$P_в/P_м = \sigma_в V_в/[\sigma_м(1 - V_в)],$$

где $V_в$ — объем волокон.

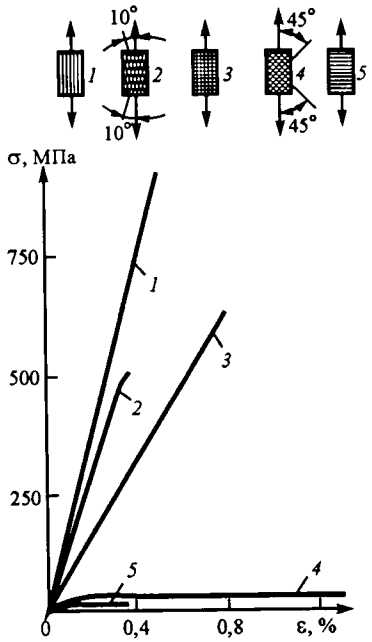


Рис. 14.24. Схемы армирования (1 – 5) КМ и их влияние на напряжения при растяжении эпоксидных углепластиков

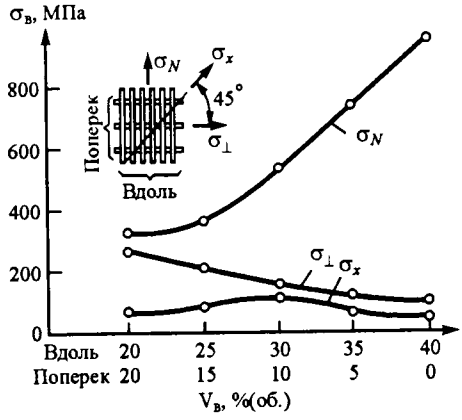


Рис. 14.25. Зависимость временного сопротивления КМ ВКА-1 от содержания и ориентации волокон

Согласно закону Гука, напряжения можно выразить через модули упругости. Тогда

$$P_в/P_м = E_в\varepsilon_в V_в/[E_м\varepsilon_м(1 - V_в)].$$

При условии прочного (без проскальзывания) соединения волокон с матрицей в момент приложения нагрузки в них возникает одинаковая деформация, т.е. $\varepsilon_в = \varepsilon_м$. Следовательно,

$$P_в/P_м = E_в V_в/[E_м(1 - V_в)],$$

т.е. чем выше модуль упругости волокон $E_в$ и больше их объем, тем в большей степени они воспринимают приложенную нагрузку.

Объемная доля упрочнителя колеблется в широких пределах — от нескольких единиц до 80 – 90 %. При этом КМ с ориентированными непрерывными волокнами содержат их, как правило, в количестве 60 – 70 %. Содержание хаотически расположенных дискретных волокон и нитевидных кристаллов ограничивается 20 – 30 %, поскольку различие в их длине

и диаметре создает технологические трудности в получении плотноупакованных материалов.

Модуль упругости КМ сравнительно достоверно подсчитывают, исходя из свойств и объемного содержания волокон и матрицы:

$$E_{\text{КМ}} = E_{\text{В}} V_{\text{В}} + E_{\text{М}}(1 - V_{\text{В}}).$$

Например, модуль упругости КМ с алюминиевой матрицей (E = = 70 ГПа), упрочненного 50 % (об.) волокон бора (E = 420 ГПа), равен $70 \cdot 0,5 + 420 \cdot 0,5 = 245$ ГПа, что хорошо согласуется с модулем упругости реального КМ ВКА-1 (E = 240 ГПа, табл. 14.5).

Временное сопротивление КМ изменяется в зависимости от объемного содержания наполнителя также по закону аддитивности (рис. 14.26). Исключение составляют материалы с очень малым (< 5 % (об.)) или очень большим (> 80 % (об.)) содержанием волокна. Временное сопротивление КМ подсчитывают по формуле:

$$\sigma_{\text{В,КМ}} = \sigma_{\text{В,В}} V_{\text{В}} + \sigma_{\text{В,М}}(1 - V_{\text{В}}),$$

где $\sigma_{\text{В,В}}$ и $\sigma_{\text{В,М}}$ — соответственно временное сопротивление волокна и матрицы.

Малые значения прочности и жесткости КМ в направлении, перпендикулярном расположению волокон, при растяжении объясняются тем, что в этом случае, так же как при сжатии и сдвиге, они определяются свойствами матрицы. Большую роль играет матрица в сопротивлении КМ усталостному разрушению, которое начинается с матрицы. Гетерогенная структура, поверхности раздела между волокном и матрицей затрудняют процесс распространения трещины в направлении, перпендикулярном оси волокон. В связи с этим КМ характеризуются высокими значениями предела выносливости. Так, по пределу выносливости КМ на алюминиевой основе превосходят лучшие алюминиевые сплавы в 3 – 4 раза.

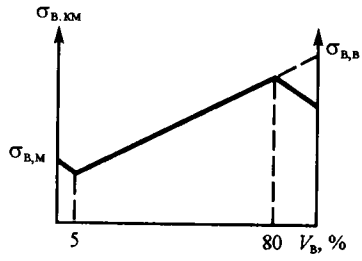


Рис. 14.26. Схема изменения прочности волокнистого материала в зависимости от содержания упрочнителя

Таблица 14.5. **Механические свойства одноосно-армированных КМ с металлической матрицей**

КМ	Матрица	Наполнитель		ρ, т/м^3	$\sigma_в/(\rho g)$, км	E, ГПа	$E/(\rho g)\cdot 10^{-3}$, км	$\sigma_в$, МПа (20 °С)	σ_{-1}, МПа (на базе 10^7 циклов)
		Материал	Количество, %(об.)						
ВКА-1	Алюминий	Борное волокно	50	2,65	45	240	9	1200	600
ВКУ-1	»	Углеродное волокно	30 – 40	2,2 – 2,3	42	270	12	900 – 1000	200
КАС-1	»	Стальная проволока	40	4,8	33	120	2	1600	350
ВКМ-3	Магний	Борное волокно	45	2,2	57	200	9	1250	–

При изготовлении деталей из КМ волокна ориентируют так, чтобы с максимальной выгодой использовать их свойства с учетом действующих в конструкции нагрузок.

Прочность КМ в большой степени зависит от прочности сцепления волокон с матрицей.

Между матрицей и наполнителем в КМ возможны различные типы связи.

1. Механическая связь, возникающая благодаря зацеплению неровностей поверхностей матрицы и наполнителя, а также действию трения между ними. КМ с механическим типом связи (например, Cu – W) имеют низкую прочность при поперечном растяжении и продольном сжатии.

2. Связь, обеспечиваемая силами поверхностного натяжения при пропитке волокон жидкой матрицей вследствие смачивания и небольшого растворения компонентов (например, Mg – B до 400 °C).

3. Реакционная связь, обусловленная химическим взаимодействием компонентов (Ti и B, Ti и SiC) на границе раздела, в результате чего образуются новые химические соединения (TiB_2, Ti_5Si_3).

4. Обменно-реакционная связь, возникающая при протекании двух и более стадийных химических реакций. Например, алюминий из твердого раствора матрицы титанового сплава образует с борным волокном AlB_2, который затем вступает в реакцию с титаном, образуя TiB_2 и твердый раствор алюминия.

5. Оксидная связь, возникающая на границе раздела металлической матрицы и оксидного наполнителя ($Ni - Al_2O_3$) благодаря образованию сложных оксидов типа шпинели и др.

6. Смешанная связь, реализуемая при разрушении оксидных пленок и возникновении химического и диффузионного взаимодействий компонентов (Al – B, Al – сталь).

Для качественного соединения волокон с матрицей необходимо прежде всего обеспечить хороший контакт (без загрязнений, газовых и других включений) по всей поверхности соединений. КМ относятся в основном к термодинамически неравновесным системам, что является главной причиной диффузионных процессов и химических реакций, происходящих на границе раздела между волокном и матрицей. Эти процессы протекают при изготовлении КМ и при их использовании. Некоторое взаимодействие между компонентами необходимо для обеспечения прочной связи между ними, передачи напряжений.

Для металлических КМ прочная связь между волокном и матрицей осуществляется благодаря их взаимодействию и образованию очень тонкого слоя (1 – 2 мкм) интерметаллидных фаз. Если между волокнами



Рис. 14.27. Структура излома материала ВКА-1. ×450

и матрицей нет взаимодействия, то на волокна наносят специальные покрытия для его обеспечения, но прослойки образующейся при этом фазы должны быть очень тонкими (рис. 14.27).

Связь между компонентами в КМ на неметаллической основе осуществляется с помощью адгезии. Плохой адгезией к матрице обладают высокопрочные борные, углеродные, керамические волокна. Улучшение сцепления достигается травлением, поверхностной обработкой волокон, называемой вискеризацией. Вискеризация — это выращивание монокристаллов карбида кремния на поверхности углеродных, борных и других волокон перпендикулярно их длине. Полученные таким образом «мохнатые» волокна бора называют «борсик». *Вискеризация* способствует повышению сдвиговых характеристик, модуля упругости и прочности при сжатии без снижения свойств вдоль оси волокна. Так, увеличение объемного содержания нитевидных кристаллов до 4 – 8 % повышает сдвиговую прочность в 1,5 – 2 раза, модуль упругости и прочность при сжатии на 40 – 50 %.

На поверхности соединения компонентов не должно происходить химических реакций, приводящих к повреждению волокон, ухудшению их свойств и свойств КМ.

При сильном взаимодействии компонентов временное сопротивление волокон и КМ в целом значительно снижается. Например, временное сопротивление волокон карбида кремния в КМ с титановой матрицей в результате такого взаимодействия снизилось с 320 до 210 МПа, что вызвало снижение временного сопротивления КМ на 30 %. Для уменьшения взаимодействия применяют легирование как матриц, так и волокон, защитные покрытия волокон, низкотемпературные и высокоскоростные способы изготовления КМ.

Кроме того, прочность сцепления между компонентами зависит от их механической совместимости, на которую влияет разница в пластических свойствах, в коэффициентах Пуассона и линейного расширения,

модулей упругости. Механическая несовместимость приводит к возникновению остаточных напряжений на границе раздела компонентов, которые при достижении определенного значения вызывают нарушение связи между компонентами.

Виды и свойства упрочнителей

Физические и механические свойства волокон и нитевидных кристаллов представлены в табл. 14.6.

Из металлических упрочнителей широко применяют стальную проволоку, которая является наиболее дешевым и технологичным упрочнителем. В настоящее время в основном используют проволоку из коррозионностойких сталей аустенитного, аустенитно-мартенситного и мартенситного классов. Высокая степень пластической деформации при получении проволоки обусловливает большую плотность структурных дефектов и высокие прочностные характеристики. Например, проволока из стали 18Х15Н5АМ3 диаметром 0,16 – 0,3 мм имеет $\sigma_в = 3500 \ldots 4000$ МПа. Высокая температура рекристаллизации обеспечивает стальной проволоке сохранение прочности при высокой температуре (до 500 °С), особенно из сталей аустенитного класса.

При изготовлении КМ с алюминиевой матрицей, армированной стальной проволокой, температура не должна превышать 550 °С во избежание активного взаимодействия между компонентами. КМ получают сваркой взрывом, прокаткой в вакууме, диффузионным спеканием. Для надежного сцепления компонентов при использовании твердофазных методов необходимо обновление контактных поверхностей, разрушение оксидных пленок.

Более высокой жаропрочностью обладает проволока из тугоплавких металлов (Mo, W, Ta). Высокие прочностные свойства такой проволоки сохраняются до 1200 – 1500 °С, и поэтому ее применяют для армирования жаропрочных матриц.

Для повышения длительной прочности на поверхность проволоки наносят методом напыления тонкие (4 – 12 мкм) барьерные покрытия, например, из карбидов титана и гафния, оксидов алюминия и гафния. Это увеличивает рабочие температуры и срок службы жаропрочных сплавов. Недостатком наполнителя из тугоплавких металлов является их высокая плотность.

Малой плотностью и большой удельной прочностью обладает проволока из бериллия. Механические свойства проволоки сильно зависят от

Таблица 14.6. **Свойства волокон и нитевидных монокристаллов**

Материал	Температура плавления или размягчения, °С	ρ, т/м^3	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_в/(\rho g)$, км	E, ГПа	Средний диаметр волокна, мкм
			Волокна			
Углерод или графит	3650	1,6 – 2	1687 – 3374	110 – 210	216 – 677	5,8 – 7,6
Бор на вольфрамовой проволоке	2300	2,63	2707 – 4060	110 – 160	373 – 402	102 – 142
Борсик на вольфрамовой проволоке	2300	2,77	2707 – 4060	100 – 160	373 – 412	104
Карбид кремния на вольфрамовой проволоке	2200	3,35 – 3,46	2236 – 3893	67 – 120	492 – 471	102
Оксид алюминия Al_2O_3	2040	3,14	2030	66	169	3
Стекло	–	2,5	4482	183	89,3	–
Бериллий	1284	1,85	981 – 1100	38 – 54	295	125 – 130
Вольфрам	3410	19,3	1657 – 3207	9 – 17	420	51 – 1270
Сталь 18Х15Н5АМ3	–	7,8	3500 – 3800	48	200	150
			Нитевидные монокристаллы			
Сапфир, Al_2O_3	2040*	3,96	4021 – 23634	110 – 620	402 – 1010	0,51 – 11
Карбид кремния	2690*	3,22	13533 – 40600	440 – 1320	441 – 1010	0,51 – 11

*Температура разложения.

качества ее поверхности. Бериллиевую проволоку получают выдавливанием из литой или порошковой заготовки, заключенной в оболочку. Лучшим материалом оболочки является никель. После волочения оболочку с проволоки удаляют и для улучшения поверхности проволоку подвергают электрохимическому полированию. При волочении проволоки, предназначенной для получения КМ, в качестве оболочки используют материал матрицы, и в этом случае отпадают операции травления и полирования. Ценным свойством сильнодеформированной бериллиевой проволоки является высокая температура рекристаллизации (700 °С). Бериллиевую проволоку целесообразно применять для армирования матриц, обладающих малой плотностью, т.е. на алюминиевой, магниевой или титановой основах.

Для армирования металлических и полимерных матриц широко используют борные волокна. Они характеризуются высокой прочностью, твердостью, малой склонностью к разрушению при повышении температуры. Борные волокна получают разложением хлорида и бромида бора в среде водорода по реакции $2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl$ с последующим осаждением бора из газовой среды на горячей вольфрамовой нити ($d \approx 12$ мкм). В результате взаимодействия бора с вольфрамом сердцевина борных волокон состоит из боридов вольфрама различного состава: WB, W_2B_5, WB_5. При продолжительном нагреве сохраняется в основном WB_4. Волокна бора имеют ромбическую кристаллическую решетку и диаметр $d = 70 \ldots 200$ мкм.

Прочность сердцевины значительно ниже прочности волокна в целом. В сердцевине возникают напряжения сжатия, а в прилегающих участках бора — напряжения растяжения. Это приводит к появлению остаточных напряжений и возникновению радиальных трещин. При небольшой плотности волокна бора обладают высокой прочностью и жесткостью. Высокая прочность борных волокон объясняется мелкокристаллической структурой. Большое влияние на прочность оказывает и структура их поверхности. Поверхность имеет ячеистое строение, напоминающее по внешнему виду початок кукурузы (рис. 14.28). Наличие крупных зерен на поверхности, а также включений, трещин, пустот снижает прочность борных волокон. При температуре выше 400 °С борные волокна окисляются, а выше 500 °С вступают в химическое взаимодействие с алюминиевой матрицей. Для повышения жаростойкости и предохранения от взаимодействия с матрицей на борные волокна наносят покрытия из карбида кремния, карбида и нитрида бора толщиной 3 – 5 мкм.

В настоящее время наряду с чисто борными волокнами выпускают волокна бора, оплетенные стекловолокном. Такие комбинированные волокна



Рис. 14.28. Структура поверхности борного волокна. ×100

обладают более высокой устойчивостью. Основной недостаток борных волокон — высокая стоимость, которую можно снизить путем увеличения диаметра, а также заменой вольфрамовой основы на углеродную.

Высокими прочностью, удельной прочностью и термической стабильностью механических свойств отличаются высокомодульные углеродные волокна. Их получают путем высокотемпературной термической обработки в инертной среде из синтетических органических волокон. В зависимости от вида исходного продукта углеродные волокна могут быть в виде нитей, жгута, тканых материалов, лент, войлока. Наиболее широко для производства углеродных волокон используют вискозу, полиакрилнитрил (ПАН).

При нагреве синтетическое волокно разлагается с образованием лентообразных слоев углерода с гексагональной структурой, называемых *микрофибриллами* (рис. 14.29). Группы одинаково ориентированных микрофибрилл, разделенных узкими порами, образуют *фибриллы*. Поперечные размеры фибрилл лежат в широких пределах. Каждое

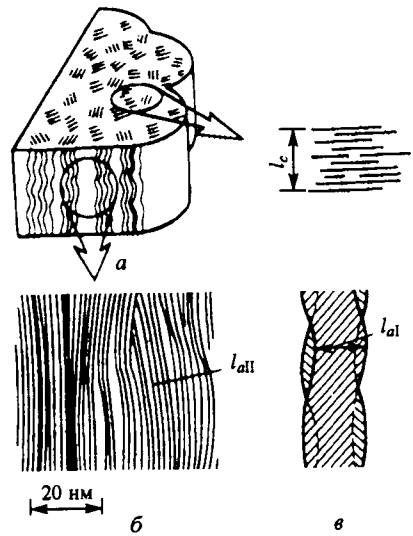


Рис. 14.29. Строение углеродных волокон (схема):
а – общий вид; *б* – продольное сечение фибриллы; *в* – поперечное сечение микрофибриллы; l_a и l_c – поперечные размеры микрофибрилл

углеродное волокно состоит из тысяч фибрилл. Структура углеродного волокна, в частности, взаимное расположение фибрилл и степень их ориентации зависят от исходного сырья: состава макромолекул, степени вытяжки волокон, технологии их получения и др. В связи с этим углеродные волокна, полученные из разных синтетических волокон, имеют разные свойства и даже различный характер соотношения между прочностью и жесткостью (рис. 14.30).

Структура и свойства углеродных волокон в большой степени зависят также от температуры термической обработки синтетических волокон (рис. 14.31). Кроме того, прочность углеродных волокон сильно зависит от наличия таких дефектов, как пустоты, трещины. Она значительно снижается, если размеры дефектов превышают 0,05 мкм. При нагреве выше 450 °С на воздухе углеродные волокна окисляются, в восстановительной и нейтральной среде сохраняют свои механические свойства до 2200 °С.

К другим достоинствам углеродных волокон относятся высокие теплопроводность, электрическая проводимость, коррозионая стойкость, стойкость к тепловым ударам, низкие коэффициенты трения и линейного расширения;

к недостаткам — плохая смачиваемость расплавленными материалами, используемыми в качестве матриц. Для улучшения смачиваемости и уменьшения химического взаимодействия с матрицей на углеродные волокна наносят покрытия. Хорошие результаты в контакте с алюминиевой матрицей показывают покрытия из боридов титана и циркония.

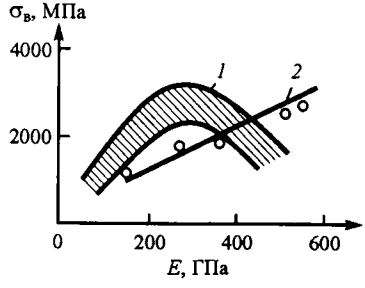


Рис. 14.30. Связь между временным сопротивлением и модулем упругости углеродных волокон при различном исходном сырье:
1 – ПАН; *2* – вискоза

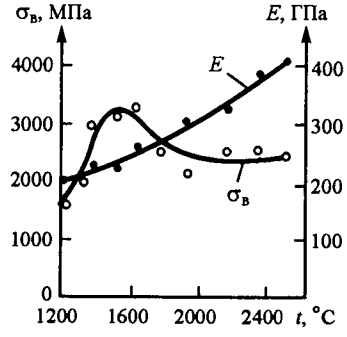


Рис. 14.31. Влияние температуры графитизации на свойства углеродного волокна

Керамические волокна оксидов, нитридов, карбидов характеризуются высокими твердостью, прочностью, модулем упругости, относительно небольшой плотностью и высокой термической стабильностью.

В табл. 14.6 видно, что особо высокие прочность и жесткость присущи нитевидным кристаллам («усам»). Высокая прочность объясняется совершенством их структуры, для которой характерна очень малая плотность дислокаций. Доказано, что скручивание усов в процессе образования монокристаллов Al_2O_3 и SiO_2 вызвано наличием в них единственной винтовой дислокации, расположенной вдоль оси роста кристаллов.

Стекловолокно характеризуется сочетанием высоких прочности ($\sigma_в$ = = 3000 – 5000 МПа), теплостойкости, диэлектрических свойств, низкой теплопроводности, высокой коррозионной стойкости. Стекловолокно получают продавливанием стекломассы через специальные фильтры или вытягиванием из расплава. Изготовляются два вида стекловолокна: непрерывное — диаметром 3 – 100 мкм, длиной 20 км и более и штапельное — диаметром 0,5 – 20 мкм, длиной 0,01 – 0,5 м. Штапельные волокна применяют для изготовления конструкционных КМ с однородными свойствами, а также теплозвукоизоляционных КМ; непрерывные — в основном для высокопрочных КМ на неметаллической основе. Выпускаемые в настоящее время непрерывные профильные волокна с квадратной, прямоугольной, шестиугольной формой поперечного сечения повышают прочность и жесткость КМ благодаря более плотной упаковке в материале.

Применение полых профильных волокон уменьшает плотность, повышает жесткость при изгибе и прочность при сжатии КМ, улучшает их изоляционные свойства.

14.3.4. Композиционные материалы на неметаллической основе

Структура и свойства

По сравнению с КМ на металлической основе эти материалы отличает хорошая технологичность, низкая плотность и в ряде случаев более высокие удельные прочность и жесткость. Кроме того, КМ на неметаллической основе имеют высокую коррозионную стойкость, хорошие теплозащитные и амортизационные свойства и т.д.

Для большинства КМ с неметаллической матрицей характерны следующие недостатки: низкая прочность связи волокна с матрицей, резкая потеря прочности при повышении температуры выше 100 – 200 °С, плохая свариваемость.

Среди неметаллических КМ наибольшее распространение получили композиции с полимерной матрицей: эпоксидной, феноло-формальдегидной и полиимидной.

В настоящее время для КМ особо высокой теплостойкости используют керамические и углеродные матрицы. В качестве упрочнителей применяют высокопрочные и высокомодульные углеродные и борные, стеклянные и органические волокна в виде нитей, жгутов, лент, нетканых материалов.

Группы КМ, армированные однотипными волокнами, имеют специальные названия, данные им по названию волокна. Композиции с углеродными волокнами называются *углеволокнитами*, с борными — *бороволокнитами*, стеклянными — *стекловолокнитами*, органическими — *органоволокнитами*. Для органоволокнитов используют эластичные (лавсан, капрон, нитрон) и жесткие (ароматический полиамид, винол) синтетические волокна.

Из-за быстрого отверждения и низкого коэффициента диффузии в неметаллической матрице (исключение составляют органоволокниты) в КМ нет переходного слоя между компонентами. Связь между волокнами и матрицей носит адгезионный характер, т.е. осуществляется путем молекулярного взаимодействия. Прочность связи, характеризуемая параметром $\tau_0\xi$ (τ_0 — прочность сцепления, ξ — коэффициент контакта), повышается с увеличением критического поверхностного натяжения волокна (σ_c). Для обеспечения высокой прочности связи между компонентами необходимо полное смачивание волокон (которое достигается, например, растеканием жидкого связующего по поверхности волокон); при этом поверхностная энергия волокон должна быть больше поверхностного натяжения жидкой матрицы. Однако для жидких эпоксидных смол, обладающих лучшей адгезией к наполнителям среди других полимеров, поверхностное натяжение составляет $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ Дж/м^2, тогда как для углеродных волокон оно находится в интервале $(2{,}7 - 5{,}8) \cdot 10^{-5}$ Дж/м^2, а дла борных равно $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ Дж/м^2. Поверхностную энергию волокон повышают различными методами обработки их поверхности: травлением, окислением, вискеризацией. Например, после травления борных волокон в азотной кислоте их критическое поверхностное натяжение достигает сотен джоулей на квадратный метр. На рис. 14.32 видно, что благодаря травлению поверхностное натяжение борного волокна увеличивается и параметр $\tau_0\xi$ резко возрастает. Это свидетельствует об увеличении прочности связи между волокном и матрицей.

По сравнению с другими полимерами, применяемыми в качестве матриц КМ, эпоксидные обладают более высокими механическими свойствами в интервале от –60 до 180 °C, что обеспечивает КМ более высокие

прочностные характеристики при сжатии и сдвиге. Эпоксидные матрицы отверждаются при сравнительно невысоких температурах с небольшой усадкой, позволяющей изготовлять из КМ на их основе крупногабаритные детали. При этом не требуется больших давлений, что особенно важно при использовании для армирования высокопрочных хрупких волокон, так как уменьшается вероятность их повреждения.

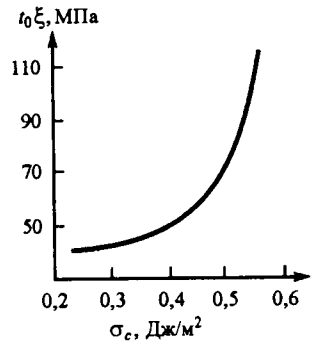


Рис. 14.32. Зависимость параметра $\tau_0\xi$ бороластика от критического поверхностного натяжения борных волокон

Эпоксидные матрицы уступают феноло-формальдегидным и особенно полиимидным в теплостойкости.

Одним из способов улучшения свойств КМ является увеличение жесткости матрицы с помощью введения в их структуру ионов металлов, которые усиливают взаимосвязь между полимерными молекулами. Как видно в табл. 14.7, введение в матрицу 15 % Ba^{2+} или 7,6 % Ni^{2+} повышает модуль упругости при изгибе полиметиленфенольной матрицы соответственно на 25 и 50 %. При этом предел прочности при изгибе матрицы, армированной стеклянным волокном, возрастает более чем в 14 раз, а матрицы, армированной углеродным волокном, — более чем в 16 раз. Увеличение прочности КМ объясняется не столько повышением прочности самой матрицы (она изменяется мало), сколько увеличением жесткости и адгезионной прочности ее сцепления с волокнами.

Механические свойства некоторых одноосно-армированных волокнистых КМ представлены в табл. 14.8. Самую высокую прочность и удельную прочность имеют стекловолокниты. Их временное сопротивление повышается приблизительно в три раза по мере увеличения объемного содержания наполнителя до 80 % и достигает 700 МПа при армировании непрерывными нитями (рис. 14.33).

Уменьшение диаметра непрерывных волокон, нанесение на них специальных покрытий, дополнительное введение в матрицу монокристаллов оксида алюминия способствуют повышению временного сопротивления стекловолокнитов до 2000 — 2400 МПа.

Таблица 14.7. **Влияние добавок Ba^{2+} и Ni^{2+} на свойства одноосно-армированных КМ**

Материал	$E_и$, МПа			$\sigma_и$, МПа			$\tau_0\xi$, МПа		
	Без добавок	Ba^{2+}	Ni^{2+}	Без добавок	Ba^{2+}	Ni^{2+}	Без добавок	Ba^{2+}	Ni^{2+}
Полиметилен-фенольная матрица	2060	2580	3100	81	87	90	–	–	–
То же + стеклянное волокно	44500	45000	45600	89	1260	1330	1580	2160	2280
То же + углеродное волокно	106000	107000	108000	87	1370	1520	–	–	–

Примечание. Значения модуля упругости и разрушающего напряжения определены при испытании на изгиб.

Таблица 14.8. **Свойства одноосно-армированных композиционных материалов с полимерной матрицей**

КМ	ρ, т/м^3	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_в/(\rho g)$, км	δ, %	E, ГПа	$E/(\rho g)\cdot 10^{-3}$, км	σ_{-1}, МПа (на базе 10^7 циклов)
Углеволокниты:							
КМУ-1л	1,4	650	46	0,5	120	8,6	300
КМУ-1у	1,47	1020	70	0,6	180	12,2	500
КМУ-1в	1,55	1000	65	0,6	180	11,5	350
КМУ-2в	1,3	380	30	0,4	81	6,2	135
Бороволокниты:							
КМБ-1к	2	900	43	0,4	214	10,7	350
КМБ-2к	2	1000	50	0,3	260	13	400
КМБ-3к	2	1300	65	0,3	260	12,5	420
Органоволокниты с упрочнителем:							
эластичным	1,15 – 1,3	100 – 190	8 – 15	10 – 20	2,5 – 8,0	0,22 – 0,6	100
жестким	1,2 – 1,4	650 – 700	50	2 – 5	35	2,7	–
Стекловолокниты	2,2	2100	96	–	70	3,2	–

Они обладают хладостойкостью (до −196 °С) и хорошей теплостойкостью; способны длительное время работать в диапазоне температур 200 – 400 °С. Кроме того, благодаря демпфирующей способности их используют для работы в условиях вибрационных нагрузок.

Достоинствами стекловолокнитов являются недефицитность и низкая стоимость упрочнителя, недостатком — сравнительно низкий модуль упругости. Однако по удельной жесткости они превосходят легированные стали и сплавы алюминия, магния и титана (2500 – 2800 км).

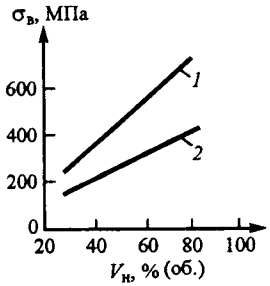


Рис. 14.33. Зависимость прочности стекловолокнитов от содержания и вида наполнителя:
1 – непрерывное ориентированное волокно; *2* – короткое неориентированное волокно

Частичная замена стеклянных волокон на углеродные и увеличение доли последних вплоть до полной замены при общем постоянном содержании наполнителя вызывают повышение жесткости КМ (рис. 14.34). При полной замене модуль упругости увеличивается приблизительно в 3 раза и у углеволокнитов достигает 180 ГПа. Однако временное сопротивление и удельная прочность при любом содержании волокон не достигают уровня стекловолокнитов.

Углеволокниты обладают низкими теплопроводностью и электрической проводимостью, но все же их теплопроводность в 1,5 – 2 раза выше, чем у стекловолокнитов. Они имеют малый и стабильный коэффициент трения и обладают хорошей износостойкостью. Температурный коэффициент линейного расширения углеволокнитов в интервале 20 – 120 °С близок к нулю.

К недостаткам углеволокнитов относят низкую прочность при сжатии и межслойном сдвиге. Специальная обработка поверхности волокон (окисление, травление, вискеризация) повышает эти характеристики.

Бороволокниты характеризуются высокими временным сопротивлением, пределами прочности при сжатии и сдвиге, твердостью и модулем упругости. Зависимости механических свойств бороволокнитов от объемного содержания волокон представлены на рис. 14.35.

Однако свойства бороволокнитов зависят не только от свойств волокон и их объемного содержания, но и в большой степени от их геометрии и диаметра. Так, ячеистая структура волокна обеспечивает высокую прочность при сдвиге и срезе. Большой диаметр волокон и высокий модуль

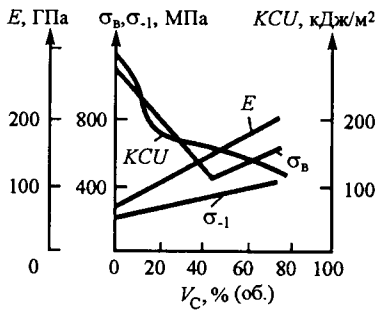


Рис. 14.34. Зависимость механических свойств волокнита при разном соотношении армирующих стеклянных и углеродных волокон (общее содержание наполнителя 62 % (об.))

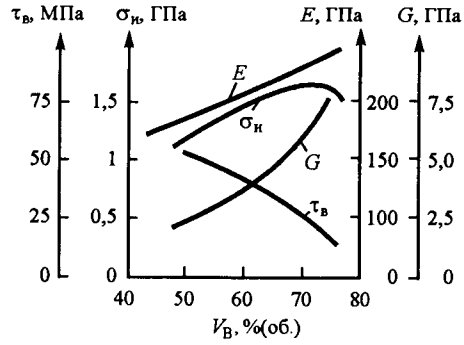


Рис. 14.35. Зависимость механических свойств бороволокнита КМБ-1 от объемного содержания борных волокон

упругости придают устойчивость бороволокниту и способствуют повышению прочности при сжатии. Вместе с тем большой диаметр вызывает необходимость увеличения эффективной длины волокон, повышает чувствительность к разрушению отдельных волокон, уменьшает временное сопротивление по сравнению с тонковолокнистым материалом.

Органоволокниты обладают высокой удельной прочностью в сочетании с хорошими пластичностью и ударной вязкостью. Их характерной особенностью является единая полимерная природа матриц и армирующих волокон. Матрица и наполнитель имеют близкие значения коэффициента линейного расширения, им свойственны химическое взаимодействие и прочная связь. Органоволокниты имеют бездефектную и практически беспористую структуру (пористость 1 – 3 %), хорошую стабильность механических свойств. Слабым местом при нагружении материала является не столько граница раздела между волокном и матрицей, сколько межмолекулярные связи в самом волокне.

Структура органоволокна неоднородна. Большая степень ориентации фибрилл в направлении оси волокон обеспечивает им высокие прочность и жесткость при растяжении в этом направлении. Однако неоднородность структуры волокон обусловливает различные напряженные состояния в отдельных ее элементах. Между этими элементами возникают напряжения сдвига, которые приводят сначала к расщеплению волокна вдоль оси, а затем — к разрушению. Такой механизм разрыва волокон вызывает большую работу разрушения в целом. Это характеризует высокую прочность при статическом и динамическом нагружении. Органоволокниты,

особенно с эластичным наполнителем, имеют очень высокую ударную вязкость (0,6 – 0,7 МДж/м^2). Слабые межмолекулярные связи являются причиной низкой прочности и жесткости при сжатии. При этом предельная деформация при сжатии определяется не разрушением волокон, а их искривлением. Дополнительное армирование органоволокнитов волокнами, затрудняющими это искривление, например углеродными или борными, повышает прочность при сжатии.

Керамические композиционные материалы

Керамическими называются КМ, в состав которых входят керамическая матрица и металлические или неметаллические наполнители. Керамические КМ обладают высокими температурой плавления, стойкостью к окислению, термоударам и вибрации, прочностью и теплопрочностью при сжатии. Их получают порошковой технологией, гидростатическим, изостатическим и горячим прессованием, а также центробежным, шликерным и вакуумным литьем. В качестве матриц используют силикатные (SiO_2), алюмосиликатные ($Al_2O_3 - SiO_2$), алюмоборосиликатные ($Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$) и другие стекла, тугоплавкие оксиды (ThO_2, BeO, Al_2O_3, ZrO_2 и т.д.), нитрид Si_3N_4, бориды (TiB_2, ZrB_2) и карбиды (SiC, TiC).

Керамические КМ на основе карбидов и оксидов с добавками металлического порошка (< 50 % (об.)) называются *керметами*. Они не нашли широкого применения из-за высокой хрупкости. Помимо порошков для армирования керамических КМ используют металлическую проволоку из жаропрочной стали, вольфрама, молибдена, ниобия, а также неметаллические волокна (углеродные, керамические). Ориентация волокон в зависимости от условий нагружения может быть направленной или хаотичной.

Использование металлической проволоки из тугоплавких металлов и жаропрочных сталей имеет целью создать пластичный каркас, предохраняющий КМ от преждевременного разрушения при растрескивании керамической матрицы. Ударная вязкость и термостойкость керамических КМ повышаются при увеличении содержания волокна не более чем на 25 % (об.), затем возрастающая пористость вызывает снижение прочности этих КМ. Недостатком керамических КМ, армированных металлическими волокнами, является низкая жаростойкость.

Перспективным наполнителем для керамических КМ является высокомодульное углеродное волокно. Для обеспечения максимальной прочности доля углеродного волокна должна составлять 50 – 60 % (об.) при оптимальном отношении модулей упругости матрицы и волокна, равном 0,1.

Однако свойства и температура эксплуатации этих КМ в большой степени зависит от материала матрицы. Рабочие температуры для углекерамических КМ со стеклянной матрицей, отличающихся высокой стабильностью механических свойств практически до температур размягчения (600 – 800 °С), не должны превышать эти температуры. КМ с матрицей из тугоплавких оксидов можно использовать до 1000 °С, из боридов и нитридов — до 2000 °С, из карбидов — свыше 2000 °С. Кроме того, свойства керамических КМ зависят от способа формования.

Преимуществом керамических КМ, армированных волокнами SiC, является химическое сродство матрицы и наполнителя, близкие значения модулей упругости, коэффициентов линейного расширения. Совместимость матрицы и наполнителя в этих КМ обеспечивает высокую прочность связи между ними, что в сочетании со стойкостью к окислению при высоких температурах позволяет их использовать для ответственных тяжело нагруженных изделий (высокотемпературные подшипники уплотнений, направляющие и рабочие лопатки газотурбинных двигателей, носовые обтекатели ракет и т.д.).

Углерод-углеродные композиционные материалы

Углерод-углеродными называются КМ, представляющие собой углеродную матрицу, армированную углеродными волокнами или тканями. Одинаковая природа и близкие физико-химические свойства обеспечивают прочную связь волокон с матрицей и уникальные свойства этим КМ. Механические свойства этих КМ в большой степени зависят от схемы армирования ($\sigma_в$ может меняться от 100 до 1000 МПа). Наиболее предпочтительным является многоосное армирование, при котором армирующие волокна расположены в трех и более направлениях (см. рис. 14.21).

Достоинствами углерод-углеродных КМ являются малая плотность (1,3 – 2,1 т/м^3); высокие теплоемкость, сопротивление тепловому удару, эрозии и облучению; низкие коэффициенты трения и линейного расширения; высокая коррозионная стойкость; широкий диапазон электрических свойств (от проводников до полупроводников); высокие прочность и жесткость. Уникальной особенностью углерод-углеродных КМ является увеличение прочности в 1,5 – 2,0 раза и модуля упругости при повышении температуры. К их недостаткам относят склонность к окислению при нагреве до температур выше 500 °С в окислительной среде. В инертной среде и вакууме изделия из углерод-углеродных КМ работают до 3000 °С.

Исходным материалом для матриц служат синтетические органические смолы с высоким коксовым остатком (феноло-формальдегидные, фурановые, эпоксидные и др.). Термоактивные смолы обладают хорошей

пропитывающей способностью. Большинство из них отверждается при относительно низких температурах (до 200 – 250 °С) и содержат 50 – 56 % кокса. При пиролизе они образуют стекловидный углерод, который не подвержен графитизации до 3000 °С.

Кроме того, в качестве матриц используют каменноугольные и нефтяные пропитывающие пеки — вязкие остатки перегонки дегтей, смол, образующихся при термической обработке твердых топлив (угля, торфа и др.) или при пиролизе нефти. Они представляют собой сложную смесь полуциклических ароматических углеводородов, характеризующихся невысокой стоимостью, доступностью, низкой температурой размягчения (80 – 100 °С), небольшой вязкостью и высоким содержанием кокса (62 – 95 % (об.)). К недостаткам пеков относят неоднородный химический состав, способствующий образованию пористости; термопластичность, вызывающая миграцию связующих и деформацию изделия; наличие канцерогенных соединений, требующих дополнительных мер безопасности.

Наполнителями углерод-углеродных КМ служат углеграфитовые волокна, жгуты, нити, тканые материалы. Структура и свойства КМ в большой степени зависят от способа их получения. Наибольшее распространение получили следующие два.

Первый способ состоит из пропитки графитовых волокон смолой или пеками, намотки заготовки, ее отверждения и механической обработки на заданный размер, карбонизации при 800 – 1500С в неокислительной (например, инертном газе) или нейтральной среде, уплотнении пиролитическим углеродом, графитизации при 2500–3000 °С и нанесении противоокислительных покрытий из карбидов кремния и циркония. Для получения материала высокой плотности цикл пропитка — отверждение — карбонизация многократно повторяют. Всего процесс продолжается около 75 ч. В зависимости от режимов проведения плотность КМ, полученного этим методом, составляет 1,3–2 т/м^3. Свойства полученного при этом углерод-углеродного КМ зависят от многих факторов: вида исходного волокна и связующего, условий пропитки, степени наполнения матрицы, свойств кокса и прочности его связи с волокном, режимов отверждения, карбонизации, графитизации, многократности цикла пропитка — отверждение — карбонизация. Так, при пропитке феноло-формальдегидной смолой плотность КМ не превышает 1,65 т/м^3, при пропитке фурановыми смолами она доходит до 1,85 т/м^3, а при использовании пеков составляет 2,1 т/м^3. Нагрев карбонизированного материала до 2500–3000 °С вызывает его графитизацию.

Второй способ получения углерод-углеродного КМ состоит в осаждении углерода из газовой среды, образующейся при термическом разложении углеводородов (например, метана), на волокнах каркаса заготовки

(изделия) и заполнения пор между ними. Углерод образует соединительные мостики между волокнами. Метод осаждения из газовой среды более дорог, но обеспечивает более прочное сцепление волокон с матрицей, более высокое содержание углерода в матрице и большую плотность всего КМ. Кроме того, он дает возможность создания гибридных КМ с различной структурой благодаря многослойному осаждению углерода и других материалов (например, Zr, Ta, Cu), а также многонаправленному пространственному армированию (см. рис. 14.24). Этот метод позволяет получить КМ с различными свойствами, в том числе и с заданными.

Существуют также технологии, сочетающие эти два способа.

14.3.5. Композиционные материалы на металлической основе

Преимуществом КМ на металлической основе являются более высокие значения характеристик, зависящих от свойств матрицы. Это прежде всего временное сопротивление и модуль упругости при растяжении в направлении, перпендикулярном оси армирующих волокон, прочность при сжатии и изгибе, пластичность, вязкость разрушения. Кроме того, КМ с металлической матрицей сохраняют свои прочностные характеристики до более высоких температур, чем многие материалы с неметаллической основой. Они более влагостойки, негорючи, обладают электрической проводимостью.

Наиболее перспективными материалами для матриц металлических КМ являются металлы, обладающие небольшой плотностью (Al, Mg, Ti), и сплавы на их основе, а также никель — широко применяемый в настоящее время в качестве основного компонента жаропрочных сплавов. Свойства некоторых КМ на металлической основе представлены в табл. 14.5.

КМ с алюминиевой матрицей

Нашедшие промышленное применение КМ с алюминиевой матрицей в основном армируют стальной проволокой, борным волокном и углеродным волокном. В качестве матрицы используют как технический алюминий (например, АД1), так и сплавы (АМг6, В95, Д20 и др.).

Применение в качестве матрицы сплава (например, В95), упрочняемого термообработкой (закалка и старение), дает дополнительный эффект упрочнения КМ. Механические свойства КМ алюминиевый сплав — 50 %

(об.) борные волокна без термической обработки (числитель) и после нее (знаменатель) приведены ниже:

	Вдоль волокон	Поперек волокон
$\sigma_в$, МПа	1580/1670	137/259
E, ГПа	232/239	141/148

Примечание. Временное сопротивление матрицы (Al – 1 %, Mg – 0,6 %, Si – 0,2 % Cr) до термической обработки составляло 130 МПа, после – 320 МПа.

Видно, что в направлении оси волокон эффект упрочнения невелик, тогда как в поперечном направлении, где свойства определяются в основном свойствами матрицы, он достигает 50 %.

Наиболее дешевым, достаточно эффективным и доступным армирующим материалом является высокопрочная стальная проволока. Так, армирование технического алюминия проволокой из стали ВНС9 диаметром 0,15 мм ($\sigma_в$ = 3600 МПа) увеличивает его $\sigma_в$ в 10 – 12 раз при содержании волокна 25 % (об.) и в 14 – 15 раз при его увеличении до 40 % (об.), после чего $\sigma_в$ достигает соответственно 1000 – 1200 и 1450 МПа. Если для армирования использовать проволоку меньшего диаметра, т.е. большей прочности ($\sigma_в$ = 4200 МПа), $\sigma_в$ КМ увеличится до 1750 МПа. Таким образом, алюминий, армированный стальной проволокой (25 – 40 % (об.)), по основным свойствам значительно превосходит даже высокопрочные алюминиевые сплавы и выходит на уровень соответствующих свойств титановых сплавов. При этом плотность композиций находится в пределах 3,9 – 4,8 т/м^3.

Упрочнение алюминия и его сплавов более дорогими волокнами B, C, Al_2O_3 повышает стоимость КМ, но при этом улучшаются некоторые его свойства. Например, при армировании борными волокнами модуль упругости увеличивается в 3 – 4 раза, углеродные волокна способствуют снижению плотности. На рис. 14.36 и ниже показано влияние объемного содержания волокон бора $V_в$ на прочность и жесткость композиции алюминий — бор:

$V_в$, % (об.) . . .	0	10	20	30	40	50
$\sigma_в$, МПа	70 – 140	300 – 380	500 – 650	700 – 900	900 – 1140	1100 – 1400
E, ГПа	70	105	135	180	190 – 200	200 – 257

Бор мало разупрочняется с повышением температуры, поэтому КМ, армированные борными волокнами, сохраняют высокую прочность до

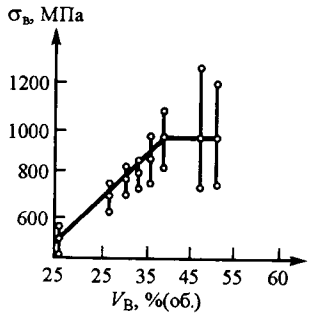


Рис. 14.36. Зависимость временного сопротивления бороалюминиевых листов от объемного содержания борных волокон

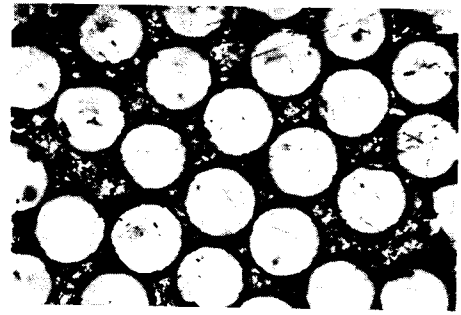


Рис. 14.37. Микроструктура КМ ВКА-1 с алюминиевой матрицей, армированной 50 % (об.) волокон бора. ×100

400 – 500 °С. Промышленное применение нашел материал ВКА-1, содержащий 50 % (об.) непрерывных высокопрочных и высокомодульных волокон бора (рис. 14.37). По модулю упругости и временному сопротивлению в интервале 20 – 500 °С он превосходит все стандартные алюминиевые сплавы, в том числе высокопрочные (В95), и сплавы, специально предназначенные для работы при высоких температурах (АК4-1). Наглядно это представлено на рис. 14.38. Высокая демпфирующая способность материала обеспечивает вибропрочность изготовленных из него конструкций. Плотность КМ ВКА-1 равна 2,65 т/м^3, а удельная прочность — 45 км. Это значительно выше, чем у высокопрочных сталей и титановых сплавов.

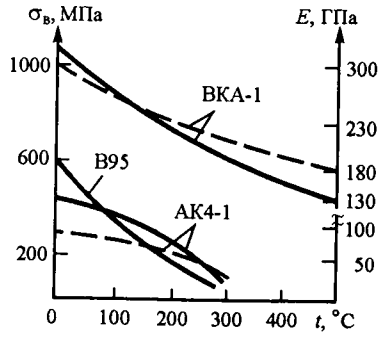


Рис. 14.38. Зависимость временного сопротивления (сплошные линии) и модуля упругости (штриховые линии) ВКА-1, а также В95 и АК-1 от температуры испытания

Расчеты показали, что замена сплава В95 на титановый сплав при изготовлении лонжерона крыла самолета с подкрепляющими элементами из ВКА-1 увеличивает его жесткость на 45 % и дает экономию в массе около 42 %.

КМ на алюминиевой основе, армированные углеродными волокнами (ВКУ), дешевле и легче, чем материалы с борными волокнами. И хотя они уступают последним по прочности, их удельные прочности близки (42 и 45 км

соответственно). Однако изготовление КМ с углеродным упрочнителем связано с большими технологическими трудностями вследствие взаимодействия углерода с металлическими матрицами при нагреве, вызывающего снижение прочности материала. Для устранения этого недостатка применяют специальные покрытия углеродных волокон.

КМ с магниевой матрицей

Материалы с магниевой матрицей характеризуются меньшей плотностью (1,8 – 2,2 т/м^3), чем с алюминиевой, при примерно такой же высокой прочности ($\sigma_в$ = 1000 – 1200 МПа) и поэтому более высокой удельной прочностью. Деформируемые магниевые сплавы (МА2 и др.), армированные борным волокном (50 % (об.)), имеют удельную прочность более 50 км. Хорошая совместимость магния и его сплавов с борным волокном, с одной стороны, позволяет изготовлять детали методом пропитки практически без последующей механической обработки, с другой — обеспечивает большой ресурс работы деталей при повышенных температурах. Удельная прочность этих материалов повышается благодаря применению в качестве матрицы сплавов, легированных легким литием, а также в результате использования более легкого углеродного волокна. Но, как было указано ранее, введение углеродного волокна усложняет технологию и без того нетехнологичных сплавов. Как известно, магний и его сплавы обладают низкой технологической пластичностью, склонностью к образованию рыхлой оксидной пленки.

КМ с титановой матрицей

При создании КМ на *титановой основе* встречаются трудности, вызванные необходиммостью нагрева до высоких температур. При таких температурах титановая матрица становится очень активной; она приобретает способность к газопоглощению, взаимодействию с многими упрочнителями: бором, карбидом кремния, оксидом алюминия и др. В результате образуются реакционные зоны, снижается прочность как самих волокон, так и КМ в целом. Кроме того, высокие температуры приводят к рекристаллизации и разупрочнению многих армирующих материалов, что снижает эффект от армирования. Поэтому для упрочнения материалов с титановой матрицей используют проволоку из бериллия и керамических волокон тугоплавких оксидов (Al_2O_3), карбидов (SiC), а также тугоплавких металлов, обладающих большим модулем упругости и высокой температурой рекристаллизации (Mo, W). Причем целью армирования является

в основном не повышение и без того высокой удельной прочности, а увеличение модуля упругости и рабочих температур. Механические свойства титанового сплава ВТ6 (6 % Al, 4 % V, остальное Ti), армированного волокнами Mo, Be и SiC, представлены в табл. 14.9. Видно, что наиболее эффективно удельная жесткость повышается при армировании волокнами карбида кремния.

Армирование сплава ВТ6 молибденовой проволокой способствует сохранению высоких значений модуля упругости до 800 °C. Его значение при этой температуре соответствует 124 ГПа, т.е. снижается на 33 %, тогда как временное сопротивление при этом уменьшается до 420 МПа, т.е. более чем в 3 раза.

Таблица 14.9. **Механические свойства КМ на основе сплава ВТ6**

Упрочнитель	Содержание упрочнителя, %(об.)	ρ, т/м^3	$\sigma_в^{*1}$, МПа	$\sigma_в/(\rho g)$, км	E, ГПа	$E/(\rho g)\cdot 10^{-3}$, км
Mo	30	6,25	1400 (2300)	22	200	3,2
Be	33	–	1050 (1050)	–	168	–
SiC*2	25	4,3	910 (2550)	23	210	5

*1 В скобках указано $\sigma_в$ упрочнителя. *2 Матрица — технический титан.

КМ с никелевой матрицей

Основная задача при создании КМ на *никелевой основе* заключается в повышении рабочих температур до 1000 °C и более. И одним из лучших металлических упрочнителей, способных обеспечить хорошие показатели прочности при столь высоких температурах, является вольфрамовая проволока. Введение вольфрамовой проволоки в количестве от 40 до 70 % (об.) в сплав никеля с хромом, обеспечивает σ_{100}^{1000} в пределах 130 – 250 МПа, тогда как лучший неармированный никелевый сплав, предназначенный для работы в аналогичных условиях, имеет $\sigma_{100}^{1000} = 75$ МПа. Использование для армирования проволоки из сплавов вольфрама с рением или гафнием увеличивает этот показатель на 30 – 50 %.

14.3.6. Гибридные композиционные материалы

К классу гибридных КМ относятся рассмотренные ранее полиматричные и полиармированные КМ.

В зависимости от распределения компонентов гибридные КМ подразделяют на следующие виды:

однородные — с равномерным распределением каждого компонента по объему КМ; с линейной неоднородностью — волокна одного или обоих армирующих компонентов объединены в жгуты, равномерно распределены по объему КМ; с плоскостной неоднородностью — волокна каждого компонента образуют чередующиеся слои; макронеоднородные — волокна различных компонентов образуют зоны, соизмеримые с размером изделия.

К наиболее технологичным относятся гибридные КМ с плоскостной неоднородностью и макронеоднородные. Возникающие при их изготовлении термические напряжения можно устранить или свести к минимуму оптимальным подбором состава компонентов, схемы армирования и технологии изготовления.

Необходимость создания гибридных КМ объясняется возможностью реализации преимуществ разнородных компонентов, как матриц, так и наполнителей, что приводит к значительному повышению технологических и эксплуатационных свойств гибридных КМ по сравнению с двухкомпонентными материалами. Например, коэффициент линейного расширения стекло- и углеволокнитов значительно изменяется с увеличением температуры, в то время как у стеклоуглеволокнитов и органоволокнитов он остается постоянным в широком интервале температур. Применение стеклянного и углеродного волокон в гибридных КМ позволяет повысить модуль упругости за счет увеличения объемного содержания углеродного наполнителя.

К новому поколению гибридных КМ относятся слоистые алюмополимерные КМ, состоящие из чередующихся склеенных тонких листов (0,3 – 0,8 мм) алюминиевых деформируемых сплавов и прослоек полимера (0,2 – 0,5 мм), армированных стеклянным или органическим волокном. Типичная структура алюмополимерного КМ состоит из двух слоев алюминиевого сплава и прослойки армированного полимера (2:1) или из трех слоев алюминиевого сплава, разделенных прослойками стекло- или органоволокнитов (3:2). При этом слои алюминиевого сплава всегда расположены на поверхности КМ. По сравнению с обычными алюминиевыми сплавами эти материалы отличаются пониженной плотностью (на 15 – 20 %), повышенными прочностными и усталостными характеристиками. Скорость развития усталостной трещины у них на порядок ниже, чем у соответствующих алюминиевых сплавов. Кроме того, они имеют высокие акустические и демпфирующие свойства.

Глава 15

МАТЕРИАЛЫ, УСТОЙЧИВЫЕ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ТЕМПЕРАТУРЫ И РАБОЧЕЙ СРЕДЫ

15.1. Коррозионно-стойкие материалы

Конструкционные материалы при эксплуатации в коррозионной среде должны обладать также высокой коррозионной стойкостью. Процессу коррозии наиболее подвержены металлы и сплавы, что объясняется их большой химической активностью и высокой электропроводимостью.

Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Коррозионно-стойкими называют металлы и сплавы, в которых процесс коррозии развивается с малой скоростью. Отмечают два вида коррозии: электрохимическую и химическую.

