

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Металлургия стали и сплавов»

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

по курсу «Прогрессивные технологии и материалы в черной металлургии»
(для студентов направления подготовки 22.04.02 «Металлургия»,
магистерской программы «Металлургия стали»)

Донецк, 2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Металлургия стали и сплавов»

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

по курсу «Прогрессивные технологии и материалы в черной металлургии»
(для студентов направления подготовки 22.04.02 «Металлургия»,
магистерской программы «Металлургия стали»)

Рассмотрено на заседании
кафедры «Металлургия стали и
сплавов»

Протокол № 4 от 06.12.2018 г.

Донецк, 2018

УДК 620.22

Методическое пособие по курсу «Прогрессивные технологии и материалы в черной металлургии» / Авт. Лебедев Е.Н. – Донецк: ГОУВПО «ДОННТУ», 2018. – 253 с.

Приведены сведения о магнитных, сверхпроводниковых и радиационностойких материалах, металлах с эффектом памяти формы, аморфных и нанокристаллических сплавах, сталях и сплавах специального назначения, порошковых, композиционных, керамических и других материалах. Описаны способы их получения и перспективные области применения.

Составитель:

Лебедев Е.Н., к.т.н.

СОДЕРЖАНИЕ

1 МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ	7
1.1 Новые конструкционные материалы и область их применения	7
1.2 Классификация конструкционных материалов	9
2 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	12
2.1 Основные магнитные характеристики материалов	12
2.2 Магнитный гистерезис	14
2.3 Магнитомягкие материалы	16
2.3.1 Железо	17
2.3.2 Кремнистая электротехническая сталь	20
2.3.3 Сплавы с высокой начальной магнитной проницаемостью	22
2.3.4 Магнитодиэлектрики	24
2.3.5 Ферриты	25
2.4 Магнитотвердые материалы	28
2.4.1 Углеродистые и легированные стали мартенситной структуры	29
2.4.2 Литые высококоэрцитивные сплавы	30
2.4.3 Металлокерамические и металлопластические магниты	31
2.4.4 Магнитотвердые ферриты	32
2.4.5 Пластически деформируемые сплавы	33
2.4.6 Сплавы на основе редкоземельных элементов	34
2.4.7 Сплавы для магнитных носителей информации	35
2.5 Парамагнитные материалы	36
3 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	37
3.1 Проводниковые металлы и сплавы	37
3.2 Сверхпроводимость и сверхпроводниковые материалы	40
3.2.1 Сверхпроводимость	40
3.2.2 Сверхпроводящие материалы и технология их производства	42
3.2.3 Перспектива использования сверхпроводящих материалов	45

3.3 Стали и сплавы с высоким омическим сопротивлением	50
4 СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ	53
4.1 Общие сведения	53
4.2 Сплавы с регламентируемым температурным коэффициентом линейного расширения	56
4.3 Сплавы с постоянным модулем упругости	59
5 ЖАРОСТОЙКИЕ И ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ	62
5.1 Жаростойкие стали	62
5.2 Критерии жаропрочности	64
5.3 Влияние структуры на жаропрочность сплавов	67
5.4 Жаропрочность сплавов цветных металлов и сталей	69
5.5 Суперсплавы	71
6 КОРРОЗИЯ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ	76
6.1 Общие сведения	76
6.2 Виды электрохимической коррозии	81
6.3 Методы защиты от коррозии	87
6.4 Коррозионностойкие стали	90
6.5 Коррозионностойкие сплавы цветных металлов	92
7 ХЛАДОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ	94
7.1 Общие сведения	94
7.2 Хладостойкие стали	95
7.2.1 Хладостойкость сталей климатического холода	95
7.2.2 Стали криогенной техники	99
7.3 Железоникелевые сплавы	104
7.4 Цветные металлы и сплавы	105
8 ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ	110
9 РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ	114
9.1 Основные компоненты современного ядерного реактора	114
9.2 Радиационная повреждаемость конструкционных материалов	116

9.3 Состав и свойства реакторных материалов	122
10 МЕТАЛЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ	127
10.1 Механизм эффекта памяти формы	127
10.2 Технология производства и свойства сплавов с эффектом памяти формы	130
10.3 Применение сплавов с эффектом памяти формы	134
11 ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	141
11.1 Общие сведения	141
11.2 Конструкционные материалы	142
11.3 Антифрикционные материалы	144
11.4. Фрикционные материалы	146
11.5. Пористые фильтрующие элементы	146
11.6. Инструментальные порошковые стали	147
11.7. Карбидостали	149
12 АМОΡФНЫЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	151
12.1 Условия образования аморфной структуры	151
12.2 Методы получения аморфных металлов	153
12.3 Свойства аморфных сплавов	157
12.3.1 Маркировка аморфных сплавов	157
12.3.2 Механические свойства сплавов	158
12.3.3 Магнитные свойства сплавов	159
12.3.4 Коррозионные свойства аморфных сплавов	159
12.4 Нанокристаллические сплавы	161
12.5 Основные области применения аморфных металлических материалов	163
13 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	168
13.1 Общая характеристика и классификация	168
13.2 Дисперсноупрочненные композиционные материалы	171
13.3 Волокнистые композиционные материалы	174
13.4 Слоистые композиты	177

13.5 Свойства и применение композиционных материалов	178
14 КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	183
14.1 Керамическая технология и классификация керамики	183
14.2 Свойства и применение керамических материалов	188
15 ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЛАСТМАССЫ	197
15.1 Состав и строение полимеров	197
15.2. Основные свойства полимеров	201
15.3 Общая характеристика пластмасс	206
15.4 Термопластичные пластмассы (термопласты)	209
15.5 Терморезистивные пластмассы (реактопласты)	217
16 РЕЗИНЫ	225
17 СТЕКЛО	229
18 ПОКРЫТИЯ В МАШИНОСТРОЕНИИ.	233
18.1 Общая характеристика покрытий и способов их нанесения	233
18.2 Металлические покрытия	236
18.2.1 Цинковые покрытия	236
18.2.2 Алюминиевые покрытия	237
18.2.3 Оловянные и хромсодержащие покрытия	238
18.2.4 Покрытия плакированием	239
18.2.5 Осаждение в вакууме или из газовой фазы	240
18.3 Неметаллические покрытия	240
18.3.1 Неорганические покрытия и способы их нанесения	240
18.3.2 Органические полимерные покрытия	241
18.3.3 Лакокрасочные покрытия	248
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	253

1 МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ

1.1 Новые конструкционные материалы и область их применения

Появление новых конструкционных материалов и разработка технологий их получения являются объективной необходимостью технического и