15.1.1. Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия развивается в жидких электролитах: влажных атмосфере и почве; морской и речной воде; водных растворах солей, щелочей и кислот. При электрохимической коррозии устанавливается коррозионный ток и происходит растворение металла вследствие электрохимического взаимодействия с электролитом.

Поверхность металла в электролите электрохимически неоднородна, что приводит к образованию *микрогальванического коррозионного элемента* (рис. 15.1). На одних участках поверхности, называемых *анодами*, идет реакция (15.1); на других, называемых катодами, — реакция (15.2) или (15.3)

$$Me \rightleftarrows Me^{n+} + ne \qquad (15.1)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^- \qquad (15.2)$$

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2 \qquad (15.3)$$

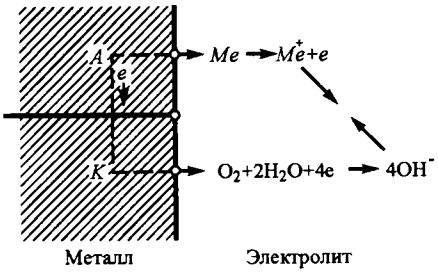


Рис. 15.1. Схема коррозионного элемента

Пока коррозионный элемент разомкнут, на анодных и катодных участках реакции в прямом и обратном направлениях идут с одинаковой скоростью — обратимо. Обратимые электродные потенциалы металлов $V_{\text{обр}}$ зависят от характера электролита и температуры. Их рассчитывают по термодинамическим функциям. Для сравнительной оценки электрохимической активности металлов используют стандартный обратимый электродный потенциал $V^0_{\text{обр}}$, рассчитанный для температуры 25 °C и активности (концентрации) собственных ионов в водном растворе, равной единице. Значения $V^0_{\text{обр}}$ для ионов некоторых металлов приведены ниже:

Ион	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Sn^{2+}	H^+	Cu^+	Ag^+	Pt^{2+}	Au^+
$V^0_{\text{обр}}$, В	−1,63	−0,76	−0,44	−0,14	0	+0,52	+0,80	+1,19	+1,68

В замкнутом коррозионном элементе скорости реакции в прямом и обратном направлениях становятся неодинаковыми. Реакция на аноде идет преимущественно в направлении ионизации металла, а на катоде — в направлении восстановления H^+ или O_2. Возникает коррозионный ток как результат перемещения электронов в металле и ионов в электролите. Под влиянием этого тока на аноде и катоде устанавливаются *необратимые электродные потенциалы* $V_{\text{н}}$. По сравнению с обратимыми они менее отрицательны для анода и менее положительны для катода.

Разница значений обратимого и необратимого потенциалов пропорциональна силе тока в коррозионном элементе. Коэффициенты пропорциональности $P_{\text{а}}$ и $P_{\text{к}}$ называют *поляризуемостью*:

$$V^{\text{а}}_{\text{обр}} - V^{\text{к}}_{\text{н}} = P_{\text{а}} I; \tag{15.4}$$

$$V^{\text{к}}_{\text{обр}} - V^{\text{к}}_{\text{н}} = P_{\text{к}} I. \tag{15.5}$$

Анодную $P_{\text{а}}$ и катодную $P_{\text{к}}$ поляризуемость металла в электролите определяют экспериментально.

Некоторые металлы в определенных условиях коррозии имеют большую анодную поляризуемость P_a, и их называют *пассивирующимися*.

Значение коррозионного тока I, который устанавливается в коррозионном элементе и определяет скорость коррозии, рассчитывают по формуле

$$I = (V^{к}_{обр} - V^{а}_{обр})/(R + P_a + P_к), \qquad (15.6)$$

где R — омическое сопротивление коррозионного элемента.

Обратимый потенциал возможных катодных реакций $V^{к}_{обр}$ зависит только от состава электролита и физических условий, в которых идет процесс коррозии. Состав электролита определяется соотношением концентрации ионов H^+ и OH^-. Если ионов H^+ меньше, чем ионов OH^-, среду называют щелочной, при равенстве их концентраций — нейтральной, а если больше ионов H^+, среду называют кислой.

При коррозии в нейтральных средах (влажный воздух, речная и морская вода, хорошо аэрирующиеся почвы), а также в щелочной среде катодный процесс для большинства металлов идет по реакции (15.2). При коррозии в кислотах или плохо аэрирующихся почвах катодный процесс, как правило, идет по реакции (15.3). Обратимые потенциалы реакций (15.2) и (15.3) при нормальном давлении воздуха над электролитом и температуре 25 °C в нейтральной среде составляют соответственно +0,81 и −0,42 В.

В окислительных кислотах в катодном процессе кроме ионов H^+ участвуют анионы кислоты.

Химический состав технически чистых металлов и сплавов определяет электродный потенциал металла $V^{а}_{обр}$. Коррозионная стойкость будет тем выше, чем меньше разница между $V^{к}_{обр}$ возможной катодной реакции и $V^{а}_{обр}$ в конкретных условиях коррозии. Именно поэтому электроположительные металлы достаточно коррозионно-стойкие. Химический состав корродируемой поверхности определяет поляризацию анода P_a и катода $P_к$. Обе характеристики уменьшаются с увеличением площади анода и катода.

Фазовый состав и структура при одном и том же химическом составе сплава влияют на все перечисленные электрохимические параметры. Возможность изменения структуры термической обработкой используют как резерв улучшения коррозионной стойкости металлов и сплавов при электрохимической коррозии.

Однофазные структуры более коррозионно-стойки, нежели многофазные, так как анодами в них являются дефектные участки кристаллов: высоко- и малоугловые границы, дислокации. При коррозии разрушаются лишь анодные участки. Площадь анодов в металлах и в однофазных

сплавах невелика. Это увеличивает P_a, но уменьшает ток и скорость коррозии; мелкокристаллический поликристалл корродирует быстрее, чем крупнокристаллический, и тем более монокристалл. Этим же объясняется повышенная коррозионная стойкость однофазных закаленных сталей и дуралюминов по сравнению с отожженными и отпущенными многофазными структурами сталей и сплавов. В углеродистых сталях наименьшей коррозионной стойкостью обладает троостит.

Коррозионная стойкость многофазных сплавов определяется прежде всего электродными потенциалами основной и вторичной фаз.

Частицы анодных вторичных фаз не изменяют коррозионную стойкость сплава, так как они растворяются в начале процесса коррозии, и поверхность становится однофазной.

Катодные вторичные фазы, если анод не пассивируется, наиболее опасны, потому что усиливают анодное растворение основной фазы. С увеличением дисперсности и площади катодных включений уменьшается $P_к$, а коррозионный ток растет. Именно поэтому отожженный дуралюмин не обладает коррозионной стойкостью.

Омическое сопротивление коррозионного элемента мало, так как металлы и электролит обладают высокой электрической проводимостью. Кроме того, анод непосредственно контактирует с катодом. Все это объясняет подверженность металлов электрохимической коррозии.

На коррозионную стойкость металлов оказывают влияние пленки продуктов коррозии, образующиеся на корродируемой поверхности. Их защитные свойства проявляются в увеличении омического сопротивления и поляризуемостей P_a и $P_к$ (см. формулу (15.6)).

Электролит может растворять такие защитные пленки и тем самым ухудшать коррозионную стойкость. Растворимость защитных пленок у различных металлов проявляется в различных электролитах.

Пассивирующиеся металлы (рис. 15.2) имеют коррозионную стойкость в нейтральных и кислых окисляющих средах, а также в щелочах (за исключением алюминия). Непассивирующиеся металлы стойки в нейтральных и щелочных средах, а в кислых средах, в особенности окисляющих, активны.

В зависимости от условий, в которых идет процесс коррозии, электрохимическую коррозию называют *атмосферной, морской, почвенной, кислотной, щелочной.* По характеру разрушения различают *равномерную и местную коррозию.* Кроме этого, для различных видов местного коррозионного разрушения используют следующие понятия.

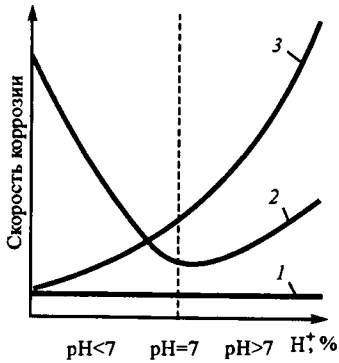


Рис. 15.2. Влияние состава электролита на скорость коррозии:
1 – пассивирующиеся металлы; *2* – непассивирующиеся металлы Zn, Sn, Pb; *3* – остальные непассивирующиеся металлы

Контактная коррозия — усиленное коррозионное разрушение более электроотрицательного металла в контакте с более электроположительным.

Межкристаллитная коррозия (МКК) — хрупкое коррозионное разрушение по границам кристаллов, возникающее в результате структурных превращений при обработке и эксплуатации.

Точечная коррозия — местный вид коррозионного разрушения в электрохимически неоднородной коррозионной среде.

Коррозионная выносливость — коррозионное разрушение под влиянием циклических нагрузок и электрохимического воздействия среды. Предел выносливости металлов в коррозионной среде уменьшается, так как под влиянием напряжений растяжения в вершине трещины возникает активный анод. Дальнейший рост трещины происходит от внешней нагрузки, а также вследствие электрохимического растворения металла в вершине трещины.

Коррозионное растрескивание — коррозионное разрушение от электрохимического воздействия среды и напряжений растяжения, больших критического значения.

Скорость равномерной коррозии оценивают удельной потерей массы в единицу времени (мг/(м^2·с)) или уменьшением размера за определенный период времени (мкм/год).

15.1.2. Коррозионно-стойкие непассивирующиеся металлы

В тех случаях, когда обратимый электродный потенциал в заданных условиях коррозии $V^{\text{а}}_{\text{обр}}$ близок к обратимому потенциалу катодной реакции $V^{\text{к}}_{\text{обр}}$, коррозионный ток мал и металл обладает высокой коррозионной стойкостью (см. формулу (15.6)).

По этой причине электроположительные металлы Au, Pt, Ag, Cu, а также Sn и Pb, потенциал которых имеет небольшие электроотрицательные значения, обладают коррозионной стойкостью во многих средах.

Так, Au, Pt, Ag стойки к коррозии во всех средах, кроме некоторых концентрированных окисляющих кислот, а Cu, Sn, Pb — во влажной атмосфере, морской воде и многих органических кислотах.

Скорости атмосферной коррозии металлов приведены ниже:

	Fe	Zn	Sn	Cu	Ag	Au
$V_{кор}$, мкм/год	20,0	3,2	1,2	1,0	0,04	0

Медные сплавы, в состав которых входят электроотрицательные металлы, имеют высокую коррозионную стойкость в условиях равномерной атмосферной и морской коррозии.

Латуни коррозионно-стойки при равномерной коррозии, но склонны к коррозионному растрескиванию во влажной атмосфере (в особенности, при наличии сернистых газов), поэтому после их обработки давлением необходим отжиг для устранения напряжений. При большом содержании цинка латуни подвержены еще одному виду коррозионного разрушения — избирательному поверхностному электрохимическому растворению электроотрицательного цинка.

15.1.3. Коррозионно-стойкие пассивирующиеся металлы

Несмотря на большой отрицательный обратимый электродный потенциал металла вследствие большой анодной поляризации P_a в коррозионном элементе устанавливается небольшой коррозионный ток, и металл разрушается с очень малой скоростью (см. формулу (15.6)). Пассивное состояние связывают с образованием на поверхности защитных пленок.

Способностью переходить в пассивное состояние обладают многие промышленные сплавы. Для большинства металлов пассивность наступает в окислительных (кислородсодержащих) средах и даже самопроизвольно на воздухе.

Наибольшей склонностью к самопассивированию на воздухе обладают титан, алюминий и хром. Пассивное состояние в них сохраняются во многих средах, однако оно исчезает в средах, содержащих мало кислорода и много ионов хлора (влажная, плохо аэрируемая почва, морская вода, неокисляющие кислоты).

Титан в пассивированном состоянии по своей коррозионной стойкости уступает только золоту и платине. В отличие от остальных металлов он сохраняет пассивность во влажной атмосфере даже при нагреве, в неокислительных, окислительных и органических кислотах, в морской воде,

а также в горячих щелочах. Титановые сплавы (см. § 14.1) сохраняют высокую коррозионную стойкость титана.

Алюминий во влажной атмосфере, окислительных и органических кислотах обладает высокой коррозионной стойкостью, что связано с его переходом в пассивное состояние. Однако в щелочах он корродирует с большой скоростью.

Все примеси и легирующие элементы алюминиевых сплавов уменьшают поляризуемость и, тем самым, ухудшают коррозионную стойкость. Наиболее опасны, так как устраняют пассивность, электроположительные металлы. Присутствие железа и меди в десятых долях процента заметно ухудшает коррозионную стойкость алюминия. Сплавы (см. § 13.2), содержащие до 5 % Cu, — дуралюмины, высокопрочный сплав с цинком В95, сложные силумины АК8М, жаропрочные сплавы АК4 и другие по коррозионной стойкости значительно уступают чистому алюминию.

Электроотрицательные элементы Si, Mn, Mg не устраняют пассивность алюминия, поэтому простые силумины, не содержащие медь, сохраняют коррозионную стойкость во влажной атмосфере. Марганец оказывает даже положительное влияние, так как, образуя фазу $(MnFe)Al_6$, удаляет железо из твердого раствора и, тем самым, устраняет его вредное действие. Коррозионная стойкость сплава АМц по этой причине даже выше коррозионной стойкости технически чистого алюминия. Магний образует с алюминием анодную фазу Mg_2Al_3, которая на поверхности сплава быстро растворяется, и поверхность становится однофазной. Это объясняет высокую коррозионную стойкость сплавов АМг6, АМг10, которая лишь немного уступает стойкости чистого алюминия.

Алюминий и его сплавы чувствительны к контактной коррозии. При контакте с более электроположительными металлами (Fe, Ni, Cu) алюминий является анодом и разрушается. Алюминиевые сплавы, легированные медью, подвержены МКК. Для защиты от такой коррозии сплавы дополнительно легируют магнием, а листовые полуфабрикаты плакируют чистым алюминием.

15.1.4. Коррозионно-стойкие стали

Коррозионно-стойкие стали являются высоколегированными и содержат не менее 13 % Cr, что обеспечивает образование на поверхности металла пассивирующей защитной пленки.

Их разделяют на классы в зависимости от структуры, которая образуется после высокотемпературного нагрева и охлаждения на воздухе (рис. 15.3): мартенситный, мартенситно-ферритный (при содержа-

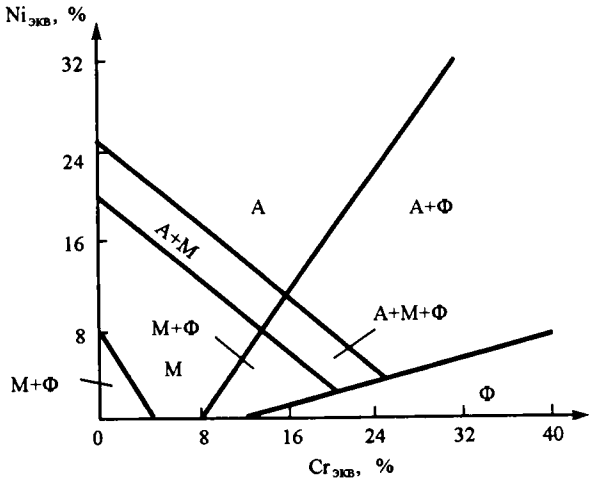


Рис. 15.3. Зависимость структуры коррозионно-стойких сталей от их химического состава

нии феррита не менее 10 %), ферритный, аустенитно-ферритный (при содержании феррита не менее 10 %), аустенитный и аустенитно-мартенситный (ГОСТ 5632–72). Суммарное влияние феррито- и аустенитообразующих элементов характеризуют эквиваленты хрома $Cr_{экв}$ и никеля $Ni_{экв}$:

$$Cr_{экв} = Cr + 2Si + 1{,}5Mo + 5V + 5{,}5Al + 1{,}75Nb + 1{,}5Ti + 0{,}75W;$$
$$Ni_{экв} = Ni + 0{,}5Mn + 30C + 30N + 0{,}3Cu,$$

где символы легирующих элементов обозначают их массовые доли в данной марке стали, а числа — коэффициенты активности.

В настоящее время разработано несколько групп высокоазотистых коррозионно-стойких сталей с низким содержанием углерода.

Повышение прочности и снижение стоимости коррозионно-стойких сталей наиболее эффективно достигается путем использования азота в качестве легирующего элемента.

Азот — доступный практически в неограниченном количестве из воздуха легирующий элемент — отличается повышенной аустенитообразующей и упрочняющей способностью. Он эффективно заменяет никель и, являясь, как и углерод, элементом внедрения, интенсивно упрочняет сталь. Использование азота в качестве легирующего элемента сдерживалось трудностью введения его в сталь ввиду малой (0,045 % (мас.)) растворимости в жидком железе. Кроме того, азот улетучивается из стали при термической обработке и сварке.

В настоящее время разработаны промышленные способы введения азота в жидкую сталь, что привело к созданию нового перспективного класса высокоазотистых сталей, отличающихся высокими прочностью и коррозионной стойкостью. Для введения азота необходимо большое давление и наличие в стали нитридообразующих элементов (Ti, Nb, V, Cr, Mn). Сталь выплавляют в индукционной печи и раскисляют. После этого ковш с готовой сталью помещают в специальную установку, в которой создают давление газообразного азота до 10 МПа. На поверхности стали молекулы азота диссоциируют, атомарный азот растворяется и диффундирует в жидкую сталь. Процесс кристаллизации идет при высоком давлении, масса получаемых слитков — до 2 т.

Растворимость азота в жидкой стали значительно увеличивает хром — необходимый элемент коррозионно-стойких сталей. Кроме того, хром связывает азот в прочные нитриды CrN и Cr_2N, имеющие высокую (до 1200 °C) термическую стабильность. Оба эти фактора обусловили возможность сверхравновесных (1,0 – 1,3 %) концентраций азота именно в коррозионно-стойких сталях. В обычных конструкционных коррозионно-стойких сталях содержание азота составляет 0,15 – 0,25 %.

Аустенитные стали

Это наиболее важный класс коррозионно-стойких сталей по масштабам использования и универсальности применения. По химическому составу эти стали разделяют на хромоникелевые и хромомарганцевые стали (табл. 15.1).

Преимуществами аустенитных сталей кроме коррозионной стойкости являются высокая пластичность и вязкость. Изделия, включая тонкую ленту и фольгу, легко получают всеми способами пластического деформирования; стали имеют хороший комплекс литейных свойств и свариваемость. Исключением является обработка резанием — стали обрабатываются хуже углеродистых и низколегированных из-за высокой пластичности и упрочнения при резании. Сталь 12Х18Н10Е с добавкой 0,18 – 0,36 % Se является автоматной.

К недостаткам аустенитных сталей относят низкие значения предела текучести, а также подверженность опасным видам местной коррозии — коррозионному растрескиванию и МКК.

Структура аустенита обеспечивается при определенном соотношении между феррито- и аустенитообразующими элементами. Так, у хромоникелевых сталей достаточно иметь 9 – 11 % Ni при 17 – 19 % Cr; у хромомарганцевых сталей из-за пониженной аустенитообразующей активности

Таблица 15.1. **Химический состав аустенитных сталей, %**

Марка стали	C*	Cr	Mn	Ni	N	Прочие элементы
12Х18Н9	0,12	17 – 19	≤ 2	8 – 10	–	–
12Х18Н10Т	0,12	17 – 19	≤ 2	9 – 11	–	(5C – 0,8)Ti
08Х18Н12Б	0,08	17 – 19	≤ 2	11 – 13	–	(10C – 1,1)Nb
10Х17Н13М3Т	0,10	16 – 18	≤ 2	12 – 14	–	(2 – 3)Mo (5C – 0,7)Ti
10Х14АГ15	0,10	13 – 15	14,5 – 16,5	–	0,15 – 0,25	–
10Х14Г14Н4Т	0,10	13 – 15	13 – 15	2,8 – 4,5	–	≥ 5(C – 0,02)Ti
03Х13АГ19	0,03	12 – 15	19 – 22	1,0	0,05 – 0,10	–

*Не более

марганца необходимо дополнительное легирование никелем (до 4 – 5 %) и азотом (до 0,5 %) или одновременно обоими элементами при увеличении содержания хрома до 20 %.

Оптимальной термической обработкой для всех аустенитных сталей является закалка с 1050 – 1150 °C в воде (или на воздухе для тонких сечений толщиной 5 ... 10 мм). После закалки механические свойства характеризуются максимальной пластичностью и вязкостью, невысокими прочностью и твердостью. Механические свойства хромоникелевых сталей следующие: $\sigma_в = 500 \ldots 550$ МПа, $\sigma_{0,2} = 150 \ldots 240$ МПа, $\delta = 40 \ldots 60$ %; $KCU = 2 \ldots 3$ МДж/м^2, твердость около 200 – 250 НВ. Хромомарганцевые стали несколько прочнее: $\sigma_в = 600 \ldots 800$ МПа, $\sigma_{0,2} = 240 \ldots 400$ МПа.

При холодном деформировании аустенитные стали интенсивно наклепываются: достаточно 20 % деформации, чтобы предел текучести повысился более чем в 3 раза по сравнению с исходным значением. После деформирования на 70 % и выше $\sigma_в$ увеличивается в 2 – 3 раза, а $\sigma_{0,2}$ — в 5 – 6 раз и тем не менее пластичность наклепанных сталей сохраняется на уровне $\delta = 8 \ldots 12$ %. При деформировании сталей с неустойчивым аустенитом наблюдаются изменения фазового состава: у хромоникелевых сталей образуется мартенсит деформации α' с ОЦК структурой, у хромомарганцевых — два разных мартенсита: α' и ε с гексагональной структурой. Количество мартенсита может составить 40 – 50 % (об.), когда сталь деформируют при криогенных температурах (−196 °C) с большими деформациями. Аустенитные стали с устойчивым аустенитом содержат ≥ 15 % Ni, при деформировании они наклепываются без образования мартенсита.

После закалки аустенитные стали с однофазной аустенитной структурой проявляют максимальную коррозионную стойкость в большинстве агрессивных сред. Исключение составляют соляно-кислые и серно-кислые растворы с ионами Cl^- и SO_4^{2-}, которые разрушают защитную пассивирующую пленку в особенности при нагреве.

Недостатком аустенитных сталей является восприимчивость к опасным видам местной коррозии — МКК, коррозионному растрескиванию и точечной коррозии.

Причиной МКК является электрохимическая неоднородность пограничных участков по сравнению с самими зернами. Из-за этой неоднородности пограничные участки являются анодами и быстро подвергаются коррозионному разрушению.

В аустенитных сталях, содержащих 17 – 19 % Cr, обедненный хромом слой образуется на границах зерен в интервале 450 – 700 °C. При этих температурах диффузионная подвижность атомов углерода велика, а хрома мала. Закаленный аустенит является пересыщенным по отношению к углероду; в нем содержится 0,08 – 0,12 % C, а его растворимость при 20 – 25 °C достигает лишь 0,03 %. Нагрев до 450 – 700 °C даже в течение нескольких минут сопровождается выделением избытка углерода в виде $Me_{23}C_6$ и появлением обедненного хромом слоя (рис. 15.4).

Для предупреждения МКК аустенитные стали дополнительно легируют титаном или ниобием. Каждый элемент активно связывает углерод в прочный карбид MeC, и для образования карбида $Me_{23}C_6$ углерода не остается. Стали, содержащие титан или ниобий, называются стабилизированными, их применяют для сварных конструкций, не опасаясь, что зона термического влияния потеряет стойкость против МКК. При устранении обедненного хромом слоя после повторной закалки или стабилизирующего отжига при 850 °C с выдержкой не менее 3 ч, достаточного для диффузионного выравнивания содержания хрома в этом слое и в зернах, стойкость против МКК восстанавливается.

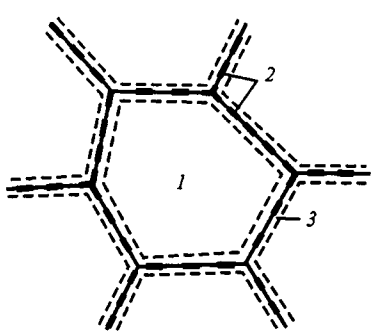


Рис. 15.4. Схема структуры аустенитной стали 12Х18Н10 в состоянии, восприимчивом к МКК:
1 – зерно аустенита; *2* – выделения $Cr_{23}C_6$; *3* – обедненный хромом слой

Аустенитные стали с содержанием не более 0,03 % С не восприимчивы к МКК. Однако даже у них после длительной эксплуатации при 500 – 600 °С теряется стойкость против МКК из-за увеличения концентрации примесей на границах аустенитных зерен. Опасным является содержание свыше 0,01 % Р, 0,1 % Si, а также 0,001 % В.

Разновидностью МКК является ножевая коррозия сварных соединений, когда основной металл разрушается на узких полосках шириной около 0,1 мм по обе стороны от металла шва. Она связана с растворением карбида MeC в самой горячей зоне основного металла и выделением карбида хрома $Cr_{23}C_6$ в этой зоне при охлаждении сварного соединения. Понижение содержания углерода в стали затрудняет развитие этого вида коррозии. Лучшей стойкостью против ножевой коррозии обладает сталь 08Х18Н12Б.

Хромомарганцевые стали, содержащие азот, нельзя легировать титаном или ниобием для защиты от МКК. Оба элемента в первую очередь будут взаимодействовать с азотом, образуя нитриды. В этих сталях для повышения стойкости против МКК уменьшают содержание углерода до 0,03 %.

Коррозионное растрескивание появляется в результате одновременного действия активной среды и растягивающих напряжений. Коррозионные трещины в металле возникают без заметной макропластической деформации, когда напряжение больше критического ($\sigma_{кр} \cong 0,5\sigma_{0,2}$) и в активной среде содержится активатор, разрушающий пассивное состояние металла. Для коррозионно-стойких сталей с хромом активатором являются ионы Cl^-. Кроме аустенитных сталей типа 12Х18Н10Т коррозионному растрескиванию подвержены мартенситные стали после закалки и низкого отпуска и аустенитно-мартенситные стали после обработки на максимальную прочность. Повышение концентрации никеля в аустенитных сталях увеличивает сопротивление растрескиванию, начиная с 30 – 40 % Ni стали становятся стойкими к этому виду коррозии.

Точечная (питтинг) и щелевая коррозия имеют сходные механизмы коррозионного разрушения: нарушается сплошность защитной пленки и в электролите не хватает кислорода для ее восстановления. Развитию коррозии способствует повышенная (начиная с 0,1 %) концентрация ионов Cl^-. Типичной средой для развития точечной коррозии является морская вода. Нагрев электролита ускоряет коррозию, ее скорость максимальна при температуре около 80°С и более чем в 100 раз больше скорости равномерной коррозии. В результате разрушения на поверхности металла появляются ямки глубиной и диаметром несколько миллиметров. Структурная и химическая неоднородность стали — выпадение карбидов из

аустенита, образование мартенсита, загрязнение неметаллическими включениями, наклеп и т.д. способствуют коррозии. Шероховатость поверхности ($R_a \geq 1{,}5$ мкм) также ускоряет коррозию. Щелевая коррозия развивается в узких зазорах, в местах отслаивания защитных покрытий, под шайбами при слабой затяжке крепежных деталей, в тупиковых зонах из-за неудачной конструкции деталей или ошибок сборки.

В аустенитных сталях стойкость против точечной коррозии повышают дополнительным легированием (2 – 3 %) Mo, уменьшением шероховатости поверхности, повышением структурной и химической однородности.

Особую группу образуют безникелевые стали с аустенитной структурой, содержащие 18 – 24 % Cr и 1,0 – 1,3 % N (05Х18А120, 05Х21А120, 05Х24А120). Эти стали подвергают закалке с 1200 °С, которая обеспечивает практически полное растворение нитридов при сохранении мелкозернистой структуры, и отпуску при 400 °С для уменьшения закалочных напряжений. При закалке достигается максимальное пересыщение азотом аустенита и, как следствие, наибольшее твердорастворное упрочнение. Стали сочетают высокую прочность ($\sigma_в = 1140 \ldots 1250$ МПа; $\sigma_{0,2} = 840 \ldots 915$ МПа) с высокой пластичностью ($\delta = 48 \ldots 30$ %). По уровню предела текучести эти стали в 3 – 4 раза превосходят хромоникелевую сталь 08Х18Н10. Дополнительно прочностные свойства можно повысить холодным пластическим деформированием со степенью обжатия до 50 %. Упрочнение достигается вследствие наклепа аустенита (без образования мартенсита). Однофазная аустенитная структура (сохраняется при нагреве до 500 °С) и высокая концентрация хрома в твердом растворе обеспечивают высокую коррозионную стойкость этих сталей.

Аустенитно-ферритные стали

Эти стали (078Х22Н6Т, 08Х21Н6М5Т, 08Х18Г8Н2Т) имеют оптимальный комплекс свойств при практически равном содержании аустенита и феррита, которое обеспечивается закалкой с 1000 ... 1100 °С. Эти стали дешевле аустенитных, так как содержат меньше никеля, прочнее их в 1,5 – 2 раза и имеют почти такое же сопротивление коррозии, как сталь 12Х18Н10Т. Во избежание МКК эти стали стабилизируют титаном. Изделия из аустенитно-ферритных сталей рекомендуется эксплуатировать при температурах не выше 350 °С во избежание охрупчивания из-за структурных изменений.

Аустенитно-мартенситные стали

По сравнению с аустенитными эти стали (07Х16Н6; 09Х15Н9Ю, 08Х17Н5М3) имеют высокую прочность, которая достигается сложной термической обработкой, включающей закалку для получения аустенита, обработку холодом при — 70 °С для превращения аустенита в мартенсит и старения мартенсита при 350 – 500 °С. Обработка холодом может быть заменена пластическим деформированием, во время которого значительная часть аустенита превращается в мартенсит. Химический состав сталей отличается малым содержанием углерода (< 0,1 %), пониженным количеством никеля (5 – 8 %) и добавками Al, Ti, Cu, Mo для упрочнения мартенсита при старении. При 70 – 90 % (об.) мартенсита стали имеют $\sigma_{0,2} = 700 \ldots 1000$ МПа, $\sigma_в = 1100 \ldots 1400$ МПа. При таком уровне прочности эти стали особенно склонны к коррозионному растрескиванию. Для защиты от этого вида коррозии старение рекомендуется прервать на стадии образования зон Г – П, не достигая максимума прочности. Особенностью этих сталей является стабилизация аустенита закаленной стали в течение нескольких часов при $-20 \ldots + 100$ °С. После стабилизации при обработке холодом образуется меньше мартенсита. Чем больше непревращенного аустенита содержится в аустенитно-мартенситных сталях, тем выше их ударная вязкость.

Ферритные стали

Эти стали (08Х13, 12Х17, 08Х17Т, 15Х25Т, 15Х28) не имеют фазового превращения $\gamma \rightleftarrows \alpha$ и не упрочняются термической обработкой. Они содержат 0,08 – 0,15 % С и 13 – 30 % Cr (табл. 15.2). Чем больше хрома в стали, тем выше ее сопротивление коррозии. Так, стали, содержащие 25 – 28 % Cr, коррозионно-стойки в кипящих растворах 40 %-й и более HNO_3. Стали с концентрацией хрома 25 – 28 % в горячих растворах щелочей имеют лучшую стойкость, чем стали типа 12Х18Н10Т. После отжига они характеризуются умеренной прочностью и пластичностью ($\sigma_в = 400 \ldots 500$ МПа, $\sigma_{0,2} = 250 \ldots 300$ МПа, $\delta = 12 \ldots 20$ %), уступая аустенитным сталям по комплексу механических свойств и превосходя их только по сопротивлению коррозионному растрескиванию.

По техническим свойствам ферритные стали хуже аустенитных. Главный их недостаток — резкое охрупчивание после нагрева выше 1000 – 1100 °С. Это затрудняет сварку ферритных сталей, так как для частичного уменьшения хрупкости сварные соединения должны подвергаться отжигу при 750 – 800 °С. По завершении отжига требуется ускоренное охлаждение, чтобы не допустить охрупчивание.

Таблица 15.2. **Химический состав (ГОСТ 5632–72) и механические свойства хромистых коррозионно-стойких сталей**

Марка стали	Класс	Содержание элементов (остальное Fe), %		$\sigma_в$, МПа, после			δ, %, после		
		C	Cr	отжига	закалки и высокого отпуска	закалки и низкого отпуска	отжига	закалки и высокого отпуска	закалки и низкого отпуска
20Х13	Мартенситный	0,16 – 0,25	12 – 14	500	660	–	20	16	–
30Х13		0,26 – 0,35	12 – 14	500	700	1600	15	12	3
40Х13		0,36 – 0,45	12 – 14	600	800	1680	15	9	3
20Х17Н2*[1]		0,17 – 0,20	16 – 18	875	1000	1400	20	18	15
95Х18		0,9 – 1,0	17 – 19	–	–	2000	–	–	< 2
12Х13	Ферритно-мартенситный	0,09 – 0,15	12 – 14	400	600	–	20	20	–
08Х13	Ферритный	$\leq 0,08$	12 – 14	420	–	–	22	–	–
12Х17		$\leq 0,12$	16 – 18	400	–	–	17	–	–
15Х25Т*[2]		$\leq 0,15$	24 – 26	450	–	–	12	–	–

*[1] В стали также содержится 1,7 – 2,5 Ni. *[2] В стали также содержится 0,6 – 0,8 % Ti.

Ферритные стали после высокотемпературного нагрева подвержены МКК. Проверка стойкости против МКК предусмотрена только для сталей 08Х17Т и 15Х25Т. Перед испытанием их образцы подвергают провоцирующему отжигу при 1080 – 1120 °С в течение 30 мин (для большинства аустенитных сталей его проводят при 640 – 690 °С с выдержкой 60 мин). Склонность к охрупчиванию ферритных сталей ограничивает их применение несмотря на меньшую стоимость по сравнению с аустенитными сталями.

Мартенситные стали

Эти стали (20Х13, 30Х13, 40Х13, 20Х17Н2, 95Х18) используют для деталей и инструментов, подвергающихся воздействию слабоагрессивных сред: воды, атмосферы, разбавленных растворов кислот и солей и т.д. Структура отожженных сталей представляет собой легированный феррит с частицами карбида хрома. Отожженные стали имеют удовлетворительную стойкость против коррозии, но их прочность невысока (для 30Х13 и 40Х13 $\sigma_в = 500 \ldots 540$ МПа). Прочность увеличивается после закалки и отпуска. Закалку проводят с 1050 – 1100 °С для растворения карбида хрома. Изделия после закалки (нормализации для тонких сечений) подвергают либо низкому (200 – 400 °С), либо высокому (600 – 700 °С) отпуску. Максимальное сопротивление коррозии стали имеют после низкого отпуска, пониженное, но тем не менее достаточно высокое — после высокого отпуска. Шлифование и полирование поверхности дополнительно повышают стойкость изделий. Отпуск при 400 – 600 °С резко снижает сопротивление коррозии и поэтому не применяется.

После закалки и высокого отпуска стали, содержащие 13 % Cr, имеют $\sigma_{0,2} = 500 \ldots 725$ МПа, $\sigma_в = 700 \ldots 950$ МПа, $\delta = 20 \ldots 14$ %, а у наиболее прочной стали 20Х17Н2 $\sigma_{0,2} = 900 \ldots 1050$ МПа, $\sigma_в = 1000 \ldots 1400$ МПа, $\delta = 18 \ldots 15$ %. Сталь 95Х18 является износостойкой подшипниковой, после закалки и низкого отпуска она характеризуется высокой твердостью (≥ 59 $HRC_э$).

Мартенситные стали после отжига удовлетворительно обрабатываются резанием, горячая обработка давлением и сварка этих сталей затруднены из-за образования мартенсита.

В азотсодержащих сталях мартенситного класса соотношение между аустенитообразующими никелем, углеродом, азотом и ферритообразующим хромом требует невысокого (равновесного) содержания азота. Представителем этой группы является сталь 05Х16Н4АБ, содержащая 0,10 – 0,15 % N. Для обеспечения мелкозернистой структуры в нее введен ниобий

(0,08 %), который образует труднорастворимые частицы нитридов и карбидов. Сталь подвергают закалке с 1000 °С и отпуску при 400 °С, вызывающему дисперсионное твердение мартенсита за счет выделения мелких и равномерно распределенных частиц нитридов. Нитриды в отличие от карбидов выводят из раствора значительно меньше хрома, поэтому сталь при высокой прочности ($\sigma_в$ = 1550 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 1365 МПа) и повышенной пластичности (δ = 20 %) обладает высокой коррозионной стойкостью.

15.1.5. Коррозионно-стойкие покрытия

Металлические и неметаллические коррозионно-стойкие покрытия являются распространенным средством повышения долговечности изделий при работе в коррозионной среде.

Металлические покрытия по механизму своего влияния делят на катодные и анодные.

Катодные покрытия изготовляют из более электроположительного металла; они экранируют анодные участки металла и повышают электродный потенциал поверхности. Вследствие высокой коррозионной стойкости эти покрытия долговечны, но не выносят механических повреждений. Если есть царапины, то основной металл при наличии покрытия второго катода корродирует быстрее, нежели без покрытия.

Покрытия свинцом или оловом (лужение) для железа и низкоуглеродистой стали являются катодными. Свинец и олово более электроположительные металлы, чем железо в атмосфере воздуха, неорганических и органических неокисляющих кислотах. Луженую сталь применяют в пищевой промышленности, а покрытие свинцом — в химической промышленности.

Анодные покрытия изготовляют из более электроотрицательного металла. Разрушаясь, он предохраняет металл от коррозии. При механических повреждениях такое покрытие выполняет роль дополнительного более электроотрицательного анода, который забирает большую долю коррозионного тока и тем самым защищает основной анод. Анодные покрытия применяют при атмосферной и морской коррозии. Например, анодными для железа и углеродистых сталей являются покрытия цинком или кадмием.

Неметаллические покрытия представляют собой вещества с ионным или молекулярным типом связи, являющимися по своим электрическим свойствам диэлектриками или полупроводниками. Вследствие большого омического сопротивления электрохимическая коррозия в них не развивается (см. формулу (15.6)). Ионным типом связи обладают покрытия

из оксидов, создаваемые на сталях при нагреве на воздухе, или при анодировании алюминия. Высокомолекулярные соединения входят в состав лаковых покрытий, а также совместно с оксидами в состав красок и эмалей.

Неметаллические высокомолекулярные покрытия во многих случаях легко отслаиваются и разрушаются при относительно небольших нагрузках. В некоторых случаях предпочитают изготовлять детали и элементы конструкций целиком из полимеров и пластмасс, что обеспечивает конструкции долговечность в эксплуатации.

15.2. Жаростойкие материалы

Конструкционные металлические материалы в процессе обработки и эксплуатации при нагреве в коррозионно-активных средах подвергаются химической коррозии и разрушению.

15.2.1. Химическая коррозия металлов

Химическая коррозия развивается в сухих газах или жидких неэлектролитах. В большинстве случаев это кислородсодержащие газы: сухой воздух, углекислый газ, сухой водяной пар и чистый кислород. Известны также сернистая и сероводородная коррозии.

Движущей силой химической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в газовых средах при определенных давлении, температуре, активности газовой среды.

Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газа при высоких температурах называют *жаростойкостью.*

Чаще всего поверхность металла окисляется. При невысоких температурах (около 20 – 25 °С) на поверхности металла образуются тонкие оксидные пленки, называемые природными. Несмотря на малую толщину (3 – 10 нм), они обладают очень хорошими защитными свойствами. Эти невидимые глазом плотные пленки покрывают поверхность металла сплошным слоем. Кристаллическая решетка таких оксидов подобна решетке металла. Однако большинство РЗМ окисляется при 20 – 25 °С целиком, и природные оксидные пленки эти металлы от окисления не защищают.

При нагреве растет толщина оксида и изменяется его кристаллическая структура: решетка оксида, по мере удаления от поверхности металла все больше приближается к решетке компактного оксида. Защитные свойства толстых оксидных пленок, образующихся при высоких температурах, определяются способностью оксидного слоя целиком покрывать

поверхность металла и проницаемостью самого оксида для ионов металла и кислорода.

Защитные свойства оксидного слоя характеризуют коэффициент объема φ, равный отношению атомных масс MeO и Me. При $\varphi = 1 \ldots 2,5$ оксидный слой является плотным; при $\varphi < 1$ образуются рыхлые пленки, не закрывающие доступ кислорода к металлу, а при $\varphi > 2,5$ оксидная пленка растрескивается и осыпается под действием напряжений из-за большой разницы удельных объемов оксида и металла. В последнем случае также наблюдается плохая жаростойкость.

Защитные свойства плотной оксидной пленки ($\varphi = 1 \ldots 2,5$) зависят от диффузионной подвижности ионов металла и кислорода. Недостаток ионов металла или кислорода в узлах решетки оксида, так же как и избыток ионов металла между узлами, занятыми ионами кислорода, ускоряют диффузию и уменьшают защитные свойства оксида. Легирование элементами с большей активностью к кислороду, чем основной металл, сопровождается при окислении накапливанием ионов этих элементов в оксидном слое, уменьшением дефектности кристаллической решетки и повышением защитных свойств оксидной пленки. При достаточно высокой концентрации легирующих элементов меняется даже кристаллическая решетка оксидного слоя. Например, в хромистых сталях начиная с 13 % Cr вместо оксида FeO образуется шпинель $MeO \cdot Me_2O_3$. У жаростойких сталей, содержащих 25 – 30 % Cr, и у самого хрома жаростойкость улучшается при дополнительном легировании 1 % Y.

Скорость окисления оценивают по скорости изменения массы металла (г/(м^2·ч)) или толщины оксидной пленки (мкм/ч).

Температурные зависимости скорости окисления металла определяют экспериментально в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным. По ним оценивают жаростойкость металла и максимальную рабочую температуру.

15.2.2. Жаростойкость металлов

Сравнительная оценка жаростойкости чистых металлов по скорости окисления на воздухе в интервале допустимых рабочих температур приведена в табл. 15.3.

Очень плохая жаростойкость магния при температурах выше 450 °C связана с образованием рыхлого оксида MgO, у которого коэффициент объема $\varphi = 0,79$. В интервале 500 – 600 °C скорость окисления магния лежит в пределах $10^{-1} - 10^{1}$ г/(м^2 · ч).

Металлы Nb, Ta, Mo, W имеют плотные оксиды, но их защитные свойства ухудшаются при нагреве выше 550 °C. Это объясняется тем,

Таблица 15.3. **Жаростойкость чистых металлов**

Металл	Жаростойкость	Определяющий фактор
Mg	Очень плохая	Рыхлые оксиды
Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr	Плохая	Плотные оксиды с плохими защитными свойствами
Cu, Fe, Ni, Co	Удовлетворительная	Плотные оксиды с большой дефектностью
Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be	Хорошая	Плотные оксиды с хорошими защитными свойствами
Ag, Au, Pt	Отличная	Малое химическое сродство к кислороду

что у них $\varphi > 2{,}5$, поэтому возникают большие напряжения, вызывающие растрескивание оксидов. Кроме того, оксид молибдена при нагреве испаряется. Оксиды титана и циркония, образующиеся при нагреве, теряют кислород вследствие его большой растворимости в металле и не защищают от дальнейшего окисления. Это явление называют деградацией оксида. При высоких температурах и длительных выдержках оксид становится даже рыхлым. Для тугоплавких металлов скорости окисления на воздухе в интервале 700 – 800 °С лежат в пределах $10^1 - 10^3$ г/(м^2 · ч).

Металлы Cu, Fe, Ni, Co (см. табл. 15.3) в интервале 500 – 600 °С окисляются на воздухе со скоростью от 10^{-3} до 10^{-1} г/(м^2 · ч), а в интервале 700 – 800 °С — от 10^1 до 1 г/(м^2·ч). Относительно высокие скорости окисления у этих металлов связывают с большой дефектностью образующихся при нагреве оксидов.

В процессе окисления железа и стали на поверхности растут несколько оксидов, у которых химический состав, кристаллическая структура и защитные свойства различны.

Температурная зависимость скорости окисления железа на воздухе отражает изменения состава и структуры образующихся на поверхности оксидов (рис. 15.5). До 560 °С окисление идет медленнее,

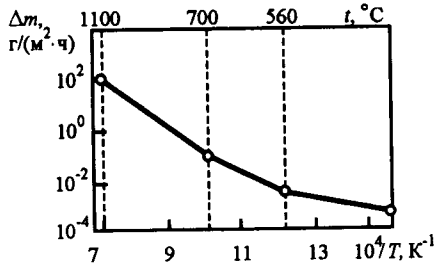


Рис. 15.5. Влияние температуры на скорость окисления Δm железа на воздухе

так как на поверхности образуются оксиды Fe_3O_4 и Fe_2O_3 с хорошими защитными свойствами. При дальнейшем нагреве единственным защитным оксидом становится FeO с худшими защитными свойствами, чем у Fe_3O_4 и Fe_2O_3. Именно по этой причине предельно допустимая рабочая температура нагрева на воздухе для чистого железа составляет 560 °C. Благодаря легированию эту температуру удается повысить до 1000 – 1200 °C.

Металлы Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be (см. табл. 15.3) обладают хорошей жаростойкостью. Скорость окисления хрома на воздухе в интервале 400 – 600 °C менее 10^{-6} г/(м^2 · ч), а в интервале 700 – 800 °C составляет $10^{-4} - 10^{-3}$ г/(м^2 · ч).

15.2.3. Жаростойкость сплавов

Жаростойкость промышленных *медных сплавов* — латуней и бронз — выше жаростойкости чистой меди. Легирующие элементы в медных сплавах (см. табл. 15.3) имеют большее химическое сродство к кислороду, чем медь, и при достаточном их количестве образуют при нагреве собственные оксиды, обладающие лучшими защитными свойствами, чем Cu_2O. Сплавы меди с бериллием, алюминием, марганцем отличаются высокой жаростойкостью; несколько уступают им сплавы меди с цинком, оловом и кремнием.

Титановые и циркониевые сплавы поглощают кислород, поэтому защитные оксиды на поверхности не образуются и жаростойкость титана при легировании не улучшается. Повысить жаростойкость удается лишь применением жаростойких покрытий.

Жаростойкость *железа и сталей* повышают легированием хромом, алюминием и кремнием. Наибольшее распространение при объемном и поверхностном легировании железа и сталей получил хром, содержание которого доходит до 30 %. С увеличением количества хрома в стали, а также с ростом температуры и выдержки содержание хрома в оксиде возрастает. Легированные оксиды железа заменяются оксидами хрома, что ведет к повышению жаростойкости.

Жаростойкими являются высоколегированные хромистые стали ферритного и мартенситного класса, хромоникелевые и хромомарганцевые стали аустенитного класса. Чем больше хрома содержит сталь, тем выше максимальная температура ее применения и больше срок эксплуатации изделий. Жаростойкость определяется главным образом химическим составом стали (т.е. содержанием хрома) и сравнительно мало зависит от ее структуры.

Дополнительное легирование жаростойких сталей кремнием (до 2 – 3 %) и алюминием (до 1 – 2 % в сталях и до 4 – 5 % в сплавах с высоким электрическим сопротивлением) повышает температуру эксплуатации.

Низкоуглеродистая сталь при большом содержании хрома приобретает однофазную ферритную структуру. В процессе длительной работы при высоких температурах кристаллы феррита растут, что сопровождается понижением ударной вязкости. Для предотвращения охрупчивания сталь дополнительно легируют карбидообразующими элементами (например, Ti). Карбиды затрудняют рост зерна феррита. Химический состав и свойства некоторых жаростойких сталей приведены в табл. 15.4.

Таблица 15.4. **Химический состав (ГОСТ 5632–72) и механические свойства жаростойких сталей**

Марка	Содержание элементов, %					
	C	Cr	Ni	Si	$\sigma_в$, МПа	δ, %
08Х17Т*	$\leq 0,08$	16 – 18	0,7	0,8	400	20
15Х28*	$\leq 0,15$	27 – 29	0,8	1	450	20
20Х23Н18**	$\leq 0,2$	22 – 25	17 – 20	1	500	35
20Х25Н20С2**	$\leq 0,2$	24 – 27	18 – 21	2 – 3	600	35

Примечание. Сплав 08Х17Т содержит также 0,4 – 0,8 Ti.

*Свойства приведены в отожженном состоянии. ** То же в закаленном.

Следует отметить, что стали 08Х17Т и 15Х25Т ферритного класса (в структуре преобладает феррит) нежаропрочны, поэтому их используют в изделиях, которые не испытывают больших нагрузок, особенно ударных. Сплавы 20Х23Н18 и 20Х25Н20С2 аустенитного класса не только жаростойки, но и жаропрочны. Области применения жаростойких сталей и сплавов указаны в табл. 15.5.

В жаростойких сталях содержание алюминия и кремния ограничено, так как эти элементы охрупчивают сталь и ухудшают технологические свойства при обработке давлением. Этот недостаток можно исключить, если использовать их при поверхностном легировании. Жаростойкие стали Х13Ю4 и Х23Ю5Т, легированные хромом и алюминием, так же как и сплав Х20Н80, используют как материалы с повышенным электрическим сопротивлением.

Низкая жаростойкость тугоплавких металлов — Mo, W, Ta, Nb создает большие затруднения при использовании их в качестве жаропрочных материалов. Применение вакуума и защитных сред при технологической обработке и эксплуатации тугоплавких металлов вызывает в некоторых

Таблица 15.5. **Жаростойкие стали и сплавы, применяемые в электропечах**

Марка	Рабочая температура, °С	Назначение
Х13Ю4	900 – 950	Электронагреватели печей
Х23Ю5Т	1350 – 1400	То же
Х20Н80	1050 – 1100	»
15Х25Т	800 – 1000	Малонагруженные детали печей
20Х23Н18	800 – 1000	Муфели, направляющие, детали вентиляторов, конвейеров и рольгангов печей
20Х25Н20С2	950 – 1050	Муфели, ролики рольгангов, подовые плиты и другие детали печей, работающие в углеродсодержащей атмосфере

случаях большие технические трудности. Объемное легирование этих металлов не приводит к повышению жаростойкости, хотя для повышения жаропрочности оно может быть эффективным. Высокой жаростойкости можно добиться, используя жаростойкие тугоплавкие покрытия.

15.3. Жаропрочные материалы

15.3.1. Критерии жаропрочности материалов

Жаропрочностью называется способность материала длительное время сопротивляться деформированию и разрушению, когда рабочие температуры деталей превышают 0,3 $t_{пл}$. Многие детали современных паросиловых установок, металлургических печей, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин и других машин нагреваются до высоких температур и несут большие нагрузки.

Решающее значение при выборе материала имеют температура, длительность работы под нагрузкой и действующие напряжения.

Нагрев ослабляет межатомные связи, при высоких температурах уменьшаются модули упругости, временное сопротивление, предел текучести, твердость. Чем ниже $t_{пл}$ основы сплава, тем ниже оказываются его допустимые рабочие температуры (рис. 15.6).

При длительном нагружении при высоких температурах поведение материала определяется диффузионными процессами. Для этих условий характерны процессы ползучести и релаксации напряжений.

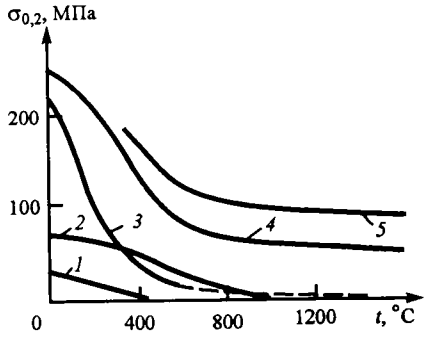


Рис. 15.6. Зависимость предела текучести Al (*1*), Cu (*2*), Ti (*3*), Ta (*4*) и W (*5*) от температуры

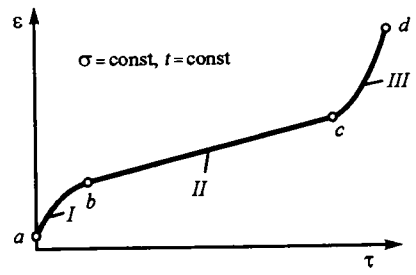


Рис. 15.7. Кривая ползучести: *I* – неустановившаяся стадия; *II* – установившаяся стадия; *III* – стадия разрушения

Ползучесть представляет собой медленное нарастание пластической деформации под действием напряжений, меньших предела текучести. Типичная зависимость деформации от времени нагружения представлена на рис. 15.7.

Кривая ползучести состоит из трех участков. Стадия *I* так называемой *неустановившейся ползучести* отличается постепенным затуханием скорости деформации до определенного постоянного значения. Стадия *II* — *установившейся ползучести* — характеризуется постоянной скоростью деформации. На стадии *III* — стадии разрушения — скорость деформации нарастает до момента разрушения. Как правило, она непродолжительна и для деталей недопустима, так как в этом случае неминуемо быстрое разрушение.

Относительное развитие каждой стадии зависит от температуры и напряжения. При одном и том же напряжении повышение температуры испытания сокращает продолжительность стадии *II* и ускоряет разрушение (рис. 15.8, *а*). Аналогично влияет повышение напряжения при неизменной температуре испытания (рис. 15.8, *б*).

Критериями жаропрочности являются: предел ползучести, предел длительной прочности, сопротивление релаксации.

Пределом ползучести называется напряжение, под действием которого материал деформируется на определенную величину за определенное время при заданной температуре. В обозначении предела ползучести указывают температуру, деформацию и время, за которое она возникает. Например, $\sigma^{550}_{1/100000} = 100$ МПа означает, что под действием напряжения 100 МПа за 100000 ч при 550 °С в материале появится пластическая деформация 1 %.

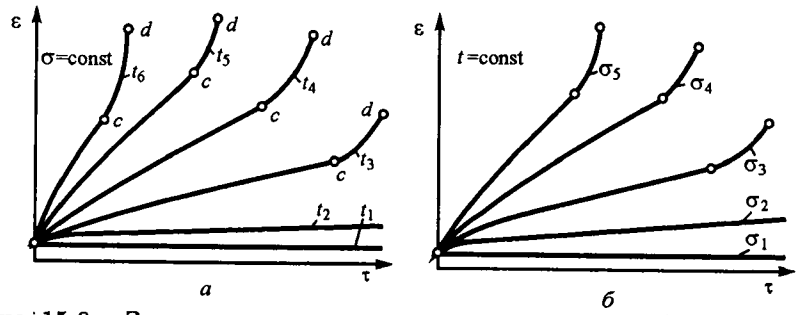


Рис. 15.8. Зависимость ползучести от температуры (*а*) и напряжений (*б*):
$t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5 < t_6$; $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3 < \sigma_4 < \sigma_5$

Пределом длительной прочности называется напряжение, которое вызывает разрушение материала при заданной температуре за определенное время. В обозначении предела длительной прочности указывают температуру и время до разрушения. Например, $\sigma^{600}_{10000} = 130$ МПа означает, что при 600 °С материал выдержит действие напряжения, равного 130 МПа, в течение 10000 ч.

Ползучесть металлов вызывает релаксацию напряжений в предварительно нагруженных деталях. При высокотемпературных условиях работы постепенно уменьшаются напряжения в болтах и других крепежных деталях, ослабляются натяги и т.п. Деформация нагруженной детали представляет собой сумму упругой и пластической деформации. В начале эксплуатации пластической деформации нет, и напряжение, например, в затянутой шпильке, равно $\sigma_0 = E_t\varepsilon_0$ (где E_t — модуль упругости при температуре эксплуатации). Появление пластической деформации уменьшает долю упругой деформации до ε_1, которая меньше ε_0. Соответственно напряжение уменьшается до $\sigma_1 = E_t\varepsilon_1$. Возникающая пластическая деформация есть не что иное, как деформация ползучести под действием монотонно убывающего напряжения.

Критерием сопротивления релаксации является падение напряжения $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_\tau$ за время τ при заданной температуре.

Большинство жаропрочных материалов поликристаллические. Деформация ползучести в таких материалах развивается благодаря перемещению дислокаций в зернах, зернограничному скольжению и диффузионному переносу.

Перемещение дислокации при температурах выше 0,3 $t_{пл}$ происходит двумя путями — скольжением и переползанием. При нагреве имевшиеся вокруг дислокаций скопления атомов легирующих элементов и примесей растворяются, и это облегчает скольжение. Переползание дислокаций

обеспечивается их взаимодействием с вакансиями, благодаря этому отдельные участки дислокаций смещаются в соседние плоскости кристалла. Нагрев ускоряет диффузионный приток вакансий и облегчает переползание.

Зернограничное скольжение представляет собой сдвиг зерен друг относительно друга вдоль общих границ в узкой пограничной области. Скольжение развивается под действием касательных напряжений. Деформация скольжения тем больше, чем мельче зерна.

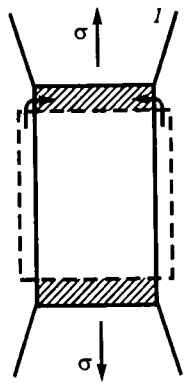


Рис. 15.9. Схема диффузионной ползучести: заштрихованные области – удлинение зерна под влиянием направленной диффузии вдоль границ зерен

Диффузионный перенос связан с перемещением вакансий вдоль границ и внутри зерен. Под действием растягивающих напряжений уменьшается энергия образования вакансий. На границе между двумя растянутыми зернами (рис. 15.9) концентрация вакансий увеличивается и они перемещаются в зоны, где их концентрация меньше. Потоку вакансий соответствует встречный поток атомов, поэтому у растянутых границ количество атомов увеличивается и зерна удлиняются. Перенос атомов происходит и по объему зерен, однако вклад объемной диффузии незначителен и играет роль лишь при высоких температурах около 0,9 $t_{пл}$, а действие зернограничной диффузии существенно уже при 0,4 – 0,6 $t_{пл}$.

Когда между перемещением дислокаций, зернограничным скольжением и диффузионным переносом нет соответствия, на границах зерен появляются поры и быстро наступает разрушение.

Для обеспечения жаропрочности требуется ограничить подвижность дислокаций и замедлить диффузию. Это достигается повышением прочности межатомных связей, созданием препятствий для перемещения дислокаций внутри зерен и на их границах, увеличением размеров зерен.

Прочность межатомной связи увеличивают легированием, изменением типа кристаллической решетки, переходом от металлической связи к более прочной ковалентной.

Наиболее целесообразным является легирование твердого раствора более тугоплавкими металлами, чем металл-основа этого раствора. Так, жаропрочные стали с ОЦК решеткой легируют молибденом (до 1 %), а жаропрочные никелевые сплавы с ГЦК решеткой — вольфрамом, молибденом, кобальтом (в сумме до 15 – 20 %).

Эффективность растворного упрочнения небольшая и сохраняется до температур около 0,6 – 0,65 $t_{пл}$. Материалы со структурой твердого раствора по жаропрочным свойствам уступают материалам, упрочненным дисперсными частицами.

У железа межатомные связи в ГЦК решетке прочнее, чем в ОЦК решетке. В частности, при температуре $\sim 911\,^{\circ}C$ коэффициент самодиффузии железа в ОЦК решетке в 300 раз больше, чем в ГЦК решетке. Аустенитные стали имеют ГЦК решетку и по жаропрочности немного превосходят жаропрочные стали с ОЦК решеткой.

Выше $1000\,^{\circ}C$ материалы с ковалентной межатомной связью — графит, керамика на основе SiC, Si_3N_4 или материалов системы Si – Al – O – N (сиалоны) по жаропрочным свойствам уступают лишь ряду тугоплавких сплавов, выгодно отличаясь от них меньшей плотностью и стоимостью.

Подвижность дислокаций существенно снижается в многофазной структуре с мелкими частицами упрочняющих фаз. Материалы с многофазной структурой, получаемой термической обработкой, называются *дисперсионно-упрочненными.*

Эффективность упрочнения определяется свойствами частиц и их распределением. Чем они мельче и чем ближе находятся друг от друга, тем выше жаропрочность.

Многофазная структура с мелкими частицами упрочняющих фаз в сталях получается при помощи закалки и отпуска, а во многих жаропрочных сплавах — после закалки и старения. Для получения оптимальной структуры в жаропрочных сталях и сплавах используют комплексное легирование, и по химическому составу эти материалы сложнее обычных легированных сталей и сплавов.

Упрочняющими фазами служат карбиды и карбонитриды в жаропрочных сталях, γ'-фаза с ГЦК решеткой в никелевых сплавах, фазы Лавеса и некоторые другие промежуточные фазы в высоколегированных сталях.

Материалы с упрочняющими частицами, инертными по отношению к металлической основе, называются *дисперсно-упрочненными.* К ним относятся алюминий, упрочненный частицами Al_2O_3 (САП); никель, упрочненный частицами оксидов ThO_2 или HfO_2. Преимуществом дисперсно-упрочненных материалов является устойчивость структуры при продолжительном нагреве. Такие материалы получают порошковой технологией из специально подготовленных порошков. Сущность подготовки заключается в размоле в шаровой мельнице порошков металла и оксида. Во время размола происходит сваривание и разрушение частиц порошков, получается механически легированный порошок. Частицы этого порошка имеют

однородную структуру с равномерным распределением тонких оксидных частиц.

Способы уменьшения зернограничного скольжения: создание крупнозернистой структуры, образование дисперсных частиц вторых фаз на границах зерен, нейтрализация вредных легкоплавких примесей на границах зерен.

Крупнозернистость — характерная особенность структуры жаропрочных материалов. Чем крупнее зерна, тем меньше протяженность межзеренных границ и слабее зернограничное скольжение и диффузионный перенос. Идеальными в этом отношении являются монокристаллы, у которых совсем нет границ зерен. Однако производство деталей со структурой монокристалла освоено лишь для отдельных деталей, и практически приходится иметь дело с поликристаллическими материалами.

Для упрочнения границ зерен в жаропрочные стали и сплавы вводят малые добавки (0,1 – 0,01 %) легирующих элементов, которые концентрируются на границах. Эти элементы замедляют зернограничное скольжение и нейтрализуют действие вредных примесей. Особенно часто используют бор, церий и другие редкоземельные металлы. Границы зерен в никелевых жаропрочных сплавах упрочняют карбидами, добавляя с этой целью в сплавы около 0,1 % С.

К дополнительным мерам повышения жаропрочности относят: термомеханическую обработку для получения структуры полигонизации; упорядочение твердого раствора металла-основы и создание анизотропной структуры.

Полигонизация повышает сопротивление ползучести, так как малоугловые границы в зернах мешают передвижению дислокаций. Однако такая обработка эффективна лишь в изделиях простой формы (например, в трубах), когда деформация во всем изделии одинакова.

Применение упорядочения ограничено, не всякий твердый раствор упорядочивается.

Анизотропную структуру в изделиях из жаропрочных сплавов получают направленной кристаллизацией или теми же способами, какими получают КМ.

15.3.2. Основные группы жаропрочных материалов

Перлитные, мартенситные и аустенитные жаропрочные стали используют при 450 – 700 °С; по масштабам применения они занимают ведущее место среди жаропрочных материалов. Ниже 450 °С вполне пригодны обычные конструкционные стали и нет необходимости заменять их жаропрочными.

Жаропрочные сплавы на основе алюминия, магния и титана легче сталей, однако они менее жаропрочны. Используют их при следующих температурах (табл. 15.6): сплавы алюминия до 300 – 350 °С (исключением являются сплавы САП, которые можно применять до 500 – 550 °С); сплавы магния до 300 – 350 °С; сплавы титана до 500 – 600 °С. Указанные сплавы, несмотря на более высокую стоимость, применяют там, где из-за повышенных эксплуатационных температур невозможно использовать обычные сплавы этих металлов и нельзя применять стали из-за более высокой плотности.

Таблица 15.6. **Жаропрочность сплавов на основе алюминия, магния, титана**

Марка сплава	Содержания легирующих элементов, %	Температура, °С		σ_{100}, МПа
		рекомендуемая (применения)	испытания	
	Сплавы на основе алюминия			
Д20	6,3Cu; 0,6Mn; 0,15Ti	250 – 300	300	80
АК4-1	2,3Cu; 1,6Mg; 1,1Fe; 1,1Ni; до 0,1Ti	250 – 300	300	45
САП-1	6 – 9 Al_2O_3	300 – 500	500	45
АМ5	4,9Cu; 0,8Mn; 0,25Ti	250 – 300	300	65
	Сплавы на основе магния			
МА12	2,5 – 3,5Nd; 0,5Zr	150 – 200	200	~ 100
МЛ11	2,5 – 4 РЗМ; 0,7Zr; 0,5Zn	200 – 250	250	50
МЛ19	1,6 – 2,3Nd; 0,6Zn; 0,7Zr; 1,7Y	250 – 300	300	50
	Сплавы на основе титана			
ВТ3-1	6Al; 2,5Mo; 0,5Fe; 0,25Si	350 – 400	400	800
ВТ6	6,25Al; 4V	400 – 450	–	–
ВТ8	6,5Al; 3,3Mo; 0,3Si	450 – 500	500	500
ВТ9	6,5Al; 3,3Mo; 0,25Si; 1,6Zr	500 – 550	550	400
ВТ18	7,5Al; 11Zr; 0,7Mo; 1Nb; 0,3Si	550 – 600	600	200

Сплавы на основе никеля или кобальта жаропрочнее сталей. Первые применяют при 700 – 1000 °С, а вторые не получили широкого распространения из-за дефицитности.

Тугоплавкие металлы и их сплавы, керамика на основе SiC и Si_3N_4, графит — это материалы с высокой жаропрочностью, применяемые при температуре выше 1000 °С.

Перлитные стали

Перлитные стали предназначены для длительной эксплуатации при 450 – 580 °С; используют их главным образом в котлостроении. Критерием жаропрочности для них является предел ползучести с допустимой деформацией 1 % за 10^4 или 10^5 ч. Жаропрочность перлитных сталей обеспечивается выбором рационального химического состава и полученной в результате термической обработки структуры легированного феррита с равномерно распределенными в нем частицами карбидов.

Перлитные жаропрочные стали являются низкоуглеродистыми, содержат от 0,08 до 0,15 % С (иногда концентрацию углерода повышают до 0,2 – 0,3 %) и не более 2 – 3 % карбидообразующих элементов, из которых самые важные — Mo, Cr и V (табл. 15.7) (12Х1МФ, 25Х2М1Ф).

Оптимальной термической обработкой являются нормализация после нагрева до ~ 1000 °С и последующий отпуск при 650 – 750 °С в течение 2 – 3 ч.

Для перлитных жаропрочных сталей особенно важна стабильность исходной структуры н свойств, так как изготовленные из них трубы и другие части теплоэнергетических установок эксплуатируются годами. В исходном состоянии основная масса молибдена находится в феррите, а ванадий, хром и углерод — в карбидах типа MeC.

В условиях длительной эксплуатации происходит изменение химического состава феррита и карбидов; сфероидизация и рост карбидных частиц; графитизация — разложение карбидов с выделением свободного графита. Особенно опасна графитизация, так как образование графита приводит к аварийным разрушениям. Наиболее устойчив против графитизации карбид MeC, а наименее стоек — карбид Me_3C. Легирование ванадием и хромом, а также отпуск после нормализации увеличивают термическую устойчивость карбидов и стабилизируют свойства материала.

Перлитные стали пластичны в холодном состоянии, удовлетворительно обрабатываются резанием и свариваются. По теплопроводности и тепловому расширению они близки к обычным конструкционным сталям.

Стали, содержащие 0,12 – 0,15 % С, используют в паросиловых установках для изготовления труб пароперегревателей, паропроводов и других деталей, температура эксплуатации которых не превышает 570 – 580 °С.

Таблица 15.7. **Свойства жаропрочных сталей и никелевых сплавов**

Марка	Группа	Содержание легирующих элементов, %	Температура, °C		Жаропрочные свойства		
			максимальная рабочая	начала интенсивного окисления	σ_{10000} МПа	$\sigma_{1/100000}$ МПа	температура испытания, °C
12Х1МФ	Перлитные стали	0,12C; 1,1Cr; 0,3Mo; 0,2V	570 – 585	600	140	84	560
25Х2М1Ф		0,25C; 2,3Cr; 1Mo; 0,4V	520 – 550	600	160 – 220	70	550
15Х5М	Мартенситные стали	До 0,15C; 5,2Cr; 0,5Mo	600	650	100	40	540
40Х10С2М		0,4C; 10Cr; 2,2Si; 0,8Mo	650	850	100	40	550
15Х11МФ		0,15C; 11Cr; 0,7Mo; 0,3V	550 – 580	750	200	90	550
11Х11Н2В2МФ		0,11C; 11Cr; 1,7Ni; 1,8W; 0,4Mo; 0,25V	600	750	400*1	–	550
12Х18Н10Т	Аустенитные стали	До 0,12C; 18Cr; 10Ni; 0,5Ti	600	850	80 – 100	30 – 40	660
45Х14Н14В2М		0,45C; 14Cr; 14Ni; 2,4W; 0,3Mo	650	850	130	40	650
10Х11Н20Т3Р		До 0,10C; 11Cr; 20Ni; 2,6Ti; 0,02B	700	850	400*2	–	700
ХН77ТЮР	Никелевые сплавы	До 0,07C; 20Cr; 2,6Tt; 0,8Al; до 0,01B	750	1050	110 – 200	200*3	750
ХН55ВМТКЮ		0,10C; 10Cr; 5Mo; 4,9W; 14Co; 4,5Al; 1,6Ti	950	1050	150*4	130*3	900

*1 σ_{100}. *2 σ_{50}. *3 $\sigma_{1/1000}$. *4 σ_{1000}.

Перлитные стали с повышенным содержанием углерода (0,25 – 0,30 %) по жаропрочности уступают перлитным сталям, содержащим 0,12 – 0,15 %, и поэтому для них установлены максимальные температуры длительной эксплуатации, равные 525 – 565 °С. Из этих сталей изготовляют валы и цельнокованые роторы стационарных и транспортных паровых турбин, плоские пружины и крепежные детали. Перлитные стали широко применяют благодаря невысокой стоимости, технологичности и удовлетворительной жаропрочности.

Мартенситные стали

Мартенситные стали предназначены для изделий, работающих при 450 – 600 °С; от перлитных они отличаются повышенной стойкостью к окислению в атмосфере пара или топочных газов. По своей жаропрочности эти стали немного превосходят перлитные. Критерий жаропрочности мартенситных сталей — предел ползучести с допустимой деформацией 0,1 % за 10^4 ч или 1 % за 10^5 ч.

Различают две группы мартенситных сталей:

1) стали с содержанием хрома 10 – 12 %, добавками Mo, V, Nb, W и низким (0,10 – 0,15 %) содержанием углерода;

2) сильхромы с содержанием хрома 5 – 10 %, добавками кремния в количестве до 2 – 3 % и повышенным содержанием углерода (до 0,4 %).

Стали первой группы используют в термически обработанном состоянии. Оптимальная термическая обработка заключается в закалке или нормализации после нагрева до 950 – 1100 °С (для растворения карбидов) и отпуске при 600 – 740 °С. Структура термически обработанной стали — смесь легированного феррита и мелких карбидов — обеспечивает необходимую жаропрочность, сопротивление коррозии и релаксационную стойкость. Благодаря высокому содержанию легирующих элементов стали глубоко прокаливаются даже при нормализации (до 120 – 200 мм) и поэтому более пригодны для деталей крупных сечений, чем перлитные стали. При высоком содержании хрома (10 – 12 %) и других ферритообразующих элементов и низком содержании углерода стали становятся мартенситно-ферритными. Количество неупрочняемого при термической обработке феррита невелико, по жаропрочным свойствам мартенситные и мартенситно-ферритные стали близки. При длительной эксплуатации они могут применяться до 600 °С. Мартенситные стали данной группы имеют разнообразное применение в паровых турбинах: из них изготовляют диски, лопатки, бандажи, диафрагмы, роторы, а также трубы и крепежные детали.

Стали второй группы — сильхромы — характеризуются повышенной жаростойкостью в среде горячих выхлопных газов и используются для изготовления клапанов двигателей внутреннего сгорания. Оптимальные свойства сильхромы имеют после обработки на сорбит. Так, сталь 40Х10С2М закаливают после нагрева до 1030 °С и отпускают при 720 – 780 °С. Чем больше содержание хрома и кремния в стали, тем выше ее рабочая температура. Жаропрочность сильхромов позволяет применять их при температурах не выше 600 – 650 °С; при более сложных условиях эксплуатации клапаны мощных двигателей изготовляют из аустенитных сталей. Сильхромы не содержат дорогих легирующих элементов и используются не только для клапанов двигателей, но и для крепежных деталей моторов. Технологические свойства сильхромов хуже, чем у перлитных сталей. Особенно затруднена их сварка, требуются подогрев перед сваркой и последующая термическая обработка.

Аустенитные стали

Аустенитные стали по жаропрочности превосходят перлитные и мартенситные стали, используют их при температурах выше 600 °С. Основные легирующие элементы — хром и никель. Соотношение между ними и железом выбирают таким, чтобы получить устойчивый аустенит, не склонный к фазовым превращениям. Иногда никель заменяют другими аустенитообразующими элементами — марганцем, азотом. Ферритообразующие элементы Mo, Nb, Ti, Al, W и другие вводят в стали для повышения жаропрочности; они образуют карбиды или промежуточные фазы. Аустенитные стали содержат, как правило, $\sim 0,1\,\%$ С и лишь иногда до $0,4\,\%$ С.

Аустенитные жаропрочные стали подразделяют на три группы:

1) однофазные стали, не упрочняемые термической обработкой;

2) стали с карбидным упрочнением;

3) стали с интерметаллидным упрочнением.

Однофазные стали имеют устойчивую структуру однородного аустенита с незначительным содержанием карбонитридов титана или ниобия (для предупреждения межкристаллитной коррозии). Такая структура получается после закалки от 1020 – 1100 °С. Стали этой группы применяют как жаропрочные в теплоэнергетике (например, 12Х18Н10Т).

Жаропрочность однофазных сталей увеличивают при помощи наклепа, пользуясь тем, что температура рекристаллизации аустенитных

сталей высока ($\sim 1000\,^{\circ}C$). Другой путь повышения жаропрочности — создание полигонизованной структуры. Сталь после небольшой пластической деформации (до 20 %) нагревают для перераспределения дислокаций и образования малоугловых границ в зернах. Оба вида обработок применимы лишь для деталей наиболее простой формы, например турбинных дисков.

Аустенитные стали с карбидным упрочнением обычно содержат несколько карбидообразующих элементов: W, Mo, Ti, Nb, V, а также B — для обеспечения наивысшей жаропрочности. Из-за высокого содержания ферритообразующих элементов содержание никеля повышают до 14 %. Оптимальная структура получается после закалки от 1100 – 1150 °C и старения полученного аустенита при 700 – 800 °C для выделения карбидов.

Аустенитные стали с интерметаллидным упрочнением — самые жаропрочные. Для повышения жаропрочности аустенита стали легируют Cr, Mo, W, добавки Al, Ti, Nb и Ta служат для формирования выделений упрочняющей фазы типа Ni_3Al. Их упрочняют закалкой и старением. Например, сталь 10Х11Н20Т3Р закаливают от 1100 – 1170 °C и старят при 700 – 750 °C в течение 15 – 25 ч.

Аустенитные стали охрупчиваются при эксплуатации из-за выделения избыточных фаз по границам зерен и особенно после образования хрупкой σ-фазы в интервале 600 – 750 °C. Чем больше хрома и молибдена содержит сталь, тем больше в ней появляется σ-фазы и тем сильнее охрупчивание. Для растворения образовавшейся σ-фазы проводят дополнительную термическую обработку после некоторого срока службы детали и тем самым устраняют охрупчивание и восстанавливают первоначальные свойства.

Аустенитные стали отличаются большой пластичностью, хорошо свариваются, однако по сравнению с перлитными сталями труднее обрабатываются давлением и резанием.

Жаропрочные никелевые сплавы

Жаропрочные никелевые сплавы содержат, как правило, 10 – 12 % Cr и такие элементы, как W, Mo, V, Co, Al, Ti, B и др.

Mo, W, Co, Cr упрочняют матричный твердый раствор на основе никеля; Al и Ti вместе с Ni образуют метастабильную γ'-фазу с такой же структурой, как и матричный раствор (ГЦК); углерод в количестве до 0,1 – 0,15 % формирует дисперсные карбиды на границах зерен.

Термическая обработка сплавов заключается в закалке и старении. Детали нагревают до 1150 – 1250 °С для получения однородного раствора и охлаждают на воздухе. За время охлаждения внутри твердого раствора происходит перераспределение атомов алюминия и титана, образуются малые объемы, обогащенные этими элементами. При старении в этих объемах возникают частицы γ'-фазы, когерентные с матричным твердым раствором. Периоды решеток γ- и γ'-фаз отличаются незначительно (всего на $\sim 0,1\,\%$), поэтому полученная метастабильная структура сохраняется при высоких температурах в течение 20000 – 30000 ч.

Частицы γ'-фазы имеют размеры 20 – 40 нм, а ее содержание, в зависимости от легирования, доходит до 20 – 50 %. Переход метастабильной γ'-фазы в стабильную фазу Ni_3Ti означает утрату когерентности, укрупнение частиц второй фазы и значительную потерю жаропрочности.

Никелевые жаропрочные сплавы широко применяют благодаря их высокой прочности, коррозионной стойкости и жаропрочности. Помимо основного назначения — изготовления лопаток и других ответственных деталей современных газотурбинных двигателей, эти сплавы применяют для производства штампов и матриц горячего деформирования металлов. Их используют при температурах от 750 °С, но не выше 950 – 1000 °С. В наиболее жаропрочных сплавах, содержащих около 10 % Cr, недостаток жаростойкости исправляется химико-термической обработкой деталей, в частности алитированием и хромоалитированием. Жаропрочные никелевые сплавы с трудом подвергаются горячему деформированию и резанию. Как и аустенитные стали, они имеют низкую теплопроводность и значительное тепловое расширение.

Тугоплавкие металлы и сплавы

К тугоплавким относят металлы, у которых температура плавления превышает 1700 °С. Наибольшее применение получили металлы VA подгруппы — V, Nb, Ta и металлы VIA подгруппы — Cr, Mo, W. Тугоплавкие металлы имеют прочные межатомные связи и отличаются высокими температурами плавления, малым тепловым расширением, небольшой теплопроводностью, повышенной жесткостью. Однако при высоких температурах все важнейшие тугоплавкие металлы (за исключением хрома) быстро окисляются. Низкая жаростойкость — большой недостаток тугоплавких металлов.

По совокупности технологических свойств тугоплавкие металлы и их сплавы относят к труднообрабатываемым материалам. Все виды горячей обработки затруднены большим сопротивлением пластическому деформированию, недостатком технологической пластичности у ряда металлов и

сплавов, опасностью загрязнения примесями внедрения. Во избежание загрязнения нагрев и обработку заготовок проводят в защитных средах или вакууме и применяют для этих целей специальное, более сложное и дорогое, чем обычное, оборудование.

Тугоплавкие металлы активно взаимодействуют с примесями внедрения: кислородом, азотом, углеродом, а металлы VA подгруппы — еще и с водородом, с которым они легко образуют гидриды. Примеси внедрения охрупчивают тугоплавкие металлы с ОЦК решеткой. В металлах технической чистоты допускается несколько сотых процента примесей. Этого достаточно, чтобы металлы VIA подгруппы при 25 °С оказались хрупкими. Порог хладноломкости у вольфрама находится около 300 °С, а у молибдена и хрома — в пределах 90 – 250 °С в зависимости от марки металла.

Металлы VA подгруппы имеют более высокую растворимость примесей внедрения, поэтому при допустимом уровне примесей технически чистые металлы остаются пластичными и вязкими от 25 °С вплоть до −196 °С. При увеличении содержания примесей охрупчиваются и эти металлы. Так, тантал после нагрева на воздухе при 400 – 600 °С становится хрупким. Когда содержание примесей внедрения превышает пределы их растворимости, рекристаллизация увеличивает хрупкость металла. Избыток примесей внедрения сверх предела растворимости при рекристаллизации выделяется в виде хрупких прослоек второй фазы по границам зерен. Этот недостаток проявляется у молибдена и вольфрама, имеющих низкую растворимость примесей внедрения, при горячей обработке давлением выше температуры рекристаллизации и при сварке.

Механические свойства тугоплавких металлов зависят от способа производства и содержания примесей. Повышение пластичности вольфрама, молибдена и хрома является актуальной задачей. Добавки титана и циркония, а также редкоземельных металлов используют как основной способ повышения пластичности тугоплавких сплавов. Эти добавки активно соединяются с примесями внедрения и выводят их из твердого раствора. Образовавшиеся частицы соединений вредного влияния на пластичность не оказывают. Рений резко понижает порог хладноломкости Mo и W. Сплавы вольфрама с рением пластичны при 25 °С, однако Re — очень дефицитный металл.

Наклеп понижает температуру перехода в хрупкое состояние благодаря изменению тонкой структуры и характера взаимодействия примесей с кристаллической решеткой в наклепанном металле. По сравнению с хрупкими отожженными молибденом и вольфрамом высокопрочные наклепанные проволоки и ленты из этих металлов не хрупки и при 25 °С

сохраняют пластичность, достаточную для их успешной навивки и гибки при изготовлении изделий.

В табл. 15.8 приведены свойства отожженных тугоплавких металлов. Разброс значений вызван изменением содержания примесей и различием в размерах зерен.

Таблица 15.8. **Механические свойства тугоплавких металлов**

Металл	При 25 °С				При 1100 °С			
	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	НВ	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ, %
	МПа		%			МПа		
Ванадий	200 – 220	100 – 115	25	75	80*	60*	30*	35 – 40*
Ниобий	200 – 350	120 – 260	25 – 50	60 – 100	50 – 80	70	57	35 – 42
Тантал	200 – 400	180	50 – 70	95	90 – 125	120	57	43
Хром	270	190	0 – 3	0	90 – 100	25 – 85	–	–
Молибден	800 – 900	420 – 450	10 – 15	–	150 – 170	175	110	70
Вольфрам	600 – 1100	–	0	0	360 – 400	235	200	52

Примечание. Значения приведены для металлов технической чистоты в рекристаллизованном состоянии.

*При 1000 °С.

Сплавы на основе тугоплавких металлов подразделяют на две группы: 1) сплавы со структурой твердого раствора; 2) сплавы, упрочняемые закалкой и старением.

Сплавы первой группы термической обработкой не упрочняются, содержание легирующих элементов (Ti, Zr, Nb, Mo, W, Ta, Re) в них выбирают таким, чтобы при увеличении прочности не снизить пластичность и не ухудшить другие свойства.

Сплавы второй группы содержат повышенное количество углерода и карбидообразующие элементы. При старении сплавов этой группы упрочняющей фазой являются карбиды, которые выделяются внутри зерен. Сплавы на основе ванадия и хрома — наименее жаропрочны, тем не менее при 800 – 1000 °С сплавы ванадия превосходят железные и никелевые сплавы, а сплавы на основе хрома благодаря жаростойкости применимы до 1000 – 1100 °С.

Сплавы на основе ниобия пригодны для использования до 1300 °С, а при кратковременной эксплуатации выдерживают температуры до 1500 °С. Их достоинство — небольшая плотность.

Таблица 15.9. **Механические свойства тугоплавких сплавов**

Сплав	При 25 °С			При 1200 °С		σ_{100}, МПа
	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ, %	$\sigma_в$,	δ, %	
	МПа			МПа		
Сплавы на основе ниобия						
ВН2А (4,1Mo; 0,7Zr; $\leq 0,08$C)	800 – 900	620	4 – 5	240 – 260	–	130 (при 1100 °С)
ВН4 (9,5Mo; 1,5Zr; 0,3C)	810	730	16	550	–	280 (при 1100 °С)
Сплавы на основе тантала						
Ta–10 W	760	520 – 710	3,5	300 – 490 105*1	1,2 30*1	140 (при 1200 °С) 35 (при 1650 °С)
Сплавы на основе хрома						
ВХТИ (до 1Y)	270	190	3	80	–	24 (при 1200 °С)
ВХ2 (0,15Ti; 0,2V; 1Y)	350	240	3	250	30	65 (при 1100 °С)
ВХ4 (32Ni; 0,15Ti; 0,25V; 1,5W)	950	800	8	240*2	12*2	
Сплавы на основе молибдена						
ВМ1 (0,4Ti; $\leq 0,01$C)	800	680	10	340	14	80 – 90 (при 1200 °С)
ВМ3 (1,1Ti; 0,5Zr; 0,4C; 1,4Nb)	800 – 860	–	0,03	550	12	250 – 270 (при 1300 °С)
Mo–40 Re	840	–	2 – 8	130*3	–	–
Сплавы на основе вольфрама						
W–27 Re	1400	–	4	700	12*3	42 (при 1600 °С)
W–15 Mo	–	–	–	175	27*4	–

*1 При 2000 °С. *2 При 1000 °С. *3 При 1500 °С. *4 При 1600 °С.

Сплавы на основе молибдена можно использовать до 1300 – 1400 °С, на основе тантала — до 2000 °С, а на основе вольфрама — до 2000 – 2200 °С (табл. 15.9). При температурах до 1900 – 2000 °С многие сплавы на основе тугоплавких металлов более жаропрочны, чем вольфрам; выше 2000 – 2500 °С нелегированный вольфрам является самым жаропрочным металлом.

Неметаллические жаропрочные материалы

Графит и специальная керамика — наиболее важные неметаллические материалы, пригодные для службы при температурах выше 1000 °С. В этих материалах преобладает ковалентный тип связи, и поэтому лишь при температурах выше 0,8 $t_{пл}$ быстро теряются жаропрочные свойства.

Графит — один из перспективных материалов высокой жаропрочности. Уникальной особенностью графита является увеличение модуля упругости и прочности при нагреве. До 2200 – 2400 °С прочность графита повышается максимально на 60 %, и лишь при более высоких температурах он ее теряет. Графит, не плавясь, возгоняется при ~ 3800 °С. При нагреве графит мало расширяется, хорошо проводит теплоту и поэтому устойчив против тепловых ударов. Ползучесть у графита проявляется при температуре выше 1700 °С и характеризуется небольшой скоростью при 2300 – 2900 °С под действием напряжений 30 – 10 МПа соответственно. Серьезным недостатком графита является легкость окисления, уже при 520 – 560 °С потеря массы составляет 1 % за 24 ч, поэтому поверхность графитовых изделий защищают покрытиями.

Керамические материалы на основе SiC, Si_3N_4 и системы Si – Al – O – N, являются легкими, прочными и износостойкими веществами. В качестве конструкционных жаропрочных материалов их начинают применять в двигателях внутреннего сгорания для изготовления поршней, головок блока цилиндров и других теплонапряженных деталей. Керамические детали способны работать при высоких температурах (Si_3N_4 до 1500 °С, SiC до 1800 °С), стойки против коррозии и эрозии, не боятся перегрева и не нуждаются в принудительном охлаждении. В отличие от графита керамика меньше подвержена окислению и в несколько раз прочнее. Керамика изготовляется из недефицитных материалов. К недостаткам высокотемпературной керамики относятся хрупкость, сложность получения плотного беспористого материала и трудности изготовления деталей. В отличие от керамики графит легче прессуется в горячем состоянии и хорошо обрабатывается резанием.

15.4. Хладостойкие материалы

Хладостойкими называют материалы, сохраняющие достаточную вязкость при низких температурах от 0 до −269 °С (273 – 4 К). Воздействию низких температур подвергаются стальные металлоконструкции (полотно железных дорог, трубы газо- и нефтепроводов, мосты и др.), строительные машины, автомобили, вагоны в северных районах страны, охлаждаемые до температур климатического холода (−60 °С); обшивка

самолетов, детали ракет и космических аппаратов, охлаждаемые от 0 °С до температуры жидкого кислорода (−183 °С); специальное оборудование физики низких температур, детали, узлы и трубопроводы холодильной и криогенной техники, которые используются для получения, хранения и транспортировки сжиженных газов, охлаждаемых вплоть до температур жидкого гелия (−269 °С).

15.4.1. Критерии хладостойкости материалов

Понижение температуры эксплуатации сопровождается увеличением статической и циклической прочности, снижением пластичности и вязкости, повышением склонности к хрупкому разрушению. Важнейшее требование, определяющее пригодность материала для низкотемпературной службы, — отсутствие хладноломкости. Хладноломкость характерна для железа, стали, металлов и сплавов с ОЦК и ГП решетками. Для надежной работы материала необходимо обеспечить температурный запас вязкости. Это достигается тогда, когда порог хладноломкости материала расположен ниже температуры его эксплуатации. Необходимый температурный запас вязкости зависит от факторов, влияющих на склонность к хрупкому разрушению (наличия концентраторов напряжений, скорости нагружения, размеров детали). Чем больше температурный запас вязкости, тем меньше опасность хрупкого разрушения материала, выше его эксплуатационная надежность.

Металлы и сплавы с ГЦК решеткой, а также титан и его сплавы с ГП решеткой не имеют порога хладноломкости; при охлаждении ударная вязкость у них уменьшается монотонно. Хладостойкость таких материалов оценивается температурой, при которой ударная вязкость составляет не менее 0,3 МДж/м^2 ($t_{KCU=0,3}$) (рис. 15.10).

Кроме критериев хладостойкости (t_{50} и $t_{KCU=0,3}$) основанием для выбора материала служат также показатели прочности ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$), физические и технологические свойства, совместимость с окружающей средой, стоимость материала. Важным критерием хладостойкости является вязкость разрушения K_{1c} в условиях плоской деформации.

Из физических свойств материала наиболее важны тепловое расширение, теплопроводность, теплоемкость. Чем меньше тепловое расширение материала, тем ниже термические напряжения в деталях и конструкциях при термоциклировании. От теплоемкости и теплопроводности зависит быстрота захолаживания материала при термоциклировании. При особо низких температурах, начиная от температуры жидкого азота (−196 °С),

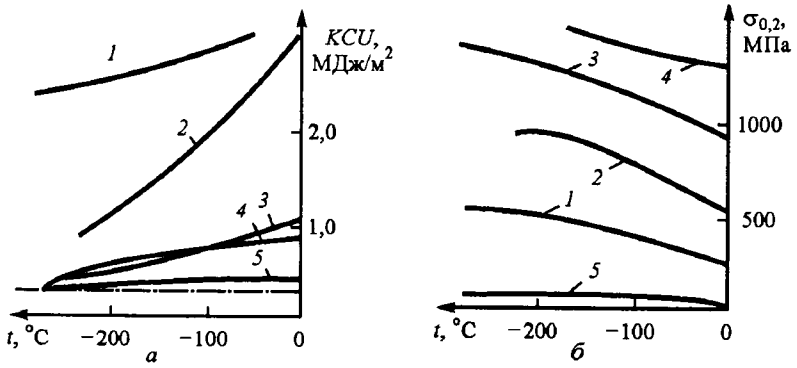


Рис. 15.10. Зависимость ударной вязкости (*а*) и предела текучести (*б*) конструкционных материалов от температуры:
1 – 12Х18Н10Т, закалка в воде от 1100 °С; *2* – 0Н9, закалка в воде от 980 °С, отпуск при 600 °С; *3* – ВТ5 – 1, отжиг при 750 °С; *4* – 03Х9К14Н6М3Т, закалка на воздухе от 950 °С, старение; *5* – АМг5, отжиг при 400 °С

теплопроводность и теплоемкость уменьшаются более чем в 10 раз. Изменение этих свойств неодинаково влияет на быстроту захолаживания материалов при термоциклировании. Чем меньше теплоемкость и больше теплопроводность, тем легче захолаживается криогенное оборудование и быстрее выходит на рабочий режим.

Наиболее важные технологические свойства — свариваемость и пластичность. Сварку широко применяют в производстве конструкций и герметичной криогенной аппаратуры. Пластичность необходима для изготовления тонких листов и тонкостенных элементов, менее склонных к хрупкому разрушению, чем массивные детали.

Совместимость с окружающей средой определяется взаимодействием материала с кислородом и водородом — наиболее распространенными средами в криогенной технике. В контакте с кислородом возможно воспламенение материалов (титана, алюминия и их сплавов). Водород растворяется во многих металлах и вызывает охрупчивание сталей с ОЦК решеткой и сплавов на основе титана.

15.4.2. Основные группы хладостойких материалов

Хладостойкие материалы подразделяют на следующие основные группы: низкоуглеродистые стали с ОЦК и ГЦК структурой, алюминий и его сплавы (АМц, АМг, АМг5 и др.), титан и его сплавы (ВТ1, ВТ5, ОТ4 и др.), некоторые пластмассы (фторопласт-4, полиамиды, пористые полистирол и полиуретан). Среднеуглеродистые улучшаемые, а

также мартенситно-стареющие стали используют ограниченно, когда к отдельным деталям холодильного оборудования предъявляются требования повышенной прочности и твердости.

Хладостойкие стали

Применение находят стали с ОЦК и ГЦК решетками.

Стали с ОЦК решеткой используют главным образом для работы в условиях климатического холода. Температурная граница их применения ограничивается порогом хладноломкости, который в зависимости от металлургического качества стали и ее структуры изменяется от 0 до $-60\,^{\circ}C$. Эффективными мерами снижения порога хладноломкости и повышения надежности работы являются уменьшение содержания углерода, создание мелкозернистой структуры (размер зерен 10 – 20 мкм), понижение содержания вредных примесей и их нейтрализация добавками редкоземельных металлов, а также ванадия, ниобия, титана, легирование никелем и применение термического улучшения.

Наибольшее распространение получили низкоуглеродистые стали, так как с увеличением содержания углерода повышается порог хладноломкости и ухудшается свариваемость стали.

Стали обыкновенного качества (табл. 15.10) — спокойные, полуспокойные и кипящие — применяют для разнообразных изделий, включая сосуды, работающие под давлением. Минимальная рабочая температура этих сталей без специальной обработки для низкотемпературной службы ограничивается $-20\,^{\circ}C$ (см. табл. 15.10), а у кипящих сталей находится в пределах от 0 до $-10\,^{\circ}C$, так как у них порог хладноломкости на $10-20\,^{\circ}C$ выше, чем у таких же спокойных сталей.

Комплексом мер, включающих улучшение металлургического качества, измельчение зерна и микролегирование, удается снизить допустимую температуру эксплуатации этих дешевых сталей до $-50\,^{\circ}C$ (см. табл. 15.10). Хотя стоимость стали при этом увеличивается, но она все же ниже стоимости легированных сталей. При использовании сталей при температурах ниже $0\,^{\circ}C$ необходима отработка конструкции деталей — устранение опасных концентраторов, использование тонкостенных элементов, в которых облегчены температурные деформации. Для крупных конструкций используют свариваемые низколегированные стали повышенной прочности 09Г2С, 14Г2АФ и др. Кроме низкоуглеродистых используют среднеуглеродистые улучшаемые и пружинные стали (45, 40Х, 65Г, 60С2А). Для них установлена минимальная рабочая температура $-50\,^{\circ}C$. Стали с никелем имеют лучшую хладостойкосгь; стали 12ХН3А и

Таблица 15.10. **Температурные интервалы применения конструкционных материалов**

Материал	Граничная температура надежной работы материала, °С	
	Без дополнительной обработки	После улучшения хладостойкости
Сталь:		
углеродистая обыкновенного качества	−20	−50
» качественная	−30	−60
низколегированная типа 09Г2С	−40	−60
никелевая с 6 % Ni (0Н6)	−100	−150
» с 9 % Ni (0Н9)	−150	−196
мартенситно-стареющая 03Х9К14Н6М3Т	−196	−253
аустенитная 03Х13АГ19	−130	−196
» 12Х18Н10Т	−253	−269
Инвар 36Н	−269	−269
Алюминий и его сплавы:		
АД1, АМц	−269	−269
АМг1, АМг5	−253	−269
Д16	−196	−253
типа В95	−196	−253
Сплавы на основе титана:		
ВТ5-1	−253	−269
ВТ3-1	−196	−253
Медь и ее сплавы:		
М1р, М2р, М3р	−269	−269
БрАЖН10-4-4	−196	−253
Л63, ЛЖМц59-1-1	−253	−269
БрБ2	−269	−269

18Х2Н4МА после термического улучшения используют до −196 °С. Никелевые стали 0Н6 и 0Н9 вдвое дешевле аустенитных. Это преимущество в сочетании с комплексом свойств определило их применение для изготовления крупных стационарных изотермических резервуаров вместимостью до десятков тысяч кубических метров для хранения и перевозки сжиженных газов. Внутренняя металлическая оболочка таких резервуаров эксплуатируется при температурах, близких к точке кипения сжиженного газа при атмосферном давлении: −104 °С для этилена, −162 °С для метана, −165 °С для природного газа, −193 °С для кислорода. Никелевые стали нестойки против атмосферной коррозии, в необходимых случаях криогенную аппаратуру из этих сталей защищают покрытиями.

Никелевые стали 0Н6 и 0Н9 содержат < 0,1 % С и по хладостойкости приближаются к аустенитным. Оптимальные свойства никелевых сталей обеспечивают термообработкой: двойной нормализацией при 930 °С, а затем при 800 °С с последующим отпуском при 570 – 590 °С или закалкой от 830 °С и отпуском при 580 °С. Первая нормализация необходима для гомогенизации твердого раствора, вторая с последующим отпуском — для получения структуры мелкозернистого феррита. По сравнению с нормализацией закалка и отпуск увеличивают вязкость стали. Сталь 0Н6 используют до −150 °С, а 0Н9 — до −196 °С. В структуре термически обработанной стали 0Н9 помимо феррита сохраняется 10 – 15 % остаточного аустенита в виде тонких прослоек. Задачей термической обработки, а также дополнительного легирования марганцем (1 – 2 %), молибденом (~ 0,4 %), ниобием, хромом, медью в разных сочетаниях является обеспечение устойчивости остаточного аустенита: он не должен превращаться в мартенсит ни при охлаждении, ни при деформировании сталей. Механические свойства термически обработанных листов толщиной 10 – 13 мм из низкоуглеродистых никелевых сталей при 25 °С (числитель) и −196 °С (знаменатель) приведены ниже:

	0Н6	0Н9
$\sigma_в$, МПа	630/850	690/1000
$\sigma_{0,2}$, МПа	470/700	550/850
δ, %	25/30	35/25
KCV, МДж/м^2 . .	1,5/0,3–0,4	1,8/1,0

По сравнению с аустенитными сталями никелевые стали прочнее, у них вдвое больше предел текучести и вполне удовлетворительная ударная вязкость, в 3 – 4 раза лучше теплопроводность, а термическое расширение на 30 % меньше, чем у аустенитных сталей. Никелевые стали хорошо

свариваются, их сварные соединения не нуждаются в термической обработке.

Использование *литейных сталей* в условиях климатического холода экономически целесообразно при обеспечении надежности и долговечности отливок. Качество литого металла по сравнению с прокатом или поковками ниже из-за ликвации, более крупного зерна, а также разнозернистости в различных частях отливки, наличия пор и раковин. При отрицательных температурах вредное влияние этих факторов усиливается.

Недостатки литой структуры уменьшены и хладостойкость обеспечена у группы литейных хладостойких сталей (ГОСТ 21357–87). Оптимизация химического состава этих сталей выразилась в ограничении содержания углерода (не более 0,08...0,20 %), комплексном легировании сталей Ni, Mn, Cr и малыми добавками V, Nb и Ti, уменьшении содержания вредных примесей S и P (до 0,02 % каждого), а также Pb, Sn, Zn, Sb, Bi. При изготовлении отливок используют модифицирование редкоземельными металлами, Ca и Ba для измельчения зерна, нейтрализации вредных примесей и получения округлых частиц неметаллических включений.

Отливки подвергают термической обработке. Как правило, это нормализация с последующим высоким отпуском или улучшение — закалка в воде и высокий отпуск. Нормализация является наиболее пригодной термообработкой для крупных отливок массой от 10 т и выше и толщиной стенок 200 мм и более.

Критериями выбора стали по механическим свойствам являются $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$, определенные при $-25\,°C$, а также KCV при $-60\,°C$ (табл. 15.11). Считается, что сталь сохраняет удовлетворительную пластичность при $\delta = 10...15\,\%$. Низкоуглеродистые литейные хладостойкие стали после нормализации или улучшения этому критерию удовлетворяют. Исключением является использование отливок в термически обработанном состоянии после закалки и низкого отпуска для повышения износостойкости. В таком состоянии стали имеют пониженную пластичность и минимальную вязкость разрушения ($K_{1c} = 55...75\,МПа\cdot м^{1/2}$ против $100-125\,МПа\cdot м^{1/2}$ после нормализации).

Низкоуглеродистые литейные стали, особенно 08Г2ДНФЛ, 12ГФЛ и 20ХГСФЛ, используют в сварно-литых конструкциях; их сварные соединения не нуждаются в термической обработке.

Аустенитные стали с ГЦК решеткой сохраняют высокую пластичность и вязкость ниже $-196\,°C$. Переход аустенита в мартенсит при низких температурах нежелателен: возникают напряжения, появляется склонность к хрупкому разрушению. Стабильность аустенита обеспечивают повышением содержания аустенитообразующих элементов (Ni, N,

Таблица 15.11. **Механические свойства литейных хладостойких сталей**

Сталь	Режим термической обработки	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	$KCV_{-60°C}$, МДж/м^2, не менее
08Г2ДНФЛ	Нормализация при 930 – 970 °С, отпуск при 590 – 630 °С	500	400	20	0,25
12ГФЛ	Нормализация при 930 – 950 °С	470	340	20	0,20
14Х2ГМРЛ	Закалка от 920 – 930 °С в воде, отпуск при 630 – 650 °С	700	600	14	0,30
27ХГСНМДТЛ	Нормализация при 910 – 930 °С, отпуск при 590 – 610 °С	800	650	12	0,30
	Закалка от 870 – 890 °С в воде, отпуск при 640 – 660 °С	850	700	12	0,35
	Закалка от 870 – 890 °С в воде, отпуск при 200 – 220 °С	1400	1150	8	0,25

Mn) свыше 15 %. Недостаток аустенитных сталей — низкий предел текучести. Наряду с 12Х18Н10Т применяют более прочные хромомарганцевые стали (03Х13АГ19) и специальные дисперсионно-твердеющие стали (10Х11Н23Т3МР, 10Х11Н20Т3Р).

Износостойкими и вязкими являются аустенитные стали 110Г13Л и 110Г13ХБРЛ. После закалки в воде с 1050 – 1100 °С стали имеют следующие свойства: $\sigma_в = 750 \ldots 800$ МПа, $\sigma_{0,2} = 480$ МПа, $\delta = 20 \ldots 25$ %, $KCV = 500 \ldots 700$ кДж/м^2. Отпуск после закалки не проводят. Закаленное состояние при нагреве устойчиво до 300 °С, при более высоких температурах из аустенита выделяются карбиды и сталь охрупчивается. По этой причине обе стали практически не используют для сварно-литых конструкций. Охрупчивание сварного участка из-за выделения карбидов может быть устранено повторной закалкой, которая не всегда возможна.

В криогенной технике аустенитные стали 12Х18Н10ТЛ, 10Х14П4Н4ТЛ, 07Х13АГ19Л применяют несмотря на понижение вязкости из-за фазового превращения части аустенита в мартенсит. Аустенитные литейные стали 08Х8Г28Л и 07Х8Г28Н3ФЛ сохраняют структуру аустенита при охлаждении до −253 °С. Литейные аустенитные стали используют для отливки корпусов вентилей и другой арматуры систем перекачки и транспортировки сжиженных газов.

Инвар 36Н (36 % Ni, остальное Fe) отличается малым тепловым расширением и стабильной ГЦК решеткой. В изделиях из инвара при изменении температуры возникают малые термические напряжения, в конструкциях не требуются компенсаторы деформации. Применение инвара ограничивается недостаточной коррозионной стойкостью и высокой стоимостью.

Мартенситно-стареющие стали (см. табл. 15.10) используют для изготовления деталей холодильных машин (подпятники, валики, клапаны и др.), когда необходимы повышенная прочность и высокая твердость.

Хладостойкие сплавы

Алюминий и его сплавы, не имея порога хладноломкости, остаются вязкими при $-253 \ldots -269\,^{\circ}\mathrm{C}$. При охлаждении $\sigma_{\text{в}}$ у них повышается на 35-60 %, $\sigma_{0,2}$ — на 15 – 25 %, а ударная вязкость монотонно уменьшается до 0,2 – 0,5 МДж/м^2 (см. рис. 15.16). Вязкость разрушения K_{1c} практически не уменьшается, а значит, алюминиевые сплавы при охлаждении менее чувствительны к надрезам, чем при 25 °С. Из-за большого теплового расширения (значительной теплопроводности) алюминия при жестком закреплении элементов конструкций в них неизбежны значительные термические напряжения. Для их уменьшения применяют компенсаторы деформации или отдельные части конструкции (например, горловины криостатов) изготовляют из материалов с меньшей теплопроводностью, например из аустенитных сталей или пластмасс.

При низких температурах (от –253 до $-269\,^{\circ}\mathrm{C}$) чаще всего используют алюминий и термически неупрочняемые свариваемые сплавы АМц, АМг2, АМг5. Для несвариваемых изделий, работающих при температурах до $-253\,^{\circ}\mathrm{C}$, применяют термически упрочняемые сплавы Д16, АК6, АК8, а также литейные сплавы.

Титан и его сплавы не охрупчиваются при температурах от –196 до $-269\,^{\circ}\mathrm{C}$ (см. табл. 15.10) и из-за большой удельной прочности используются в космической технике. Широко применяют технически чистый титан и его однофазные сплавы ВТ5-1, ОТ4. Они пластичны, легко свариваются и после сварки не требуется термическая обработка соединений. Более прочные, но менее пластичные сплавы ВТ3-1 и ВТ6 с двухфазной $(\alpha+\beta)$-структурой применяют при температурах до $-196\,^{\circ}\mathrm{C}$. Эти сплавы свариваются хуже, чем однофазные, и для их сварных соединений необходим отжиг.

Медь и ее сплавы пластичны, не имеют порога хладноломкости. Кроме того, вязкость разрушения у них при охлаждении повышается. Их

применяют для трубных конструкций, крепежных деталей, сварных корпусов, работающих при температурах до $-269\,^{\circ}\mathrm{C}$. Из-за более высокой стоимости по сравнению с алюминием медь и ее сплавы все больше заменяют сплавами алюминия.

Неметаллические хладостойкие материалы

Неметаллические хладостойкие материалы имеют более низкую прочность и ударную вязкость по сравнению с металлами. Их используют для изготовления тепловой изоляции, а также отдельных деталей и элементов конструкций. Для тепловой изоляции применяют вспененные полистирол или полиуретан, отличающиеся особенно низкой теплопроводностью ($\lambda = 0,3 \ldots 0,05\,\mathrm{Вт/(м \cdot\,^{\circ}C)}$). Для деталей и элементов конструкций используют пластмассы, наполненные стеклянным волокном (полиамиды, поликарбонаты), а для подвижных уплотнений — фторопласт-4 (до $-269\,^{\circ}\mathrm{C}$) и резины (до $-70\,^{\circ}\mathrm{C}$).

15.5. Радиационно стойкие материалы

Материалы под действием облучения испытывают структурные превращения, которые приводят к нежелаемым изменениям свойств в эксплуатации. Наиболее сильное влияние оказывает нейтронное облучение. Влияние облучения α-частицами, протонами, а тем более легкими β-частицами менее сильно. В связи с этим материалы, эксплуатирующиеся в условиях облучения, должны быть радиационно стойкими.

Радиационная стойкость — это стабильность структуры и свойств в условиях облучения. Наибольшее влияние структурные изменения от облучения оказывают на механические свойства и коррозионную стойкость.

15.5.1. Влияние облучения на структуру и механические свойства

Облучение приводит к образованию точечных и линейных дефектов, микропор и других структурных повреждений материала. При облучении происходит смещение атомов облучаемого материала в межузлия и образование вакансий. Плотность точечных дефектов увеличивается. Число вакансий, создаваемых одной частицей, зависит от ее вида и энергии, а также от свойств облучаемого вещества.

Число вакансий в алюминии и бериллие, созданных одной частицей, приведено ниже:

	Нейтрон ($E = 3,2{\cdot}10^{-11}$ Дж)	α-частица ($E = 1,6{\cdot}10^{-12}$ Дж)	Протон ($E = 1,6{\cdot}10^{-12}$ Дж)
Алюминий	6030	82	48
Бериллий	454	59	32

Видно, что частица нейтрона, обладающая меньшей энергией, чем α-частица и протон, создает несравнимо больше структурных повреждений. Число вакансий, образовавшихся в алюминии, больше, чем в бериллии, что определяется большей энергией межатомной связи в последнем.

Степень изменения свойств при облучении зависит от суммарного потока φ, или числа нейтронов, прошедших через сечение, а также от температур облучения и рекристаллизации металла. При облучении число дефектов в металле возрастает с увеличением суммарного потока. По характеру влияния на механические свойства облучение напоминает холодную пластическую деформацию.

В некоторых материалах при облучении происходят ядерные реакции с выделением газообразных продуктов.

Радиационный отжиг уменьшает концентрацию дефектов и частично восстанавливает свойства металла.

Облучение органических материалов может приводить к разрушению связей в молекулах и образованию новых молекул с иным химическим составом и свойствами.

Облучение при температуре ниже температуры рекристаллизации — *низкотемпературное облучение* влияет на структурные изменения и механические свойства металлов и сплавов так же, как при холодной пластической деформации: материал упрочняется, но теряет пластичность. Максимальная прочность углеродистых сталей при 20 °С достигается при облучении суммарным нейтронным потоком $\varphi = 2 \cdot 10^{23}\,\text{м}^{-2}$. Изменение временного сопротивления, предела текучести и пластичности при 20 °С аустенитной хромоникелевой стали при увеличении суммарного нейтронного потока φ показано на рис. 15.11. При суммарном потоке нейтронов $\varphi = 3 \cdot 10^{23}\,\text{м}^{-2}$ сталь приобретает максимальное упрочнение. При дальнейшем увеличении суммарного потока свойства не меняются.

Облучение при температуре выше температуры рекристаллизации — *высокотемпературное облучение* сопровождается радиационным отжигом, который способствует восстановлению структуры и механических свойств. У перлитных сталей при температуре облучения 250 – 450 °С

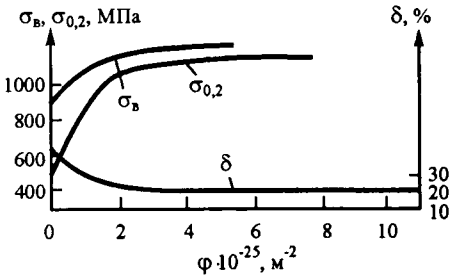


Рис. 15.11. Изменение механических свойств при 20 °С аустенитной стали 12Х18Н10Т после низкотемпературного облучения нейтронами

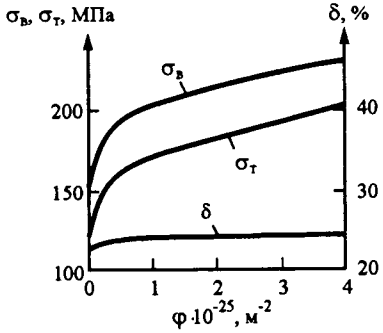


Рис. 15.12. Изменение механических свойств при 20 °С алюминия после высокотемпературного облучения нейтронами

свойства изменяются мало; при температуре выше 450 °С они также остаются практически неизменными, так как рекристаллизация проходит полностью. Аустенитные стали стабильны выше 600 °С. Алюминий и магний, имеющие низкие температуры рекристаллизации, радиационностойки при температуре выше 150 °С; пластичность алюминия не меняется, а прочность даже увеличивается (рис. 15.12).

Упрочнение, полученное в результате низкотемпературного облучения, сохраняется при последующем нагреве до температуры ниже температуры рекристаллизации. В молибдене упрочнение после облучения ($\varphi = 8 \cdot 10^{24}$ м$^{-2}$ при 20 °С) сохраняется до 300 °С, но пластичность при этом мала. Восстановление пластичности начинается только при нагреве выше 300 °С. Полностью структура и свойства восстанавливаются лишь в процессе отжига при 1000 °С.

Влияние температуры нагрева при облучении может быть более сложным, если сплав при этом испытывает структурные превращения, например распад пересыщенных твердых растворов (старение или отпуск), так как облучение активизирует диффузионные процессы. Именно этим объясняется высокотемпературная хрупкость аустенитных хромоникелевых сталей. Пластичность облученной стали восстанавливается при 500 – 700 °С, а затем при дальнейшем нагреве вновь снижается.

Длительная прочность при облучении всегда снижается, особенно в стареющих сплавах. Это вызвано активизацией диффузионных процессов под действием облучения, которые ответственны за разрушение при повышенных температурах.

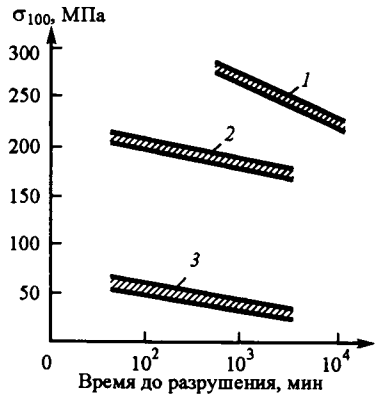


Рис. 15.13. Изменение 100-часовой длительной прочности никелевого сплава ($\varphi = 3 \cdot 10^{24}$ м$^{-2}$; $t_{об} = 150$ °С):
1 – без облучения; $t_{исп} = 600$ °С; *2, 3* – после облучения, $t_{исп} = 600$ °С и 880 °С соответственно

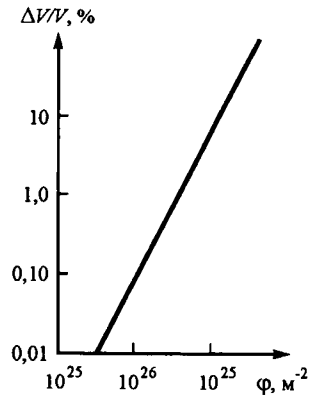


Рис. 15.14. Влияние облучения при 450 °С на относительное увеличение объема аустенитной стали 12Х18Н10Т

Снижение жаропрочности при облучении усиливается с увеличением нейтронного потока, температуры облучения и температуры испытания (рис. 15.13).

При высокотемпературном облучении очень большими потоками нейтронов в некоторых металлах (аустенитные хромоникелевые стали и сплавы, сплавы на основе Ni, Mo, Ti, Zr, Be) обнаруживается распухание.

Бериллий, облученный при 800 – 900 °С нейтронным потоком $\varphi = 10^{24}$ м$^{-2}$, увеличивается в объеме на 3 – 5 %; аустенитная сталь, облученная при 450 °С потоком $\varphi = 10^{27}$ м$^{-2}$, увеличивается в объеме на 10 % (рис. 15.14). Наибольшее распухание таких сталей обнаруживается при рабочих температурах этих сталей 350 – 650 °С.

Распухание вызывает изменение формы и размеров деталей, а также ухудшение механических свойств. Оно усиливается скоплением в образовавшихся при облучении микропорах молекулярного водорода либо водородосодержащих газов с большим внутренним давлением.

Дополнительное легирование хромоникелевых сталей Ti, Mo, Nb уменьшает распухание. Возможно, это результат уменьшения растворимости и скорости диффузии водорода в таком сложнолегированном аустените. Холодная пластическая деформация аустенитных сталей снижает распухание, видимо, по той же причине.

Перлитные и ферритные высокохромистые стали, растворимость водорода в которых мала, менее склонны к распуханию.

15.5.2. Влияние облучения на коррозионную стойкость

Для многих конструкционных материалов, работающих в условиях облучения, коррозионной средой является вода, влажный или перегретый пар. В таких средах электрохимический процесс коррозии может сопровождаться химической коррозией.

При облучении стойкость металлов в условиях химической коррозии снижается из-за разрушения поверхностных защитных пленок. Облучение, вызывая структурные повреждения материалов, снижает электрохимический потенциал и ускоряет процесс коррозионного разрушения. В пассивирующихся металлах облучение разрушает поверхностные защитные пленки.

При облучении происходит изменение состава электролита вследствие радиолиза: молекулы воды разрушаются с образованием ионов и атомов кислорода, водорода и группы OH^-. Кислород окисляет металл, а водород наводороживает его и тем самым охрупчивает. Оба процесса — окисление и наводороживание — усиливают электрохимическое разрушение металла.

Скорость коррозии алюминия и его сплавов в воде при облучении тепловыми нейтронами, скорость потока которых $10^{16}\,с^{-1}\cdot м^{-2}$, при 190 °C увеличивается в 2 – 3 раза. Потеря коррозионной стойкости алюминия в таких условиях может быть вызвана увеличением концентрации OH^-, что приводит к растворению поверхностных защитных оксидов.

Радиолиз воды уменьшает коррозионную стойкость циркониевых сплавов. При облучении тепловыми нейтронами, скорость потока которых $10^{17}\,с^{-1}\cdot м^2$, скорость коррозии сплава «Цирколой-2» при 20 °C увеличивается в 50 – 70 раз из-за разрушения защитных пленок.

Облучение аустенитных хромоникелевых сталей усиливает их коррозию. Во влажном паре оно способствует развитию местных видов коррозии: межкристаллической, точечной, а также коррозионному растрескиванию.

В конструкциях, подверженных облучению (оболочки урановых стержней, корпуса и трубопроводы реакторов, корпуса синхрофазотронов), в качестве конструкционных материалов, обладающих необходимым комплексом жаропрочности и коррозионной стойкости, используют высоколегированные стали перлитного и аустенитного класса, а также различные сплавы. Широкое применение сплавов на основе Zr, Be, Al, Mg в таких конструкциях объясняется их удовлетворительной жаропрочностью и коррозионной стойкостью, а также необходимым комплексом теплофизических свойств, в частности способностью слабо поглощать нейтроны.

Необходимая радиационная стойкость конструкционного материала может быть обеспечена соответствующим химическим составом, структурой и оптимальными условиями эксплуатации: рабочей температурой, видом и энергией облучающих частиц, плотностью потока облучения и свойствами коррозионной среды.

Раздел 4

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Глава 16

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

16.1. Общие сведения о ферромагнетиках

Материалы в магнитном поле намагничиваются. Намагничивание связано с наличием у атомов (ионов) собственного магнитного поля, которое и определяет степень намагниченности материала. Магнитный момент атома является суммой векторов орбитальных и собственных (спиновых) моментов электронов. При наложении внешнего магнитного поля векторы ориентируются вдоль поля. Орбитальный момент при этом уменьшается, так как в атоме индуцируется добавочный момент, направленный против поля, — *диамагнитный эффект*. Наличие нескомпенсированных спинов электронов, наоборот, усиливает намагниченность атома — *парамагнитный эффект*. В твердых телах атомы сближены настолько, что происходит перекрытие энергетических зон электронов; атомы обмениваются электронами и в результате преобладает тот или иной эффект.

Диамагнетиками называют кристаллы, в которых преобладает диамагнитный эффект. Это металлы Cu, Ag, Au, Be, Zn, полупроводники Ge и Si, сверхпроводники. Они слабо намагничиваются в направлении, противоположном направлению магнитного поля.

Парамагнетиками называют кристаллы, в которых преобладает парамагнитный эффект. Это Pt, Al, Mg, Ti, Zr и тугоплавкие металлы. Они намагничиваются также слабо, но в направлении намагничивающего поля.

Особую группу составляют *ферромагнетики*, обладающие большим собственным магнитным полем и способные создавать при намагничивании большие магнитные поля (рис. 16.1). Ими являются металлы Fe, Ni, Co, многие редкоземельные металлы, а также химические соединения в сплавах. Ферромагнетизм — результат обменного взаимодействия

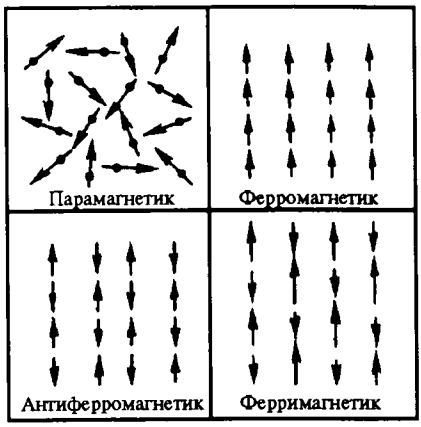


Рис. 16.1. Ориентация магнитных моментов атомов различных материалов

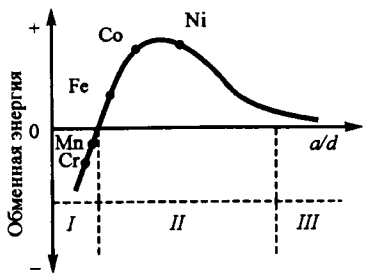


Рис. 16.2. Обменная энергия ферромагнитных металлов:
I – антиферромагнетики; *II* – ферромагнетики; *III* – парамагнетики

электронов недостроенных подуровней соседних атомов, перекрывающихся при образовании кристаллов. При этом электрон атома может временно находиться вблизи ядра соседнего атома. Такое взаимодействие приводит к изменению энергетического состояния, и его оценивают обменной энергией. При положительном значении этой энергии более выгодным у атомов кристалла становится параллельная ориентация спиновых магнитных моментов; при отрицательном — антипараллельная (рис. 16.2). Значение и знак обменной энергии зависят от отношения периметра кристаллической решетки a к диаметру d незаполненного электронного подуровня. Согласно квантовой теории все основные свойства ферромагнетиков обусловлены доменной структурой их кристаллов.

Домен — это область кристалла размером $10^{-4} - 10^{-6}$ м (рис. 16.3), где магнитные моменты атомов ориентированы параллельно определенному кристаллографическому направлению. При отсутствии внешнего магнитного поля каждый домен спонтанно (самопроизвольно) намагничен до насыщения, но магнитные моменты отдельных доменов направлены различно и полный магнитный момент ферромагнетика равен нулю. Между доменами имеются переходные слои (доменные стенки) шириной $10^{-7} - 10^{-8}$ м, внутри которых спиновые магнитные моменты постепенно поворачиваются (рис. 16.4).

В *антиферромагнетиках* магнитные моменты атомов ориентируются антипараллельно, и результирующий момент равен нулю (см. рис. 16.1). Если же эти магнитные моменты не скомпенсированы, то возникает результирующий магнитный момент, и такой материал называется *ферримагнетиком.*

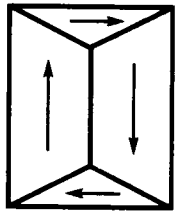


Рис. 16.3. Энергетически выгодная четырехдоменная структура с замкнутым магнитным полем

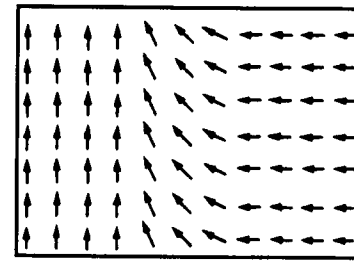


Рис. 16.4. Изменение ориентации магнитных моментов атомов в доменной границе

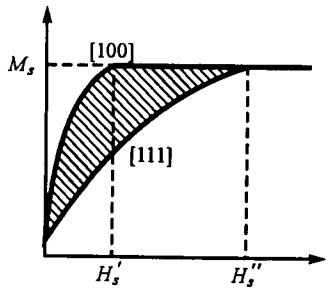


Рис. 16.5. Кривые намагничивания для монокристалла железа

Намагниченность монокристалла ферромагнетика анизотропна (рис. 16.5). Кристалл железа в направлении ребра куба $< 100 >$ намагничивается до насыщения M_S при значительно меньшей напряженности поля $H_S{}'$ по сравнению с $H_S{}''$ при намагничивании в направлении диагонали куба $< 111 >$ или в других кристаллографических направлениях. Следовательно, в монокристалле железа имеется шесть направлений легкого намагничивания, развернутые между собой на 90 или 180°, по которым и ориентируются векторы намагниченности доменов (см. рис. 16.3).

Удельная энергия, которую необходимо затратить на перемагничивание из направления легкого намагничивания в направление трудного намагничивания (заштрихованная зона на рис. 16.5), называется *константой кристаллографической магнитной анизотропии* K. Например, для железа при 20°C $K = 4,2 \cdot 10^4$ Дж/м^3. В поликристаллических материалах эффекты анизотропии усредняются, поэтому магнитная анизотропия не обнаруживается. Однако прокаткой можно создать кристаллографическую анизотропию, которая облегчит намагничивание.

Магнитная индукция — плотность магнитного потока — определяется как сумма внешнего H и внутреннего M магнитных полей:

$$B = \mu_0(H + M), \tag{16.1}$$

где μ_0 — магнитная постоянная, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м.

Интенсивность роста индукции при увеличении напряженности намагничивающего поля характеризует магнитная проницаемость μ. Она определяется как тангенс угла наклона касательной к первичной кривой намагничивания $B = f(H)$ (рис. 16.6).

При этом различают начальную магнитную проницаемость $\mu_н$ при $H \approx 0$ и максимальную μ_{max}.

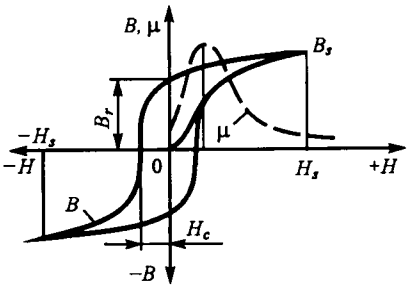


Рис. 16.6. Петля гистерезиса ферромагнетика

Кроме абсолютной магнитной проницаемости μ_1, единица измерения которой Гн/м, используют безразмерную относительную магнитную проницаемость $\mu' = \mu/\mu_0$.

Процессы намагничивания полностью необратимы. Если магнитное поле, доведенное до $+H_S$, уменьшать до нуля (см. рис. 16.6), то индукция сохранит определенное значение B_r, называемое *остаточной индукцией*. Намагничивание поликристалла полем обратного знака уменьшает индукцию B, и при напряженности поля H_c индукция падает до нуля. Напряженность магнитного поля, равная H_c, называется *коэрцитивной силой*. При перемагничивании от $+H_S$ до $-H_S$ и обратно кривые не совпадают. Площадь, ограниченная этими кривыми, определяет *потери на гистерезис* или перемагничивание.

Кривая намагничивания и форма петли гистерезиса — важнейшие характеристики ферромагнетика, так как они определяют основные его константы, а следовательно, и области применения.

При намагничивании изменяется доменная структура поликристалла ферромагнетика (рис. 16.7). При слабых полях наблюдается смещение границ доменов, в результате чего происходит увеличение тех доменов, векторы намагниченности которых составляют с направлением поля H меньший угол. Эти домены находятся в энергетически выгодном поло-

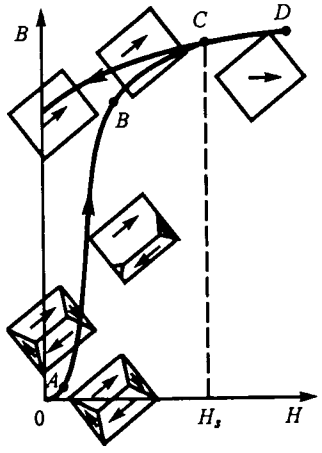


Рис. 16.7. Изменение индукции и доменной структуры при намагничивании ферромагнетика

жении и при увеличении напряженности поля продолжают расти, что сопровождается переориентацией моментов атомов (см. рис. 16.7). На начальном этапе (участок OA) процесс обратим. Затем он приобретает необратимый характер и сопровождается интенсивным ростом индукции (участок AB). Процесс смещения доменных стенок продолжается до тех пор, пока не исчезнут домены, ориентированные невыгодно по отношению к полю. Доменная структура исчезает, каждый кристалл становится однодоменным. Дальнейший процесс намагничивания (участок BC) состоит в том, что векторы намагниченности кристаллов вращаются до полного совпадения с направлением внешнего поля. Полная ориентация векторов намагниченности вдоль поля соответствует индукции насыщения B_S.

Процесс вращения векторов намагниченности кристаллов полностью обратим. Энергия, затрачиваемая на вращение вектора намагниченности, определяется константой анизотропии K. Процесс намагничивания на этой стадии происходит тем легче, чем меньше константа магнитной анизотропии.

Намагничивание в полях напряженностью меньше H_S называют *техническим намагничиванием*, а в полях с большей напряженностью — истинным намагничиванием, или *парапроцессом*. В последнем случае оставшиеся непараллельные магнитные моменты атомов ориентируются параллельно направлению поля.

В действительности строгую ориентацию всех моментов атомов можно было бы наблюдать только при абсолютном нуле. При всех других температурах из-за теплового движения моменты приобретают не строго параллельную ориентацию, что ведет к уменьшению намагниченности и индукции. По мере повышения температуры дезориентация увеличивается, и при температуре точки Кюри θ намагниченность вообще исчезает.

На процесс намагничивания кроме магнитной анизотропии существенно влияют и магнитострикционные явления, которые могут как облегчать, так и тормозить намагничивание. При техническом намагничивании размер домена l в направлении магнитного поля изменяется на величину $\lambda = \pm\Delta l/l$, называемую *коэффициентом линейной магнитострикции*. Значение и знак этого коэффициента зависят от природы ферромагнетика, кристаллографического направления и степени намагниченности.

При намагничивании в полях $H > H_S$ увеличивается и объем кристалла. Относительное изменение объема называют коэффициентом λ_S объемной магнитострикции парапроцесса. Обычно этот коэффициент мал, но у некоторых сплавов, называемых инварами, его значения достаточно велики.

При разработке магнитных материалов с заданными свойствами следует учитывать, что магнитные характеристики M_S, B_S, λ_S, K и θ зависят только от химического состава ферромагнетика, а характеристики μ, H_c, B_r, H_S зависят также и от вида термической обработки, так как являются структурно чувствительными.

Легко намагничиваются (малое значение H_S) химически чистые ферромагнитные металлы и однофазные сплавы на их основе. Количество кристаллических дефектов в них должно быть минимальным, например, границы кристаллов должны иметь минимальную протяженность, что обеспечивается крупнокристаллической структурой.

Если размер кристаллов ферромагнетика приближается к размерам доменов, то при намагничивании и размагничивании возможен только процесс вращения векторов намагничивания, что сопровождается небольшими изменениями намагниченности M и индукции B. Петля гистерезиса принимает прямоугольную форму.

Для намагничивания нежелательны дислокации и остаточные напряжения, для устранения которых в конце технологического процесса применяют термическую обработку — отжиг. Особенно вредны примеси, образующие в кристаллической решетке основного ферромагнетика примесные дефекты или собственные мелкодисперсные фазы. В обоих случаях смещение доменной стенки и вращение векторов намагничивания затрудняются.

Намагничивание ферромагнетика идет тем легче, чем меньше K и λ_S. Уменьшить их влияние можно путем изменения химического состава ферромагнетика.

16.2. Магнитомягкие материалы

Магнитомягкие материалы намагничиваются в слабых магнитных полях ($H \leq 5 \cdot 10^4$ А/м) вследствие большой магнитной проницаемости ($\mu'_{\text{н}} \leq 70 \cdot 10^3$ и $\mu'_{\max} \leq 240 \cdot 10^3$) и малых потерь на перемагничивание.

Такие материалы применяют для изготовления сердечников катушек, электромагнитов, трансформаторов, динамомашин.

При перемагничивании ферромагнетиков в магнитном поле возникает несколько видов энергетических потерь. Потери на гистерезис или перемагничивание для магнитомягких материалов невелики, в отличие от тепловых удельных потерь, связанных с возникновением токов Фуко.

При заданной напряженности магнитного поля H тепловые потери растут пропорционально квадратам амплитуды магнитной продукции B_m, частоты магнитного поля f, толщины сердечника d и обратно пропорционально удельному электрическому сопротивлению ρ.

В переменных полях появляется еще один вид потерь, как результат сдвига по фазе индукции B и напряженности поля H. В таком поле магнитная проницаемость выражается комплексным числом

$$\mu = \mu_1 + i\mu_2. \tag{16.2}$$

Потери энергии характеризует $\operatorname{tg}\delta = \mu_2/\mu_1$. С ростом частоты поля μ_1 снижается интенсивнее, чем растет μ_2.

Тепловые потери и значение $\operatorname{tg}\delta$ определяют допустимые рабочие частоты, поэтому магнитомягкие материалы подразделяют на низко- и высокочастотные.

16.2.1. Низкочастотные магнитомягкие материалы

Низкочастотные магнитомягкие материалы в свою очередь подразделяют на низкочастотные с высокой индукцией насыщения B_S и низкочастотные с высокой магнитной проницаемостью μ (начальной $\mu_н$ и максимальной μ_{max}).

Материалы с высокой индукцией насыщения

К этим материалам прежде всего относят железо, нелегированные и легированные электротехнические стали. Благодаря большой магнитной индукции ($B_S \leq 2{,}15$ Тл), малой коэрцитивной силе ($H_c \leq 100$ А/м), достаточно высокой магнитной проницаемости ($\mu'_{max} \leq 63 \cdot 10^3$) и хорошей технологичности их применяют в электротехнике для магнитных полей напряженностью от 10^2 до $5 \cdot 10^4$ А/м.

Магнитные свойства железа приведены в табл. 16.1. Наибольшее количество примесей содержит технически чистое железо. При содержании 0,02 – 0,04 % С и остальных примесей в количестве 0,6 % железо обладает достаточно хорошими магнитными свойствами: $H_c = 64$ А/м и $\mu'_{max} = 7{,}2 \cdot 10^3$. В процессе изготовления проката в нем возникают остаточные напряжения, а в решетке — большое количество дислокаций, что ухудшает магнитные свойства железа. Отжиг в вакууме или водороде устраняет дефекты и напряжения.

Существенное улучшение магнитных свойств можно получить после очистки железа от углерода и примесей электролизом. Такое железо, особенно переплавленное в вакууме, имеет более высокую магнитную проницаемость, которая почти на порядок выше, чем в технически чистом железе. В той же степени снижается H_c.

Таблица 16.1. **Магнитные свойства железа**

Железо	С, %	$\mu'_н \cdot 10^{-2}$	$\mu'_{max} \cdot 10^{-3}$	H_c, А/м
Карбонильное	0,005 – 0,01	32	–	6,4
Электролитическое переплавленное в вакууме	0,01	–	63	7,2
Электролитическое	0,02 – 0,025	6,4	15	28
Технически чистое*	0,02 – 0,04	2,4	7,2	64

*В отожженном состоянии.

Наиболее чистое от углерода и примесей карбонильное железо получают термическим разложением в вакууме карбонила $Fe(CO)_5$ с последующим спеканием порошка железа.

Карбонильное и электролитическое железо из-за сложной технологии используют только в изделиях небольших размеров.

Нелегированные электротехнические стали изготовляют теми же металлургическими способами, что и технически чистое железо; содержание углерода и примесей в них допускается в тех же количествах. Электротехнические стали поставляют с гарантированными магнитными свойствами для электротехнической промышленности. Промышленность выпускает стали различного сортамента, в том числе тонкий лист (табл. 16.2).

Таблица 16.2. **Магнитные свойства нелегированной электротехнической тонколистовой стали (ГОСТ 3836–83)**

Марка стали	H_c, А/м	$\mu'_{max} \cdot 10^{-3}$	B, Тл, при $H = 30$ кА/м
10895 20895	95	3	2,05
10864 20864	64	4,5	2,05
10848 20848	48	4,8	2,05

Первая цифра в марке стали указывает способ изготовления: 1 — горячекатаная сталь, 2 — холоднокатаная изотропная; вторая — тип по

содержанию кремния (0 – $\leq 0,03$ %); третья — определяет основное свойство, которое гарантирует завод-изготовитель, например, цифра 8 обозначает коэрцитивную силу H_c, а две последние цифры — значение H_c (в А/м).

Нелегированную сталь применяют в электротехнической промышленности. Однако низкое удельное электрическое сопротивление ($\rho \leq$ $\leq$ 0,1 мкОм · м) увеличивает тепловые потери при перемагничивании, а это ограничивает ее применение устройствами с постоянным магнитным полем.

Электрическое сопротивление стали можно повысить легированием недефицитным кремнием. Растворяясь в железе, он образует легированный твердый раствор. Один процент кремния повышает удельное электросопротивление на 0,12 мкОм·м. При отжиге кремний способствует росту кристаллов и тем самым несколько уменьшает H_c.

Снижение общих потерь при перемагничивании кремнистой стали определяется главным образом увеличением удельного электросопротивления стали, которое продолжает повышаться с увеличением содержания кремния в стали, но при этом сильно падает пластичность. Стали с содержанием кремния выше 4 % хрупки, плохо прокатываются, что затрудняет получение тонколистового проката. Для уменьшения тепловых потерь сердечники из кремнистой стали используют в виде тонких (< 1 мм) листов с прослойкой изоляции (полимеры, оксиды).

Магнитные свойства легированной электротехнической стали приведены в табл. 16.3.

Первая цифра в марке определяет вид проката и структуру: 1 — горячекатаная изотропная, 2 — холоднокатаная изотропная, 3 — холоднокатаная анизотропная с кристаллографической текстурой направления [100]; вторая — процентное содержание Si: 0– < 0,4 %, 1 – 0,4 – 0,8 %, 2– > 0,8–1,8 %, 3– > 1,8–2,8 %, 4– > 2,8–3,8 %, 5–3,8–4,8 %; третья — потери на гистерезис и тепловые потери при определенном значении B и f (например, 1 — удельные потери при $B = 1,5$ Тл и $f \leq 50$ Гц ($p_{1,5/50}$)); четвертая — тип стали и уровень основной нормируемой характеристики: 1 — нормальный; 2 — повышенный; 3 — высокий и т.д.

Стальную продукцию изготовляют с защищенной и незащищенной покрытиями поверхностью. Термостойкие покрытия обозначают буквой Т, нетермостойкие — буквой Н. Дополнительно ставится буква Ш, если сталь улучшенной штампуемости. В состоянии поставки стальная продукция разделяется на отожженную и неотожженную (полуготовую). Детали магнитных систем из полуготовой стали отжигают после штамповки

Таблица 16.3. **Магнитные свойства легированной электротехнической тонколистовой стали (ГОСТ 21427–75)**

Сталь	Толщина листа, мм	$p_{1,5/50}$, Вт/кг	B, Тл, при H, кА/м, не менее	
			2,5	30
Горячекатаная изотропная				
1311	0,50	6,1	1,48	1,95
1411	0,50	4,4	1,46	1,94
1511	0,50	3,5	1,46	1,90
Холоднокатаная изотропная				
2011	0,65	10,0	1,60	2,02
2111	0,65	9,0	1,58	2,0
2211	0,65	7,0	1,56	1,96
2311	0,65	5,8	1,52	1,96
2411	0,50	3,6	1,49	1,96
Холоднокатаная анизотропная				
3411	0,50	2,45	1,75	–
3416	0,28	0,89	1,9	–

и вырубки, при этом снимается краевой наклеп и магнитные характеристики улучшаются. Основную массу продукции ($\sim 95\,\%$) составляет тонколистовая сталь, используемая при промышленной частоте 50 Гц. Доля тончайшей (0,05 – 0,15 мм) анизотропной стали составляет $\sim 1\,\%$.

Качество электротехнических сталей характеризуется не только магнитными и механическими свойствами, но также точностью листов, лент и свойствами электроизоляционных покрытий.

Согласно ГОСТ 12119.0–98 магнитные свойства сталей характеризуются потерями на перемагничивание, магнитной индукцией при определенной напряженности магнитного поля, коэрцитивной силой, анизотропией (для холоднокатаной изотропной стали) и допустимым их изменением в процессе эксплуатации (из-за старения).

Для изделий, работающих на частоте 50 Гц, общие потери измеряют при значениях магнитной индукции 1,0; 1,5 и 1,7 Тл. Магнитные потери сталей для высокочастотной аппаратуры определяют при повышенных частотах (до 10 кГц) и заданных значениях магнитной индукции. Как следует из табл. 16.3, с повышением содержания кремния потери при частоте

50 Гц и магнитная индукция уменьшаются. Потери при частотах 400 и 1000 Гц у тончайшей (0,05 – 0,15 мм) анизотропной стали, содержащей 2,5 – 3,8 % Si, почти в 10 раз больше, чем при частоте 50 Гц. Для вращающихся магнитопроводов электродвигателей, генераторов и других машин анизотропия стали является причиной дополнительных потерь. Для изотропных сталей допустимую анизотропию свойств оценивают разностью значений B_{2500}, определенных вдоль и поперек направления прокатки при $H = 2500$ А/м.

При эксплуатации магнитопроводы нагреваются и потери возрастают из-за прохождения процесса старения. Коэффициент старения

$$K_{\text{ст}} = \frac{p_2 - p_1}{p_1} \cdot 100\,\%,$$

где p_1 и p_2 — удельные потери до и после старения материала соответственно, Вт/кг. Для изотропных сталей $K_{\text{ст}} = 4 \ldots 8\,\%$, для анизотропных — 2 – 4 %. Чем больше кремния содержит сталь, тем медленнее развивается старение.

Коэффициент заполнения k характеризует плотность сборки магнитопровода. Увеличение его значения на 1 % равноценно уменьшению потерь на 2 – 3 % и повышению магнитной индукции на 1 – 2 %. Коэффициент заполнения $k = m/(V\gamma)$, где m — масса образца магнитопровода, кг; V — объем образца после спрессовывания под давлением 0,35 МПа, м^3, γ — плотность стали, т/м^3. Как правило, $k = 92 \ldots 97\,\%$, меньшие значения установлены для изотропной стали с покрытиями, большие — для анизотропной стали без покрытий.

Отклонения от плоскостности и заданной толщины, а также дефекты поверхности листов уменьшают коэффициент заполнения и снижают точность сборки и качество магнитопроводов. Повышение силы сжатия при сборке создает напряжения в материале магнитопровода и увеличивает потери. Поэтому установлены нормы на отклонение от плоскостности, толщину листа и размеры поверхностных дефектов.

Потери возрастают при загрязнении электротехнической стали неметаллическими включениями и дисперсными частицами карбидов, поэтому технология ее производства предусматривает меры повышения ее чистоты.

Влияние содержания кремния на удельные потери можно оценить сопоставлением свойств сталей 2011, 2111, 2211, 2311, 2411. Значение $p_{1,5/50}$ с увеличением содержания кремния уменьшается от 8 до 3,6 Вт/кг. С уменьшением толщины листа удельные потери снижаются.

После технологических операций, необходимых для изготовления деталей магнитопровода (резка, штамповка и др.), магнитные свойства сталей ухудшаются, т.е. увеличивается коэрцитивная сила, а следовательно, и потери на гистерезис. Для восстановления магнитных свойств применяют отжиг при температуре ниже температуры фазового превращения (880 – 900 °С) в среде, предохраняющей от окисления и науглероживания. Если отжиг ведут в водородно-азотной атмосфере, то это очищает сталь от вредных примесей и ее магнитные свойства улучшаются.

Легированные электротехнические стали применяют в электротехнических изделиях, рассчитанных на работу при частотах до $f \leq 400$ Гц. Стали с более низким содержанием кремния 2011, 2211 используют для сердечников, работающих при частотах до 100 Гц и напряженности поля $H \leq 5 \cdot 10^4$ А/м. Стали с повышенным содержанием кремния (2311, 2411 и 1311, 1411) используют при частотах до 400 Гц, но в более слабых полях ($H \geq 10^2$ А/м).

Наибольшее значение B_S для ферромагнетиков имеют высоколегированные кобальтовые сплавы. Например, сплав 50КФ2, содержащий 50 % Co и 2 % V, обладает индукцией насыщения $B_S = 2{,}3$ Тл в магнитном поле напряженностью $H_S = 8$ кА/м. Железо в таком поле имеет $B = 1{,}5$ Тл. Дефицитность кобальта ограничивает применение этих сплавов.

Материалы с высокой магнитной проницаемостью

Для достижения больших значений индукций в очень слабых магнитных полях ($H \leq 10^2$ А/м) применяют сплавы, отличающиеся большой начальной проницаемостью. Это сплавы систем Fe – Ni (пермаллои), Fe – Co, Fe – Al (альсиферы).

Для маркировки магнитомягких сплавов используют буквенно-цифровую систему. Буквами обозначают элементы так, как это принято для маркировки сталей. Дополнительно введены обозначения железа — Ж, рения — И, бериллия — Л, редкоземельных металлов — Ч. Марка сплава содержит число, указывающее среднее содержание в процентах основного элемента (кроме железа), и букву, обозначающую этот элемент. В отличие от сталей, массовые доли других легирующих элементов, как правило, не указывают, а приводят лишь их буквенные обозначения. В конце марки могут стоять буквы А или П, обозначающие повышенное качество сплава и прямоугольность петли гистерезиса соответственно. Например: 79НМ — пермаллой, содержащий 79 % Ni, легированный молибденом; 8Ю — железоалюминиевый сплав, содержащий 8 % Al; 50НП — пермаллой, содержащий 50 % Ni и имеющий прямоугольную петлю гистерезиса.

Магнитомягкие сплавы являются прецизионными: концентрации легирующих элементов поддерживают в узких интервалах, содержание углерода и других примесей ограничено. Частицы карбидов, оксидов и других включений уменьшают μ и повышают H_c. По качеству сплавы разделяют на три класса: I — с нормальными магнитными свойствами; II — с повышенными магнитными свойствами; III — с высокими магнитными свойствами. Соответственно нормальное качество обеспечивается выплавкой в открытых печах, повышенное — в вакууме; высокое — в вакуумных индукционных печах с последующими переплавами.

По уровню основных свойств сплавы разделяют на восемь групп (табл. 16.4).

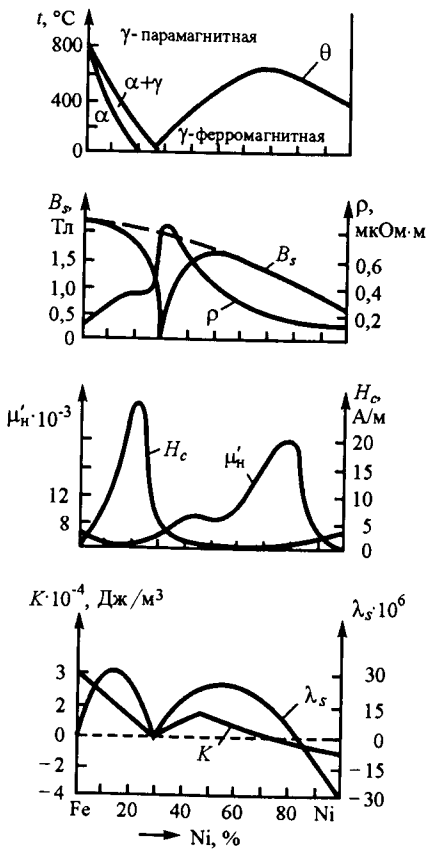


Рис. 16.8. Влияние содержания никеля на магнитные характеристики железоникелевых сплавов

Основное применение этих сплавов — сердечники магнитопроводов различного назначения, в том числе испытывающих нагрев и механические нагрузки при эксплуатации.

Пермаллои с содержанием 45 – 83 % Ni характеризуются большой магнитной проницаемостью $\mu'_н \leq 70 \cdot 10^3$; $\mu'_{max} \leq 247 \cdot 10^3$, что обеспечивает их намагничивание в слабых полях (рис. 16.8). Повышенное удельное электросопротивление по сравнению с чистыми металлами Fe и Ni позволяет использовать эти сплавы в радиотехнике и телефонии при частотах до 25 кГц. Малая коэрцитивная сила ($H_c < 16$ А/м) уменьшает потери на гистерезис при перемагничивании. По значению индукции насыщения сплавы с повышенным содержанием никеля уступают железу и стали. В зависимости от состава B_S изменяется в пределах 0,5 – 1,5 Тл. Большим достоинством пермаллоев является их высокая пластичность, что облегчает технологию получения полуфабрикатов: тонких листов, лент и проволоки, используемых при изготовлении сердечников.

Таблица 16.4. **Характеристики магнитного состояния пермаллоев (ГОСТ 10160–75)**

Группа	Марка сплава	B_S, Тл	H_c, А/м	$\mu'_н$	μ'_{max}	ρ, мкОм·м	θ, °С
Сплавы с наивысшей магнитной проницаемостью	79НМ, 80НХС, 76НХД, 74НМД, 78Н	0,5 – 0,8	0,2 – 4	$2{\cdot}10^4 - 2{\cdot}10^5$	$10^5 - 10^6$	0,55 – 0,80	260 – 430
Сплавы с высокой магнитной проницаемостью и повышенным электросопротивлением	5НХС, 88НС, 50НХС-ВИ, 12Ю, 12ЮК	1,0 – 1,4	–	$(1,5-6)\cdot 10^3$	$(15-100)\cdot 10^3$	0,9 – 1,0	300 – 600
Сплавы с высокой магнитной проницаемостью и повышенной индукцией насыщения	50Н, 45Н, 33КМС	1,3 – 1,5	–	$(2-5)\cdot 10^3$	$(2-50)\cdot 10^4$	0,45 – 0,54	450 – 500
Сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса	50НП, 37НКДП, 68НМП, 34НКМП, 80Н2М	$\leq 1,5$	–	$B_r/B_S = 0,80\ldots0,94$	$(4-120)\cdot 10^4$	0,25 – 0,60	500 – 580
Сплавы с высокой индукцией насыщения	18КХ, 27КХ, 49К2Ф, 48КНФ	$\leq 2,4$	–	–	–	0,20 – 0,40	~ 1000
Сплавы с высокой магнитной проницаемостью при однополярном импульсном намагничивании	79НМ, 80Н2М, 77НМД, 80НЮ, 53Н	–	3,2 – 48	$B_r/B_S = 0,90\ldots0,96$	–	0,45 – 0,50	460 – 500
Сплавы с низкой остаточной индукцией	47НК, 47НКХ, 68НМ, 53Н	–	–	$B_r \leq 0,05B_S$	–	0,20–0,40	600–700
Сплавы с высокой коррозионной стойкостью	16Х	1,2 – 1,6	12 – 65	–	$(4,5-15)\cdot 10^3$	0,44 – 0,48	570–680

Магнитные свойства пермаллоев меняются под воздействием даже слабых напряжений. При сжимающих напряжениях всего 5 МПа магнитная проницаемость уменьшается в 5 раз, а коэрцитивная сила возрастает в 2 раза. Поэтому окончательно изготовленные детали надо подвергать термической обработке и в процессе сборки избегать ударов, сильной затяжки или сдавливания обмоткой.

Магнитные свойства пермаллоев зависят от скорости охлаждения. Нейтронно-графическим анализом доказано, что у сплава, содержащего 75 % Ni, при медленном охлаждении при температурах ниже 600°С происходит перестройка в расположении атомов в твердом растворе — неупорядоченный твердый раствор переходит в упорядоченный (последний обладает меньшей магнитной проницаемостью).

Термическую обработку пермаллоев проводят для удаления примесей, остаточных напряжений и укрупнения зерна. Она заключается в медленном нагреве их до 1100 – 1150 °С в среде, защищающей материал от окисления (вакууме, водороде), выдержке при этой температуре 3 – 6 ч в зависимости от размера и массы, медленном охлаждении до 600 °С (100 °С/ч) и дальнейшем быстром охлаждении (400 °С/ч), при котором не происходит упорядочения твердого раствора.

Все пермаллои по составу можно разделить на две группы: низконикелевые (45 – 50 % Ni), имеющие высокую магнитную проницаемость ($\mu'_н \leq 3{,}2 \cdot 10^3$) при относительно высокой индукции насыщения (1,5 Тл), и высоконикелевые (79 – 83 % Ni) с чрезвычайно высокой магнитной проницаемостью ($\mu'_н \leq 28 \cdot 10^3$), но меньшей индукцией насыщения (0,75 Тл).

Железокобальтовые сплавы (18 – 49 % Co) характеризуются большей, чем у железа, индукцией насыщения ($B_S > 2$ Тл) и высокими значениями θ. Их используют в роторах и статорах электрических машин при температурах эксплуатации до 900 °С, магнитопроводах магнитогидродинамических насосов. Для увеличения технологической пластичности железокобальтовых сплавов используют ванадий (1,5 – 2,0 %) в сплавах, содержащих $\sim$ 50 % Co, и хром (0,5 – 0,7 %) в сплавах с 18 – 27 Co.

Для получения максимальных значений магнитных характеристик сплавы отжигают. В отожженном состоянии их механические свойства характеризуются невысокими прочностью ($\sigma_в = 450 \ldots 550$ МПа, $\sigma_{0,2} = 150 \ldots 250$ МПа) и твердостью (120 – 130 НВ).

Для улучшения магнитных и технологических свойств эти сплавы дополнительно легируют Cr, Mo, Cu, Si, Mn и другими элементами. Легирование повышает электросопротивление, уменьшает магнитострикцию и константу кристаллографической магнитной анизотропии, а также затрудняет упорядочение твердых растворов и упрощает технологию отжига изделий (не требуется ускоренное охлаждение, начиная с 600 °С).

Особую группу составляют пермаллои с прямоугольной петлей гистерезиса, которые широко используют в вычислительной технике и устройствах автоматического управления. Отличительная особенность таких материалов — большая остаточная индукция B_r, близкая к B_S (коэффициент прямоугольности $\alpha = B_r/B_S$ у них достигает 0,85 – 0,90 в поле напряженностью $H = 800$ А/м):

	50НП	65НП	79НМП
μ'_{max}	$40 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$	–
H_c, А/м	18	2,8	9,6
B_S, Тл	1,5	1,3	0,61
α при $H = 800$ А/м	0,85	0,90	0,90

Примечание. Толщина ленты из сплавов 50НП и 65НП составляла 0,1 мм, а из сплава 79НМП — 0,003 мм.

Существуют два способа получения материала с прямоугольной петлей гистерезиса: создание кристаллографической или магнитной текстуры. Кристаллографическая текстура достигается посредством холодной пластической деформации при прокатке с большими степенями обжатия, магнитная — путем охлаждения материала при закалке в магнитном поле (термомагнитная обработка). Векторы намагниченности при такой закалке ориентируются вдоль поля. При последующем перемагничивании в том же направлении вращение векторов отсутствует. Кристаллографическую текстуру можно создать в любом материале, способном пластически деформироваться. Магнитная текстура возможна только у некоторых сплавов, так как у чистых металлов (Fe, Ni, Co) она не наблюдается. Несмотря на большие практические достижения в области термомагнитной обработки, сущность этого явления недостаточно ясна.

Преимущество метода термомагнитной обработки состоит в том, что прямоугольную петлю гистерезиса можно получить у ленты любой толщины и в любом направлении, а не только в направлении прокатки. У сплава 50НП прямоугольность петли достигается прокаткой, а у сплавов 65НП и 79НМП — путем обработки в магнитном поле (рис. 16.9). Сердечники, изготовленные из анизотропных лент толщиной 3 мкм, могут работать при частотах 700 кГц, а при толщине

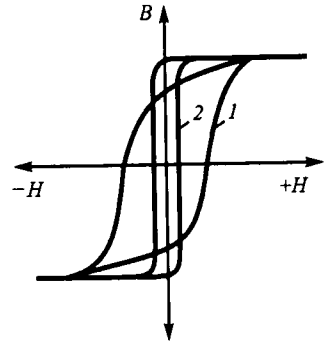


Рис. 16.9. Петля гистерезиса сплава 65НП до (*1*) и после (*2*) обработки в магнитном поле

1,5 мкм — до 1 МГц. Такие ленты в основном изготовляют из сплава 79НМП. Коэффициент прямоугольности этого сплава при таких толщинах составляет $\sim 0{,}9$. Из-за дороговизны тонких ленточных сердечников и невозможности прокаткой получить ленты толщиной менее 0,5 мкм разработаны методы создания тончайших пленок (1 – 10 мкм) путем напыления таких сплавов в вакууме на подложку немагнитного металла.

Железоалюминиевые сплавы со структурой однофазного твердого раствора с ОЦК решеткой характеризуются аномалиями магнитных свойств, что отражает сложность взаимодействия обоих компонентов. При увеличении содержания алюминия понижается θ и уменьшается B_S (при 18 % Al $B_S \cong 0$). В сплаве, содержащем 12 % Al, магнитная анизотропия не проявляется ($K = 0$), но λ_S достигает максимального для этих сплавов значения. При концентрации Al 16 – 17 % константы K и λ_S имеют значения, близкие к нулю. В сплаве Fe – 8 % Al после отжига холоднокатаных лент появляется магнитострикционная анизотропия: значения λ_S вдоль и поперек направления прокатки различные.

Альсиферы при содержании 5,4 % Al и 9,6 % Si имеют нулевые значения K и λ_S и отличаются высокой магнитной проницаемостью. Оптимальное сочетание магнитных свойств реализуется после упорядочения твердого раствора. Альсиферы имеют следующие значения магнитных характеристик: $B_S = 1{,}1$ Тл; $\mu'_{\text{н}} = 35 \cdot 10^3$; $\mu'_{\max} = 116 \cdot 10^3$, $H_c = 1{,}76$ А/м; $\rho = 0{,}81$ мкОм·м и не уступают пермаллоям с высоким содержанием никеля. Преимуществом альсиферов является отсутствие в их составе дорогих или дефицитных элементов.

Альсифер характеризуется высокими твердостью (50 HRC) и сопротивлением изнашиванию. Практическому применению мешает природная хрупкость этих сплавов, что делает их абсолютно недеформируемыми и непригодными для обработки резанием. Изделия получают литьем или порошковой технологией.

Аморфные металлические сплавы (АМС) по химическому составу разделяют на железные, железоникелевые и кобальтовые. Они содержат 20 – 25 % (ат.) элементов-аморфизаторов из числа B, Si, P, C, а также добавки Cr, Mo, Nb, V, Mn. Основной технологией производства лент из АМС является быстрая закалка расплава. Ленты являются основным видом полуфабрикатов, из которых изделия получают гибкой, навивкой, вырубкой.

Исходная магнитная структура АМС формируется при закалке расплава и последующем охлаждении ниже θ. Магнитная структура быстрозакаленных лент является неравновесной и анизотропной. Направления легкого намагничивания определяются преимущественной ориентацией доменных стенок (из-за химической неоднородности ближнего порядка)

и направлением остаточных растягивающих напряжений (магнитоупругая анизотропия из-за геометрической неоднородности ближнего порядка). Магнитоупругая анизотропия пропорциональна $\sigma\lambda_S$ (где σ — напряжение), она пренебрежимо мала у сплавов с $\lambda_S \cong 0$.

Для получения устойчивого комплекса свойств (табл. 16.5) ленты АМС отжигают ниже $t_к$ с наложением магнитного поля и без него. Отжиг без наложения магнитного поля при нагреве выше θ с регулируемым охлаждением устраняет последствия структурной релаксации: уменьшается H_c, повышается $\mu'_н$, устраняется магнитоупругая анизотропия несмотря на увеличение λ_S, так как снимаются остаточные напряжения. Отжиг в продольном магнитном поле создает продольную ориентацию доменов ($B_r/B_S \geq 0{,}9$), значительно возрастает μ'_{max} и уменьшаются потери при повышенных частотах. Отжиг в поперечном магнитном поле обеспечивает поперечную ориентацию доменов ($B_r/B_S < 0{,}1$) и снижает потери при повышенных частотах; полученная ориентация доменов обеспечивает линейное увеличение $\mu_н$ при возрастании напряженности поля от 0 до 1 кА/м.

Таблица 16.5. **Магнитные свойства аморфных сплавов**

Марка сплава	B_S, Тл	B_r/B_S	H_c, А/м	$\mu'_н \cdot 10^{-3}$	$\mu'_{max} \cdot 10^{-3}$
			Железные		
2НСР*[1]	1,5	$\leq 0{,}1$	3 – 5	–	–
10НСР*[1]	1,35	$\leq 0{,}1$	То же	–	–
9КСР*[2]	1,56	$\geq 0{,}9$	То же	–	–
			Железоникелевые		
АМАГ225*[3]	1,2	–	0,45	2,2	500
АМАГ245*[3]	0,85	–	0,18	10	500
			Кобальтовые		
84КСР*[3]	0,7	$> 0{,}4$	0,5	10	≤ 1000
84КХСР*[3]	0,58	$> 0{,}5$	0,8	20	500

Примечание. У сплава 84КСР $B_r/B_S \leq 0{,}05$ после отжига в поперечном магнитном поле.

*[1]После отжига в поперечном магнитном поле. *[2]То же в продольном магнитном поле. *[3]То же без наложения магнитного поля.

Некоторые АМС используют в закаленном состоянии, так как комплекс магнитных свойств у них достаточно хорош. Например, кобальтовый сплав 71КНСР имеет $\mu'_н = 10^4$ и $\mu'_{max} = 15 \cdot 10^4$.

АМС систем «металл – неметалл» после отжига становятся хрупкими, поэтому для них все технологические операции (вырубка, навивка и т.п.) выполняют до отжига.

АМС на основе железа имеют ($B_S = 1,5 \ldots 1,6$ Тл) и малые потери на перемагничивание при обычных и повышенных частотах (до 10^4 Гц). У этих АМС потери на порядок ниже, чем у кремнистых электротехнических сталей. Железные АМС используют в качестве материала сердечников высокочастотных трансформаторов, дросселей, магнитных усилителей; их применяют в магнитомеханических системах благодаря значительной магнитострикции и высокой чувствительности магнитных свойств к приложенным нагрузкам, а также в механических фильтрах, линиях задержки, датчиках, магнитострикционных вибраторах.

В железоникелевых АМС введение никеля понижает B_S. Так, в сплавах с оптимальным соотношением железа и никеля (Fe/Ni = 1) $B_S = 0,7 \ldots 1$ Тл. Коэрцитивная сила этих сплавов на порядок меньше, чем железных АМС ($H_c < 0,5$ А/м). Магнитострикция железоникелевых АМС примерно в 3 раза меньше, чем железных. Особенностью этих сплавов являются весьма низкие потери на перемагничивание и высокие значения $\mu'_{\text{н}}$ или $\mu'_{\max}$, достигаемые специальной обработкой. Железоникелевые АМС применяют в качестве материала сердечников малогабаритных трансформаторов, магнитных фильтров, магнитных экранов. АМС на основе кобальта имеют $B_S = 0,5 \ldots 0,6$ Тл, близкую к нулю магнитострикцию и малую коэрцитивную силу (не более 0,5 А/м). По поведению в магнитных полях небольшой напряженности эти АМС во многом сходны с пермаллоями ($\mu'_{\text{н}} \cong 10^5$, $\mu'_{\max} > 8 \cdot 10^5$). Свойства сплавов улучшают легированием небольшим (до 5 % (ат.)) количеством Fe, Mn, Cr, V, Nb, Mo. Железо или марганец повышают B_S, но одновременно снижают λ_S ниже 10^{-6}. Прочие элементы, практически не изменяя λ_S, понижают θ ниже $t_{\text{к}}$.

16.2.2. Высокочастотные магнитомягкие материалы

Общая характеристика ферритов

К этой группе материалов относятся ферриты. Они представляют собой магнитную керамику, получаемую спеканием оксида железа с оксидами других металлов. Характерная особенность свойств ферритов — высокое, как у полупроводников, удельное электрическое сопротивление ($10^3 - 10^{11}$ Ом · м). Вследствие низкой (в $10^8 - 10^{14}$ раз меньшей, чем

у металлических ферромагнетиков) электропроводности потери на вихревые токи у ферритов минимальны, что обусловило их широкое применение в технике высоких и сверхвысоких частот. По магнитным свойствам ферриты уступают металлическим ферромагнетикам и не могут с ними конкурировать в области низких частот. Ферриты имеют невысокую индукцию насыщения ($B_S < 0{,}4$ Тл), относительно большую коэрцитивную силу ($H_c \leq 180$ А/м) и невысокую температуру точки Кюри ($\theta \leq 300\,^\circ$C), что ограничивает их рабочую температуру и ухудшает температурную стабильность свойств. Ферриты — твердые и хрупкие материалы, обрабатывать которые можно только алмазным инструментом.

Большинство применяемых ферритов обладают кристаллической структурой шпинели и отвечают формуле: $MeO \cdot Fe_2O_3$, где Me — двухвалентные металлы (Mn, Ni, Mg, Ba, Co, Cu, Zn, Cd). К этой группе относится также феррит одновалентного лития $Li_2O \cdot 5Fe_2O_3$.

По строению ферриты представляют собой ионные кристаллы. Их кристаллическую решетку образуют отрицательные ионы кислорода и положительные ионы металлов. Элементарная ячейка ферритов типа шпинели состоит из восьми формульных единиц $MeO \cdot Fe_2O_3$. Она содержит 32 иона кислорода и 24 иона металлов (8 ионов Me^{2+} и 16 ионов Fe^{3+}). Ионы кислорода образуют ГЦК решетку. Между ионами кислорода имеются 64 тетраэдрические поры (поры A) и 32 октаэдрические поры (поры B), в которых располагаются ионы металлов, занимая 8 пор A и 16 пор B. Между ионами металлов в этих порах существует сильное обменное взаимодействие, приводящее к антипараллельному, как у антиферромагнетиков, расположению спиновых магнитных моментов. Однако в отличие от антиферромагнетиков у ферритов суммарный магнитный момент ионов в порах B не равен суммарному магнитному моменту в порах A. Из-за нескомпенсированного антиферромагнетизма ферриты называют ферримагнетиками. Небольшой результирующий момент определяет невысокую индукцию насыщения ферритов. Результирующий момент обусловлен неодинаковыми магнитными моментами ионов, расположенных в порах A и B, или разным числом ионов в этих порах.

Расположение ионов в порах A и B у большинства ферритов соответствует обращенной или смешанной структуре шпинели. В структуре обращенной шпинели ионы Me^{2+} занимают 8 пор B, а ионы Fe^{3+} — 8 пор B и 8 пор A. Условная формула таких ферритов: $\overleftarrow{Fe^{3+}}\,(\overrightarrow{Me^{2+}} + \overrightarrow{Fe^{3+}})O_4^{2-}$, где в скобках указаны ионы, расположенные в порах B, а перед скобками — ионы, находящиеся в порах A. Результирующий магнитный момент создают ионы Me^{2+}, так как магнитные моменты ионов Fe^{3+} компенсируются. Обращенную структуру шпинели имеют никелевый и медный ферриты.

Для смешанной структуры шпинели характерно, что ионы Me^{2+} и Fe^{3+} располагаются как в порах B, так и в порах A. Расположение ионов в таких ферритах отвечает формуле $\overleftarrow{Me_n^{2+}} + \overleftarrow{Fe_{1-n}^{3+}}\ (\overrightarrow{Me_{1-n}^{2+}} + \overrightarrow{Fe_{1+n}^{3+}})O_4^{2-}$ (где n — коэффициент, характеризующий меру обращенности). При $n = 0$ получается обращенная структура шпинели, при $0 < n < 1$ — смешанная. Значение n зависит от технологии получения ферритов.

В технике преимущественно применяют не простые (однокомпонентные), а сложные ферриты, получаемые из смеси нескольких оксидов двухвалентных металлов. Ценными свойствами обладают ферриты, представляющие твердые растворы ферритов цинка и кадмия. В состав сложных ферритов вводят также оксиды трехвалентных металлов (Cr, Al). Многообразие сочетаний исходных компонентов предоставляет возможность получать ферриты с разнообразными свойствами. На рис. 16.10 в качестве примера показано изменение свойств никель-цинкового феррита при изменении в нем концентрации оксида цинка. Немагнитный цинковый феррит, добавленный в никелевый феррит, понижает θ, H_c и резко увеличивает $\mu'_н$, поэтому состав феррита должен быть точно выдержан. Этот фактор предъявляет повышенные требования к технологии получения ферритов, включая и необходимость точного поддержания всех технологических параметров — температуры спекания, размера частиц порошков и т.д.

Особенность свойств ферритов состоит в том, что при нагреве начальная магнитная проницаемость сначала возрастает, а затем резко падает при температуре точки Кюри (рис. 16.11), которая и определяет допустимую рабочую температуру феррита.

Важной характеристикой ферритов, влияющей на область их применения, является критическая частота $f_{кр}$, при которой начинает резко возрастать тангенс угла потерь. Граничной частотой принято считать частоту, при которой $\operatorname{tg}\delta \leq 1$.

Ферриты для устройств, применяемых на радиочастотах

К ним относятся марганцево-цинковые и никель-цинковые ферриты (табл. 16.6).

На первом месте в марке стоит число, обозначающее количественное значение $\mu'_н$; на втором — буквы, определяющие частотный диапазон; Н — низкочастотные ($f_{кр} = 0{,}1 - 20$ МГц), ВЧ — высокочастотные ($f_{кр} = 30 - 300$ МГц); на третьем — буква, обозначающая легирующий оксид: Н — никель-цинковый, М — марганцево-цинковый. Для высокочастотных ферритов легирующий оксид не указывается, а приводится его разновидность, например: 30ВЧ2–$\mu'_н = 30$, высокочастотный, разновидность вторая.

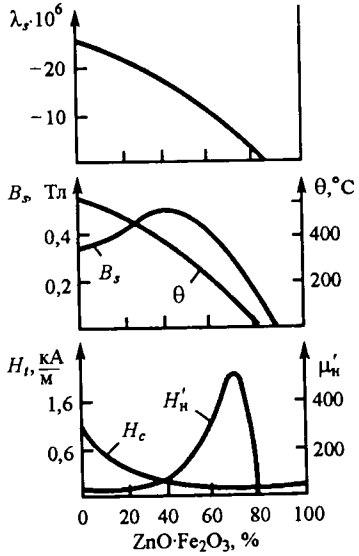


Рис. 16.10. Влияние содержания цинкового феррита $ZnO \cdot Fe_2O_3$ в никелевом феррите $NiO \cdot Fe_2O_3$ на магнитные свойства последнего

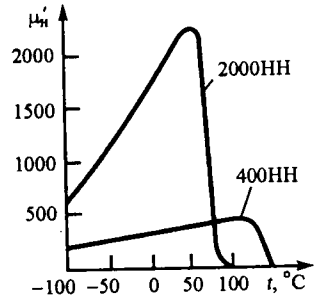


Рис. 16.11. Влияние температуры нагрева на магнитную проницаемость никель-цинковых ферритов

Таблица 16.6. **Свойства некоторых ферритов, применяемых при работе в слабых полях на низких и высоких радиочастотах**

Группа	Марка феррита	$\mu'_н$	ρ, Ом·м	$f_{кр}$, МГц, при $\operatorname{tg}\delta = 0,1$
1	4000НМ	4000	10^3	0,1
	1000НМ	1000	$5 \cdot 10^3$	1,0
2	1000НМ3	1000	10^5	2,2
1	1000НН	1000	10^5	0,4
	400НН	400	10^6	2,0
2	300НН	300	10^8	5
	60НН	60	10^8	55
3	100ВЧ	100	10^{10}	35
	30ВЧ2	30	10^{11}	200

Марганцево-цинковые ферриты обладают высокой магнитной проницаемостью, но имеют относительно небольшое удельное электрическое сопротивление (10^3 до 10^5 Ом · м), что ограничивает их использование при высоких частотах (до 3 МГц).

Никель-цинковые ферриты отличаются высоким удельным электрическим сопротивлением (до 10^{11} Ом · м), малыми потерями; поэтому их используют при более высоких частотах (до 200 МГц) и подразделяют на три группы.

Ферриты первой группы (1000НН, 400НН) и не содержат специальных присадок и применяются для работы в слабых и средних полях на частотах до 2 МГц. Ферриты второй группы (300НН, 60НН) содержат 50 % Fe_2O_3 и 1 – 8 % других оксидов. Их применяют для работы на частотах до 55 МГц. Ферриты третьей группы (100ВЧ, 30ВЧ2) содержат избыток Fe_2O_3 (54 – 59 %), а также присадки кобальта и других оксидов. Они имеют меньшие потери на вихревые токи и предназначены для использования в слабых полях на частотах до 200 МГц. Из-за высокой температуры точки Кюри они обладают малым температурным коэффициентом магнитной проницаемости в широком интервале температур.

Ферриты для устройств, применяемых на высоких (до 800 МГц) и сверхвысоких (≥ 800 МГц) частотах

Ферриты для устройств, применяемых на высоких частотах, имеют сложный состав, их изготовляют из четырех и более оксидов. К ним также относится двойный литиевый $Li_2O \cdot 5Fe_2O_3$ и тройной кобальт-бариевый $(BaCo)O \cdot Fe_2O_3$ ферриты с ГП решеткой.

Применение ферритов в СВЧ диапазоне основано на явлениях эффекта Фарадея и ферромагнитного резонанса.

Эффект Фарадея используют в модуляторах, фазовращателях, циркуляторах и других устройствах антенной техники. Он состоит в повороте плоскости поляризации плоскополяризованной волны, распространяющейся вдоль подмагниченного постоянным полем феррита. Угол поворота φ пропорционален длине стержня феррита и напряженности подмагничивающего поля. Чем меньше напряженность поля, требуемая для поворота плоскости поляризации на заданный угол φ, тем активнее феррит, выше его функциональные свойства.

Ферромагнитный резонанс возникает в тех случаях, когда на феррит, перемагничиваемый высокочастотным полем, наложено перпендикулярное постоянное магнитное поле H_0. Это поле вызывает прецессию орбитального момента электрона, частота которой ω_0 изменяется пропорционально H. При определенной H_0 значение ω_0 совпадает с частотой высокочастотного поля, и наступает ферромагнитный резонанс. Он проявляется в уменьшении μ_1 и росте μ_2 в некоторой области поля ΔH_0 (рис. 16.12). В этой области резко возрастает $\mathrm{tg}\delta$, и при определенном (обратном) направлении магнитного поля происходит полное поглощение его энергии. На

принципе избирательного поглощения основано использование ферритов в резонансных вентилях, фильтрах, быстродействующих переключателях и в других устройствах.

Свойства ферритов характеризует ширина ΔH_0 резонансной кривой на уровне половины высоты резонансного максимума. Большинство СВЧ преобразователей работает в до- и зарезонансных полях, поэтому важно обеспечить узкую резонансную полосу. Значение ΔH_0 тем меньше, чем больше плотность и меньше кристаллографическая анизотропия материала.

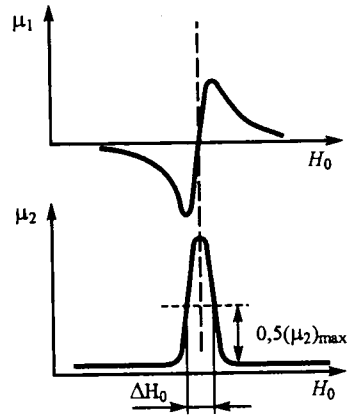


Рис. 16.12. Изменение μ_1 и μ_2 феррита-граната в условиях магнитного резонанса

Ферриты для СВЧ устройств должны обладать высоким удельным электросопротивлением ($\rho = 10^6 \ldots 10^{11}$ Ом · м) и высокой температурой точки Кюри. Маркируют ферриты этой группы по длине волны в сантиметрах, на которой они используются: 1СЧ, 2СЧ, 3СЧ, 4СЧ, ... , 80СЧ.

Для длин волн $\lambda = 1 \ldots 3$ см применяют никелевый феррит, двойные ферриты, содержащие оксиды магния и марганца, никеля и магния и другие со структурой шпинели. Они имеют $\Delta H_0 = 10 \ldots 100$ кА/м. Для длин волн $\lambda = 4 \ldots 10$ см используют тройные ферриты, содержащие оксиды MgO, MnO и ZnO и полиферриты, содержащие кроме перечисленных оксиды CuO и CoO. Оксиды меди уменьшают пористость, а оксиды кобальта снижают константу анизотропии. Для длин волн $\lambda > 5$ см с целью снижения магнитных потерь от ферритов требуется малая намагниченность насыщения. Это требование обеспечивается введением в состав ферритов Cr_2O_3 и особенно Al_2O_3 (магниевые феррохромат и ферроалюминат). Чем больше содержание Al_2O_3, тем выше ρ и температура точки Кюри. Ширина резонансной полосы таких полиферритов составляет 10 кА/м и менее.

Для длин волн $\lambda \geq 10$ см применяют ферриты-гранаты (10СЧ6, 30СЧ3, 40СЧ2, 60СЧ, 80СЧ и др.). Они имеют кристаллическую решетку минерала граната и формулу $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, где Me — иттрий. В некоторых ферритах иттрий частично замещен гадолинием или другим лантаноидом. Ферриты-гранаты иттриевой группы применяют в виде поли- и монокристаллов. Поликристаллические ферриты-гранаты имеют узкую

резонансную полосу ($\Delta H_0 = 4$ кА/м). Наиболее ценные свойства у монокристаллических ферритов ($\Delta H_0 = 0{,}3 \ldots 0{,}8$ кА/м), их используют для работы на частотах 4000 – 5000 МГц.

Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса

Такие ферриты применяют в вычислительной технике (в марке буквы ВТ). Маркируют их по значению коэрцитивной силы: число в марке — значение H_c в А/м (табл. 16.7).

Таблица 16.7. **Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса**

Марка феррита	H_c, А/м	B_r, Тл	α	θ, °С
10ВТ	9,6	0,20	0,91	115
30ВТ	29,6	0,14	0,93	145
56ВТ	56,0	0,23	0,93	160
100ВТ	104	0,23	0,91	160
140ВТ	140	0,21	0,90	200
180ВТ	184	0,13	0,89	224

Ферриты с низким значением коэрцитивной силы (10ВТ, 30ВТ, 56ВТ) применяют в переключающих устройствах, с высоким (100ВТ, 140ВТ, 180ВТ) — в запоминающих устройствах. У последних выше температурная стабильность (выше точка Кюри), поэтому они более надежны для хранения информации.

Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса имеют коэффициент прямоугольности $\alpha = B_r/B_S$, близкий к единице (см. табл. 16.7) и, как следствие, малое время перемагничивания.

Наибольшее применение получили ферриты из оксидов магния и марганца. Наилучшие характеристики наблюдаются у ферритов состава $MgO \cdot 3MnO \cdot 3Fe_2O_3$, а также у полиферритов, содержащих дополнительно оксиды цинка, кальция, лития. Для этих ферритов характерна спонтанная прямоугольная петля гистерезиса. Магнитная текстура (параллельная ориентация вектора магнитных моментов в объеме феррита) формируется у них непосредственно при охлаждении после спекания в результате магнитострикционных явлений.

Устройства вычислительной техники из ферритов изготавливают в виде тонких пленок или слоистых матриц, что обеспечивает их малые габариты и высокое быстродействие. Тонкие пленки получают испарением в вакууме или катодным распылением с осаждением на подложке.

16.2.3. Материалы со специальными магнитными свойствами

К материалам со специальными магнитными свойствами относятся сплавы с большой магнитострикцией и термомагнитные сплавы.

Сплавы с большой магнитострикцией используют в ультразвуковой и гидроакустической аппаратуре для изготовления излучателей, ультразвуковых преобразователей энергии, линий задержки в электрических цепях и электромеханических фильтров. Применение каждого магнитострикционного сплава определяется комплексом магнитных и механических свойств, а также сохранением этого комплекса во всем интервале рабочих температур. Коэффициент магнитной связи $k = E_1/E_2$ показывает, какая доля подведенной магнитной или механической энергии E_2 преобразуется соответственно в механическую или магнитную энергию E_1 (без учета магнитных и механических потерь).

Добротность магнитострикционного материала характеризует магнитострикционная постоянная

$$a = \sigma/B,$$

где σ — напряжение, Па; B — соответствующая этому напряжению индукция, Тл. Измеряют a в процессе намагничивания сердечника при его фиксированной деформации, т.е. когда сердечник предварительно упруго сжат.

Величина B/σ, обратная a, называется динамической постоянной чувствительности.

Потери энергии при магнитострикционных колебаниях превращаются в теплоту и вызывают нагрев изделий. Чем выше θ, тем меньше изменяются магнитные свойства из-за этого нагрева. Например, у сплава 49К2Ф удельные потери при $B = 1$ Тл и f, равной 100 и 1000 Гц, составляют 2 и 20 Вт/кг соответственно, а при $B = 2$ Тл и таких же значениях f — 6 и 60 Вт/кг. Свойства магнитострикционных сплавов приведены в табл. 16.8.

Таблица 16.8. **Свойства магнитострикционных сплавов**

Марка сплава	$\lambda_S \cdot 10^6$	B_S, Тл	H_c, А/м	θ, °С	k	$a \cdot 10^7$, Па/Тл
49К2Ф	70	2,40	140	980	0,48 – 0,54	2,2
65К	90	2,20	100	980	0,27 – 0,30	1,5
14Ю	40	1,20	25	500	0,26	1,2
12Ю	40	1,60	10	600	0,30	0,9

Интенсивность намагничивания у термомагнитных сплавов уменьшается с повышением температуры, поэтому, чтобы компенсировать ошибки приборов, обусловленные изменением магнитного потока при изменении температуры, в магнитную цепь вводят шунты. Магнитная индукция ферромагнетиков очень резко изменяется вблизи точки Кюри, поэтому материал шунта должен иметь температуру точки Кюри в интервале рабочих температур. Этим условиям удовлетворяет сплав Fe + (30 – 35 %) Ni, который перестает быть ферромагнитным при 100 °С. Введение в сплав хрома или алюминия дополнительно снижает температуру точки Кюри.

16.3. Магнитотвердые материалы

16.3.1. Основные требования к магнитотвердым материалам

Магнитотвердые материалы используют для изготовления постоянных магнитов. Они намагничиваются в сильных полях $H > 1000$ кА/м, имеют большие потери при перемагничивании, остаточную индукцию $B_r = 0,1 \ldots 1$ Тл и коэрцитивную силу $H_c \leq 560$ кА/м.

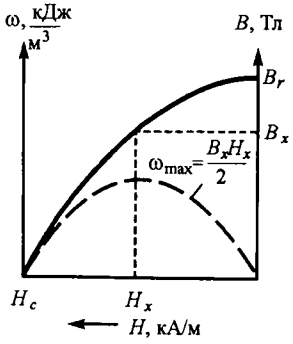


Рис. 16.13. Изменение магнитной индукции и удельной магнитной мощности ω при размагничивании магнитотвердого материала

Важной характеристикой магнитотвердых материалов является максимальная удельная магнитная энергия ω_{max}. Удельная магнитная энергия при размагничивании изменяется от 0 до максимума, как это показано на рис. 16.13, и соответствует половине произведения определенных на кривой размагничивания значений индукции B_x и напряженности H_x. Более выпуклая форма кривой размагничивания соответствует большей магнитной энергии.

Размагничивание связано с теми же процессами, что и намагничивание: смещением доменной стенки и вращением векторов намагничивания. Необратимость этих процессов приводит к несовпадению кривых намагничивания и размагничивания, а при перемагничивании — к появлению петли гистерезиса. Существующие теории необратимость процессов намагничивания связывают либо со смещением доменной стенки, либо с вращением векторов. В последнем случае даются количественные закономер-

ности, определяющие H_c. При различном химическом составе и структурном состоянии материала доля участия каждого из этих двух процессов различна, но для большинства магнитотвердых материалов основным процессом при размагничивании является процесс вращения векторов намагничивания, который и определяет значения H_c, B_r и $\omega_{\max}$.

Для однодоменных кристаллов размагничивание идет только в результате вращения векторов намагничивания. Размер однодоменных кристаллов определяется формой кристалла, параметром кристаллической решетки и магнитными характеристиками (точкой Кюри θ, константой анизотропии K и намагниченностью насыщения M_S). Для железа диаметр однодоменного кристалла равен 0,05 мкм.

Для однодоменных частиц значения H_c определяются различными видами анизотропии. Ниже приведены значения H_c однодоменных кристаллов для различных видов анизотропии, кА/м:

Анизотропия:	Fe	Co	Ni
кристаллографическая	40	480	11
формы	850	700	252
магнитоупругая для $\sigma = 200$ МПа	48	48	320

Значения H_c зависят от константы кристаллографической анизотропии K и намагниченности насыщения M_S. Наибольшее значение K и H_c среди рассматриваемых металлов имеет кобальт, наименьшее — никель, поэтому кобальт используют в большинстве магнитотвердых материалов.

Влияние анизотропии формы на H_c велико для всех ферромагнетиков, и оно более сильное, чем влияние остальных видов анизотропии. Анизотропия формы вызывает появление размагничивающего поля $H_\text{р}$, так как магнитная система не замкнута (рис. 16.14). Такое противоположно направленное поле $H_\text{р}$ уменьшает намагничивающее поле и тем самым увеличивает H_c. Величина $H_\text{р}$ анизотропна, а поэтому для однодоменного неравноосного кристалла значение H_c зависит от отношения продольной l_1 к поперечной l_2 оси кристалла (рис. 16.15).

Магнитоупругая анизотропия проявляется при возникновении неоднородных напряжений вследствие магнитострикции или приложения внешних сил. Наибольший вклад этот вид анизотропии дает в значение H_c для никеля, который имеет большое значение λ_S.

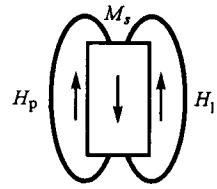


Рис. 16.14. Размагничивающее поле однодоменного неравноосного кристалла

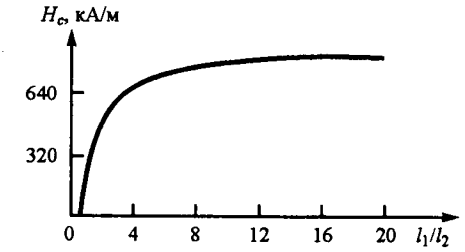


Рис. 16.15. Влияние анизотропии формы на H_c порошка железа неравноосной формы

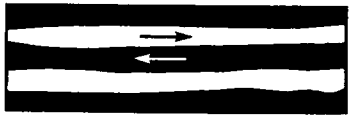


Рис. 16.16. Полосовая доменная структура в тонких пленках (схема)

Таким образом, от суммы всех перечисленных составляющих зависит значение H_c однодоменного неравноосного кристалла.

Необратимые процессы вращения векторов намагничивания определяют H_c тонких пленок и многих многофазных сплавов. Тонкие пленки толщиной 0,1 – 30 мкм однодоменны и магнитоанизотропны. При толщинах, близких к 30 мкм, в пленках появляется полосовая доменная структура (рис. 16.16). Длинные домены намагничиваются во взаимно противоположных направлениях и вращаются всей системой полос под действием внешнего поля. Это свойство используют в информационных устройствах.

Большие значения H_c имеют многофазные сплавы со структурой однодоменных неравноосных ферромагнитных включений в немагнитной основной фазе. В таких сплавах размагничивание идет в результате вращения векторов намагничивания ферромагнитных включений.

В сплавах с ферромагнитной основной фазой и неферромагнитными включениями размагничивание может развиваться путем смещения доменной стенки. В таком случае значение коэрцитивной силы определяется константой кристаллографической анизотропии K ферромагнитной основы, объемом неферромагнитных включений β и намагниченностью насыщения M_S. Коэрцитивная сила H_c имеет максимальное значение, если диаметр неферромагнитных включений соизмерим с шириной доменной стенки δ (для железа $\sim 10^{-6}$м).

Все описанное позволяет сформулировать требования к составу и структуре магнитотвердых материалов. Преимущественное применение имеют сплавы, а не чистые металлы. Можно использовать однофазные

сплавы с однодоменной неравноосной формой кристаллов либо многофазные сплавы с различной магнитностью основы и включений. Для ферромагнитных включений желательна однодоменная неравноосная форма кристаллов; для неферромагнитных включений важны их количество и размер. Ферромагнитная основа должна иметь различного рода искажения: структура — предпочтительно неравновесный пересыщенный твердый раствор внедрения; желательны остаточные напряжения. Перечисленные условия обеспечивают высокие значения H_c, B_r и ω_{max}.

Свойства магнитотвердых материалов оценивают стабильностью в условиях длительной эксплуатации при возможных колебаниях температуры. Нестабильность свойств может вызываться структурными изменениями (структурное старение), а также ударами и вибрацией (магнитное старение). В последнем случае свойства легко восстанавливаются повторным намагничиванием. Структурная нестабильность при нагреве ограничивает применение магнитотвердых материалов с неравновесной структурой.

Свойства магнитотвердого материала определяют на образцах-кольцах. Полученные значения B_r и ω_{max} предельные, так как при иной форме магнита на незамкнутых концах возникает размагничивающее поле H_p и свойства будут занижены.

Магнитотвердые материалы для постоянных магнитов по способу изготовления подразделяют на литые, порошковые и деформируемые.

16.3.2. Магнитотвердые литые материалы

К магнитотвердым литым материалам относятся сплавы системы Fe – Ni – Al. При 20 °C в своей структуре они содержат ферромагнитную фазу β_1 с большим содержанием железа, вкрапленную в слабоферромагнитную фазу β_2. При термической обработке высокотемпературная фаза β испытывает превращение $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$, в результате чего удается получить однодоменные кристаллы ферромагнитной фазы β_1 пластинчатой формы (рис. 16.17), которая обеспечивает большие значения H_c, B_r и ω_{max}.

Закалка включает нагрев до 1200 – 1280 °C (в зависимости от состава) и охлаждение с определенной критической для каждого сплава скоростью, обеспечивающей наибольшую дисперсность выделений фазы β_1. При последующем отпуске (590 – 650 °C) происходит дораспад фаз и дополнительное улучшение магнитных свойств.

Сплав системы Fe – Ni – Al содержат 12 – 35 % Ni и 6,5 – 16 % Al. Применяют сплавы, дополнительно легированные Cu, Co, Ti, Nb. Все они улучшают магнитные свойства, а медь снижает разброс их значений при

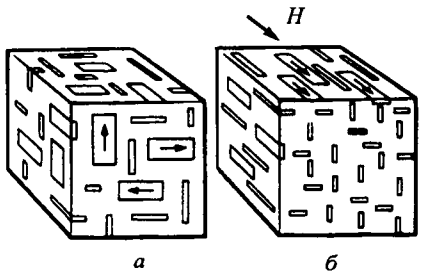


Рис. 16.17. Ориентация вторичных фаз в сплавах Fe – Ni – Al: *а* – охлаждение при закалке без поля; *б* – то же в магнитном поле

Таблица 16.9. **Магнитные свойства литых сплавов системы Fe–Ni–Al для изготовления магнитов (ГОСТ 17809–72)**

Марка сплава	ω_{max}, кДж/м^3	H_c, кА/м	B_r, Тл	Магнитная анизотропия
ЮНД4	3,6	40	0,5	Нет
ЮНД8	5,1	44	0,6	»
ЮНДК18	9,7	55	0,9	Есть
ЮНДК35Т5Б	16	96	0,75	»
ЮНДК35Т5БА	36	110	1,02	»

Примечание. Форма кристаллов сплава ЮНДК35Т5БА столбчатая, всех остальных – равноосная.

неизбежных колебаниях состава. Маркируют эти сплавы так же, как и стали. Магнитные свойства некоторых промышленных сплавов приведены в табл. 16.9.

Магнитные свойства можно значительно улучшить, если охлаждение при закалке проводить в сильном магнитном поле ($H > 120$ кА/м). В таком случае пластинки в результате магнитострикционных напряжений растут вдоль поля и векторы намагничивания ориентируются в том же направлении. Материал после термической обработки приобретает магнитную анизотропию (рис. 16.20, *б*), что значительно увеличивает H_c и ω_{max}. Наибольший эффект от такой термомагнитной обработки (80 %) получен на сплавах с повышенным содержанием кобальта.

Дальнейшее улучшение магнитных свойств в литых сплавах получают на столбчатых кристаллах, выращивая их при кристаллизации сплава с направленным теплоотводом и в магнитном поле. Длина таких кристаллов может достигать 300 мм. Ось кристалла совпадает с направлением легкого намагничивания. Сплав благодаря анизотропии формы приобре-

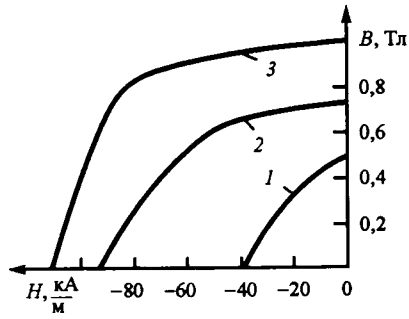


Рис. 16.18. Кривые размагничивания литых сплавов системы Fe – Ni – Al:
1 – ЮНД4; *2* – ЮНДК35Т5Б; *3* – ЮНДК35Т5БА

тает высокие значения H_c и B_r; увеличение выпуклости кривой размагничивания приводит к росту ω_{max} (рис. 16.18).

К недостаткам литых сплавов системы Fe – Ni – Al относятся их повышенная хрупкость и высокая твердость, что исключает все виды обработки, кроме шлифования. Этих недостатков лишены порошковые сплавы системы Fe – Ni – Al.

16.3.3. Порошковые магнитотвердые материалы

Сплавы системы Fe – Ni – Al получают спеканием порошков металлов при 1300 °C в атмосфере аргона или иной защитной атмосфере. Для обеспечения высоких значений B_r и ω_{max} сплавы не должны быть пористыми. Порошки используют мелкодисперсные и желательно неравноосные. Магнитные свойства порошковых сплавов (после тех же видов термической и термомагнитной обработки, которые применяют и для литых сплавов) приведены в табл. 16.10. Такие сплавы используют для мелких и точных по размеру магнитов. По составу порошковые сплавы близки к литым, но по магнитным свойствам несколько уступают им.

Таблица 16.10. **Магнитные свойства порошковых сплавов системы Fe–Ni–Al для изготовления магнитов**

Марка сплава	ω_{max}, кДж/м^3	H_c, кА/м	B_r, Тл	Магнитная анизотропия
ММК1	3	24	0,6	Нет
ММК6	5	44	0,65	»
ММК7	10,5	44	0,95	Есть
ММК11	16	118	0,7	»

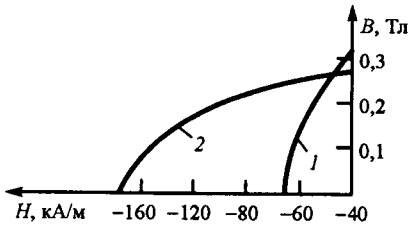


Рис. 16.19. Кривые размагничивания ферритов:
1 – порошки сферической формы; *2* – порошки неравноосные, прессованные в магнитном поле

Магнитотвердые ферриты также получают спеканием порошков оксидов FeO, BaO, CoO. По своим магнитным свойствам (ω_{max} и особенно B_r) они уступают литым сплавам, однако, будучи диэлектриками, могут использоваться как постоянные магниты в высокочастотных магнитных полях без тепловых потерь. Значение H_c у ферритов значительно выше, чем у литых сплавов. Это результат наличия в структуре однодоменных неравноосных частиц оксидов (рис. 16.19). Свойства некоторых ферритов бария и кобальта приведены в табл. 16.11.

Таблица 16.11. **Магнитные свойства бариевых и кобальтовых ферритов для изготовления магнитов**

Марка феррита	Химическая формула	Магнитная анизотропия	ω_{max}, кДж/м^3	H_{cB}	H_{cM}	B_r, Тл
				кА/м		
6БИ240	$BaO{\cdot}6Fe_2O_3$	Нет	3	125	240	0,19
28БА190		Есть	14	185	190	0,39
10КА165	$CoO{\cdot}6Fe_2O_3$	»	5	143	165	0,23
14КА135		»	7,15	127	135	0,28

Число, стоящее в марке на первом месте, определяет значение $(B_x H_x)_{max} = 2\omega_{max}$; буквы Б и К указывают металл в оксиде; буквы И и А соответственно означают изотропный или анизотропный феррит. Трехзначное число в конце марки равно коэрцитивной силе H_{cM}, определенной по намагниченности M.

Высокое значение коэрцитивной силы H_{cM}, определенной по намагниченности M, у бариевых ферритов связано с большой константой анизотропии K и анизотропией формы порошков. Диаметр однодоменной частицы у ферритов бария составляет 1,5 мкм, что позволяет придавать им некоторую неравноосность. Такие ферриты имеют высокую структурную и магнитную стабильность. Прессование порошков в магнитном поле делает ферриты анизотропными, так как векторы намагниченности M_S ориентируются вдоль поля.

Кобальтовые ферриты уступают бариевым в значении константы анизотропии. Кроме того, диаметр однодоменной частицы в них очень мал — 0,1 мкм, что осложняет их получение, в особенности, в неравноосной форме. Промышленные анизотропные кобальтовые ферриты уступают по магнитным свойствам бариевым ферритам. Достоинством их является большая температурная стабильность.

Магниты также изготовляют из кристаллов промежуточных фаз редкоземельных металлов с кобальтом, состав которых отвечает формулам RCo_5 и R_2Co_{17}, где R — редкоземельный металл (самарий Sm, празеодим Pr, иттрий Y).

Технология изготовления магнитов из соединений с редкоземельными металлами является сложной, но это единственный путь достижения исключительно больших значений магнитной энергии: от 55 – 72,5 кДж/м^3 для материалов на основе сплавов системы Sm–Co и до 250 – 400 кДж/м^3 для материалов на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$. Это достигается переработкой порошков, частицы которых являются монокристаллическими и имеют размеры, близкие к критическому размеру домена ($\sim 3 - 10$ мкм). Для получения таких порошков сплавы подвергают тонкому размолу. Прессование магнитов из порошков осуществляют в магнитном поле для получения магнитной текстуры. Последующее спекание прессовок в вакууме или инертном газе имеет целью повышение прочности и плотности. Спеченные прессовки отжигают по специальным режимам, чтобы окончательно завершить формирование комплекса магнитных свойств.

Совершенствование технологии производства порошка из сплава $Nd_2Fe_{14}B$ с использованием быстрой закалки расплава ($v \cong 10^6$ °C/с) позволило получить частицы удлиненной формы длиной до 200 мкм. Горячее компактирование порошка обеспечило высокую плотность материала и одновременно создало в нем кристаллографическую текстуру. По этой технологии изготовлены магниты с $\omega_{max} = 400$ кДж/м^3, $B_r = 1,05 \ldots 1,35$ Тл и $H_c = 800 \ldots 1000$ кА/м. Дополнительное легирование сплавов типа $Nd_2Fe_{14}B$ такими элементами, как Dy, Gd, Co, Al, Mn, используют для расширения диапазона значений магнитных характеристик и повышения их стабильности.

Ниже приведены значения константы анизотропии K, намагниченности насыщения M_S при 20 °C и расчетные значения коэрцитивной силы H_{cM}:

	Sm_2Co_{17}	$SmCo_5$	$PrCo_5$	YCo_5
K, МДж/м^3	3,5	8 – 11	6,9 – 1,0	5,5
M_S, Тл	1,1	0,97	1,2	1,06
H_{cM}, МА/м	6,4	17 – 23	12 – 17	10

Видно, что значение K у таких фаз на два порядка больше, чем у железа. Это дает основание считать, что процесс размагничивания идет в результате вращения векторов намагничивания и H_{cM} определяется кристаллографической анизотропией. Названные соединения редкоземельных металлов с кобальтом имеют кристаллические решетки с пониженной симметрией (гексагональная или тетрагональная), что и определяет большие значения K и H_{cM}.

Магнитные характеристики серийных сплавов редкоземельных металлов приведены в табл. 16.12.

Таблица 16.12. **Магнитные свойства спеченных сплавов на основе редкоземельных металлов (ГОСТ 21559–76)**

Марка сплава	Химический состав, %	ω_{max}, кДж/м^3	H_{cB}	H_{cM}	B_r,
			кА/м		Тл
КС37	37Sm; 63Co	55	540	1300	0,77
КС37А	37Sm; 63Co	65	560	1000	0,82
КСП37	37(Sm+Pr); 63Co	65	520	800	0,85
КСП37А	37(Sm+Pr); 63Co	72,5	500	640	0,9

Значения коэрцитивной силы H_{cM} таких сплавов на порядок меньше расчетных, но выше, чем у бариевых и кобальтовых ферритов в 4 – 5 раз. Кривые размагничивания опытного анизотропного сплава из редкоземельных металлов (рис. 16.20) показывают значения H_{cM} и H_{cB}, равные 1320 и 808 кА/м соответственно при $\omega_{max} = 104$ кДж/м^3.

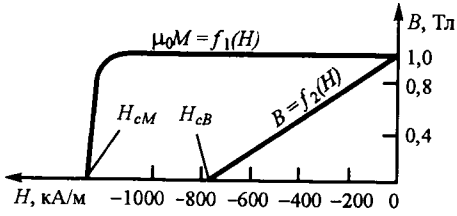


Рис. 16.20. Кривые размагничивания анизотропного сплава из редкоземельных металлов

16.3.4. Деформируемые магнитотвердые сплавы

Сплавы на основе пластичных металлов (Fe, Co, Cu), их марки и магнитные свойства приведены в табл. 16.13. Сплавы подвергают обработке давлением, что позволяет использовать их как магниты в виде тонких лент и проволоки. Хорошие магнитные свойства получают после

Таблица 16.13. **Магнитные свойства деформируемых сплавов для изготовления магнитов**

Сплав	Химический состав, %	Магнитная анизотропия	ω_{max}, кДж/м^3	H_c, кА/м	B_r, Тл
Хромко (30ХК25)	45Fe; 30Cr; 25Co	Нет	7,7	56	0,8
		Есть	16,3	62	0,9
Викаллой (52К13Ф)	52Co; 35Fe; 13V	»	8,8	28	0,6
Кунико	50Cu; 21Ni; 29Co	Нет	6,5	36	0,53
Кунифе	60Cu; 20Ni; 20Fe	Есть	6,7	47	0,55
Платинакс (ПлК78)	78Pt; 22Co	–	40	320	0,80

закалки и старения, что объясняется образованием мелкодисперсных ферромагнитных фаз в немагнитной основной фазе. В процессе пластической деформации в хромко, кунифе и викаллое возможно формирование кристаллографической текстуры, что дополнительно улучшает магнитные свойства. Сплав кобальта с платиной характеризуется высоким значением H_c, его магнитная мощность ω_{max} близка по значению к ω_{max} литых сплавов Fe – Ni – Al. Единственный недостаток сплава — присутствие драгоценного металла, что ограничивает его применение.

Глава 17

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ТЕПЛОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

17.1. Сплавы с заданным температурным коэффициентом линейного расширения

К этой группе материалов относят сплавы системы Fe – Ni. При больших содержаниях никеля в сплавах образуется непрерывный ряд твердых растворов с ГЦК решеткой (см. рис. 16.8). Температурный коэффициент линейного расширения твердых растворов в функции состава изменяется сложно (рис. 17.1), что дает возможность создавать сплавы с малым температурным коэффициентом линейного расширения — *инварные сплавы.*

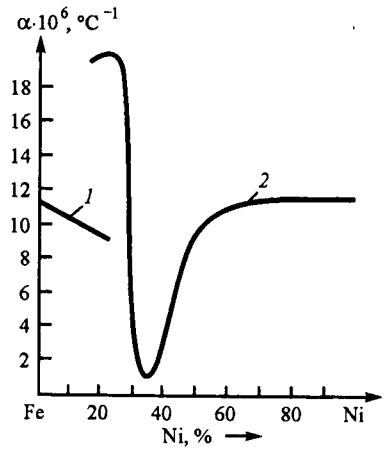


Рис. 17.1. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения от содержания никеля в железоникелевых сплавах:
1 – α-фаза; *2* – γ-фаза

Заниженное значение температурного коэффициента линейного расширения в инварных сплавах имеет ферромагнитную природу и объясняется большой магнитострикцией парапроцесса.

Во всех ферромагнитных материалах, кроме сплавов инварного типа, намагниченность M_S в области парапроцесса с ростом поля практически не меняется (рис. 17.2, штриховая линия). В сплавах инварного типа намагниченность в этой области увеличивается (сплошная линия) в результате дополнительной ориентации спиновых моментов электронов, несколько разориентированных тепловым движением, и вызывает большие магнитострикционные явления.

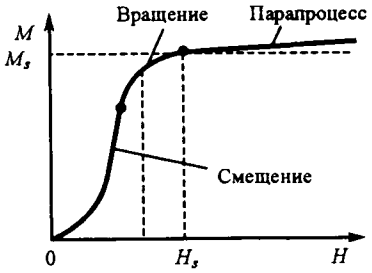


Рис. 17.2. Основная кривая намагничивания

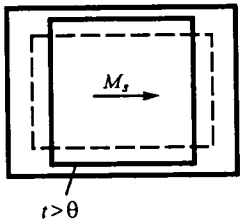


Рис. 17.3. Схема изменения формы и размера домена ферромагнетика под влиянием внутреннего магнитного поля

Магнитострикция — изменение размеров ферромагнетика при его намагничивании (см. гл. 16). В области технического намагничивания ($H < H_S$) магнитострикция носит линейный характер, в области парапроцесса ($H > H_S$) — объемный.

Такие же явления возникают под влиянием внутреннего магнитного поля ферромагнетика (рис. 17.3): в отсутствие внешнего поля форма и размер домена искажены магнитострикцией. Истинные размеры выявляются лишь при нагреве до температур выше температуры точки Кюри ($t > \theta$), когда устраняются все магнитострикционные деформации в связи с переходом в парамагнитное состояние. Истинные размеры домена условно показаны на рис. 17.3 в виде квадрата. При охлаждении до температур ниже точки Кюри ($t < \theta$) линейная магнитострикция искажает форму домена, вытягивая его в направлении вектора самопроизвольной намагниченности (превращая квадрат в прямоугольник). Объемная магнитострикция увеличивает размеры домена (прямоугольника).

В кристаллах ферромагнетика, исключая сплавы инварного типа, магнитострикция, возникшая из-за внутреннего поля, не обнаруживается, так как объемная магнитострикция в них мала, а линейная — компенсируется деформацией доменов в различных направлениях. В сплавах же инварного типа размеры ферромагнетика оказываются увеличенными, так как в них велика объемная составляющая магнитострикции.

Температурный коэффициент линейного расширения для ферромагнетиков в общем виде определяется формулой

$$\alpha = \alpha_0 - \Delta,$$

где α_0 — нормальный коэффициент линейного расширения, зависящий от энергии связи атомов; Δ — ферромагнитная составляющая коэффициента линейного расширения, обусловленная объемной магнитострикцией парапроцесса.

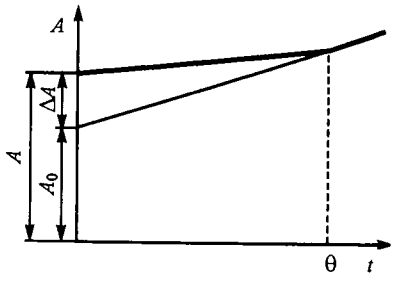


Рис. 17.4. Схема изменения размера кристалла инварного сплава при нагреве

Изменение размеров детали из инварного сплава при нагреве, описываемое формулой $A_1 = A_0(1 + \alpha t)$, показано схематично на рис. 17.4. Нормальная составляющая размера A_0, определяемая энергией связи атомов, растет вследствие уменьшения энергии при нагреве. Этот рост компенсируется уменьшением магнитострикции, так как при нагреве уменьшается намагниченность ферромагнетика из-за тепловых колебаний атомов.

В результате размер A при нагреве до температуры точки Кюри увеличивается незначительно, а для некоторых инварных сплавов даже уменьшается, т.е. коэффициент линейного расширения имеет отрицательное значение.

Так, сплав, содержащий 54 % Co, 9 % Cr и 37 % Fe, в интервале температур 20 – 70 °C имеет $\alpha = -1{,}2 \cdot 10^{-6}\,°C^{-1}$. Этот сплав из-за высокого содержания хрома имеет хорошие антикоррозионные свойства.

При нагреве выше температуры точки Кюри ферромагнитная составляющая коэффициента теплового расширения исчезает вследствие перехода сплава в парамагнитное состояние, и коэффициент α резко возрастает. Все сказанное объясняет аномально заниженные значения коэффициента α у инварных сплавов.

В инварных железоникелевых сплавах, содержащих 29 – 45 % Ni, обнаружена ферромагнитная аномалия коэффициента α. Минимальное значение коэффициента α в интервале 0 – 100 °C имеет сплав Fe + 36 % Ni. При более высоких температурах этот минимум наблюдается в сплавах с большим содержанием никеля.

Сплав 36Н, называемый инваром, — основной представитель сплавов с минимальным коэффициентом α. Низкое значение коэффициента α в области температур 20 – 25 °C, а также хорошие механические, технологические и антикоррозионные свойства позволили использовать инвар как конструкционный материал для деталей приборов, от которых требуется постоянство размеров при изменении температуры в условиях эксплуатации.

Значения коэффициента α зависят от содержания примесей (особенно углерода) и технологии термической обработки сплава.

Углерод в процессе термической обработки образует пересыщенные твердые растворы внедрения. В процессе эксплуатации из-за выделения углерода значения коэффициента α изменяются. Это связано с изменением параметра кристаллической решетки и магнитострикции парапроцесса, поэтому содержание углерода в сплаве должно быть минимальным (не более 0,05 %). Минимальное значение коэффициента α у инвара достигается после закалки от 830 °С, в процессе которой все примеси переходят в твердый раствор. Отпуск при 315 °С в течение 1 ч приводит к выделению мелкодисперсных избыточных фаз; последующее старение при 95 °С в течение 48 ч снимает все остаточные напряжения, возникающие в процессе технологической обработки деталей, и стабилизирует значение коэффициента α.

Свойства инвара дополнительно улучшают легированием кобальтом и медью. Сплав такого типа, называемый суперинвар, имеет еще более низкое значение α (табл. 17.1).

Таблица 17.1. **Температурный коэффициент линейного расширения сплавов инварного типа (ГОСТ 10994–74)**

Сплав	Содержание элементов, %			$\alpha \cdot 10^6$, C^{-1}	Температурный интервал измерения, °С
	Ni	Co	Cu		
36Н (инвар)	35 – 37	–	–	1,5	−60 ... 100
32НКД (суперинвар)	31,5 – 33	3,2 – 4,2	0,6 – 0,8	1	−60 ... 100
29НК (ковар)	28,5 – 29,5	17 – 18	–	4,5 – 6,5	−70 ... 420
33НК	32,5 – 33,5	16,5 – 17,5	–	6 – 9	−70 ... 470
47НД (платинит)	46 – 48	–	4,5 – 5,5	9 – 11	−70 ... 440

Особую группу составляют сплавы для пайки и сварки со стеклом. Составы этих сплавов подобраны таким образом, чтобы коэффициент α сплава соответствовал коэффициенту α материала, с которым производится соединение, во всем интервале температур, вплоть до размягчения стекла. Это обеспечивает сохранение спая при нагреве и охлаждении (в процессе изготовления и в условиях эксплуатации) и получение герметичного соединения.

Помимо этого основного требования к сплаву выдвигается требование в отношении пластичности и хорошей обрабатываемости давлением.

Основной представитель этой группы — сплав 29НК (ковар) имеет такой же коэффициент α, как термостойкое стекло, вольфрам и молибден.

В этом сплаве часть никеля заменена кобальтом, что повышает температуру точки Кюри и расширяет область его применения до 420 °С. При тех же температурах начинается размягчение термостойкого стекла.

Сплав пластичен и хорошо обрабатывается давлением, поэтому он заменил менее пластичные и нежаростойкие вольфрам и молибден в электровакуумном производстве.

Сплав 47НД (платинит) относится к группе сплавов, имеющих такой же коэффициент α, как платина и нетермостойкие стекла. Его используют для сварки и пайки с такими стеклами в электровакуумной промышленности. Вследствие высокого содержания никеля сплав имеет высокую температуру точки Кюри.

Для пайки с керамикой применяют сплав 33НК, являющийся аналогом ковара, но с повышенным содержанием никеля. Для такой пайки не требуется очень точного совпадения коэффициентов α, что упрощает технологию изготовления этого сплава.

В качестве терморегулятора в приборостроении используют биметаллические пластинки, сваренные из двух материалов с различным значением коэффициента α. Для этих целей обычно используют инвар 36Н, имеющий минимальное значение коэффициента α, и сплав с 25 % Ni, у которого коэффициент α очень большой ($20 \cdot 10^{-6}\,°C^{-1}$). При нагреве пластинка биметалла сильно искривляется и замыкает (либо размыкает) электрическую цепь.

17.2. Сплавы с заданным температурным коэффициентом модуля упругости

Сплавы системы Fe – Ni помимо низких значений температурного коэффициента линейного расширения при некоторых концентрациях никеля обладают еще одним замечательным свойством — малым *температурным коэффициентом модуля нормальной упругости.* Во всех твердых телах, в том числе и металлах, модуль упругости при нагреве уменьшается в связи с уменьшением энергии межатомных связей. В некоторых сплавах системы Fe – Ni, называемых *элинварными*, наблюдается аномалия в изменении модуля упругости при нагреве, который либо растет, либо изменяется очень незначительно.

Элинварные сплавы широко применяют для изготовления упругих элементов и пружин точных приборов и механизмов (пружин, камертонов, резонаторов, электромеханических фильтров и пр.). Постоянство модуля упругости обеспечивает малую температурную погрешность прибора в условиях эксплуатации.

Природа аномальности изменения модуля упругости при нагреве, так же как и природа инварности, ферромагнитного происхождения. Внешние растягивающие напряжения действуют на ферромагнетик подобно магнитному полю, ориентируя магнитные векторы доменов и вызывая магнитострикцию (линейную и объемную), которую в этом случае называют *механострикцией.* В результате общая деформация ферромагнетика при воздействии на него внешних напряжений σ будет складываться из упругомеханической δ_0 и механострикционной δ_m составляющих.

Модуль нормальной упругости для ферромагнетика определяется по формуле

$$E = \sigma/(\delta_0 + \delta_m),$$

т.е. значения модуля упругости занижены вследствие дополнительной деформации ферромагнитной природы.

На рис. 17.5 показана диаграмма упругой деформации ферромагнетика. Если до приложения нагрузки наложить очень большое внешнее магнитное поле, которое исчерпает магнитострикционную деформацию, то модуль упругости ферромагнетика будет определяться только упругомеханической деформацией и значения его будут большими:

$$E_0 = \sigma/\delta_0.$$

Таким образом, во всех ферромагнитных материалах модуль нормальной упругости несколько занижен из-за наличия деформации ферромагнитной природы:

$$E = E_0 - \Delta E.$$

В элинварных сплавах в отличие от остальных ферромагнетиков, вследствие большой объемной механострикции парапроцесса ΔE-эффект приобретает большое значение и вызывает аномальное изменение модуля упругости при нагреве.

Возможный характер зависимости модуля упругости E ферромагнитного материала от температуры нагрева показан на рис. 17.6. Уменьшение E_0 при нагреве обусловлено ослаблением сил межатомного взаимодействия. Снижение ΔE с повышением температуры, вызванное уменьшением намагниченности ферромагнетика, приводит не к снижению, а, наоборот, к росту модуля нормальной упругости E. Из этой же схемы

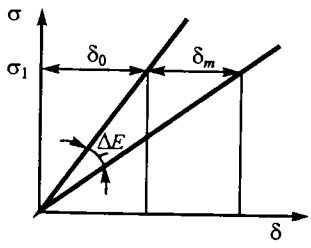


Рис. 17.5. Упругая часть диаграммы деформации ферромагнетика

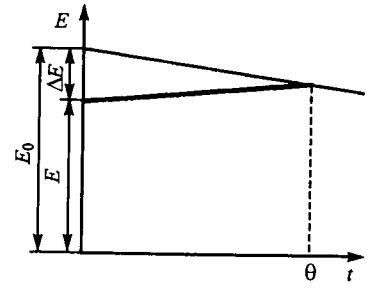


Рис. 17.6. Схема изменения модуля нормальной упругости ферромагнетика при нагреве

следует, что модуль упругости ферромагнетика может также сохраняться постоянным до температуры точки Кюри.

Температурный коэффициент модуля нормальной упругости, называемый для краткости *термоупругим коэффициентом* γ, определяет характер изменения модуля упругости при нагреве. В ферромагнитных материалах этот коэффициент может иметь знак плюс в тех случаях, когда модуль упругости при нагреве растет, а также знак минус, когда модуль упругости, как и у неферромагнитных материалов, снижается:

$$E_t = E_{20}(1 + \gamma t),$$

где E_{20} — модуль нормальной упругости при 20 °С.

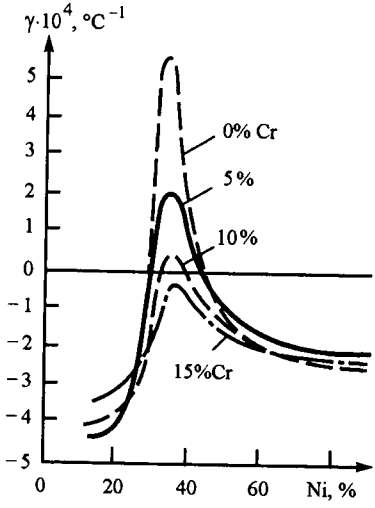


Рис. 17.7. Зависимость термоупругого коэффициента γ от содержания никеля в сплавах системы Fe – Ni

В элинварных сплавах термоупругий коэффициент всегда имеет положительное значение и может быть равным нулю. Для сплавов системы Fe – Ni значения термоупругого коэффициента определяются концентрацией никеля (рис. 17.7).

В сплавах, содержащих от 29 до 45 % Ni, коэффициент γ имеет положительное значение, что свидетельствует о наличии большой аномалии в изменении модуля нормальной упругости при нагреве.

Сплавы, содержащие 29 и 45 % Ni (остальное Fe), имеют нулевые значения коэффициента γ. Однако незначительные отклонения в концентрации никеля, что неизбежно в металлургическом процессе, резко изменяют значения γ. Поэтому сплавы системы Fe – Ni дополнительно легируют хромом, который делает эту зависимость менее резкой и позволяет получать в сплавах различных плавок устойчивое значение γ, близкое к нулю.

Первым сплавом такого типа был сплав 36НХ (36 % Ni и 12 % Cr), названный элинваром. К сожалению, этот сплав имеет недостатки. Во-первых, у него низкие значения механических характеристик, которые нельзя улучшить термической обработкой, так как у сплава устойчивая однофазная аустенитная структура. Во-вторых, у него невысокая температура точки Кюри ($\sim$ 100 °C), что ограничивает рабочий интервал температур.

Впоследствии сплав начали легировать титаном и алюминием (36НХТЮ), что позволило упрочнять его термической обработкой, но еще больше снизило температуру точки Кюри. В результате термической обработки сплав потерял свою ферромагнитность, а следовательно, и элинварность. Его используют как сплав с хорошими упругими свойствами для пружин и упругих элементов, от которых требуются немагнитность и высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах.

Дальнейшее распространение элинвары получили в виде сплавов железа с 5 – 6 % Cr и 42 – 44 % Ni. Термоупругий коэффициент таких сплавов близок к нулю (см. рис. 17.7). Повышенное содержание никеля обеспечивает более высокую температуру точки Кюри, что расширяет температурную область их применения. Для получения хороших механических свойств эти сплавы дополнительно легируют титаном и алюминием, что позволяет упрочнять их термической обработкой (табл. 17.2). Содержание углерода в этих сплавах должно быть минимальным.

Приведенные сплавы обладают хорошими антикоррозионными свойствами и, что особенно важно, малым внутренним трением.

Таблица 17.2. **Химический состав (ГОСТ 10994–74) и рабочая температура элинварных сплавов**

Сплав	Содержание элементов (остальное Fe), %				$t_{раб}$, °C
	Ni	Cr	Ti	Al	
42НХТЮ	41,5 – 43,5	5,3 – 5,9	2,4 – 3	0,5 – 1	< 100
44НХТЮ	43,5 – 45,5	5 – 5,6	2,2 – 2,7	0,4 – 0,8	< 200

Сплавы 42НХТЮ и 44НХТЮ для получения минимальных значений коэффициента γ и внутреннего трения подвергают термической обработке: закалке от 950 °С, при которой избыточные фазы растворяются в аустените, и последующему отпуску – старению при 700 °С в течение 4 ч. В процессе старения в мелкодисперсном виде выделяется промежуточная метастабильная γ'-фаза.

Правильно проведенная обработка указанных сплавов позволяет получать значения коэффициента γ в пределах $\pm 1{,}5 \cdot 10^{-5}\,°C^{-1}$ в интервале температур 20 – 100 °С. Основной недостаток данных сплавов — нестабильность значения коэффициента γ при возможных колебаниях химического состава в пределах марки сплава.

Глава 18

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Материалы по электрическим свойствам подразделяют на три группы: проводники, полупроводники и диэлектрики. Различают эти материалы по значению удельного электросопротивления, характеру зависимости его от температуры и типу проводимости.

Проводники — материалы, имеющие удельное электросопротивление в пределах $10^{-8} - 10^{-5}$ Ом·м и возрастающее с увеличением температуры; используют для проводников постоянного и переменного тока, резисторов, нагревательных элементов, контактов и т.п.

Полупроводники — материалы, удельное электросопротивление которых находится в пределах $10^{-5} - 10^{8}$ Ом·м и с ростом температуры уменьшается; применяют для выпрямления, усиления электрических сигналов, превращения различных видов энергии в электрическую и т.д.

Диэлектрики — материалы с удельным электросопротивлением в пределах $10^{8} - 10^{16}$ Ом · м; используют в качестве изоляторов.

18.1. Материалы с высокой электрической проводимостью

18.1.1. Строение и свойства проводниковых материалов

Электрическая проводимость твердых тел в первую очередь определяется электронным строением атомов. В твердых телах в результате взаимодействия электромагнитных полей атомов энергетические электронные подуровни расщепляются, образуя энергетические зоны (рис. 18.1).

При переходе к более высоким энергиям зоны разрешенных подуровней становятся шире и перекрываются, а зоны запрещенных энергий при сближении атомов на расстояние a вообще исчезают. Плотность заполнения электронами энергетических зон и их перекрытие определяют электрическую проводимость твердых тел (рис. 18.2).

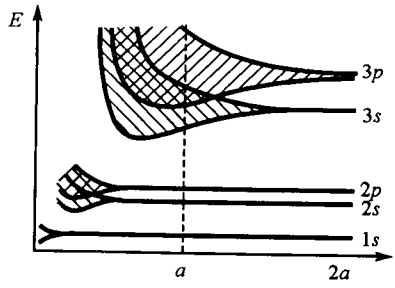


Рис. 18.1. Образование энергетических зон при сближении атомов натрия

В кристаллах непереходных металлов (Cu, Ag, Au, Al) валентная зона заполнена не полностью, поэтому даже небольшое внешнее электрическое поле вызывает перемещение электронов в зоне на более высокие энергетические подуровни. Энергия, необходимая для такого перемещения, ничтожно мала, так как незанятые подуровни непосредственнопримыкают к заполненным. Для натрия эта энергия составляет $1,6 \cdot 10^{-28}$ Дж.

Несколько меньшей электрической проводимостью обладают переходные металлы (Fe, Ni, Cr и т.д). Они имеют незаполненные подуровни $3d$ зоны, которая перекрывается с заполненной валентной зоной $4s$.

При наложении электрического поля уменьшается длина свободного пробега электрона, так как становится возможным переход не только в пределах одной зоны, но также из одной зоны в другую. Это уменьшает число электронов, создающих электрический ток и, тем самым, электрическую проводимость.

В отличие от металлов в кристаллах неметаллов (ковалентных и молекулярных) валентные зоны полностью укомплектованы и отделены от зоны проводимости, в которой есть свободные подуровни, широкой зоной запрещенных энергий (см. рис. 18.2). При нагреве происходит термическое возбуждение электронов. В некоторых кристаллах часть валентных электронов, преодолев зону запрещенных энергий, попадает в свободную зону, и появляется проводимость; их называют полупроводниками.

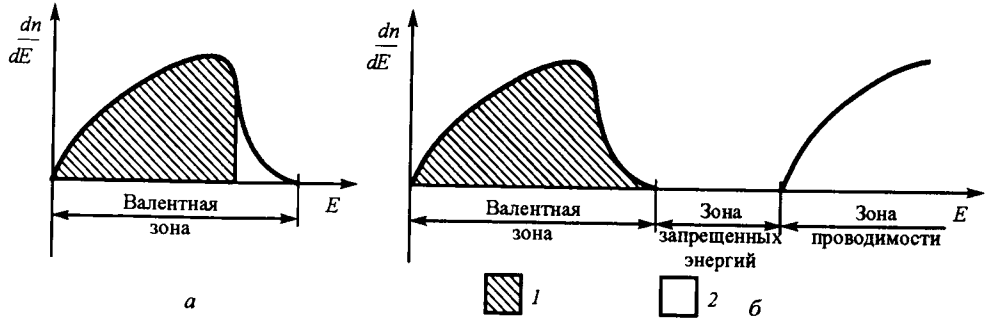


Рис. 18.2. Функция распределения электронов по энергиям dn/dE в проводнике (*а*) и в полупроводнике и диэлектрике (*б*):
1 – заполненные подуровни; *2* – свободные подуровни

Ширина запрещенной зоны определяет электрическую проводимость полупроводников. Для химически чистого германия ширина запрещенной зоны равна $1{,}2 \cdot 10^{-19}$ Дж. В алмазе она столь велика, что по электрической проводимости он близок к диэлектрикам. Серое олово по электрической проводимости близко к металлам, так как запрещенная зона мала. Дефекты и примеси уменьшают ширину запрещенной зоны и изменяют число электронов проводимости.

Электроны в проводниках при наложении электрического поля испытывают тормозящее влияние кристаллической решетки. В идеальном кристалле при температуре абсолютного нуля электроны, обеспечивающие проводимость, должны двигаться беспрепятственно. Такая решетка не должна оказывать сопротивление продвижению электронов проводимости, так как энергетические зоны электронов точно повторяются от атома к атому (рис. 18.3, *а*).

Сопротивление возникает при нарушении регулярного повторения зон вследствие рассеяния электронов. Такие нарушения создают атомы примесей (или легирующие элементы) (рис. 18.3, *б*), а также тепловые колебания атомов, при которых неизбежны отклонения их амплитуды от среднего значения (флуктуации энергии). В ферромагнитных металлах (Fe, Ni, Co) электроны проводимости испытывают также рассеяние, вызванное магнитным взаимодействием с ионным остовом решетки.

Таким образом, общее электросопротивление металла складывается из электросопротивлений, обусловленных тепловым и примесным рассеянием (рис. 18.4). Электросопротивление, определяемое тепловым рассеянием, исключая низкие температуры, растет с повышением температуры линейно. Влияние легирующих элементов оценивается удельным электросопротивлением $\rho_л$.

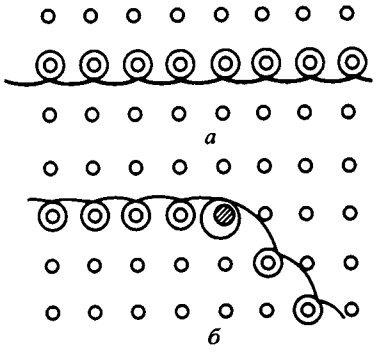


Рис. 18.3. Движение электрона в решетке кристалла:
а – идеальной; *б* – реальной с примесью чужого атома

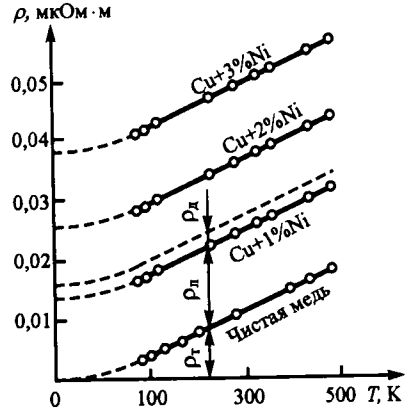


Рис. 18.4. Изменение удельного электросопротивления меди и сплавов при нагреве

Деформация и остаточные напряжения, возникающие при технологической обработке, создают искажения в кристаллической структуре (вакансии, дислокации, блоки границы), которые также повышают электросопротивления вследствие дополнительного рассеяния. Однако доля $\rho_д$ (которое показано для сплава Cr + 1 % Ni) невелика по сравнению с $\rho_т$ и $\rho_л$.

Температура нагрева оказывает влияние лишь на электросопротивление $\rho_т$, которое определяется тепловым рассеянием. Электросопротивление $\rho_л$, обусловленное примесным рассеянием, при всех температурах остается постоянным. Таким образом, для металлов, в которых есть примесь, а также для сплавов общее электросопротивление складывается из $\rho_л$, которое не изменяется при нагреве, и $\rho_т$, линейно возрастающем при повышении температуры.

Для технических металов и их сплавов влияние температуры нагрева на электросопротивление с некоторым приближением можно выразить следующей формулой:

$$\rho_т = \rho_0(1 + \alpha_\rho T), \tag{18.1}$$

где $\rho_т$ — удельное электросопротивление при температуре T (включает тепловое и примесное рассеяния); ρ_0 — удельное электросопротивление при 0 К (включает только примесное рассеяние).

Из этой формулы можно определить значение температурного коэффициента электросопротивления α_ρ:

$$\alpha_\rho = (\Delta\rho/T)(1/\rho_0). \tag{18.2}$$

Для чистых металлов ρ_0 невелико и α_ρ для всех металлов, за исключением ферромагнитных, имеет практически одинаковое значение, равное $0{,}004\,°C^{-1}$. У ферромагнетиков, например у железа, коэффициент несколько больше — $0{,}006\,°C^{-1}$.

Для сплавов отношение $\Delta\rho/\Delta T$ определяет рост электросопротивления вследствие теплового рассеяния, создаваемого атомами растворителя и зависящего только от вида растворителя. Для любого сплава данной системы это отношение имеет одно и то же значение, поэтому на рис. 18.4 все температурные зависимости сплавов на основе меди параллельны. Влияние легирующих элементов на электросопротивление находит свое отражение только в значении ρ_0.

Малые значения температурного коэффициента α_ρ будут иметь не химически чистые металлы, у которых ρ_0 мало, а сплавы, образующие твердые растворы. Для тех сплавов, у которых удельное электросопротивление ρ_0 имеет максимальное значение, температурный коэффициент α_ρ будет минимальным.

Влияние легирующих элементов на проводимость сплавов различно и определяется видом образующихся фаз.

В сплавах со структурой твердых растворов удельное электросопротивление при 20 °С в зависимости от состава, согласно правилу Н.С. Курнакова, изменяется по нелинейной зависимости (рис. 18.5). Сплав приобретает максимальное значение ρ в большинстве случаев при концентрации элементов, равной 50 % (ат.). Видимо, в таком сплаве примесное рассеяние вследствие искажений кристаллической решетки и нарушения периодичности энергетических зон достигает максимального значения. В тех сплавах, в которых хотя бы один из элементов является переходным металлом, температурный коэффициент α_ρ может принимать отрицательные значения, т.е. электрическое сопротивление при нагреве несколько уменьшается. В тех случаях, когда необходим материал с повышенным электрическим сопротивлением, следует использовать сплавы со структурой твердых растворов.

При образовании в сплаве *промежуточных фаз* электросопротивление резко изменяется. В промежуточных фазах с ионным или ковалентным типом связи проводимость возникает из-за дефектности структуры вследствие недостатка или избытка атомов одного сорта. Те и другие фазы являются полупроводниками, при этом проводимость в ковалентных кристаллах создают электроны, а в ионных кристаллах также и ионы.

Промежуточные фазы с металлическим типом связи (электронные фазы, фазы Лавеса, σ-фазы, фазы внедрения) достаточно электропроводны, а при упорядочении в расположении атомов при определенном стехиометрическом составе возможно возникновение сверхпроводимости.

При образовании смесей из перечисленных фаз электросопротивление сплава, согласно правилу Н.С. Курнакова, растет по закону сложения. На рис. 18.6 это показано на примере сплавов, образующих твердые растворы ограниченной растворимости и эвтектические смеси. Подобные сплавы сохраняют высокую электрическую проводимость химически чистых металлов, но по сравнению с ними имеют некоторые дополнительные преимущества: более низкую температуру плавления, лучшую жидкотекучесть (для сплавов эвтектического состава), более высокую твердость и износостойкость, если один из сплавляемых металлов обладает таковыми, и т.д.

Таким образом, влияние легирующих элементов на электрическую проводимость разнообразно, и это позволяет получать материалы, удовлетворяющие самым различным требованиям электротехнической промышленности.

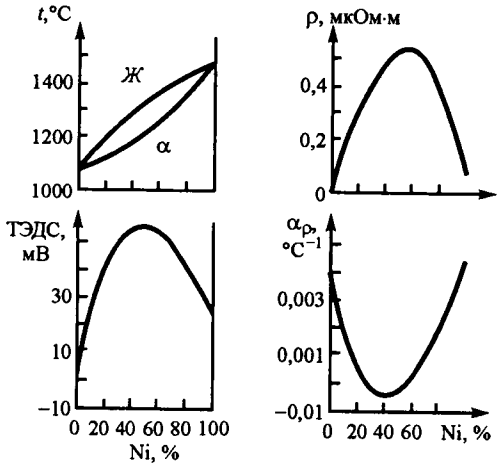


Рис. 18.5. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы Cu – Ni

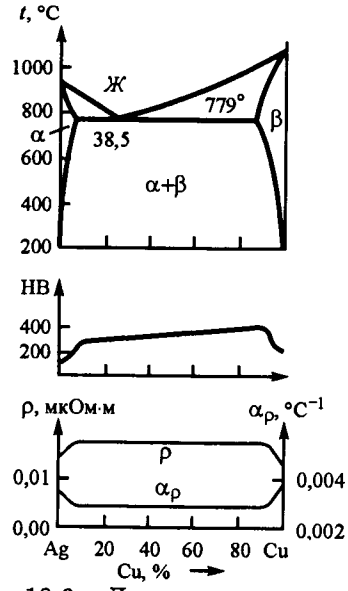


Рис. 18.6. Диаграмма состояния и свойства сплавов Ag – Cu

Влияние деформации и остаточных напряжений на электрическую проводимость чистых металлов незначительно. В связи с этим, не ухудшая электрических свойств, можно использовать пластическую деформацию и возникающий при этом наклеп для повышения прочности проводниковых материалов.

В сплавах влияние деформаций и остаточных напряжений на электрическую проводимость сильнее. Наклеп, вызывая значительное упрочнение, очень сильно (до 25 %) снижает электрическую проводимость сплава. Таким образом, упрочнение проводниковых сплавов наклепом можно достичь только ценой потери электрической проводимости.

18.1.2. Промышленные проводниковые материалы

В зависимости от удельного электрического сопротивления и применения проводниковые материалы подразделяют на следующие группы:

1) металлы и сплавы высокой проводимости;
2) припои;
3) сверхпроводники;
4) контактные материалы;
5) сплавы с повышенным электросопротивлением.

Металлы и сплавы с высокой проводимостью

Проводниковые металлы кроме высокой электрической проводимости (малое электрическое сопротивление) должны иметь достаточную прочность и пластичность, которые определяют технологичность; коррозионную стойкость в атмосферных условиях, а в некоторых случаях и высокую износостойкость. Кроме того, металл должен хорошо свариваться и подвергаться пайке для получения соединения высокой надежности и электрической проводимости.

Практическое применение имеют химически чистые металлы: Cu, Al, Fe. Они обладают высокой электрической проводимостью при минимальном содержании примесей и дефектов кристаллической решетки. В связи с этим такие металлы используют в технически чистом виде и, для достижения максимальной электрической проводимости, в отожженном состоянии.

Электрические свойства металлов при 20 °С приведены ниже:

	Ag	Cu	Au	Al	Fe	Sn	Zn	W
ρ, мкОм·м	0,016	0,017	0,022	0,028	0,098	0,120	0,059	0,055
α_ρ, $°C^{-1}$	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006	0,004	0,004	0,005

Медь — проводниковый материал (ГОСТ 859–78). Наиболее чистая бескислородная медь М00б имеет суммарное содержание примесей 0,01 %, М0б – 0,03 % и М1 – 0,1 %. Наиболее вредная примесь в меди – кислород. Помимо ухудшения проводимости кислород при отжиге полуфабрикатов и изделий из чистой меди в водороде вызывает растрескивание и потерю прочности, поэтому содержание кислорода в меди строго ограничено.

Наибольшей электрической проводимостью обладает бескислородная медь М00б. Удельное электросопротивление такой меди близко к значению 0,017 мкОм·м. Ее получают переплавом электролитически очищенной меди в вакууме или переработкой катодной меди методами порошковой технологии.

Медь указанных марок используют в виде проката: проволок разных диаметров, шин, полос и прутков. Прокат из меди М1 поставляется либо в отожженном, либо нагартованном состоянии.

Механические свойства и удельное электросопротивление меди приведены ниже:

	Отожженное состояние	Нагартованное состояние
ρ, мкОм·м	0,0175	0,0182
$\sigma_в$, МПа	220 – 250	340 – 390
δ, %	~ 50	0,5 – 2,0

Видно, что отожженная медь имеет более высокую проводимость, нагартованная — большую прочность.

Механические свойства меди зависят от диаметра провода. Малым диаметрам соответствуют большая прочность и меньшая пластичность как в нагартованном, так и в отожженном состояниях. Отожженную медь используют для обмоточных проводов и кабельных изделий, нагартованную — для подвесных токонесущих и контактных проводов, коллекторных пластин.

Для изделий, от которых требуется прочность выше 400 МПа, используются латуни и бронзы с кадмием и бериллием, обеспечивающими большие прочность и износостойкость, чем медь, при некоторой потере электрической проводимости.

Алюминий высокой чистоты АД0ч, в котором общее содержание примесей составляет 0,02 %, и алюминий технической чистоты АД000, АД00, АД0, в котором примесей соответственно 0,2; 0,3; 0,5 %, используют в электротехнике (ГОСТ 4784–97).

Все примеси, так же как и в меди, снижают проводимость алюминия, которая несколько ниже, чем у меди.

Алюминий высокой чистоты обладает хорошей пластичностью, поэтому из него изготовляют конденсаторную фольгу толщиной 6 – 7 мкм. Технически чистый алюминий используют в виде проволоки в производстве кабелей и токонесущих проводов.

Алюминий уступает меди в электрической проводимости и прочности, но он значительно легче, больше распространен в природе. При замене медного провода алюминиевым последний должен иметь диаметр в 1,3 раза больше, но масса его и в этом случае будет в 2 раза меньше. Так же, как и медь, алюминий используют или в отожженном, или нагартованном состоянии.

Механические свойства и удельное электросопротивление алюминия приведены ниже:

	Отожженное состояние	Нагартованное состояние
ρ, мкОм·м	0,0295	0,0295
$\sigma_в$, МПа	90	130
δ, %	28	5

Для токонесущих проводов воздушных линий электропередачи с большими расстояниями между опорами используют более прочные, чем чистый алюминий, алюминиевые сплавы системы Al – Mg – Si.

Легирование алюминия магнием и кремнием в небольших количествах (менее 1 % каждого) несколько ухудшает электрическую проводимость, но упрочняет сплав, практически не ухудшая его пластичность и коррозионную стойкость: $\sigma_в = 350$ МПа при $\rho = 0{,}032$ мкОм · м.

Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью вследствие образования на поверхности защитной оксидной пленки Al_2O_3. Эта пленка затрудняет пайку алюминиевых проводов обычными методами. Необходим специальный припой или ультразвуковые паяльники. Места контакта алюминиевого провода с медным следует покрывать лаком для защиты от атмосферной коррозии. Во влажной атмосфере алюминий в контакте с медью быстро разрушается вследствие электрохимической коррозии.

Железо значительно уступает меди и алюминию по электрической проводимости, но имеет большую прочность, что в некоторых случаях оправдывает его применение как проводникового материала.

В таких случаях используют низкоуглеродистые качественные стали с содержанием углерода 0,1 – 0,15 %, а также стали обыкновенного качества. Эти стали обеспечивают достаточно высокую прочность ($\sigma_в = 300 \ldots 700$ МПа) и идут на изготовление шин, трамвайных рельсов, рельсов метро и железных дорог с электрической тягой. Сечение провода определяется не электрической проводимостью, а механической прочностью материала.

Биметаллический провод (стальной провод, покрытый медью) используют при передаче переменных токов повышенной частоты. Такая конструкция позволяет уменьшить электрические потери, связанные с ферромагнетизмом железа, и расход дефицитной меди. Проводимость определяет металл наружного слоя, так как токи повышенной частоты вследствие скин-эффекта распространяются по наружному слою провода. Сердцевина из стали воспринимает силовую нагрузку. Покрытие создается гальваническим способом или плакированием. Наружный медный слой предохраняет железо от атмосферной коррозии.

Биметаллический провод используют в линиях связи и электропередачи. Кроме того, из биметаллического материала изготовляют шины для распределительных устройств, различные токопроводящие части электрических аппаратов.

Припои

Сплавы, используемые при пайке металлов высокой проводимости, — припои должны обеспечивать небольшое переходное электросопротивление (сопротивление контакта).

Различают припои двух типов: для низкотемпературной пайки, имеющие температуру плавления до 400 °С, и для высокотемпературной пайки с более высокой температурой плавления. Для получения хорошего соединения припой должен иметь более низкую температуру плавления, чем металл, подвергающийся пайке; в расплавленном состоянии припой должен хорошо смачивать поверхности. Температурные коэффициенты линейного расширения металла и припоя должны быть близки.

Для этих целей используют припои на основе олова, свинца, цинка, серебра, имеющих хорошую электрическую проводимость. Сплавы этих металлов образуют эвтектические смеси, электросопротивление которых мало отличается от металлов, образующих сплав.

В приборостроении для низкотемпературной пайки применяют оловянно-свинцовые и оловянно-цинковые (ГОСТ 21931–76) припои.

Сплавы олова и свинца образуют диаграмму состояния эвтектического типа с твердыми растворами ограниченной растворимости. Сплав эвтектического типа (61 % Sn и 39 % Pb) имеет низкую температуру плавления (183 °С) и хорошую жидкотекучесть, что обеспечивает качественное формирование шва и высокие механические свойства. Такой сплав обозначают ПОС-61. Применяют также сплавы доэвтектического ПОС-18, ПОС-30, ПОС-40, ПОС-50 и заэвтектического ПОС-90 составов. Цифра в марке указывает на содержание олова. Припои такого типа имеют удельное электросопротивление $\rho = 0,14 \ldots 0,21$ мкОм · м и применяются для пайки очень тонких проводов из меди и медных сплавов, а также в тех случаях, когда недопустим высокий нагрев в зоне пайки.

Сплавы олова и цинка также образуют диаграмму эвтектического типа. Наилучшим припоем является сплав ПОЦ-90, отвечающий эвтектическому составу: 90 % Sn и 10 % Zn. Сплав имеет самую низкую температуру плавления из всех сплавов этой системы, равную 199 °С. Сплавы ПОЦ-70, ПОЦ-60, ПОЦ-40, так же как и ПОЦ-90, используют для пайки алюминия и его сплавов.

В тех случаях, когда требуется очень низкая температура нагрева (< 100 °С), для пайки используют сплавы висмута со свинцом, оловом, кадмием. В процессе сплавления металлы образуют между собой легкоплавкие тройные и более сложные эвтектики, чем и объясняется низкая температура плавления сплавов. Следует отметить, что такие припои не обеспечивают высокой прочности соединения. Кроме того, сплавы с висмутом хрупки.

Припои для высокотемпературной пайки обеспечивают более прочные соединения, чем для низкотемпературной, так как вследствие высокой

температуры нагрева происходит взаимная диффузия элементов основного металла и припоя. Переходное электросопротивление таких припоев ниже, чем низкотемпературных припоев.

В качестве высокотемпературных припоев используют медь, медно-цинковые и медно-фосфористые припои, а также припои, содержащие серебро. Медно-цинковые припои ПМЦ-36, ПМЦ-48, ПМЦ-54 (цифра указывает содержание меди) имеют удельное электросопротивление в пределах 0,03 – 0,04 мкОм·м; температура плавления их при увеличении содержания меди возрастает от 825 до 880 °С. Применение медно-фосфористых припоев ПМФ7 (цифра указывает процентное содержание фосфора) позволяет вести пайку меди без флюса, что на практике удобнее и проще.

Припои, содержащие серебро, очень технологичны, так как обладают хорошей растворимостью и смачиваемостью; они пригодны для пайки любых металлов и сплавов, обеспечивают соединения с хорошими механическими свойствами и имеют невысокое переходное электросопротивление. Кроме серебра, содержание которого указывает цифра в марке, припой содержит медь или медь с цинком. В припоях ПСр-72, ПСр-61, ПСр-45, ПСр-10 удельное электросопротивление возрастает от 0,022 до 0,065 мкОм·м, температура плавления соответственно изменяется от 779 до 920 °С (см. рис. 18.6).

Сверхпроводники

Особую группу материалов с высокой электрической проводимостью образуют сверхпроводники. С понижением температуры удельное электросопротивление всех металлов монотонно падает (рис. 18.7). Однако есть металлы и сплавы, у которых при критической температуре значение ρ резко падает до нуля — материал становится сверхпроводником. Сверхпроводимость обнаружена у 30 элементов и у около 1000 сплавов.

Сверхпроводящие свойства имеют многие сплавы со структурой упорядоченных твердых растворов и промежуточных фаз (σ-фаза, фаза Лавеса и т.д.). При обычных температурах эти вещества не обладают высокой проводимостью. Переход металла в сверхпроводящее состояние связывают с фазовым превращением. Новое фазовое состояние характеризуется тем, что свободные электроны перестают взаимодействовать

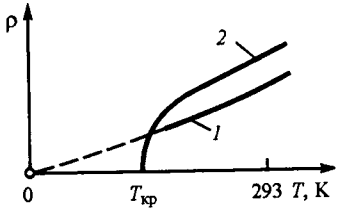


Рис. 18.7. Изменение удельного электросопротивления в металлах (*1*) и сверхпроводниках (*2*) в области низких температур

с ионами кристаллической решетки, но вступают во взаимодействие между собой. В результате этого электроны с противоположно направленными спинами спариваются. Результирующий спиновый момент становится равным нулю, и сверхпроводник превращается в диамагнетик. Все электронные пары располагаются на низких энергетических уровнях, где они перестают испытывать тепловые рассеяния, так как энергия, которую пара может получить от взаимодействия с ионами решетки, слишком мала, чтобы вызвать это рассеяние.

Сверхпроводящее состояние разрушается не только в результате нагрева, но также в сильных магнитных полях и при пропускании электрического тока большой силы (критические значения поля и тока).

Из всех элементов, способных переходить в сверхпроводящее состояние, ниобий имеет самую высокую критическую температуру перехода 9,17 К (−263,83 °С). Практическое использование нашли сверхпроводящие сплавы с высоким содержанием ниобия: 65БТ и 35БТ (ГОСТ 10994-74). Сплав 65БТ содержит 22 – 26 % Ti; 63 – 68 % Nb; 8,5 – 11,5 % Zr и имеет критическую температуру перехода 9,7 К (−263,3 °С). Для $T = 4{,}2$ К критические значения плотности тока и напряженности магнитного поля составляют $2{,}8 \cdot 10^6$ А/м^2 и $(6 - 7{,}2) \cdot 10^6$ А/м соответственно. Проволоку из сплава 35БТ состава 60 – 64 % Ti; 33,5 – 36,5 % Nb; 1,7 – 4,3 % Zr из-за повышенной хрупкости заливают в медную матрицу.

Оба сплава применяют для обмоток мощных генераторов, магнитов большой мощности (например, поезда на магнитной подушке), туннельных диодов (для ЭВМ).

Способность сверхпроводников, являющихся диамагнетиками, «выталкивать» магнитное поле, используют в магнитных насосах, позволяющих генерировать магнитные поля колоссальной напряженности, а также в криогенных гироскопах. Якорь гироскопа, изготовленный из сверхпроводника, «плавает» в магнитном поле. Отсутствие опор и подшипников устраняет трение и повышает долговечность гироскопа.

Контактные материалы

Электрические контакты подразделяют на разрывные, скользящие и неподвижные. Основное требование для всех контактов — малое переходное электросопротивление.

Разрывные контакты. Эти контакты предназначены для периодического замыкания и размыкания цепи и работают в наиболее трудных условиях. В процессе работы разрывных контактов возникает искра или электрическая дуга, что вызывает коррозию и электроэрозионный износ.

В результате происходит окисление контакта. Это повышает переходное электросопротивление, вызывает разогрев и сваривание (или прилипание) контакта. Электроэрозионное изнашивание приводит к появлению на контактных поверхностях кратера на одном контакте и иглы — на другом. Это объясняется тем, что металл контакта плавится, испаряется, распыляется на рабочей поверхности и переносится с одного контакта на другой. Сопротивление электроэрозионному изнашиванию в металлах растет с повышением температуры плавления, в сплавах оно дополнительно повышается с ростом твердости и прочности. Из сказанного следует, что материал для разрывных контактов должен иметь не только небольшое переходное электросопротивление, но и хорошее сопротивление химической коррозии и электроэрозионному изнашиванию.

В зависимости от электрической мощности разрывные контакты подразделяют на слабонагруженные и высоконагруженные.

Слабонагруженные контакты изготовляют из благородных металлов: золота, серебра, платины, палладия и их сплавов, которые обладают низким переходным электросопротивлением и повышенной стойкостью против окисления. Высоким сопротивлением электроэрозионному изнашиванию эти металлы и сплавы не обладают, поэтому их можно использовать только в слабонагруженных контактах.

Обычно материалами для таких контактов служат серебро и сплавы на его основе. Основным преимуществом серебра является его высокая электрическая проводимость. Однако при воздействии электрической дуги оно окисляется и подвергается электроэрозионному изнашиванию. Окисление не приводит к значительному росту переходного электрического сопротивления, так как оксид серебра электропроводен и при нагреве восстанавливается. Чистое серебро применяют в слабонагруженных контактах при небольшой частоте переключений. Серебро технологично при производстве проката и наиболее дешево из всех благородных металлов.

Широко используют также сплавы серебра с медью (см. рис. 18.6). Такие сплавы сохраняют высокую электрическую проводимость и имеют более высокие твердость и сопротивление электрическому изнашиванию, чем чистое серебро. Однако медь ухудшает стойкость сплавов против окисления, поэтому их используют только в слабонагруженных контактах.

Высоконагруженные контакты изготовляют из вольфрама, молибдена, их сплавов и порошковых композиций.

Вольфрам благодаря своей тугоплавкости хорошо сопротивляется электроэрозионному изнашиванию. Несмотря на окисление, вольфрам имеет невысокое и устойчивое переходное электросопротивление, так как он достаточно электропроводен, а оксидная пленка вольфрама при работе

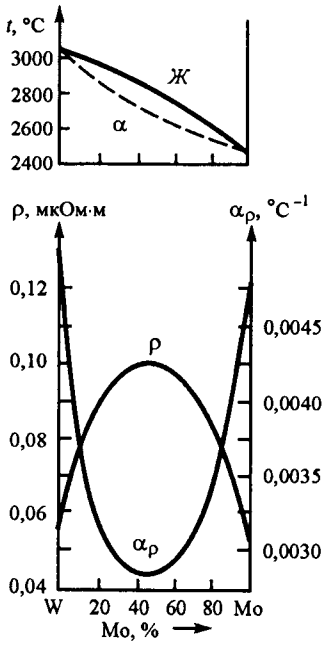


Рис. 18.8. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы W – Mo

контакта разрушается. Кроме того, такие контакты не свариваются при эксплуатации, поэтому их применяют при частых переключениях.

Такое же назначение имеют сплавы вольфрама с молибденом (рис. 18.8). Содержащие 40 – 50 % Mo, эти сплавы обладают высоким сопротивлением электроэрозионному изнашиванию, но вследствие образования непрерывного ряда твердых растворов их переходное и общее электросопротивление велики. Сплавы обладают пониженным сопротивлением газовой коррозии, так как молибден и вольфрам образуют легко испаряющиеся оксидные пленки. Такие сплавы можно использовать для мощных контактов, но в среде инертных газов или в вакууме. Сплавы вольфрама с 45 % Mo используют также для нитей накаливания электрических ламп и катодов.

В наиболее мощных контактах используют спеченные композиции вольфрама с серебром или медью, либо спекают пористый вольфрам, который затем в вакууме пропитывают жидкой медью или серебром.

Разработан способ обработки серебряно-медных контактов — метод внутреннего окисления. Сплав СОМ-10, содержащий 10 % Cu, подвергают длительному (50 ч) окислению при 700 °C на воздухе. Благодаря большой растворимости и скорости диффузии кислорода в серебре (в α-фазе) он проникает в металл и окисляет менее благородную медь (β-фазу). В результате такой обработки получается композиционный материал: в серебряной матрице равномерно распределены оксиды меди. Наличие оксидов меди повышает сопротивление свариванию и стойкость против электроэрозионного изнашивания. Такие сплавы применяют в тяжелонагруженных контактах. Кроме того, такие материалы можно использовать в скользящих контактах, так как у них высокое сопротивление свариванию.

Скользящие контакты. К материалам для скользящих контактов предъявляют те же требования, что и для разрывных, но основное требование к ним — высокое сопротивление свариванию. Кроме окисленного серебряно-медного сплава для скользящих контактов применяют композиции из порошков меди или серебра с небольшой добавкой графита,

препятствующего свариванию (МГ3, МГ5, СГ3, СГ5). Цифра в марках указывает на содержание графита в процентах.

Неподвижные контакты. Эти контакты должны иметь низкое значение переходного электросопротивления, которое, кроме того, должно быть стабильным при небольших контактных усилиях. Поэтому для зажимных контактов выбирают коррозионно-стойкий материал, не образующий оксидных пленок с высоким электросопротивлением на контактной поверхности. Всем этим требованиям удовлетворяют медь, латунь, цинк.

Сплавы с повышенным электросопротивлением

Эти сплавы используют для прецизионных элементов сопротивления (обмоток потенциометров, шунтов, катушек сопротивления, резисторов, термопар, тензометрических датчиков) и нагревательных элементов электрических приборов и печей.

Повышенным электросопротивлением обладают металлические сплавы со структурой твердых растворов. Значения ρ у таких сплавов (см. рис. 18.5) выше, чем у металлов, их составляющих. Сплавы с высоким электросопротивлением должны иметь малый температурный коэффициент электросопротивления, а также высокую жаростойкость, что особенно важно для нагревательных элементов.

При использовании сплавов в электроизмерительных приборах в паре с медью от них требуется малая термоэлектродвижущая сила (ТЭДС). В большинстве случаев сплавы используют в виде лент или проволоки, а поэтому они должны обладать хорошей пластичностью. Все сплавы с повышенным электросопротивлением в зависимости от рабочей температуры делят на три группы.

Сплавы, рабочая температура которых не выше 500 °С, используют для изготовления прецизионных элементов сопротивления. К ним относятся медные сплавы, легированные никелем и марганцем. Маркировка, химический состав и электрические свойства таких сплавов приведены в табл. 18.1.

При легировании никелем медный сплав МНМц 40-1,5 (константан) имеет высокое значение ρ при 20 °С и малое значение α_ρ. Однако из-за высокой ТЭДС в паре с медью (см. рис. 18.5) его применяют в основном только для изготовления термопар.

Замена никеля в медном сплаве марганцем, сохраняя ρ и α_ρ, понижает ТЭДС (см. рис. 18.5). Сплав МНМц 3–12 (манганин) широко применяют для прецизионных элементов сопротивления: резисторов, теплодатчиков, шунтов и т.п.

Таблица 18.1. **Электрические свойства и рабочая температура реостатных сплавов**

Сплав	Состав, %	ρ, мкОм·м	$\alpha_\rho \cdot 10^5$, C^{-1}	$t_{раб}$, °C
МНМц 40–1,5 (константан)	39 – 41 Ni; 1-2 Mn; остальное Cu	0,48	3	500
МНМц 3–12 (манганин)	2,5 – 3,5 Ni; 11,6 – 13,5 Mn; остальное Cu	0,43	2	200

*По ГОСТ 492–73.

Для получения стабильных значений электросопротивления и коэффициента α_ρ проволоку из манганина подвергают рекристаллизационному отжигу в вакууме при 400 °C, а после изготовления элементы сопротивления повторно нагревают до 250 °C для устранения остаточных напряжений.

Общим недостатком медных сплавов является их склонность к окислению при нагреве, что изменяет переходное электросопротивление. Поэтому часто используют сплавы на основе серебра, палладия, золота, платины. Серебряный сплав с 10 % Mn и 8 % Sn имеет $\rho = 0{,}50$ мкОм · м. Значение α_ρ у него близко к нулю после 10-часового старения при 175 °C. Такие сплавы используют при нагреве до 200 °C.

Сплавы, рабочая температура которых менее 1200 °C, используют также для элементов сопротивления и нагревательных элементов. Это сплавы на основе железа и никеля. Легирование хромом обеспечивает им высокое электросопротивление и жаростойкость. Химический состав и электрические свойства таких сплавов приведены в табл. 18.2.

Таблица 18.2. **Электрические свойства и рабочая температура сплавов для нагревательных элементов**

Сплав	Содержание элементов				ρ,	$\alpha_\rho \cdot 10^5$,	$t_{раб}$,
	Cr	Al	Fe	Ni	мкОм·м	C^{-1}	°C
Х23Ю5 (хромаль)	21,5 – 24,5	4,6 – 5,3	Остальное	Не более 0,6	1,37	1,4	1200
Х2080 (нихром)	20 – 23	–	Не более 1,5	Остальное	1,11	9,0	1100

*По ГОСТ 10994–74.

Сплавы на основе железа недефицитны. В этом их преимущество по сравнению с нихромами. Однако дополнительное легирование алюминием для повышения жаростойкости ухудшает пластичность, что затрудняет получение проволоки малого сечения. Сплавы на основе железа используют для реостатов и нагревательных элементов в мощных электронагревательных установках и промышленных печах.

При температурах выше 1200 °С (в вакуумных печах) используют сплавы на основе тугоплавких металлов (W, Mo, Ta). Для изготовления нагревателей электрических печей (до 1500 °С) применяют также керамические материалы, например, силитовые стержни, которые спекают из карбида кремния. Силит является полупроводниковым материалом и имеет высокое электросопротивление. Распространены также нагреватели из дисилицида молибдена ($MoSi_2$).

18.2. Полупроводниковые материалы

18.2.1. Строение и свойства полупроводниковых материалов

К полупроводниковым относятся материалы, обладающие удельным электросопротивлением в пределах $10^{-5}-10^{-8}$ Ом·м. К этим материалам относятся 12 элементов (табл. 18.3), представляющие простые полупроводники, а также многие химические соединения элементов различных групп Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева (табл. 18.4).

Таблица 18.3. **Ширина запрещенной зоны ΔE полупроводниковых элементов**

Элемент	Группа	$\Delta E \cdot 10^{19}$, Дж	Элемент	Группа	$\Delta E \cdot 10^{19}$, Дж
Бор	III	1,76	Мышьяк	V	1,9
Углерод (алмаз)	IV	8,5	Сурьма	V	0,19
Кремний	IV	1,8	Сера	VI	4
Германий	IV	1,2	Селен	VI	2,7
Олово	IV	0,13	Теллур	VI	0,58
Фосфор	V	2,4	Иод	VI	0,2

Из простых полупроводников наиболее распространены германий и кремний. Германий и кремний — элементы IV группы, имеют кристаллическую решетку алмаза с ковалентным типом межатомной связи. В

Таблица 18.4. **Ширина запрещенной зоны ΔE и структура сложных полупроводниковых фаз**

Соединение	Тип	Кристаллическая решетка	Тип связи	$\Delta E \cdot 10^{19}$, Дж
SiC	$A^{IV}B^{IV}$	Гексагональная	Ковалентный	4,5
ZnSb	$A^{III}B^{V}$	Кубическая	Ионно-ковалентный	0,43
GaAs				2,4
ZnS	$A^{II}B^{VI}$	Гексагональная	Ионный	5,9
CdS				3,8
ZnO		Кубическая		5,1
FeO				2,4

такой решетке каждый атом расположен в центре правильного тетраэдра и имеет четырех соседей, с которыми он вступает в ковалентную связь, достраивая свою валентную зону до восьми электронов (рис. 18.9). В результате каждый валентный электрон становится «общим» для двух атомов и валентная зона каждого атома оказывается заполненной.

Появление электрического тока в полупроводнике возможно лишь тогда, когда часть электронов покидает заполненную валентную зону и переходит в зону проводимости, где они становятся носителями электрического тока. Для такого перехода электроны должны пройти зону запрещенных энергий ΔE, для чего необходима определенная энергия, которую полупроводник может получить в виде света или теплоты. При нагреве увеличивается концентрация носителей электрического тока, а электросопротивление полупроводника уменьшается.

Чем больше ширина запрещенной зоны, тем выше должна быть температура нагрева полупроводника для разрушения ковалентных связей и

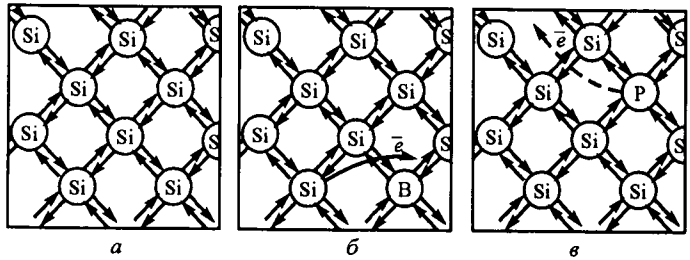


Рис. 18.9. Схема ковалентной связи в чистом кремнии (*а*), а также в кремнии легированном акцепторной (*б*) и донорной (*в*) примесью

образования носителей тока. Так, у кремния ширина запрещенной зоны существенно выше, чем у германия, поэтому при нагреве кремний сохраняет высокие постоянные значения электросопротивления до больших температур. Это позволяет использовать кремниевые приборы для работы при более высоких температурах, чем германиевые.

В кристаллах с ковалентной связью проводимость электрического тока может осуществляться как путем перемещения электронов (электронная, или n-проводимость), так и путем перемещения «дырок» (дырочная, или p-проводимость). Вследствие большой подвижности электронов в «идеальных» кристаллах химически чистого полупроводника электронная проводимость превалирует. В реальных кристаллах химически чистых германия и кремния может превалировать дырочная проводимость из-за неизбежных дефектов в упаковке атомов (дислокации; вакансии; границы зерен, блоков и т.д.). Проводимость в химически чистом полупроводнике называется *собственной проводимостью*. Однако получить химически чистые элементы весьма сложно. Вследствие этого полупроводники всегда содержат примеси, которые изменяют характер и значение проводимости. Электрическая проводимость, обусловленная присутствием примесей в полупроводнике, называется *примесной*.

Примеси элементов V группы в германии и кремнии определяют электронный тип проводимости, так как отдают в валентную зону кристалла полупроводника четыре электрона, а пятый становится носителем электрического тока. Такие примеси называют донорными. Для германия ими являются мышьяк и сурьма, а для кремния — фосфор и мышьяк. *Полупроводники, в которых преобладают донорные примеси, называются электронными, или n-типа.*

Примеси элементов III группы обусловливают дырочный тип проводимости, так как отдают в валентную зону кристалла полупроводника только три электрона. В кристалле образуются незаполненные связи — «дырки», что вызывает ряд последовательных перемещений соседних электронов. В результате дырка перемещается подобно положительному заряду. Такие примеси называют акцепторными. Для германия ими служат галлий и индий, для кремния — бор и алюминий. *Полупроводники с преобладанием акцепторных примесей называются дырочными, или p-типа.*

Примеси резко изменяют собственную проводимость полупроводника. Потенциал ионизации у примесей меньше, чем у полупроводников, поэтому уже при 20 – 25 °C практически все атомы примесей ионизированы. Благодаря этому концентрация примесных носителей электрического тока обычно выше концентрации собственных носителей. При содержании

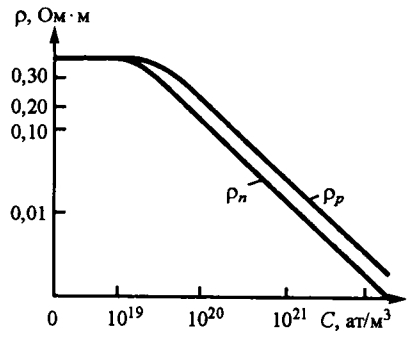


Рис. 18.10. Зависимость удельного электросопротивления германия от содержания примесей при 20 °С

10^{20} атомов примесей в 1 м^3 полупроводника, что составляет всего 10^{-7} %, собственное удельное электросопротивление германия снижается от 0,5 до 0,15 Ом·м (рис. 18.10).

Помимо концентрации примесных носителей электрического тока большое влияние на проводимость оказывает их *подвижность*. Для германия подвижность электронов и дырок при 20 °С соответственно равна 0,38 и 0,18 м^2/(В · с). Дефекты кристаллической решетки, примеси и тепловые колебания атомов вызывают рассеяние носителей, снижая тем самым их подвижность. Все это приводит к неконтролируемым изменениям проводимости полупроводника, но может быть частично устранено применением монокристаллов, в которых плотность дефектов кристаллической структуры значительно ниже.

Важной характеристикой полупроводников является также время жизни примесных носителей электрического тока. В полупроводнике одновременно с процессом возникновения свободных электронов и дырок идет обратный процесс рекомбинации: электроны из зоны проводимости вновь возвращаются в валентную зону, ликвидируя дырки. В результате концентрация носителей уменьшается. При данной температуре между этими двумя процессами устанавливается равновесие. Среднее время, в течение которого носитель существует до своей рекомбинации, называют *временем жизни*. Расстояние, которое успеет пройти за это время носитель, называют *диффузионной длиной*. Некоторые примеси и дефекты уменьшают время жизни носителей электрического тока и тем самым ухудшают работу прибора. Для хорошей работы полупроводникового прибора время жизни носителей должно быть не меньше, чем 10^{-5} с.

Таким образом, к основным характеристикам полупроводниковых материалов относятся удельное электросопротивление

$$\rho = (1/e)(N_n\mu_n + N_p\mu_p),$$

где e — заряд электрона; N_n и N_p — соответственно концентрация донорной и акцепторной примесей; μ_n и μ_p — подвижность электронов и дырок, которое зависит от концентрации и подвижности носителей электрического тока, а также время жизни носителей электрического тока. Каждая из

этих характеристик определяет свойства полупроводника и зависит от вида и количества примесей, а также наличия дефектов кристаллической структуры.

В связи с этим для изготовления высококачественных приборов необходимы монокристаллы германия и кремния высокой степени чистоты и совершенной кристаллической структуры. Для получения нужного типа проводимости кристаллы легируют в строго контролируемых микродозах.

Кроме химически чистых элементов в полупроводниковой технике используют сложные полупроводниковые соединения. Это промежуточные фазы элементов разных групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева: соединения элементов четвертой группы $A^{IV}B^{IV}$; третьей и пятой $A^{III}B^{V}$, а также второй и шестой групп $A^{II}B^{VI}$.

Основной представитель соединения типа $A^{IV}B^{IV}$ — карбид кремния SiC. В гексагональной кристаллической решетке карбида кремния, как и в кубической решетке алмаза, каждый атом кремния (или углерода) имеет четырех соседей (тетраэдрическое окружение), с которыми он вступает в ковалентную связь. Атомы углерода занимают тетраэдрические поры. Карбид кремния является фазой строго стехиометрического состава, поэтому его проводимость определяют точечные дефекты структуры, частичная разупорядоченность атомов в кристаллической решетке или примеси. Примеси III и II групп являются для него акцепторными, а V и VI групп — донорными.

Полупроводниковые фазы типа $A^{III}B^{V}$ определенного стехиометрического состава не являются чисто ковалентными кристаллами, так как из-за различия в валентности элементов в них наряду с ковалентными возникают и ионные связи. Кристаллическая решетка таких соединений аналогична решетке алмаза. Из соединений типа $A^{III}B^{V}$ применяют соединения с сурьмой — антимониды (например, ZnSb) и с мышьяком — арсениды (например, GaAs). Они имеют определенный химический состав, поэтому неосновные носители электрического тока возникают из-за примесей, точечных дефектов и разупорядоченности. Примеси III и V групп мало влияют на проводимость. Примеси II группы являются акцепторными, VI — донорными. Элементы IV группы в тех случаях, когда они замещают атомы A — доноры, если замещают атомы B — акцепторы.

Применение находят также соединения типа $A^{II}B^{VI}$. К ним относятся сульфиды и оксиды. В таких соединениях преобладает ионный тип связи, и они имеют переменный состав. Избыток ионов металла в соединении создает электронную проводимость. При избытке неметаллических ионов соединение приобретает дырочную проводимость. В соединении типа $A^{II}B^{VI}$ преобладания электронной или дырочной проводимости можно

добиться изменением состава, нагревая кристаллы в парах одного из элементов.

Полупроводниковые соединения, которые имеют большую ширину запрещенной зоны, применяют в приборах, работающих при высоких температурах.

Наиболее перспективным полупроводником является арсенид галлия GaAs, несмотря на сложность технологии его получения. Значительно большая, чем в кремнии, скорость движения электронов позволяет использовать GaAs в быстродействующих системах.

18.2.2. Методы получения сверхчистых материалов

Химические методы получения простых полупроводников и чистых элементов, используемых при легировании и в производстве сложных полупроводниковых материалов, обеспечивают высокую степень очистки. Дистилляцией (испарение жидкой фазы) удаляют легкоиспаряющиеся примеси, ректификацией (многократное испарение и конденсация) — примеси, имеющие невысокие температуры плавления, испарения и большой интервал жидкого состояния. Сублимацией (испарение твердой фазы) очищают от механических примесей и газов и получают монокристалл. Перечисленными методами можно получать монокристаллы с высоким значением удельного электросопротивления. Например, монокристалл германия при $\rho = 0{,}10$ Ом · м содержит в 1 м^3 10^{20} атомов примесей (см. рис. 18.10).

Более глубокую очистку полупроводниковых материалов (для германия $\rho > 0{,}45$ Ом · м), а также легирование в строго контролируемых микродозах проводят кристаллофизическими методами. Основными из них являются методы направленной кристаллизации из расплава.

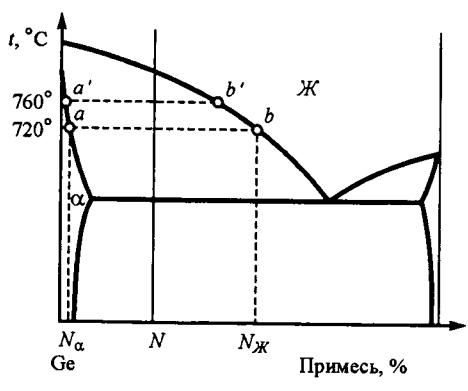


Рис. 18.11. Схема диаграммы состояния системы германий – примесь

Кристаллофизические методы очистки основаны на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах.

Схема диаграммы состояния германия и примеси, которая при малых концентрациях образует с ним твердый раствор, показана на рис. 18.11. Если общее содержание примеси составляет N %, то в процессе кристаллизации при 720 °C примеси в твердой фазе N_α будет значительно меньше, чем

в жидкой фазе $N_ж$. Распределение примеси между фазами характеризуется коэффициентом распределения K, равным отношению концентрации примеси в твердом растворе и в расплаве:

$$K = N_α/N_ж. \tag{18.3}$$

Таким образом, если $K < 1$, то при кристаллизации примесь скапливается в жидкой фазе. Это явление легло в основу нескольких методов очистки.

Метод нормальной направленной кристаллизации (рис. 18.12) используют для очистки полупроводника от примесей, имеющих малое значение K, и для получения монокристаллов. Химически очищенный полупроводник помещают в ампулу (или в графитовую лодочку), которую перемещают в печи, имеющей по длине большой градиент температуры. В начале процесса полупроводник расплавляется, а затем часть его, попадая в зону печи с пониженной температурой, кристаллизуется. Если кристаллизация начинается с острого конца ампулы, то растет очищенный монокристалл. Примеси, у которых $K < 1$, сохраняются в жидкой фазе. Распределение примеси по длине кристалла при нормальной направленной кристаллизации для разных значений K показано на рис. 18.12, *в*. После затвердевания конец кристалла, обогащенный примесью, отрезают.

При *методе зонной очистки* (рис. 18.13) пруток химически очищенного германия помещают в вакуум и при помощи индуктора ТВЧ расплавляют узкую зону l, в которой и скапливаются примеси, имеющие $K < 1$.

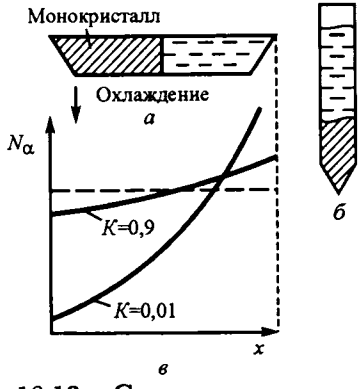


Рис. 18.12. Схемы получения горизонтального (*а*) и вертикального (*б*) монокристалла методом нормальной направленной кристаллизации и распределение примесей по его длине при различном K (*в*)

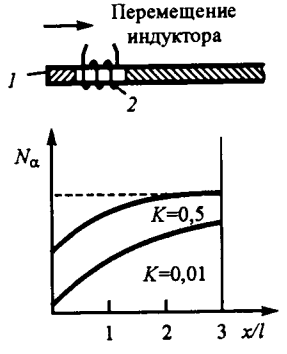


Рис. 18.13. Схема установки зонной очистки:
1 – затравка; *2* – расплавленная зона шириной l

Вместе с перемещением индуктора и расплавленной зоны примеси сгоняются к правому концу прутка. Процесс повторяют многократно либо используют сразу несколько индукторов и через них проталкивают графитовую лодочку с прутком германия. После окончания процесса правый конец прутка отрезают.

Степень очистки по длине прутка зависит от коэффициентов распределения примесей и отношения x/l: чем меньше K, тем, как следует из формулы (18.3), лучше очищается полупроводник. Лодочку (или индуктор) перемещают с постоянной скоростью, что обеспечивает постоянство K. Передвигаясь к правому концу прутка, жидкая фаза и кристалл обогащаются примесью. Степень очистки возрастает, если при одинаковой длине прутка ширина расплавленной зоны l будет меньше. Кроме того, степень очистки можно повысить, применяя многократные проходы.

Методом зонной очистки из германия можно удалить все примеси, за исключением бора, у которого $K = 1$.

При использовании затравки или ампулы с острым концом слиток германия будет монокристаллическим.

Метод вытягивания монокристалла из расплава применяют для очистки от примесей, у которых коэффициент $K = 1$ (рис. 18.14). При медленном росте кристалла, лишенного дефектов, атомам примеси трудно внедряться в кристаллическую решетку основного элемента, и монокристалл получается химически чистым.

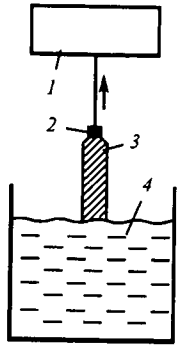


Рис. 18.14. Схема установки для выращивания монокристалла:
1 – вытягивающее устройство; *2* – затравка; *3* – монокристалл; *4* – расплав полупроводника

Германий помещают в тигель и расплавляют в вакууме, а затем поддерживают расплав при температуре несколько выше температуры плавления. В расплав опускают затравку, которая представляет собой брусок сечением 5 × 5 мм, вырезанный из монокристалла германия в определенном кристаллографическом направлении. К затравке предъявляют жесткие требования в отношении дефектов кристаллографической структуры, так как все ее дефекты «наследуются» в монокристалле, ухудшая его полупроводниковые свойства. Затравку слегка оплавляют для устранения остаточных на-

пряжений, возникших при ее механической обработке, так как они дезориентируют кристаллографические плоскости в растущем кристалле и приводят к получению поликристалла.

После оплавления затравку медленно вытягивают из расплава, который вследствие адгезии приподнимается над поверхностью, охлаждается и затвердевает.

Для лучшего перемешивания затравку и тигель вращают либо с разными скоростями, либо в разные стороны. Скорость вытягивания должна быть небольшой, порядка 0,1 мм/с, а частота вращения — не менее 60 мин$^{-1}$.

При вытягивании монокристалла с постоянной скоростью из расплава, поддерживаемого при определенной температуре, степень очистки по длине кристалла неодинакова, так как по мере вытягивания расплав обогащается примесями. Для того чтобы устранить этот дефект, в расплав добавляют германий либо постепенно уменьшают скорость вытягивания, меняя тем самым коэффициент распределения K (рис. 18.15). Анализ формулы (18.3) показывает, что при увеличении $N_{ж}$ постоянство N_{α} можно достичь уменьшением K в результате снижения скорости вытягивания. Для сохранения постоянства диаметра монокристалла температуру расплава при этом следует постоянно повышать.

Для кремния рассмотренные методы не приемлемы из-за его высокой химической активности и высокой температуры плавления ($t_{пл}$ = 1414 °С). При такой высокой температуре кремний загрязняется материалом тигля. Кроме того, коэффициент распределения у кремния со многими примесями больше, чем у германия, а с примесью бора, как и у германия, близок к единице ($K = 0{,}90$).

Метод бестигельной зонной очистки, применяемый для кремния, включает основные принципы ранее описанных методов (рис. 18.16).

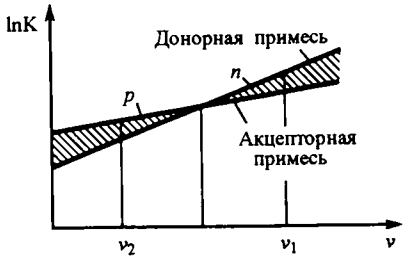


Рис. 18.15. Зависимость коэффициента распределения K донорной и акцепторной примесей от скорости вытягивания v

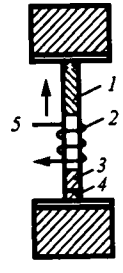


Рис. 18.16. Схема установки для бестигельной зонной очистки кремния:
1 – поликристалл; *2* – расплавленная зона; *3* – монокристалл; *4* – затравка; *5* – индуктор

Пруток технически чистого кремния укрепляют вертикально. В нижней части прутка укрепляют затравку монокристалла. Нагрев производят индуктором ТВЧ, который слегка оплавляет затравку, а затем медленно поднимается вверх. На затравке кристаллизуется монокристалл. Примеси скапливаются в жидкой расплавленной зоне и перемещаются к верхнему концу прутка, который после окончания процесса отрезают. Процесс повторяют многократно.

Таким способом очищают прутки небольшого размера. Ширина расплавленной зоны для лучшей очистки должна быть небольшой.

Помимо описанных методов, позволяющих получать крупные объемные монокристаллы германия, кремния, а также некоторых полупроводниковых соединений, разработана принципиально новая технология — эпитаксиальное (ориентированное) выращивание кристалла на подложке.

Метод эпитаксии позволяет создавать высокоомные (более чистые) пленки кремния и германия, исключает трудную технологическую операцию разрезки монокристаллов на тонкие пластины; дает возможность получать сложные полупроводниковые материалы (например, карбид кремния), производство которых в виде объемных монокристаллов затруднено вследствие высокой стоимости процесса. Последнее обусловлено либо низкой производительностью, либо высокой температурой плавления и химической активностью компонентов, либо летучестью одного из компонентов соединения ($A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$). Применение тонких пленок толщиной 15 – 20 мкм улучшает параметры прибора. Излишняя толщина пластин ухудшает частотные свойства приборов из-за роста потерь. При резке объемных монокристаллов нельзя получить пластины тоньше, чем 100 – 200 мкм.

Эпитаксиальные пленки выращивают на подложке из монокристалла того же или другого материала. В первом случае эпитаксиальный слой при правильной технологии становится естественным продолжением подложки. Если подложка из другого материала, то эпитаксиальная пленка полупроводника будет монокристаллической только в том случае, если между кристаллическими решетками имеется структурное и размерное соответствие, т.е. межатомные расстояния будут отличаться не более чем на 25 %.

Наиболее прост и технологически управляем процесс получения эпитаксиальных пленок методом водородного восстановления хлоридов. Такой метод используют для получения высокоомных пленок германия и кремния на монокристаллических низкоомных подложках.

Хлориды кремния или германия испаряются, транспортируются потоком водорода к подложке и восстанавливаются по реакции

$$SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$$

Пары чистого полупроводника осаждаются на слабо подогреваемой подложке.

Этот же метод положен в основу получения легированных и сложных полупроводниковых веществ. Помимо хлоридов основного элемента в камеру вводят хлориды либо иные соединения легирующих веществ.

18.2.3. Легирование полупроводников и получение $p-n$-переходов

Чистый беспримесный полупроводник — исходный материал для изготовления полупроводниковых приборов. В нем создают электронно-дырочный $p-n$-переход, возникающий на стыке зон разной проводимости, который позволяет выпрямлять и усиливать ток, превращать различные виды энергии в электрическую и т.д.

Для получения в монокристаллах определенной проводимости применяют специальное легирование очищенных германия или кремния. Легирующие элементы вводят в микродозах, содержание их не превышает $10^{-5} - 10^{-7}$ %.

Для полупроводниковых приборов используют пластины, на которые разрезают легированные объемные монокристаллы определенной проводимости. Для стабильности рабочих характеристик таких приборов монокристалл должен иметь по всей длине однородную проводимость, т.е. равномерное распределение легирующей примеси.

Метод вытягивания монокристалла из расплава очищенного полупроводника с введенной легирующей примесью — один из способов получения легированных монокристаллов германия и кремния. Легирующие примеси должны иметь небольшие значения коэффициента распределения. Только в этом случае при обогащении расплава легирующей примесью состав растущего монокристалла незначительно изменяется по длине и его можно выровнять снижением скорости вытягивания.

Коэффициент распределения снижается при уменьшении скорости вытягивания (см. рис. 18.16). Используя это, можно начать процесс выращивания монокристалла из расплава при скорости v_1. Для компенсации увеличения концентрации легирующей примеси в расплаве вследствие убыли атомов полупроводника скорость вытягивания v_1 со временем несколько снижают. Это приводит к снижению K и обеспечивает постоянство легирующей присадки в растущем монокристалле.

Метод зонного выравнивания (рис. 18.17) применяют также для получения легированных монокристаллов с однородной проводимостью по длине.

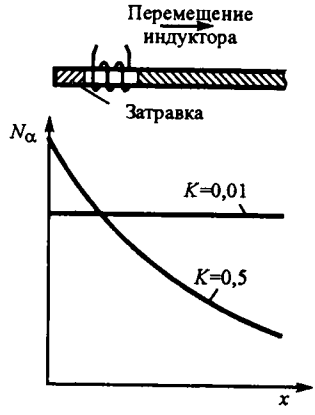


Рис. 18.17. Зонное выравнивание монокристалла

Очищенный монокристалл вместе с затравкой помещают в вакуумную камеру. После оплавления затравки индуктор перемещают вправо с постоянной скоростью. В расплавленную зону вводят легирующую примесь.

Из формулы (18.3) следует, что постоянство концентрации примеси в прутке будет достигнуто при малом K, если легирующая примесь введена в него в большом количестве и убыль ее в ходе процесса ничтожно мала. При большом значении K (см. рис. 18.17) расплав быстро обедняется, что вызывает уменьшение примеси в монокристалле.

Степень легирования, так же как и степень очистки, контролируют изменением электросопротивления. Специальными методами определяют тип проводимости, время жизни или диффузионную длину L. Измеренные параметры указывают в марках легированных полупроводников.

Некоторые марки чистого и легированного германия и кремния приведены в табл. 18.5. Первое число в марке указывает значение удельного электросопротивления, второе — диффузионную длину L.

Таблица 18.5. **Свойства чистого и легированного германия и кремния**

Элемент	Тип проводимости	Легирующий элемент	Марка	$\rho \cdot 10^2$, Ом·м	L, мм
Ge	n	–	ГЭ40/3,0	36	3,0
	p	Ga	ГДГ5/1,0	4,2 – 5,7	1,0
	n	Sb	ГЭС10/1,0	8 – 12	1,0
Si	n	–	КЭ150/0,3	100 – 200	0,3
	p	–	КД40/0,2	30 – 50	0,2
	n	P	КЭФ7,5/0,5	6 – 9	0,5
	p	B	КДБ7,5/0,5	6 – 9	0,5

Для получения $p-n$-переходов используют диффузионный или сплавно-диффузионный методы и ионное легирование в тлеющем разряде.

При *диффузионном методе* легирующая примесь попадает в пластинку полупроводника в результате диффузии из газовой фазы, в состав которой входит легирующая примесь. Так, для диффузии донорной примеси — фосфора в дырочный германий используют соединение, которое при нагреве испаряется, переносится потоком аргона в зону диффузии с более высокой температурой и там диссоциирует с образованием активного атомарного фосфора.

На поверхности пластины фосфор взаимодействует с атомами полупроводника и диффундирует в германий, образуя с ним твердый раствор замещения. Возможность диффузии атомов легирующей примеси обусловлена наличием в полупроводнике точечных дефектов (вакансий).

Этот метод дает хорошую воспроизводимость основных характеристик, что позволяет использовать его в серийном производстве. Кроме того, он дает возможность вводить примеси совместно, используя различные коэффициенты диффузии вводимых веществ. При диффузии донорной примеси в пластинке германия с p-проводимостью на некотором расстоянии от поверхности возникает $p-n$-переход (рис. 18.18). Изменяя температуру процесса и время выдержки, можно получать $p-n$-переход на любой глубине.

Метод диффузии позволяет получать сразу несколько $p-n$-переходов в одной пластине. В этом случае газовая среда должна содержать и донорную N_n и акцепторную N_p примеси. Коэффициенты диффузии донорных примесей для германия больше, чем акцепторных. В кремнии, наоборот, акцепторные примеси диффундируют быстрее. На рис. 18.19 показана диффузия в дырочный германий акцепторной (Ga) и донорной (Sb) примесей. Скорость диффузии донорной примеси больше, а поэтому она распространяется на большую глубину. При таком методе в наружном p-слое распределение примеси неравномерно. Кроме того, около $p-n$-перехода концентрация примеси изменяется плавно, что ухудшает характеристики прибора.

Этих недостатков лишен $p-n-p$-переход, полученный на германии или кремнии *сплавно-диффузионным методом.*

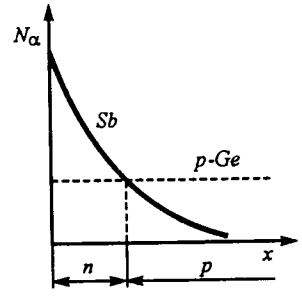


Рис. 18.18. Образование p–n-перехода путем диффузии сурьмы в германии с p-проводимостью

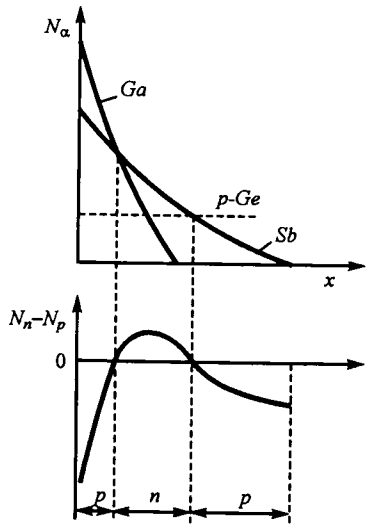


Рис. 18.19. Образование *p–n–p*-переходов путем диффузии сурьмы и галлия в германии с *p*-проводимостью

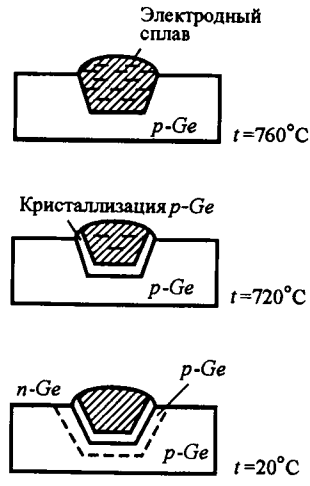


Рис. 18.20. Схема образования *p–n–p*-переходов в германии при сплавно-диффузионном методе

В этом случае на пластину германия с *p*-проводимостью помещают шарик из сплава на основе свинца с примесью галлия (акцептор) и сурьмы (донор) и нагревают до 760 °С. При этой температуре сплав расплавляется, и примесь растворяется в германии. Ее растворимость определяется точкой a' диаграммы состояния системы германий — примесь (см. рис. 18.11). После выдержки (2 ч) температуру понижают до 720 °С, и растворимость увеличивается (точка a на рис. 18.11). Германий захватывает небольшое количество донорной и акцепторной примесей, но в связи с большей растворимостью в германии галлия, чем сурьмы, эта зона германия, обогащенная примесью, сохраняет *p*-проводимость (рис. 18.20).

В процессе длительной (10 ч) выдержки при 720 °С происходит диффузия галлия и сурьмы из образовавшейся *p*-зоны в основную пластинку *p*-Ge. Благодаря большей диффузионной подвижности сурьмы в пластинке германия создается зона *n*-проводимости, что в итоге приводит к образованию двух переходов типа $p-n-p$.

При ионном легировании используют тлеющий разряд, в котором газовая фаза, содержащая легирующую примесь, ионизируется. Ионы легирующего элемента внедряются в кристалл. В зависимости от энергии

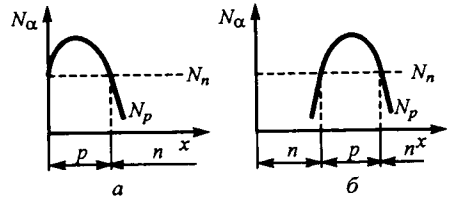


Рис. 18.21. Образование p–n-переходов при ионном легировании для низких (*а*) и высоких (*б*) энергий ионов

иона внедрение происходит на определенном расстоянии от поверхности (рис. 18.21), что позволяет создавать несколько $p-n$-переходов.

18.3. Диэлектрики

Диэлектриками называют вещества, у которых валентная зона отделена от зоны проводимости широкой зоной запрещенных энергий. Важнейшими твердыми диэлектриками являются керамика, полимеры и стекло. В них преобладает ионный или ковалентный тип связи, нет свободных носителей зарядов. Их удельное электросопротивление равно $10^8 - 10^{16}$ Ом · м.

Электрические свойства диэлектрика определяют область его применения; при этом принимаются во внимание механические свойства материала, его химическая стойкость и другие параметры.

Характерной особенностью диэлектрика является способность поляризоваться в электрическом поле. Сущность поляризации заключается в смещении связанных электрических зарядов под действием поля. Смещенные заряды создают собственное внутреннее электрическое поле, которое направлено противоположно внешнему. Мерой поляризации является диэлектрическая проницаемость ε. Она оценивается отношением емкостей $C_д/C_0$ конденсатора. Емкость $C_д$ определяется, когда между пластинами конденсатора находится диэлектрик, а емкость C_0 — когда вместо диэлектрика — вакуум. В твердом диэлектрике одновременно проявляется несколько видов поляризации которые в сумме определяют значение ε и его зависимость от температуры и частоты поля. Конструкционные диэлектрики общего назначения имеют небольшое значение ε (не более 10 – 12). Диэлектрики, которые используют в конденсаторах, должны иметь высокие значения ε, чтобы увеличить емкость конденсатора. У конденсаторных диэлектриков ε изменяется от 12 – 15 до 100000.

Наиболее важными видами поляризации являются электронная, ионная, дипольно-релаксационная (рис. 18.22) и самопроизвольная (спонтанная).

Электронная поляризация (рис. 18.22, *а*) вызывается деформацией электронных оболочек атомов. Электроны смещаются почти мгновенно,

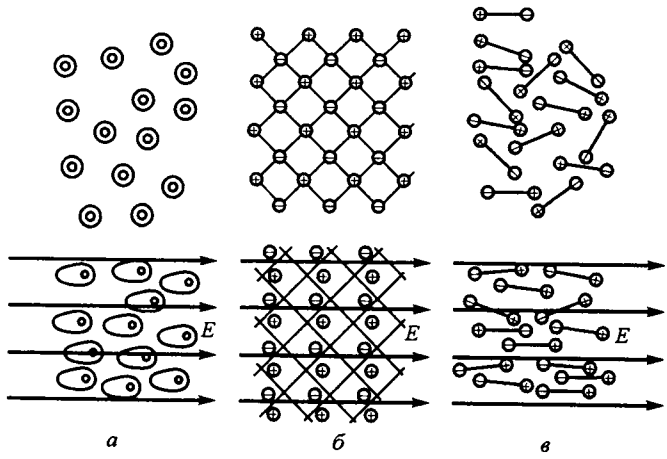


Рис. 18.22. Схемы электронной (*а*), ионной (*б*) и довольно-релаксационной (*в*) поляризаций

время установления поляризации ничтожно мало (10^{-15} с), и поэтому она не зависит от частоты.

Ионная поляризация (рис. 18.22, *б*) возникает при упругом смещении ионов на расстояния, не превышающие межионные. Отрицательные ионы смещаются в сторону положительного электрода, а положительные ионы — в сторону отрицательного. Время установления ионной поляризации также мало (10^{-13} с), и ε также не зависит от частоты.

Дипольно-релаксационная поляризация (рис. 18.22, *в*) проявляется в полярных диэлектриках. Повороты диполей существенно меняют ε. У неполярных диэлектриков ε немного больше 2, у полярных — в несколько раз больше. Повороты диполей при наложении поля и возвращение их к неупорядоченному состоянию после его снятия требуют преодоления некоторого сопротивления молекулярных сил. Эта поляризация появляется и исчезает значительно медленнее электронной или ионной поляризации.

При нагреве диэлектрическая проницаемость ε изменяется, температурный коэффициент α_ε принимает значения от –1300 до $3000 \cdot 10^{-6}\,^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$. Отрицательный α_ε имеют диэлектрики с электронной поляризацией, при нагреве увеличивается их объем и соответственно уменьшается плотность зарядов. Диэлектрики с ионной поляризацией имеют положительный α_ε. При нагреве поляризация возрастает вплоть до верхней границы рабочего интервала температур. Это объясняется ослаблением притяжения между ионами и увеличением их смещения. Особенно сильно повышается поляризация, когда ионы начинают смещаться на расстояния больше межионных. В этом случае поляризация зависит от частоты, устанавливается медленно (за $10^{-5} - 10^{-3}$ с) и называется ионно-релаксационной.

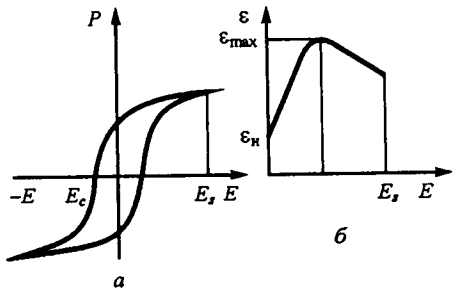


Рис. 18.23. Зависимость поляризации P (*а*) и диэлектрической проницаемости ϵ (*б*) сегнетоэлектрика от напряженности поля E

Изменения дипольно-релаксационной поляризации при нагреве определяются соотношением межмолекулярного притяжения и теплового движения. Ослабление притяжения облегчает ориентацию диполей, а усиление теплового движения ей мешает. В связи с этим поляризация сначала увеличивается до некоторого максимума, а затем уменьшается.

Самопроизвольная поляризация наблюдается только у одного класса диэлектриков — сегнетоэлектриков. При охлаждении сегнетоэлектрика ниже определенной температуры, которую называют *точкой Кюри*, самопроизвольно, без внешних воздействий, возникает поляризация. Объем сегнетоэлектрика разбивается на домены, в каждом из которых вещество сильно поляризовано. В отсутствие поля домены расположены беспорядочно, и суммарная поляризация P равна нулю. При наложении поля поляризация увеличивается нелинейно благодаря переориентации доменов. При циклическом изменении поля от $+E$ до $-E$ возникает петля гистерезиса (рис. 18.23). Когда напряженность поля возрастает, поляризация P достигает насыщения; при этом ϵ увеличивается до максимального значения и вновь уменьшается. По аналогии с ферромагнетиками напряженность поля E_c, при которой меняется направление поляризации, называется коэрцитивной силой. Когда $E_c < 0{,}1$ МВ/м, сегнетоэлектрик является мягким; когда $E_c > 1$ МВ/м — жестким. Известно около 500 сегнетоэлектриков. Они принадлежат к классу активных диэлектриков, которые используются для генерации и преобразования электрических сигналов. Между электрическими, механическими, тепловыми и другими свойствами сегнетоэлектриков существуют нелинейные зависимости. Значения свойств вблизи точки Кюри имеют максимумы или минимумы. В частности, максимальное значение ϵ достигается около точки Кюри.

Электрическая проводимость твердых диэлектриков связана с появлением в них свободных ионов или электронов. Основное значение имеет ионная проводимость, обусловленная примесями.

Электрическую проводимость диэлектрика подразделяют на объемную (сквозную) и поверхностную. Каждая из них характеризуется своим

удельным электросопротивлением: объемным ρ_v (Ом·м) и поверхностным ρ_S (Ом).

Диэлектрики имеют высокое удельное объемное электросопротивление ($\rho_v \geq 10^8$ Ом · м). При нагреве оно понижается в результате роста подвижности ионов.

Поверхностное электросопротивление ρ_S зависит как от состава и структуры диэлектрика, так и от состояния его поверхности и влажности среды. Загрязнения и влага на шероховатой или пористой поверхности образуют проводящую пленку, диэлектрик может полностью утратить изоляционные свойства, хотя его объемное электрическое сопротивление при этом останется высоким. Для повышения поверхностного электрического сопротивления поверхность изделий стремятся сохранить чистой и гладкой, используя для этого покрытия — лаки, эмали, глазури.

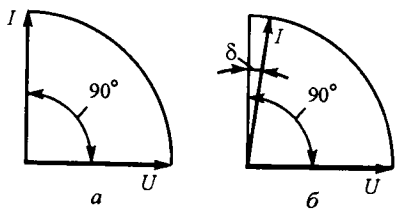


Рис. 18.24. Векторные диаграммы идеального (*а*) и реального (*б*) диэлектриков

Диэлектрические потери представляют собой часть энергии электрического поля, которая превращается в диэлектрике в теплоту и нагревает его. При частотах свыше 20 кГц их величина становится одним из самых важных параметров диэлектрика. Для определения потерь диэлектрик удобно рассматривать как конденсатор в цепи переменного тока (рис. 18.24). У идеального конденсатора угол сдвига фаз между током I и напряжением U равен 90°, поэтому активная мощность $N_a = IU\cos\varphi$ равна нулю. Диэлектрик не является идеальным конденсатором, и угол сдвига фаз у него меньше 90° на угол δ, называемый углом диэлектрических потерь. Тангенс угла δ и диэлектрическая постоянная ε характеризуют удельные потери (на единицу объема диэлектрика), Вт/м^3:

$$p = kE^2 f\varepsilon \operatorname{tg}\delta,$$

где k — коэффициент; E — напряженность электрического поля, В/м; f — частота поля, Гц.

Произведение $\varepsilon \operatorname{tg}\delta$ называют *коэффициентом диэлектрических потерь*. В зависимости от значения $\operatorname{tg}\delta$ диэлектрики подразделяют на низкочастотные ($\operatorname{tg}\delta = 0{,}1 \ldots 0{,}001$) и высокочастотные ($\operatorname{tg}\delta < 0{,}001$). К основным источникам потерь диэлектрика относятся его поляризация и электрическая проводимость, ионизация газов в имеющихся порах и неоднородность структуры из-за примесей и включений.

Электрическая прочность характеризуется сопротивлением пробою. Пробой — это необратимое разрушение твердого диэлектрика под действием поля и потеря изолирующих свойств. Электрической прочностью или пробивной напряженностью $E_{\text{пр}}$ называется отношение пробивного напряжения $U_{\text{пр}}$ к толщине диэлектрика в месте пробоя. Различают три вида пробоя: электрический, тепловой и электрохимический.

Электрический пробой возникает вследствие ударной ионизации нарастающей лавиной электронов. Пробой наступает почти мгновенно (за $10^{-7} - 10^{-8}$ с) под действием поля большой напряженности (свыше 1000 МВ/м) независимо от нагрева диэлектрика. Обычно диэлектрик пробивается при включении напряжения или при его резком скачке.

Тепловой пробой наступает при комбинированном воздействии поля и нагрева, причем пробивная напряженность $E_{\text{пр}}$ из-за повышения температуры диэлектрика снижается. Чем лучше отвод теплоты в окружающую среду, тем ниже температура диэлектрика и выше $E_{\text{пр}}$. Тепловой пробой ускоряется при повышении частоты (так как при этом возрастают потери) и замедлении теплоотвода.

Электрохимический пробой наступает при длительном действии поля, сопровождающемся необратимыми изменениями в структуре диэлектрика и понижением его электрической прочности.

По химическому составу диэлектрики подразделяют на органические и неорганические. К первым относятся полимеры, резина, шелк; ко вторым — слюда, керамика, стекло, ситаллы.

По электрическим свойствам диэлектрики подразделяют на *низкочастотные* (электротехнические) и *высокочастотные* (радиотехнические).

Для электроизоляционных материалов решающее значение имеет их стойкость к нагреву, т.е. способность без ущерба для свойств выдерживать нагрев в течение длительного времени. По этой стойкости диэлектрики разделяют на классы (ГОСТ 8865–93): Y, A, E, B, F, H и др. В классе Y объединены наименее стойкие целлюлозные, шелковые и полимерные материалы, для них рабочая температура не превышает 90 °С. Самыми стойкими к нагреву являются слюда, керамика, стекло, ситаллы, а также полиимиды и фторопласт-4. Они выдерживают длительный нагрев 180 °С и выше.

Большое влияние на свойства диэлектриков оказывают гигроскопичность и влагопроницаемость. Образование токопроводящих пленок на поверхности и в толще изделий понижает изолирующую способность и может закончиться пробоем. Наиболее гигроскопичны материалы с порами и капиллярами на поверхности — бумага, обычная пористая керамика, слоистые пластики. Проницаемость для водяных паров исключительно важна

для пропиточных, заливочных и других защитных материалов. Диаметр молекулы воды равен всего $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ м, и водяной пар проходит сквозь мельчайшие поры. Плотные, непористые материалы не пропускают водяные пары и негигроскопичны. К ним относятся ситаллы, малощелочное стекло, вакуумно-плотная керамика, эпоксидные пластмассы и неполярные полимеры. Для изделий из гигроскопичных диэлектриков используют пропитку, их поверхности защищают лаками, глазурью и т.п.

Прочность диэлектриков и особенности их механических свойств являются дополнительным критерием выбора материалов. Керамика, стекло и ситаллы — наиболее прочные диэлектрики. Характерной особенностью этих материалов является хрупкость; их прочность на сжатие в несколько раз больше прочности на изгиб. Предел прочности на изгиб равен 30 – 300 МПа, а у ряда ситаллов возрастает до 500 МПа. Для хрупких диэлектриков исключительно важно учитывать тепловое расширение, особенно когда речь идет о работе в условиях быстрых смен температуры или о соединении диэлектриков с металлами. Температурный коэффициент линейного расширения керамики и тугоплавкого стекла не превышает $8 \cdot 10^{-6}\,^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$, у легкоплавких стекол он равен $(15 \ldots 30) \cdot 10^{-6}\,^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$, а у ситаллов в зависимости от химического состава — $(-4 \ldots 31{,}5) \cdot 10^{-6}\,^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$. Особенно велико тепловое расширение органических диэлектриков ($\alpha_t = (60 \ldots 100) \cdot 10^{-6}\,^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$), но у пластмасс с неорганическими наполнителями оно примерно такое же, как у металлических сплавов. Кроме того, органические диэлектрики достаточно пластичны, для них термические напряжения не столь опасны.

Стабильность структуры и свойств диэлектриков определяет сроки их эксплуатации. Наибольшую стабильность имеют керамика и ситаллы, в стеклах под влиянием поля мигрируют ионы щелочных металлов и образуются электропроводящие мостики. Добавки PbO и BaO увеличивают стойкость стекла против электрохимического пробоя, связанного с миграцией ионов щелочных металлов. Органические диэлектрики разрушаются при комбинированном действии нагрева, окисления на воздухе и ионизации, поэтому их срок службы меньше, чем у керамики или стекла. Большинство пластмасс под действием разрядов обугливается и теряет изолирующую способность. Этого недостатка лишены полистирол, органическое стекло, фторопласты и кремнийорганические пластики. Среди диэлектриков самыми важными являются керамические материалы и особенно сегнетокерамика. Керамика имеет наиболее разнообразные электрические свойства (табл. 18.6), она почти не подвержена старению и устойчива к нагреву.

Таблица 18.6. **Свойства диэлектриков**

Материал	ε	$\operatorname{tg}\delta\cdot10^4$	ρ_V, Ом·м	$E_{\text{проб}}$, МВ/м
Низкочастотные диэлектрики				
Керамика:				
электрофарфор	6,5	200	10^{13}	25
сегнетокерамика Т-7500	7500	300	10^{9}	2,5
сегнетокерамика ВК-1 для варикондов	$(20-100)10^3$	1800	10^{8}	2,5
пьезокерамика Т-1700	1700	300	10^{8}	2,5
Пластмассы:				
поливинилхлорид	4 – 3	200	10^{14}	16 – 30
порошковый фенопласт с древесной мукой	11 – 5	1100 – 2700	$10^{7}-10^{11}$	10 – 11
то же с минеральным наполнителем	10 – 6	500 – 1000	$10^{12}-10^{13}$	18
эпоксидные	4 – 2,6	400 – 500	$10^{13}-10^{16}$	16 – 20
Высокочастотные диэлектрики				
Керамика:				
ультрафарфор	8,5	2 – 10	10^{12}	20
оксид алюминия	9,5	2	10^{15}	15
стеатит	6,5	3 – 9	10^{10}	20
цельзиановая	7,5	3	10^{12}	35
тиконд Т-150	150	3	10^{10}	10
термоконд Т-20	20	3	10^{10}	10
Пластмассы:				
полиэтилен	2,4	2 – 5	10^{15}	20
полистирол	2,5	3 – 5	10^{15}	30
фторопласт-4	2	2	10^{17}	20
Стекло	3,5 – 16	18 – 175	$10^{13}-10^{18}$	30 – 100
Ситаллы	5 – 7	3 – 20	$10^{14}-10^{18}$	28 – 48

Установочная керамика применяется для изготовления изоляторов, колодок, плат, каркасов, катушек и т.п. Она должна иметь низкие потери, хорошие электроизоляционные свойства и прочность.

Для работы при низких частотах используют электрофарфор, который дешев и имеет неплохие электрические свойства. Его недостатки — большие потери, резко возрастающие при нагреве выше 200 °С, и низкая механическая прочность. Объясняются они свойствами стекла, которого в электрофарфоре содержится довольно много.

Основным материалом, используемым для изготовления деталей, предназначенных для работы при высоких частотах, является стеатит, который получают из талька. Стеатиты не содержат вредных примесей, их свойства стабильны до 100 °С. Они легко прессуются (при обжиге дают усадку всего 1 – 2 %) и используются для деталей с плотной и пористой структурой и точными размерами. В отличие от других видов керамики стеатит удовлетворительно режется (после предварительного обжига). Недостатки стеатита — растрескивание при быстрых сменах температуры и трудность обжига.

Конденсаторная керамика должна иметь большую ε, обеспечивающую повышенную удельную емкость, низкие потери и малый α_ε. Применение такой керамики увеличивает надежность работы и теплостойкость конденсаторов, уменьшает их размеры.

Конденсаторная керамика, применяемая при высоких частотах, не должна иметь очень большие значения ε во избежание потерь. Для высокочастотных конденсаторов применяют ультрафарфор, стеатит, станнатную керамику, но лучшие свойства имеет керамика на основе TiO_2. Эту керамику подразделяют на две группы: тиконды — Т-60, Т-80, Т-150 и термоконды — Т-20, Т-40 (цифра указывает значение ε). В тикондах основным видом кристаллов является рутил — наиболее плотная модификация TiO_2. Чем больше содержание TiO_2 в керамике, тем выше значения ε и α_ε. Основная область применения тикондов — термокомпенсирующие конденсаторы. Термоконды наряду с TiO_2 содержат ZrO_2 и другие добавки. Они имеют низкие значения α_ε и используются для конденсаторов с высокой стабильностью.

Лучшая конденсаторная керамика, применяемая при низких частотах, — сегнетокерамика, так как у нее велики значения ε. Недостатками сегнетокерамики являются сравнительно большие потери и невысокая электрическая прочность. Сегнетокерамику подразделяют на материалы с небольшой и большой нелинейностью. У материалов первой группы ε во всем интервале рабочих температур и напряженностей поля изменяется не более чем на 30 % (рис. 18.25). Различные марки керамики этой группы отличаются значением ε (изменяется от 1000 до 7500) и положением температурного максимума ε. У материалов второй группы зависимость

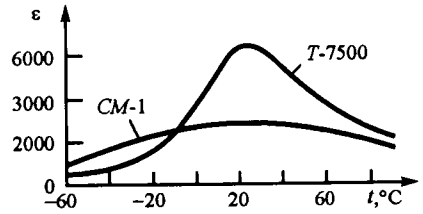


Рис. 18.25. Температурная зависимость ε у сегнетоэлектрика СМ-1 с небольшой нелинейностью ε и у Т-7500 с большой нелинейностью ε

ε от напряженности поля характеризуется коэффициентом нелинейности K, равному отношению $\varepsilon_{max}/\varepsilon_н$ в слабом поле (2 – 5 В/м).

Материалы с большой нелинейностью используют в варикондах — конденсаторах переменной емкости. При одновременном действии постоянного и переменного полей ε становится изменчивой (ее называют реверсивной и обозначают $\varepsilon_{рев}$), а ее значение определяется соотношением напряженностей полей. Выбором постоянного и переменного напряжений, приложенных к конденсатору, изменяют его емкость в несколько раз (в пределах, определяемых коэффициентом нелинейности). Вариконды используют в усилителях, делителях, умножителях частоты и других устройствах.

Пьезоэлектрики — вещества, у которых под действием механических напряжений возникает поляризация (прямой пьезоэффект) или под действием электрического поля изменяются размеры (обратный пьезоэффект). К пьезоэлектрикам относятся поляризованные сегнетоэлектрики с остаточной поляризацией, а также кристаллы, не имеющие центра симметрии. В основе пьезоэффекта лежит смещение ионов в кристаллической решетке при упругой деформации. Пьезоэффект анизотропен и характеризуется пьезомодулем — зарядом, который появляется на поверхности пластин пьезоэлектрика под действием единичной силы. Обычно измеряют так называемый продольный пьезомодуль d_{33} по заряду на поверхности, перпендикулярной направлению поляризации, когда нагрузка приложена перпендикулярно этой же поверхности. От пьезоэлектриков требуются высокие значения пьезомодуля и малые потери. Пьезомодули d_{33} у сегнетокерамики и пленки поливинидиленфторида $[-CH_2-CF_2-]_n$ равны соответственно $2\ldots4)\cdot10^{-10}$ и $3{,}5\cdot10^{-11}$ Кл/Н, что на один-два порядка больше пьезомодулей кварца.

В полимерных пленках свойства пьезоэлектрика появляются после создания в материале системы «сидячих» зарядов благодаря ориентации диполей или обработке поверхности высокоэнергетическим потоком электронов. Для практического применения таких материалов требуется стабильность исходных характеристик, чтобы время полураспада было бы не меньше нескольких лет. Утечка зарядов из-за малой, но не равной нулю объемной проводимости или медленная релаксация ориентированных диполей уменьшают исходные значения пьезомодулей.

Применение полимерных пленок со свойствами пьезоэлектриков обходится дешевле и имеет технологические преимущества при изготовлении датчиков с большой рабочей поверхностью. Высокая чувствительность пленок к сжатию стала основой для их применения в датчиках давления, акселерометрах, а также в датчиках, работающих в жидких средах (гидроакустическая аппаратура, медицинские приборы).

Раздел 5

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 19

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕЖУЩИХ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ

19.1. Материалы для режущих инструментов

Основные свойства, которыми должен обладать материал для режущих инструментов, — износостойкость и теплостойкость.

Условия работы инструментов зависят от режимов резания и свойств обрабатываемого материала. Чем больше скорость резания, сечение снимаемой стружки, а также прочность и вязкость обрабатываемого материала, тем выше температура нагрева режущей кромки инструментов. При этих условиях работоспособность инструментов определяется высокой «горячей» твердостью и способностью материала сохранять ее при длительном нагреве, т.е. теплостойкостью. От теплостойкости материала, таким образом, зависит производительность резания.

По теплостойкости применяемые материалы подразделяют на следующие группы: углеродистые и низколегированные стали (до 200 °С), высоколегированные быстрорежущие стали (до 600 – 640 °С), твердые сплавы (до 800 – 1000 °С) и сверхтвердые материалы (до 1200 °С).

19.1.1. Углеродистые стали

Углеродистые стали (ГОСТ 1435–90) производят качественными У7, У8, У9, ..., У13 и высококачественными У7А, У8А, У9А, ..., У13А. Буква У в марке показывает, что сталь углеродистая, а число указывает среднее содержание углерода в десятых долях процента. Углеродистые стали поставляют после отжига на зернистый перлит. Благодаря невысокой твердости в состоянии поставки (187 – 217 НВ) углеродистые стали хорошо обрабатываются резанием и деформируются, что позволяет применять накатку, насечку и другие высокопроизводительные методы изготовления из них инструментов.

Из-за низкой прокаливаемости (10 – 12 мм) углеродистые стали пригодны для мелких инструментов или инструментов с поперечным сечением до 25 мм с незакаленной сердцевиной, в которой режущая часть приходится на поверхностный слой[1] (метчики, развертки, напильники и т.п.). Несквозная закалка уменьшает деформацию инструментов и повышает благодаря вязкой сердцевине их устойчивость к ударам и вибрациям. Инструмент с поперечным сечением 15 – 25 мм после закалки охлаждают в воде или водных растворах солей и щелочей. Инструменты с незакаленной сердцевиной меньшего сечения для уменьшения деформаций и опасности растрескивания охлаждают в масле, водных растворах полимеров или расплавах солей.

Режущие инструменты (мелкие метчики, сверла, напильники, пилы, шаберы и др.) изготовляют из заэвтектоидных сталей У10, У11, У12 и У13. Их подвергают неполной закалке и низкому отпуску при 150 – 180 °С на структуру мартенсита с включениями цементита. Такие инструменты обладают повышенной износостойкостью и высокой твердостью (62 – 64 HRC) на рабочих гранях. Однако твердость сильно снижается при нагреве свыше 200 °С. В связи с этим инструменты из этих сталей пригодны для обработки при небольших скоростях резания.

Заэвтектоидные стали используют также для изготовления измерительных инструментов (калибры простой формы и невысоких классов точности) и небольших штампов холодной высадки и вытяжки, работающих при невысоких нагрузках.

Стали У7, У8, У9, обеспечивающие более высокую вязкость, применяют для инструментов, подвергающихся ударам: деревообрабатывающих, слесарных, кузнечных, а также пуансонов, матриц и др. После полной закалки их отпускают на структуру троостита при 275 – 325 °С (48 – 55 HRC) или при 400 – 450 °С (38 – 45 HRC).

19.1.2. Низколегированные стали

Эти стали содержат до 5 % легирующих элементов (табл. 19.1), которые вводят для увеличения закаливаемости, прокаливаемости, уменьшения деформаций и опасности растрескивания инструментов. Хром — постоянный элемент низколегированных сталей. Для улучшения свойств в них дополнительно вводят марганец, кремний, вольфрам. Марганец

[1] В инструментах с поперечным сечением более 25 мм закаленный слой получается слишком тонким и продавливается во время работы.

Таблица 19.1. **Химический состав (ГОСТ 5950-73, ГОСТ 19265-73, ГОСТ 28393-89) и режимы термической обработки наиболее применяемых инструментальных сталей**

Марка стали	Содержание элементов, %							Температура, °С	
	C	Si	Cr	W	Mo	V	Прочие	закалки	отпуска
Низколегированные стали									
ХВ4	1,25 – 1,45	–	0,4 – 0,7	3,5 – 4,3	–	0,15 – 0,30	–	800 – 820	100 – 140
9ХС	0,85 – 0,95	1,2 – 1,6	0,95 – 1,25	–	–	–	–	840 – 860	140 – 180
ХВГ	0,9 – 1,05	–	0,9 – 1,2	1,2 – 1,6	–	–	0,8 – 1,1Mn	830 – 850	140 – 170
ХВСГ	0,95 – 1,05	0,65 – 1	0,6 – 1,1	0,5 – 0,8	–	0,05 – 0,15	0,6 – 0,9Mn	840 – 860	140 – 160
Быстрорежущие стали									
Р18	0,7 – 0,8	–	3,8 – 4,4	17,0 – 18,5	≤ 1	1,0 – 1,4	–	1270 – 1290	550 – 570
Р9	0,85 – 0,95	–	3,8 – 4,4	8,5 – 10,0	≤ 1	2,0 – 2,6	–	1220 – 1240	550 – 570
Р6М5	0,8 – 0,88	–	3,8 – 4,4	5,5 – 6,5	5,0 – 5,5	1,7 – 2,1	–	1210 – 1230	540 – 560
Р6М5Ф3-МП	1,25 – 1,35	–	3,8 – 4,3	5,7 – 6,7	5,5 – 6,0	3,1 – 3,7	–	1180 – 1200	540 – 560

Окончание табл. 19.1

Марка стали	Содержание элементов, %							Температура, °С	
	C	Si	Cr	W	Mo	V	Прочие	закалки	отпуска
Стали для штампов холодной обработки давлением									
X12	2,0 – 2,2	–	11,5 – 13	–	–	–	–	1000 – 1040	150 – 170
X12M	1,45 – 1,65	–	11 – 12,5	–	0,4 – 0,6	0,15 – 0,3	–	1020 – 1040	150 – 170
								(1115 – 1170)	(500 – 580)
X12Ф1	1,25 – 1,45	–	11 – 12,5	–	–	0,7 – 0,9	–	1050 – 1075	150 – 170
								(1110 – 1140)	(500 – 520)
X6ВФ	1,05 – 1,15	–	5,5 – 6,5	1,1 – 1,5	–	0,5 – 0,8	–	950 – 970	150 – 170
Стали для штампов горячей обработки давлением									
5ХНМ	0,5 – 0,6	–	0,5 – 0,8	–	0,15 – 0,3	–	1,4 – 1,8Ni	820 – 840	480 – 580
5ХНВ	0,5 – 0,6	–	0,5 – 0,8	0,4 – 0,7	–	–	1,4 – 1,8Ni	840 – 860	500 – 560
3Х2В8Ф	0,3 – 0,4	–	2,2 – 2,7	7,5 – 8,5	–	0,2 – 0,5	–	1075 – 1125	600 – 650
4Х2В5МФ	0,3 – 0,4	–	2,2 – 3	4,5 – 5,5	0,6 – 0,9	0,6 – 0,9	–	1050 – 1080	600 – 650
4Х5В2ФС	0,35 – 0,45	0,8 – 1,2	4,5 – 5,5	1,6 – 2,2	–	0,6 – 0,9	–	1030 – 1060	580 – 620

Примечания: 1. Концентрации Si и Mn как постоянных примесей не указаны. 2. В скобках приведены температуры закалки и отпуска на вторичную твердость.

(1 – 2 %) обеспечивает минимальное изменение размеров инструментов при закалке. Интенсивно снижая интервал температур мартенситного превращения, он способствует сохранению в структуре повышенного количества остаточного аустенита (15 – 20 %), который частично или полностью компенсирует увеличение объема в результате образования мартенсита. Кремний (1 – 1,5 %) несколько повышает сопротивление отпуску и способствует образованию легко отделяющейся окалины. Вольфрам (1 – 5 %) повышает износостойкость.

По структуре низколегированные стали относятся к заэвтектоидным сталям перлитного класса. Их подвергают неполной закалке от температуры несколько выше точки A_1 и низкому отпуску. Структура мартенсита и избыточных карбидов (легированный цементит) обеспечивает им твердость (62 – 69 HRC) и высокую износостойкость. Однако из-за низкой теплостойкости низколегированные стали имеют практически одинаковые с углеродистыми сталями эксплуатационные свойства. Их применяют для инструментов, работающих при небольших скоростях резания, не вызывающих нагрева свыше 200 – 260 °С. В отличие от углеродистых эти стали меньше склонны к перегреву и позволяют изготовлять инструменты больших размеров и более сложной формы.

Сталь ХВ4 отличается особо высокой твердостью и износостойкостью благодаря тому, что в ней кроме легированного цементита присутствует карбид вольфрама типа Me_6C, который практически не растворяется при температуре закалки. Из-за высокой твердости (67 – 69 HRC) эту сталь называют алмазной и применяют для чистовой обработки твердых материалов.

Стали Х, 9ХС, ХВГ, ХВСГ относят к сталям с глубокой прокаливаемостью. Сталь 9ХС в отличие от Х (1,5 % Cr) имеет более высокую устойчивость к разупрочнению при отпуске (до 260 °С), повышенные эксплуатационные свойства; ее применяют для изготовления фрез, сверл, резьбонарезных и других инструментов с поперечным сечением до 35 мм. Недостаток стали 9ХС — склонность к обезуглероживанию. Сталь ХВГ характеризуется малой деформацией при закалке. Применяют ее в основном для длинных стержневых инструментов (сверла, развертки, протяжки и т.п.) с поперечным сечением до 45 мм. Сложнолегированная сталь ХВСГ сочетает в себе лучшие свойства сталей 9ХС и ХВГ; из нее изготовляют инструменты большого поперечного сечения (до 100 мм).

19.1.3. Быстрорежущие стали

К этой группе относятся высоколегированные стали, предназначенные для изготовления инструментов высокой производительности. Основное свойство этих сталей — высокая теплостойкость, которая обеспечивается введением большого количества вольфрама совместно с другими карбидообразующими элементами — молибденом, хромом, ванадием.

Вольфрам и молибден в присутствии хрома связывают углерод в специальный труднокоагулируемый при отпуске карбид типа Me_6C и задерживают распад мартенсита. Выделение дисперсных карбидов, которое происходит при повышенных температурах отпуска (500 – 600 °С), вызывает дисперсионное твердение мартенсита — явление вторичной твердости. Особенно эффективно вторичная твердость и теплостойкость повышаются при введении нескольких сильных карбидообразователей, например вольфрама (одного или совместно с молибденом) и ванадия. При отпуске ванадий, выделяясь в виде карбидов, усиливает дисперсионное твердение, а вольфрам (молибден), сохраняясь в мартенсите, задерживает его распад.

Увеличению теплостойкости способствует также кобальт. Он не образует карбидов, но, повышая энергию межатомных сил связи, затрудняет коагуляцию карбидов и увеличивает их дисперсность.

В результате комплексного легирования инструменты из быстрорежущих сталей сохраняют высокую твердость до 560 – 640 °С и допускают в 2 – 4 раза более производительные режимы резания, чем инструменты из углеродистых и низколегированных сталей.

Быстрорежущие стали (см. табл. 19.1) обозначают буквой Р, после которой стоит число, указывающее содержание (в процентах) вольфрама — основного легирующего элемента (ГОСТ 19265–73). Содержание ванадия (до 2 %) и хрома (~ 4 % во всех сталях) в марке не указывается. Стали, легированные дополнительно молибденом, кобальтом или имеющие повышенное количество ванадия, содержат в марке соответственно буквы М, К, Ф и числа, показывающие их содержание в процентах (например, Р6М5, Р10К5Ф5). ГОСТ 19265–73 предусматривает 14 марок быстрорежущих сталей, которые по эксплуатационным свойствам делятся на две группы: нормальной и повышенной производительности.

Группу сталей нормальной производительности образуют вольфрамовые (Р18, Р12, Р9, Р9Ф5) и вольфрамомолибденовые (Р6М3, Р6М5) стали, сохраняющие твердость не ниже 58 HRC до 620 °С. При одинаковой теплостойкости эти стали отличаются главным образом механическими и технологическими свойствами. Лучшей обрабатываемостью давлением и

шлифуемостью, а также прочностью и вязкостью обладают стали Р6М3 и Р6М5. Стали Р9, Р9Ф5 плохо шлифуются из-за присутствия твердых карбидов ванадия.

К группе сталей повышенной производительности относятся стали, содержащие кобальт и повышенное количество ванадия (Р6М5К5, Р9М4К8, Р9К5, Р9К10, Р10К5Ф5, Р18К5Ф2). Они превосходят стали первой группы по теплостойкости (630 – 640 °С), твердости ($\geq$ 64 HRC) и износостойкости, но уступают им по прочности и пластичности. Стали повышенной производительности предназначены для обработки высокопрочных сталей, коррозионно-стойких и жаропрочных сталей с аустенитной структурой и других труднообрабатываемых материалов.

Быстрорежущие стали, особенно второй группы, отличаются высокой стоимостью. Для уменьшения расхода дорогих и дефицитных элементов, особенно вольфрама, преимущественно используют экономнолегированные стали. Из них наиболее широкое применение имеет сталь Р6М5. Разрабатываются безвольфрамовые быстрорежущие стали.

Особенности термической обработки, структуры и свойств быстрорежущих сталей представлены на примере сталей Р18 и Р6М5.

По структуре после отжига быстрорежущие стали относятся к ледебуритному классу. В литом виде они имеют ледебуритную эвтектику, которую устраняют горячей деформацией путем измельчения первичных карбидов.

Ковка стали — ответственная операция. При недостаточной проковке возникает карбидная ликвация — местное скопление карбидов в виде участков неразрушенной эвтектики. Карбидная ликвация снижает стойкость инструмента и увеличивает его хрупкость. Деформированную сталь для снижения твердости (до 207 – 255 НВ) подвергают изотермическому отжигу. Структура отожженных сталей состоит из сорбитообразного перлита, вторичных и более крупных первичных карбидов. Общее количество карбидов в стали Р18 составляет примерно 28 %, в стали Р6М5 — 22 %. Основным карбидом стали Р18 является сложный карбид вольфрама переменного состава Fe_3W_3C (Me_6C), который растворяет в себе часть ванадия и хрома. В остальных сталях кроме Me_6C и небольшого количества карбида $(Fe, Cr)_{23}C_6$, присутствует карбид VC (MeC).

В карбидах содержится 80 – 95 % (W + V) и 50 % Cr. Остальная часть легирующих элементов растворена в феррите.

Высокие эксплуатационные свойства инструменты из быстрорежущих сталей приобретают после закалки и трехкратного отпуска (рис. 19.1). Из-за низкой теплопроводности быстрорежущие стали при закалке нагревают медленно с прогревами при 450 и 850 °С, применяя соляные ванны для уменьшения окисления и обезуглероживания. Особенность

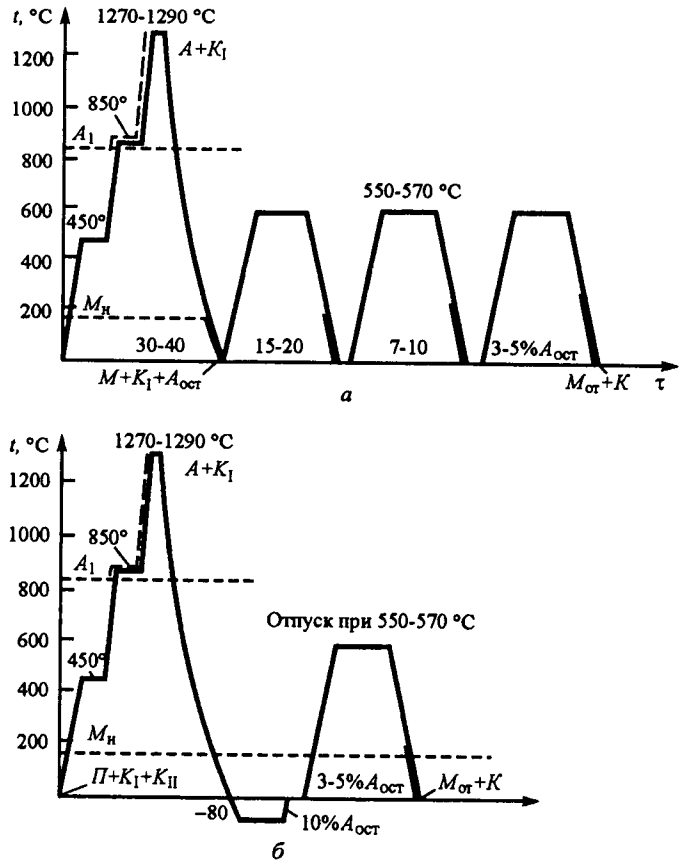


Рис. 19.1. Схемы термической обработки быстрорежущей стали без (*а*) и с обработкой холодом (*б*)

закалки быстрорежущих сталей — высокая температура нагрева (см. табл. 19.1). Она необходима для обеспечения теплостойкости — получения после закалки высоколегированного мартенсита в результате перехода в раствор максимального количества специальных карбидов.

Степень легирования аустенита (мартенсита) увеличивается с повышением температуры нагрева (рис. 19.2). При 1300 °C достигается предельное насыщение аустенита — в нем растворяются весь хром, ~ 8 % W, 1 % V и 0,4 – 0,5 % C.

Легирование аустенита происходит при растворении вторичных карбидов. Первичные карбиды не растворяются и тормозят рост зерна аустенита, поэтому при нагреве, близком к температуре плавления, в быстрорежущих сталях сохраняется мелкое зерно.

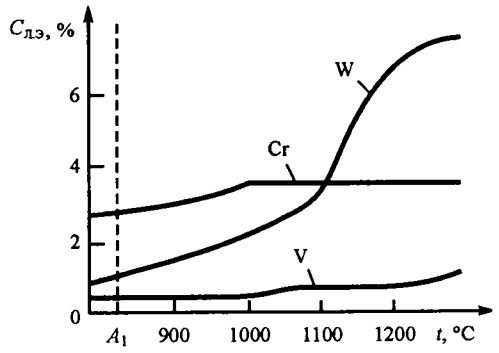


Рис. 19.2. Изменение содержания легирующих элементов $C_{лэ}$ в аустените (мартенсите) стали Р18 в зависимости от температуры нагрева под закалку

Быстрорежущие стали по структуре после нормализации относятся к мартенситному классу. От температуры закалки мелкие инструменты охлаждают на воздухе, крупные — в масле[1]. Сложные по форме инструменты для уменьшения деформаций подвергают ступенчатой закалке с выдержкой в горячих средах при 500 – 550 °С.

После закалки не достигается максимальная твердость сталей (60 – 65 HRC), так как в структуре кроме мартенсита и первичных карбидов содержится 30 – 40 % остаточного аустенита, присутствие которого вызвано снижением температуры точки $M_к$ ниже 0 °С. Остаточный аустенит превращают в мартенсит при отпуске или обработке холодом. Отпуск проводят при 550 – 570 °С. В процессе выдержки при отпуске из мартенсита и остаточного аустенита выделяются дисперсные карбиды Me_6C. Аустенит, обедняясь углеродом и легирующими элементами, становится менее устойчивым и при охлаждении ниже точки $M_н$ испытывает мартенситное превращение (на рис. 19.1 температурный интервал превращения показан жирной линией). Однократного отпуска недостаточно для превращения всего остаточного аустенита. Применяют двух-, трехкратный отпуск с выдержкой по 1 ч и охлаждением на воздухе. При этом количество аустенита снижается до 3 – 5 %. Применение обработки холодом после закалки сокращает цикл термической обработки (см. рис. 19.1, *б*). В термически обработанном состоянии быстрорежущие стали имеют структуру, состоящую из мартенсита отпуска и карбидов (рис. 19.3), и твердость 63 – 65 HRC.

Режущие свойства некоторых видов инструментов (фасонные резцы, сверла, фрезы, протяжки и др.) дополнительно улучшают созданием

[1] На воздухе их не охлаждают из-за опасности выделения вторичных карбидов и снижения теплостойкости.

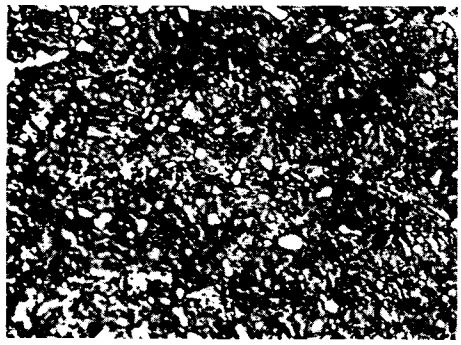


Рис. 19.3. Микроструктура быстрорежущей стали Р18 после закалки и трехкратного отпуска. ×500

на неперетачиваемых поверхностях тонкого слоя (10 – 50 мкм) нитридов или карбонитридов. Такой слой характеризуется высокой твердостью ($\geq$ 1000 HV) и износостойкостью. Его получают газовым или ионным азотированием, которое проводят непродолжительное время (20 – 30 мин) при температуре, не превышающей температуру отпуска (470 – 550 °С). Используют также и другие способы: низкотемпературное цианирование, карбонитрацию, напыление нитридов титана.

Для структуры деформированных быстрорежущих сталей характерна карбидная неоднородность. Скопление карбидов и их полосчатость отрицательно влияют на эксплуатационную стойкость инструментов, способствуют выкрашиванию рабочих кромок. Эффективный способ устранения такого структурного дефекта — изготовление быстрорежущих сталей порошковой технологией.

Порошковые быстрорежущие стали (ГОСТ 28393–89) получают распылением жидкой быстрорежущей стали в азоте и последующим горячим компактированием. Металл приобретает высокую плотность и отличается равномерным распределением дисперсных (1 мкм и менее) частиц карбидов. Эффект измельчения карбидов настолько значителен, что перекрывает нежелательную загрязненность порошковых сталей кислородными включениями.

Повышение структурной однородности сопровождается улучшением шлифуемости, ударной вязкости, прочности при изгибе. Порошковые быстрорежущие стали (Р6М5Ф3-МП, Р7М2Ф6-МП, Р12МФ5-МП, Р12М3К5Ф2-МП и др.) имеют повышенное количество углерода (1,20 – 1,75 %) и ванадия (2,3 – 3,7 %). Благодаря этому они содержат больше высокотвердых дисперсных карбидов типа MeC и, как следствие, имеют высокую вторичную твердость (65 – 67 HRC) и износостойкость (стойкость инструментов возрастает не менее чем в 1,5 раза).

Высокованадиевую сталь Р7М2Ф6-МП изготавливают только порошковой технологией. По стойкости она превосходит кобальтсодержащие стали (Р9М4К8, Р13Ф4К5 и др.), полученные традиционной технологией.

Инструмент из порошковых быстрорежущих сталей также подвергают закалке и трехкратному отпуску. Отличие состоит в том, что его закаливают с температуры, которая на 20 – 30 °С ниже температуры закалки инструмента из соответствующих сталей, полученных традиционным способом производства. Обусловлено это тем, что процессы растворения дисперсных карбидов идут интенсивнее и насыщение аустенита углеродом и легирующими элементами наступает при более низкой температуре.

19.1.4. Порошковые твердые сплавы

К порошковым твердым сплавам относятся материалы, состоящие из высокотвердых и тугоплавких карбидов вольфрама, титана, тантала, соединенных металлической связкой.

Твердые сплавы изготовляют порошковой технологией. Порошки карбидов смешивают с порошком кобальта, выполняющего роль связки, прессуют и спекают при 1400 – 1550 °С. При спекании кобальт растворяет часть карбидов и плавится. В результате получается плотный материал[1], структура которого на 80 – 95 % состоит из карбидных частиц, соединенных связкой. Увеличение содержания связки вызывает снижение твердости, но повышение прочности и вязкости. Твердые сплавы производят в виде пластин, которыми оснащают резцы, сверла, фрезы и другие режущие инструменты. Такие инструменты сочетают высокую твердость 85 – 92 HRA (74-76 HRC) и износостойкость с высокой теплостойкостью (800 – 1000 °С). По своим эксплуатационным свойствам они превосходят инструменты из быстрорежущих сталей и применяются для резания с высокими скоростями.

Твердые сплавы характеризуются также высоким модулем упругости (до $6{,}8 \cdot 10^5$ МПа) и пределом прочности на сжатие (до 6000 МПа), их недостатки — сложность изготовления фасонных изделий и высокая хрупкость.

В зависимости от состава карбидной основы порошковые твердые сплавы выпускают трех групп.

Первую (вольфрамовую) группу составляют сплавы системы WC–Co. Их маркируют буквами ВК и числом, показывающим содержание кобальта в процентах (табл. 19.2). Карбидная фаза сплавов этой группы состоит из зерен WC. При одинаковом содержании кобальта они в отличие от сплавов двух других групп характеризуются наибольшей прочностью, но более низкой твердостью. Сплавы вольфрамовой группы теплостойки до 800 °С.

[1] Пористость не превышает 2 %.

Таблица 19.2. **Химический состав и свойства некоторых порошковых твердых сплавов (ГОСТ 3882–74)**

Марка сплава	Состав шихты, %				$\sigma_и$, МПа	HRA
	WC	TiC	TaC	Co	Не менее	
Вольфрамовые сплавы						
ВК3	97	–	–	3	1100	89,5
ВК4	96	–		4	1400	89,5
ВК6	94	–	–	6	1500	88,5
ВК8	92	–	–	8	1600	87,5
ВК10	90	–	–	10	1650	87
ВК15	85	–	–	15	1800	86
ВК20	80	–	–	20	1950	84
ВК25	75	–	–	25	2000	82
Титановольфрамовые сплавы						
Т30К4	66	30	–	4	950	92
Т15К6	79	15	–	6	1150	90
Т5К10	85	5	–	10	1400	88,5
Титанотанталовольфрамовые сплавы						
ТТ7К12	81	4	3	12	1650	87
ТТ8К6	84	6	2	6	1250	90,5

Сплавы ВК3-ВК8 применяют для режущих инструментов при обработке материалов, дающих прерывистую стружку (чугуны, цветные металлы, фарфор, керамика и т.п.).

Сплавы ВК10 и ВК15, обладающие из-за повышенного содержания кобальта более высокой вязкостью, используют для волочильных и буровых инструментов, стойкость которых в десятки раз превышает стойкость стальных инструментов. Сплавы с высоким содержанием кобальта (ВК20 и ВК25) применяют для изготовления штамповых инструментов, а также в качестве конструкционного материала для деталей машин и приборов, от которых требуется высокое сопротивление пластической деформации или изнашиванию.

Вторую (титановольфрамовую) группу образуют сплавы системы TiC–WC–Co. Их маркируют буквами Т и К, а также числами, показывающими процентное содержание карбидов титана и кобальта. При

температуре спекания карбид титана растворяет до 70 % WC и образует твердый раствор (Ti, W) C, обладающий более высокой твердостью, чем WC. Структура карбидной основы зависит от соотношения карбидов в шихте. В сплаве Т30К4 образуется одна карбидная фаза — твердый раствор (Ti, W) C, который придает ему наиболее высокие режущие свойства, но понижает прочность. В остальных сплавах этой группы количество WC превышает его предельную растворимость в TiC, поэтому карбиды вольфрама присутствуют в виде избыточных кристаллов.

Сплавы второй группы характеризуются более высокой, чем у сплавов первой группы, теплостойкостью (900 – 1000 °C), которая повышается по мере увеличения количества TiC. Их наиболее широко применяют для высокоскоростного резания сталей.

Третью (титанотанталовольфрамовую) группу образуют сплавы системы TiC–TaC–WC–Co. Число, стоящее в марке после букв ТТ (см. табл. 19.2), обозначает суммарное процентное содержание карбидов TiC+ +TaC, а после буквы К — количество кобальта в процентах. Структура карбидной основы представляет собой твердый раствор (Ti, Ta, W) C и избыточные кристаллы WC. От сплавов предыдущей группы эти сплавы отличаются большей прочностью и лучшей сопротивляемостью вибрациям и выкрашиванию. Их применяют при наиболее тяжелых условиях резания (черновая обработка стальных слитков, отливок, поковок).

19.1.5. Сверхтвердые материалы

Сверхтвердые материалы широко применяют для оснащения (вставками) лезвийных инструментов (резцы, сверла, торцовые фрезы). Такие инструменты используют для чистовой размерной обработки при высоких скоростях резания (100 – 200 м/мин и более).

Среди сверхтвердых материалов первое место принадлежит алмазу, твердость которого (10000 HV) в 6 раз превосходит твердость карбида вольфрама (1700 HV) и в 8 раз — твердость быстрорежущей стали (1300 HV). Преимущественное применение имеют синтетические алмазы (борт, баллас, карбонадо) поликристаллического строения, которые по сравнению с монокристаллами отличаются меньшей хрупкостью и стоимостью. Алмаз теплостоек до 800 °C (при большем нагреве он графитизируется). Относительно небольшая теплостойкость компенсируется его высокой теплопроводностью, снижающей разогрев режущей кромки инструментов при высоких скоростях резания.

Область применения алмазных инструментов ограничивается высокой адгезией к железу, что является причиной его низкой износостойкости

при точении сталей и чугунов. Алмазным инструментом обрабатывают цветные металлы и их сплавы, а также пластмассы, керамику, обеспечивая при этом низкую шероховатость поверхности.

Большей универсальностью обладают инструменты из поликристаллического нитрида бора BN с кубической решеткой, называемого кубическим нитридом бора. Его получают спеканием микропорошков нитрида бора (гексагонального, кубического или вюрцитоподобного) при высоких температурах и давлениях или прямым синтезом из нитрида бора с гексагональной решеткой. В зависимости от технологии получения кубический нитрид бора выпускают под названием: эльбор, эльбор-Р, боразон.

Кубический нитрид бора имеет такую же, как алмаз, кристаллическую решетку и близкие с ним свойства. По твердости (9000 HV) он не уступает алмазу, но превосходит его по теплостойкости (1200 °С) и химической инертности. Отсутствие у кубического нитрида бора химического сродства к железу позволяет эффективно использовать его для обработки различных труднообрабатываемых сталей, в том числе цементованных и закаленных ($\geq$ 60 HRC). При этом высокоскоростное точение закаленных сталей может заменить шлифование, сокращая в 2 – 3 раза время обработки и обеспечивая низкую шероховатость поверхности.

19.2. Стали для измерительных инструментов

Основные свойства, которыми должны обладать стали этого назначения, — высокая износостойкость, постоянство размеров и формы в течение длительного срока службы. К дополнительным требованиям относят возможность получения низкой шероховатости поверхности и малой деформации при термической обработке.

Наиболее широко применяют заэвтектоидные низколегированные стали Х, ХГ, ХВГ, 9ХС, обрабатываемые на высокую твердость (60 – 64 HRC). В отличие от режущих инструментов термическую обработку проводят таким образом, чтобы затруднить процесс старения, который происходит в закаленной стали и вызывает объемные изменения, недопустимые для измерительных инструментов. Причинами старения служат частичный распад мартенсита, превращение остаточного аустенита и релаксация остаточных напряжений, вызывающая пластическую деформацию. Для уменьшения количества остаточного аустенита закалку проводят с более низкой температуры. Кроме того, инструменты высокой точности подвергают обработке холодом при $-50 \ldots -80$ °С. Отпуск проводят при 120 – 140 °С в течение 24 – 48 ч. Более высокий нагрев не применяют из-за снижения износостойкости.

Инструменты повышенной точности подвергают неоднократному чередованию обработки холодом и кратковременного (2 – 3 ч) отпуска.

Плоские инструменты (скобы, линейки, шаблоны и т.п.) нередко изготовляют из листовых сталей 15, 20, 15Х, 20Х, 12ХН3А, подвергаемых цементации, или из сталей 50 и 55, закаливаемых с нагревом ТВЧ в поверхностном слое. Поскольку неравновесная структура в этих сталях образуется только в поверхностном слое, происходящие в нем объемные изменения мало отражаются на размерах всего инструмента.

Для инструментов сложной формы и большого размера применяют азотируемую сталь 38Х2МЮА.

Глава 20

СТАЛИ ДЛЯ ИНСТРУМЕНТОВ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

20.1. Стали для инструментов холодной обработки давлением

Основные свойства, которыми должны обладать стали для штампов и других инструментов холодной обработки давлением, — высокие твердость, износостойкость, прочность, сочетающиеся с удовлетворительной вязкостью. При больших скоростях деформирования, вызывающих разогрев рабочей кромки инструментов до 450 °С, от сталей требуется достаточная теплостойкость. Для штампов со сложной гравюрой важно обеспечить минимальные объемные изменения при закалке.

В связи с разнообразием условий деформирования, формы и размеров штампов применяют различные стали. Низколегированные стали Х, 9ХС, ХВГ, ХВСГ, так же как и углеродистые У10, У11, У12, используют преимущественно для вытяжных и высадочных штампов, которые из-за несквозной прокаливаемости имеют твердый износостойкий слой и вязкую сердцевину, позволяющую работать при небольших ударных нагрузках. Вытяжные штампы, подвергающиеся интенсивному износу без динамических нагрузок, после неполной закалки отпускают при 150 – 180 °С на твердость 58 – 61 HRC. Высадочные штампы и пуансоны, работающие с ударными нагрузками, подвергают отпуску при 275 – 325 °С на твердость рабочей части 52 – 54 HRC.

Высокохромистые стали Х12, Х12М, Х12Ф1 (см. табл. 19.1) обладают высокой износостойкостью и глубокой прокаливаемостью (150 – 200 мм и более). Их широко применяют для изготовления крупных инструментов сложной формы: вырубных, обрезных, чеканочных штампов повышенной точности, штампов выдавливания, калибровочных волочильных досок, накатных роликов и др. Эти стали близки к быстрорежущим: по структуре после отжига относятся к ледебуритному классу, после нормализации —

к мартенситному. Их высокая износостойкость обусловлена большим количеством карбидов Cr_7C_3, сохраняющихся в структуре после закалки. Вместе с тем большое количество карбидной фазы (примерно 15 – 17 % у сталей Х12М и Х12Ф1 и около 30 % у стали Х12) приводит к повышенной карбидной неоднородности, вызывающей снижение прочности и вязкости. Наиболее сильно этот недостаток выражен у стали Х12. По этой причине чаще применяют стали Х12М и Х12Ф1.

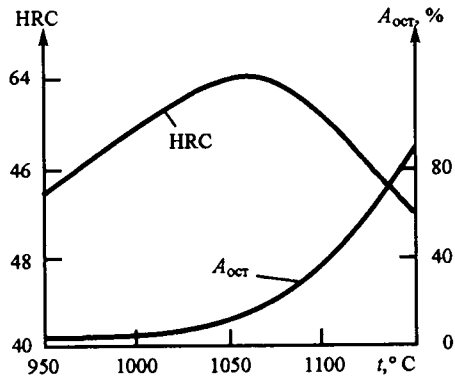


Рис. 20.1. Влияние температуры закалки на твердость и количество остаточного аустенита стали Х12Ф1

Структура и свойства высокохромистых сталей в сильной степени зависят от температуры закалки, так как с ее повышением увеличивается растворимость карбидов и, следовательно, концентрация углерода и хрома в аустените. Это приводит к резкому снижению интервала температур мартенситного превращения. Изменение твердости стали Х12Ф1 (рис. 20.1) характеризуется кривой с максимумом. Повышение твердости при нагреве до 1075 °С вызвано увеличением твердости мартенсита, ее снижение при закалке с более высокой температуры — интенсивным увеличением в структуре остаточного аустенита. Сохранение остаточного аустенита обусловливает небольшие объемные изменения при закалке.

Стали Х12Ф1 и Х12М обрабатывают как на первичную, так и на вторичную твердость. На первичную твердость их закаливают с более низких температур (1020 – 1075 °С, см. табл. 19.1), когда количество остаточного аустенита невелико, затем подвергают низкому отпуску (150 – 170 °С), сохраняющему высокую твердость (61 – 63 HRC). Такой режим обеспечивает наибольшую прочность ($\sigma_и$ = 2400...2800 МПа) при низкой теплостойкости и применяется для большинства штампов и накатных роликов.

Закалку на вторичную твердость применяют для повышения теплостойкости и проводят с более высоких температур (1100 – 1170 °С). Она приводит к пониженной твердости (48 – 54 HRC) вследствие сохранения большого количества остаточного аустенита (50 – 80 %). Твердость до 60 – 62 HRC повышают 4–6-кратным отпуском при 500 – 580 °С в результате превращения остаточного аустенита и выделения дисперсных карбидов хрома. При обработке сталей на вторичную твердость теплостойкость

увеличивается до 500 °С, но из-за укрупнения зерна при закалке снижаются прочность и вязкость. В связи с этим применение этой обработки ограничено. В основном ее используют для штампов, работающих при повышенном нагреве без больших нагрузок.

Сталь Х6ВФ содержит меньше углерода и хрома и обладает меньшей карбидной неоднородностью, чем высокохромистые стали. Поэтому она превосходит их по прочности (в среднем на 500 МПа) и вязкости (почти в 2 раза), более пригодна для штампов с тонкой гравюрой и резьбонакатных роликов. При закалке сталь Х6ВФ более склонна к росту зерна, поэтому ее обрабатывают только на первичную твердость.

Хромокремнистые стали 4ХС, 6ХС и дополнительно легированные вольфрамом (2,0 – 2,7 %) 4ХВ2С, 5ХВ2С, 6ХВ2С образуют группу сталей повышенной вязкости, используемых для изготовления инструментов, подвергающихся ударам (зубила, гибочные штампы, обжимные матрицы и др.). Повышение вязкости сталей достигается снижением содержания углерода (до 0,4 – 0,6 %) и увеличением температуры отпуска. Стали 4ХС и 6ХС отпускают на твердость 52 – 55 HRC при температуре 240 – 270 °С, которая несколько ниже температуры проявления отпускной хрупкости первого рода. Стали с вольфрамом, нечувствительные к отпускной хрупкости второго рода, подвергают отпуску в более широком интервале температур: при 200 – 250 °С (53 – 58 HRC) или при 430 – 470 °С (45 – 50 HRC). Эти стали благодаря сохранению более мелкого зерна имеют несколько большую вязкость и предназначены для инструментов, работающих с повышенными ударными нагрузками.

20.2. Стали для инструментов горячей обработки давлением

Стали для штампов горячей обработки давлением работают в тяжелых условиях, испытывая интенсивное ударное нагружение, периодический нагрев и охлаждение поверхности. От них требуется сложный комплекс эксплуатационных и технологических свойств. Кроме достаточной прочности, износостойкости, вязкости и прокаливаемости (для крупных штампов) эти стали должны обладать также теплостойкостью, окалиностойкостью и разгаростойкостью. Под разгаростойкостью понимают устойчивость к образованию поверхностных трещин, вызываемых объемными изменениями в поверхностном слое при резкой смене температур. Это свойство обеспечивается снижением содержания углерода в стали, которое сопровождается повышением пластичности, вязкости, а также теплопроводности, уменьшающей разогрев поверхностного слоя и термические напряжения в нем.

В соответствии с указанными требованиями для штампов горячей обработки давлением применяют легированные стали, содержащие 0,3 – 0,6 % С, которые после закалки подвергают отпуску при 550 – 680 °С на структуру троостита или троостосорбита. Среди них следует выделить несколько групп, обладающих в наибольшей степени теми свойствами, которые необходимы для определенных условий эксплуатации.

Стали для молотовых штампов

Молотовые штампы имеют большие размеры, работают с ударными нагрузками при относительно невысоком нагреве поверхности (400 – 500 °С). Для изготовления этих штампов используют низколегированные стали высокой прокаливаемости с повышенной ударной вязкостью и разгаростойкостью (см. табл. 19.1). Среди легирующих элементов они содержат молибден или вольфрам, необходимые для предупреждения отпускной хрупкости второго рода, которую в больших сечениях нельзя устранить быстрым охлаждением.

Сталь 5ХНМ — лучшая в этой группе. Из-за высокой прокаливаемости ее применяют для изготовления крупных (наибольшая сторона призматических заготовок 400 – 500 мм) штампов сложной формы. После закалки и отпуска при 550 °С ее механические свойства при 20 °С составляют: $\sigma_в = 1200 \ldots 1300$ МПа; $\delta = 10 \ldots 13$ %; $KCU = 0{,}4 \ldots 0{,}5$ МДж/м^2. Сталь сохраняет достаточно высокие механические свойства ($\sigma_в = 900$; $\sigma_{0{,}2} = 650$ МПа) до 500 °С.

Стали 5ХГМ и 5ХНВС при одинаковой со сталью 5ХНМ прокаливаемостью уступают ей в вязкости. Они предназначены для средних штампов (наибольшая сторона заготовок 300 – 400 мм) или для более крупных штампов простой формы (сталь 5ХНВС).

По стойкости сталь 5ХНВ равноценна 5ХНМ, но имеет более низкую прокаливаемость, так как вольфрам повышает ее слабее, чем молибден. Сталь 5ХНВ применяют для изготовления небольших (сторона заготовок $\sim$ 200 мм) и средних штампов.

Термическая обработка этих сталей из-за больших размеров штампов или заготовок призматической формы представляет собой ответственную операцию. После изотермического отжига и механической обработки их нагревают под закалку до 820 – 880 °С, применяя засыпки и обмазки для предохранения от окисления и обезуглероживания, так как время нагрева может составлять 20 – 25 ч. Для снижения термических напряжений небольшие штампы охлаждают на воздухе, остальные после подстуживания

до 750 – 780 °С — в масле по способу прерывистой закалки[1]. Неостывшие полностью штампы переносят в печь для отпуска.

Небольшие штампы, в которых деформируемый металл быстро подстывает и упрочняется, отпускают при 480 – 520 °С, добиваясь повышенной твердости (40 – 45 HRC) и износостойкости. Поскольку механическая обработка при такой твердости затруднена, фигуру штампа нарезают до термической обработки.

Средние штампы, в которых для деформирования более крупных заготовок требуются повышенные ударные нагрузки, отпускают при 520 – 540 °С на более низкую твердость (35 – 40 HRC). Их изготовляют по схеме: механическая обработка, закалка, отпуск, чистовая доводка.

Крупные штампы, которые должны иметь повышенную вязкость, подвергают отпуску при 540 – 580 °С на твердость 35 – 38 HRC. Фигуру штампа нарезают после термической обработки.

Стали для штампов горизонтально-ковочных машин и прессов

Штампы горячей высадки, протяжки и прессования испытывают при работе высокие давления без больших ударных нагрузок, имеют меньшие размеры, чем молотовые штампы, но нагреваются до более высоких температур. Для сталей этого назначения наиболее важные свойства — теплостойкость и разгаростойкость. При тяжелых условиях работы применяют комплексно-легированные стали 3Х2В8Ф, 4Х2В5МФ, 4Х5В2ФС и другие (см. табл. 19.1), которые по составу и видам превращений при термической обработке сходны с быстрорежущими сталями. В отличие от последних они содержат меньше избыточных карбидов типа $Me_{23}C_6$ и Me_6C и являются заэвтектоидными. Для повышения теплостойкости их закаливают с высоких температур (1025 – 1125 °С). Отпуск в интервале 500 – 580 °С вызывает, как и в быстрорежущих сталях, дисперсионное твердение мартенсита и явление вторичной твердости.

Для повышения вязкости отпуск ведут при более высоких температурах (600 – 650 °С) на структуру троостита и твердость 45 – 50 HRC. При такой твердости стали имеют $\sigma_в = 1500 \ldots 1800$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1350 \ldots 1650$ МПа; $KCU = 0,20 \ldots 0,55$ МДж/м^2.

Стали 3Х2В8Ф, 4Х2В5МФ с высоким содержанием вольфрама характеризуются повышенной теплостойкостью. Они сохраняют твердость

[1] Исключение составляют очень крупные штампы, которые из-за трудностей закалки в масле охлаждают водовоздушной смесью.

$\geq$ 45 HRC и предел текучести $\sigma_{0,2} \approx 1000$ МПа до 650 – 670 °С. Стали предназначены для изготовления тяжелонагруженных инструментов, работающих с разогревом поверхности до 700 °С.

Стали 4Х5МФС, 4Х5В2ФС, 4Х4ВМФС с небольшими добавками вольфрама (молибдена) отличаются повышенной разгаростойкостью благодаря более высокой вязкости. Они теплостойки до 600 °С. Хром (4 – 5 %) придает им хорошую окалиностойкость и повышенную износостойкость при нагреве. Эти стали предназначены для изготовления инструментов с высокой устойчивостью к резкой смене температур, в частности для инструментов высокоскоростной штамповки.

Рассмотренные стали используют также для изготовления пресс-форм литья под давлением, работающих в тяжелых условиях, связанных с периодическим нагревом и охлаждением поверхности и воздействием расплавленного металла. Для изготовления пресс-форм литья медных сплавов ($t_{пл} \approx 1000$ °С) применяют стали повышенной теплостойкости; для литья алюминиевых и магниевых сплавов ($t_{пл} \approx 500 \ldots 650$ °С) — стали повышенной разгаростойкости. В последнее время для изготовления пресс-форм используют также мартенситно-стареющие стали.

Для пресс-форм, менее нагруженных в тепловом отношении, используют стали 4ХВ2С, Х12, 7Х3, 8Х3, коррозионно-стойкую сталь 30Х13, конструкционные стали 40Х, 30ХГС и др. Для повышения работоспособности пресс-формы и штампы подвергают азотированию, нитроцементации или хромированию. Азотирование повышает в 4 – 5 раз устойчивость стали против коррозионного действия жидких алюминиевые сплавов. Для этого на деталях пресс-форм из сталей 3Х2В8Ф и 4Х5В2ФС рекомендуется формировать азотированный слой толщиной около 0,2 мм.

Для штампов особенно эффективно ионное азотирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анциферов В.Н., Акименко В.Б., Гревнов Л.М. Порошковые легированные стали, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 318 с.

Братухин А.Г., Гурвич Л.Я. Коррозионная стойкость высокопрочных нержавеющих сталей. М.: Авиатехинформ, 1999. 288 с.

Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: Учебник для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. 561 с.

Гесингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов: Пер. с англ. Челябинск: Металлургия. Челяб. отд. 1988. 320 с.

Гольдштейн М.И., Грачев С.Д., Векслер Ю.Т. Специальные стали: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МИСиС, 1999, 408 с.

Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996 – 1997. Т. 1. 1996. 992 с.; Т. 2. 1997. 1024 с.

Журавлев В.Н., Николаева О.И. Машиностроительные стали: Справочник. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1992. 480 с.

Золотаревский В.С. Механические свойства металлов: Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МИСиС, 1998. 393 с.

Ильин А.А. Механика и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.

Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б.Н. Арзамасов, А.Г. Братухин, Ю.С. Елисеев, Т.А. Панайоти. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.

Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. М.: Наука, 1999. 80 с.

Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МИСиС, 1999. 413 с.

Композиционные материалы / Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1990. 510 с.

Конструкционные материалы / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1990. 687 с.

Кочнев А.М. Физико-химия полимеров: Учебник для вузов: В 4 т. Казань: Карпол, 1996 – 1997. Т. 1. 1996. 162 с.; Т. 2. 1996. 161 с.; Т. 3. 1997. 114 с.; Т. 4. 1997. 179 с.

Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов: Учебное пособие. М.: Металлургия, 1985. 252 с.

Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.

Масленков С.Б., Масленкова Е.А. Стали и сплавы для высоких температур: Справочник: В 2 т. М.: Металлургия, 1991. Т. 1. 328 с.; Т. 2. 831 с.

Машиностроение: Энциклопедия. М.: Машиностроение. Т. II - 2: Стали. Чугуны / Г.Г. Мухин, А.И. Беляков, Н.Н. Александров и др.; Под общ. ред. О.А. Банных, Н.Н. Александрова. 2000. 784 с.

Металловедение. Сталь: Справочник: В 2 т. / В. Енике, В. Даль, Г.-Ф. Кленер и др.: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1995. Т. 1.1. 448 с.; Т. 1.2. 335 с.; Т. 2.1. 447 с.;Т. 2.2. 399 с.

Мишин Д.Д. Магнитные материалы: Учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1991. 383 с.

Научные основы материаловедения: Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, А.И. Крашенинников, Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштадт. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. 366 с.

Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 480 с.

Солнцев Ю.П., Прахин Е.И., Войткун Ф.: Учебник для вузов. Материаловедение / Под ред. Ю.П. Солнцева. М.: МИСиС, 1999. 600 с.

Справочник по электротехническим материалам: В 3 т. / Под ред. Ю.В. Корецкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Киреева. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Энергоатомиздат. 1986 – 1988. Т. 1. 1986. 307 с.; Т. 2. 1987. 464 с; Т. 3. 1988. 728 с.

Физико-механические свойства легких конструкционных сплавов / Б.А. Колачев, С.Я. Бецофен, Л.А. Бунин, В.А. Володин. М.: Металлургия, 1995. 288 с.

Ульянин Е.А. Коррозионно-стойкие стали и сплавы: Справочник, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 225 с.

Чугун: Справочник / Под ред. А.Д. Шермана, А.А. Жукова. М.: Металлургия, 1991. 576 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А
Азотирование 204
Алитирование 211, 218
Алюминий 21, 358
Альни 553
Альсифер 540
Анизотропия 13, 38
– магнитная 526
– магнитоупругая 541
Антиферромагнетики 525
Антифрикционность 341
Атом межузельный 31
Аустенит 101
– остаточный 169

Б
Баббиты 342
Бейнит 173
Бериллий 21, 426
Бриджмена метод 77
Бронзы 309
Бюргерса вектор 33, 124

В
Вакансия 31
Видманштеттова структура 175
Возврат 133
Волокна 450
Волокниты 393
Выносливость 58
Вязкость разрушения 227

Г
Гиббса энергия 114
Гинье-Престона зоны 160
Гистерезис 68, 354, 401, 527
Гомогенизация 154, 156
Границы большеугловые 35
– малоугловые 35
Графит 18, 296, 508

Д
Дендрит 74
Дефекты
– линейные 33
– поверхностные 35
– точечные 31
– упаковки 35
Деформация
– монокристалла 125
– пластическая 49, 122
– поликристаллов 127
– упругая 49, 122
Деформирование горячее 131
– теплое 131
– холодное 131
Диаграмма растяжения металлов 49
Диаграммы состояния 87
– двойных систем 90
– железоуглеродистых сплавов 99
– тройных систем 117
Диамагнетики 524

Дислокации 33
Диффузия 144
Диэлектрики 599
Долговечность 59, 229
Домены 525, 601
Дуралюмины 364
Дырки 587

Ж
Жаропрочность 492
Жаростойкость 47, 488
Железо техническое 105
Жесткость 237
Живучесть 60

З
Закаливаемость сталей 184
Закалка 142
Закалочная среда 182
Зародыш кристаллизации 70
Зернистость материалов 46, 105, 497

И
Излом 56
Изнашивание 326
Износ 326
Износостойкость 230, 326
Инвары 516, 562
Индексы кристаллографические 12
Индукция остаточная 527
Интрузия 274
Ирвина критерий 226

К
Карбиды 29, 113
Карбидная неоднородность 618, 625
Карбюризаторы 199
Каучуки 401
Керамика 46, 508
Клеи 395
Когерентность 160, 172
Контактная выносливость 336
Концентраторы напряжения 275
Коррозия 470
Коттрелла атмосфера 34
Коэрцитивная сила 527
Коэффициент
– диффузии 145
– компактности 11
– линейного расширения 14, 61
– теплопроводности 63
Красноломкость 241
Кристаллизация 68
Кристаллы 7, 36
Кристаллизация сталей 103
Критерий выносливости 59
– прочности 224
– хладостойкости 509
Курнакова точка 25

Л
Латуни 305
Легирование сталей 257
– полупроводников 595
Ледебурит 103, 117, 615
Ликвация 77
Ликвидус 88

М
Магний 21, 374
Магнитострикция 528, 561
Макроструктура 8
Мартенсит 171, 415
Материалы
– антифрикционные 341
– жаропрочные 497

– керамические 46, 508
– композиционные 61, 434
– магнитомягкие 529
– магнитотвердые 550
– нанокристаллические 82
– сверхтвердые 621
– фрикционные 347
Матрица 335, 435
Медь 21, 302
Металлы
– аморфные 80
– коррозионно-стойкие 474
– непассивирующиеся 474
– пассивирующиеся 475
– тугоплавкие 21, 150, 504
Методы легирования полупроводников 595
– получения сверхчистых материалов 590
Механизм пластического деформирования 122
Механические испытания 49
Механострикция 565
Микроструктура 8
Модифицирование 73
Монокристаллы 14, 77

Н
Надежность 225
Наклеп 49, 132
Намагничивание 527
Наполнители 383
Напряжения 132, 154, 182
Нитриды 29, 113
Нитроцементация 207
Нихром 584
Нормализация сталей 178

О
Обработка термическая 142
– термомеханическая 233, 268
– химико-термическая 196
– холодом 183
Отвердители 383
Отдых 133
Отжиг 142
Отпуск 185
– высокий 189
– низкий 189
– средний 189
Отпускная хрупкость 191
Очистка зонная 591

П
Парамагнетики 524
Парапроцесс 528
Перегрев 165
Перестаривание 162
Период решетки 9
Перлит 103, 168
Пермаллои 535
Плавление 68
Пластификаторы 383
Пластичность 51, 122
Пластмассы 382
Пленка эпитаксиальная 594
Плоскость скольжения 123
Плотность дислокаций 34, 231
Покрытия защитные 218
– коррозионно-стойкие 486
Ползучесть 493
Полиамиды 391
Полигонизация 133
Поликристаллы 14
Полимеры 39, 382
– термопластичные 39
– термореактивные 39
Полиморфизм 19
Полупроводники 585

Поляризация диэлектрика 599
Порог хладноломкости 56, 228, 260, 509
Потенциал электродный 471
Правило Гиббса 89
– отрезков 91
Предел выносливости 224
– длительной прочности 493
– ползучести 493
– текучести 50
– упругости 50
Примеси в стали 241
– в полупроводниках 587
Припои 577
Проводимость примесная 587
– собственная 587
Проводники 569
Прокаливаемость сталей 184
Прокатка контролируемая 254
Прочность конструкционная 222
– теоретическая 34, 124
– циклическая 59
Пьезоэлектрики 607

Р

Радиационные повреждения 517
Разгаростойкость 626
Растворы твердые внедрения 24
– – замещения 24
Растрескивание коррозионное 222, 474
Реактопласты 392
Резины 399
Рекомбинация 588
Рекристаллизация 133
– первичная 135
– вторичная 137
– собирательная 137
Релаксация 220, 349, 494
Решетка кристаллическая 8

С

Самодиффузия 148
Свариваемость стали 288
Сверхпластичность 139
Сверхпроводники 579
Сдвиг двойникованием 122
– скольжением 122
Силицирование 211, 218
Силумины 367
Сильхромы 502
Симметрия кристаллов 9
Системы кристаллические 10
Ситаллы 45
Скорость закалки критическая 170
Слоистые пластики 394
Солидус 88
Сопротивление временное 51
Сорбит 168
Сплавы алюминиевые 359
– бериллиевые 431
– магниевые 375
– медные 304, 355
– титановые 411
– хладостойкие 516
– элинварные 564
Стабилизаторы 383
Стабилизация 162
– аустенита 169
– термическая 43
Стали
– кипящие 238
– полуспокойные 238
– спокойные 238
Сталь автоматная 294
– аустенитная 239, 478, 502, 514
– быстрорежущая 614
– высокопрочная 239, 266
– для зубчатых колес 337
– износостойкая 336, 340

– инструментальная 609, 624
– легированная 250
– мартенситная 239
– мартенситно-стареющая 270
– перлитная 239
– подшипниковая 336
– рессорно-пружинная 350
– строительная 251
– углеродистая (нелегированная) 243
– хладостойкая 511
– ферритная 239, 483
Старение 143, 159, 242
Стекло 44, 305
Степень деформации критическая 136
Стойкость радиационная 517
Структура
– видманштеттова 175
– неравновесная 43, 159
– равновесная 43, 87
– строчечная 176
– тонкая 8
Субзерно 35
Сфероидизация 177

Т
Твердость 52
Твердые сплавы 619
Текстолит 340, 345
Текстура 14, 128, 138, 532, 539
Температура кристаллизации 42
– разложения 41
– рекристаллизации 135
– стеклования 40
– текучести 40
Теплостойкость 609, 614, 626
Термопласты 384
Технологичность материала 223
Типы связей 15
– Ван-дер-Ваальса 17
– водородная 391
– ионная 22
– ковалентная 17
– металлическая 19
Титан 21, 406
Точки критические 88
Трещиностойкость 225
Трипстали 271
Троостит 168

У
Углеволокниты 456
Улучшение 192, 249, 264
Упрочнение
– деформационное 126, 131
– дисперсионное 161, 496
– дисперсное 436, 439, 496
– твердорастворное 232
Усталость 57
Усы 34

Ф
Фаза 24
Фазовые превращения бездиффузионные 165
– – диффузионные 165, 168
– – мартенситные 168
– – перитектические 95, 103
– – эвтектические 93, 107
– – эвтектоидные 97, 106
Фазы
– внедрения 29
– Лавеса 30
– промежуточные 27
– сигма 31
– электронные 30
Ферримагнетики 543
Феррит 101

Ферромагнетики 524
Фика законы 144
Флокены 242
Франка-Рида источник 126, 273

Х
Хладноломкость 56, 509
Холла-Петча уравнение 35, 84, 232
Хромирование 211, 218

Ц
Цементация 198
Цианирование 207
Цементит 101
– вторичный 103
– первичный 102
– третичный 103
Центр кристаллизации 70, 77

Ч
Число координационное 10
Чохральского метод 77
Чугуны 103, 291
– белые 107, 300
– высокопрочные 298
– ковкие 300
– с вермикулярным графитом 299
– серые 292

Э
Эвтектика 93, 109
Эвтектоид 98
Экструзия 274
Эпитаксия 594

Я
Ячеистая структура 129
Ячейка элементарная 9

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Введение 5

Раздел 1. **Закономерности формирования структуры материалов** 6

Глава 1. **Строение и свойства материалов** 7

1.1. Кристаллические и аморфные тела 7

1.2. Элементы кристаллографии 8

1.2.1. Кристаллическая решетка 8

1.2.2. Кристаллографические индексы 12

1.2.3. Анизотропия 13

1.3. Влияние типа связи на структуру и свойства кристаллов 15

1.3.1. Взаимодействие частиц в кристаллах 15

1.3.2. Молекулярные кристаллы 16

1.3.3. Ковалентные кристаллы 17

1.3.4. Металлические кристаллы 19

1.3.5. Ионные кристаллы 22

1.4. Фазовый состав сплавов 23

1.4.1. Твердые растворы 24

1.4.2. Промежуточные фазы 27

1.5. Дефекты кристаллов 31

1.5.1. Точечные дефекты 31

1.5.2. Линейные дефекты 33

1.5.3. Поверхностные дефекты 35

1.6. Жидкие кристаллы 36

1.7. Структура неметаллических материалов 39

1.7.1. Строение полимеров 39
1.7.2. Строение стекла 44
1.7.3. Строение керамики 46

Глава 2. **Свойства материалов** 47

2.1. Критерии выбора материала 47
2.2. Механические свойства материалов 48
2.2.1. Механические свойства, определяемые при статических нагрузках . 49
2.2.2. Механические свойства, определяемые при динамических нагрузках 55
2.2.3. Механические свойства, определяемые при переменных (циклических) нагрузках 57
2.3. Физические свойства материалов 60

Глава 3. **Формирование структуры литых материалов** 68

3.1. Самопроизвольная кристаллизация 68
3.2. Несамопроизвольная кристаллизация 72
3.3. Форма кристаллов и строение слитков 74
3.4. Получение монокристаллов 77
3.5. Аморфные металлы 80
3.6. Нанокристаллические материалы 82

Глава 4. **Влияние химического состава на равновесную структуру сплавов** 87

4.1. Методы построения диаграмм состояния 87
4.2. Основные равновесные диаграммы состояния двойных сплавов 90
4.2.1. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком и твердом состояниях 90
4.2.2. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику 92
4.2.3. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют перитектику 95
4.2.4. Диаграмма состояния сплавов, с полиморфным превращением одного из компонентов 97

4.2.5. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями компонентов и эвтектоидным превращением 97
4.2.6. Физические и механические свойства сплавов в равновесном состоянии 98
4.3. Диаграмма состояния железоуглеродистых сплавов 99
4.3.1. Компоненты и фазы сплавов железа с углеродом 100
4.3.2. Превращения в сплавах системы железоцементит 101
4.3.3. Превращения в сплавах системы железографит 109
4.4. Влияние легирующих элементов на равновесную структуру сталей 110
4.4.1. Легирование и фазовые превращения 110
4.4.2. Карбиды и нитриды в легированных сталях 113
4.4.3. Влияние легирующих элементов на фазовые превращения сталей . . 116
4.5. Диаграмма состояния тройной системы 117

Глава 5. **Формирование структуры деформированных металлов и сплавов** 122

5.1. Пластическое деформирование моно- и поликристаллов 122
5.1.1. Механизм пластического деформирования 122
5.1.2. Особенности деформирования монокристаллов 125
5.1.3. Деформирование поликристаллов 127
5.1.4. Деформирование двухфазных сплавов 129
5.1.5. Свойства холоднодеформированных металлов 131
5.2. Возврат и рекристаллизация 133

Раздел 2. **Термическая и химико-термическая обработка сплавов** 141

Глава 6. **Термическая обработка сплавов** 142

6.1. Виды термической обработки 142
6.2. Диффузия в металлах и сплавах 144
6.2.1. Вывод первого уравнения Фика на основе атомной теории диффузии 144
6.2.2. Вывод уравнения Фика на основе термодинамической теории диффузии 147
6.2.3. Зависимость коэффициента диффузии от температуры 150

6.2.4. Диффузия в металлах и полимера 151
6.3. Термическая обработка сплавов, не связанная с фазовыми превращениями в твердом состоянии 154
6.3.1. Нагрев для снятия остаточных напряжений 154
6.3.2. Рекристаллизационный отжиг 155
6.3.3. Диффузионный отжиг (гомогенизация) 156
6.4. Термическая обработка сплавов с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии 157
6.5. Термическая обработка сталей 162
6.5.1. Превращения в сталях при нагреве до аустенитного состояния 163
6.5.2. Превращения аустенита при различных степенях переохлаждения . 165
6.6. Основные виды термической обработки стали 174
6.6.1. Отжиг сталей 174
6.6.2. Нормализация сталей 178
6.6.3. Закалка сталей 179
6.6.4. Закаливаемость и прокаливаемость сталей 184
6.6.5. Отпуск закаленных сталей 185
6.7. Оборудование для термической обработки 192

Глава 7. **Химико-термическая обработка сплавов** 196

7.1. Общие закономерности 196
7.2. Диффузионное насыщение стальных деталей углеродом и азотом 198
7.2.1. Цементация стали 198
7.2.2. Азонирование стали 204
7.2.3. Насыщение поверхности стали одновременно углеродом и азотом . . 206
7.3. Ионная химико-термическая обработка сплавов 208
7.4. Диффузионное насыщение деталей металлами и неметаллами. Циркуляционный метод химико-термической обработки 211
7.5. Перспективы развития химико-термической обработки 219

Раздел 3. **Конструкционные материалы** 221

Глава 8. **Конструкционная прочность материалов** 222

8.1. Общие требования, предъявляемые к конструкционным материалам . . . 222

8.2. Конструкционная прочность материалов и критерии ее оценки 223
8.3. Методы повышения конструкционной прочности 231
8.4. Классификация конструкционных материалов 235

Глава 9. **Стали, обеспечивающие жесткость, статическую и циклическую прочность** 237

9.1. Классификация конструкционных сталей 237
9.2. Влияние углерода и постоянных примесей на свойства сталей 240
9.3. Углеродистые стали 243
9.3.1. Углеродистые стали обыкновенного качества 244
9.3.2. Углеродистые качественные стали 247
9.4. Легированные стали 250
9.4.1. Маркировка легированных сталей 250
9.4.2. Низколегированные строительные стали 251
9.4.3. Легированные машиностроительные стали 257

Глава 10. **Материалы с особыми технологическими свойствами** 283

10.1. Стали с улучшенной обрабатываемостью резанием 283
10.2. Стали с высокой технологической пластичностью и свариваемостью . . 286
10.3. Железоуглеродистые сплавы с высокими литейными свойствами 291
10.3.1. Разновидности чугунов 291
10.3.2. Серые чугуны 292
10.3.3. Высокопрочные чугуны 298
10.3.4. Чугуны с вермикулярным графитом 299
10.3.5. Ковкие чугуны 300
10.4. Медь и ее сплавы 302
10.4.1. Свойства меди 302
10.4.2. Общая характеристика и классификация медных сплавов 304
10.4.3. Латуни 305
10.4.4. Бронзы 309
10.5. Стекло 318

Глава 11. **Износостойкие материалы** 326

11.1. Характеристика износа и виды изнашивания 326

11.2. Закономерности изнашивания деталей, образующих пары трения, и пути уменьшения их износа 328
11.3. Материалы с высокой твердостью поверхности 334
11.3.1. Материалы, устойчивые к абразивному изнашиванию 334
11.3.2. Материалы, устойчивые к усталостному виду изнашивания 336
11.3.3. Материалы, устойчивые к изнашиванию в условиях больших давлений и ударных нагрузок 340
11.4. Антифрикционные материалы 341
11.5. Фрикционные материалы 347

Глава 12. **Материалы с высокими упругими свойствами** 349

12.1. Основные требования к пружинным материалам 349
12.2. Рессорно-пружинные стали 350
12.3. Материалы для упругих элементов приборостроения 353

Глава 13. **Материалы с малой плотностью** 357

13.1. Особенности материалов с малой плотностью 357
13.2. Алюминий и его сплавы 358
13.2.1. Свойства алюминия 358
13.2.2. Общая характеристика алюминиевых сплавов 359
13.2.3. Деформируемые алюминиевые сплавы 361
13.2.4. Литейные алюминиевые сплавы 367
13.2.5. Гранулированные сплавы 372
13.3. Сплавы на основе магния 374
13.3.1. Свойства магния 374
13.3.2. Общая характеристика магниевых сплавов 375
13.3.3. Деформируемые магниевые сплавы 378
13.3.4. Литейные магниевые сплавы 380
13.4. Неметаллические материалы 382
13.4.1. Пластмассы 382
13.4.2. Клеи 382
13.4.3. Резины 399

Глава 14. **Материалы с высокой удельной прочностью** 406

14.1. Титан и сплавы на его основе 406

14.1.1. Свойства титана и его сплавов 406

14.1.2. Влияние легирующих элементов на структуру и свойства титановых сплавов 411

14.1.3. Промышленные титановые сплавы 418

14.2. Бериллий и сплавы на его основе 426

14.2.1. Свойства бериллия 426

14.2.2. Бериллиевые сплавы 431

14.3. Композиционные материалы 434

14.3.1. Общая характеристика 434

14.3.2. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы 439

14.3.3. Волокнистые композиционные материалы 443

14.3.4. Композиционные материалы на неметаллической основе 455

14.3.5. Композиционные материалы на металлической основе 464

14.3.6. Гибридные композиционные материалы 468

Глава 15. **Материалы, устойчивые к воздействию температуры и рабочей среды** 470

15.1. Коррозионно-стойкие материалы 470

15.1.1.Электрохимическая коррозия металлов 470

15.1.2. Коррозионно-стойкие непассивирующиеся металлы 474

15.1.3. Коррозионно-стойкие пассивирующиеся металлы 476

15.1.4. Коррозионно-стойкие стали 486

15.1.5. Коррозионно-стойкие покрытия 487

15.2. Жаростойкие материалы 487

15.2.1. Химическая коррозия металлов 487

15.2.2. Жаростойкость металлов 488

15.2.3. Жаростойкость сплавов 490

15.3. Жаропрочные материалы 492

15.3.1. Критерии жаропрочности материалов 492

15.3.2. Основные группы жаропрочных материалов 497

15.4. Хладостойкие материалы 508

15.4.1. Критерии хладостойкости материалов 509
15.4.2. Основные группы хладостойких материалов 510
15.5. Радиационностойкие материалы 517
15.5.1. Влияние облучения на структуру и механические свойства 517
15.5.2. Влияние облучения на коррозионную стойкость 521

Раздел 4. **Материалы с особыми физическими свойствами** . 523

Глава 16. **Материалы с особыми магнитными свойствами** 524

16.1. Общие сведения о ферромагнетиках 524
16.2. Магнитомягкие материалы 529
16.2.1. Низкочастотные магнитомягкие материалы 530
16.2.2. Высокочастотные магнитомягкие материалы 542
16.2.3. Материалы со специальными магнитными свойствами 549
16.3. Магнитотвердые материалы 550
16.3.1. Основные требования к магнитотвердым материалам 550
16.3.2. Магнитотвердые литые материалы 553
16.3.3. Порошковые магнитотвердые материалы 555
16.3.4. Деформируемые магнитотвердые сплавы 558

Глава 17. **Материалы с особыми тепловыми свойствами** 560

17.1. Сплавы с заданным температурным коэффициентом линейного расширения 560
17.2. Сплавы с заданным температурным коэффициентом модуля упругости . 564

Глава 18. **Материалы с особыми электрическими свойствами** 569

18.1. Материалы с высокой электрической проводимостью 569
18.1.1. Строение и свойства проводниковых материалов 569
18.1.2. Промышленные проводниковые материалы 584
18.2. Полупроводниковые материалы 585
18.2.1. Строение и свойства полупроводниковых материалов 585
18.2.2. Методы получения сверхчистых материалов 590
18.2.3. Легирование полупроводников и получение p-n-переходов 595

18.3. Диэлектрики 599

Раздел 5. **Инструментальные материалы** 609

Глава 19. **Материалы для режущих и измерительных инструментов** . 609

19.1. Материалы для режущих инструментов 609
19.1.1. Углеродистые стали 609
19.1.2. Низколегированные стали 610
19.1.3. Быстрорежущие стали 614
19.1.4. Порошковые твердые сплавы 619
19.1.5. Сверхтвердые материалы 621
19.2. Стали для измерительных инструментов 622

Глава 20. **Стали для инструментов обработки металлов давлением** . . . 624

20.1. Стали для инструментов холодной обработки давлением 624
20.2. Стали для инструментов горячей обработки давлением 626
Список литературы 630
Предметный указатель 632

Московское машиностроительное производственное предприятие "Салют"

Вся эпоха создания отечественной авиации и авиационной промышленности неразрывно связана с ММПП "Салют" (ранее завод № 45).

В 1930 г. было освоено серийное производство двигателей АМ-34 генерального конструктора А.А. Микулина, выпускника МВТУ им. Н.Э. Баумана. В 1937 г. на самолете АНТ-25 с двигателем АМ-34 совершен беспосадочный перелет В.П. Чкалова, Г.Ф. Байдукова, А.В. Белякова из Москвы через Северный полюс в Америку (генеральный конструктор выпускник МВТУ им. Н.Э. Баумана А.Н. Туполев).

В годы Великой Отечественной войны на заводе № 45 серийно выпускали двигатель АМ38Ф для бронированного штурмовика ИЛ-2 (генеральный конструктор С.В. Ильюшин).

В 1956 г. началось серийное производство реактивных двигателей АЛ-7Ф1 (генеральный конструктор А.М. Люлька), а с 1984 г. выпуск реактивного двигателя АЛ-31Ф (рис. 7, цветная вклейка) для многоцелевого истребителя СУ-27 и его модификаций (рис. 8, цветная вклейка) (генеральный конструктор выпускник МВТУ им. Н.Э. Баумана П.О. Сухой).

ММПП "Салют", работая в тесном сотрудничестве с ведущими конструкторскими бюро, научно-исследовательскими институтами, вузами и объединениями авиационной промышленности прошло славный трудовой путь по созданию современных авиационных двигателей, делая весомый вклад в обеспечение обороноспособности и безопасности России.

Внедряемые на этом предприятии прогрессивные научно-технические решения, опираются на новейшие достижения науки, технологии и материаловедения. На предприятии имеется мощный парк новейших станков, работают установки для ионной химико-термической обработки; здесь отливают монокристальные лопатки газовых турбин, производят продукцию широкого потребления. ММПП "Салют" является признанным лидером в авиационной отрасли.

В настоящее время генеральным директором ММПП "Салют" является выпускник МГТУ им. Н.Э. Баумана Юрий Сергеевич Елисеев.

Учебное издание

Арзамасов Борис Николаевич
Макарова Вера Ивановна
Мухин Герасим Герасимович
Рыжов Николай Михайлович
Силаева Вера Ивановна

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Редактор *Е.Н. Ставицкая*
Художник *С.С. Водчиц*
Корректор *Г.С. Беляева*
Компьютерная верстка *В.И. Товстоног*

Оригинал-макет подготовлен в Издательстве
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.02.953.Д.005683.09.04 от 13.09.2004 г.

Подписано в печать 06.07.2005. Формат 70 × 100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Гарнитура Computer Modern.
Усл. печ. л. 52,65+0,5 цветная вкл. Уч.-изд. л. 51,85. Тираж 3000 экз.
Заказ № 1290

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская, 5.

Отпечатано с оригинал-макета в ГУП ППП «Типография «Наука».
121099, Москва, Шубинский пер., 6.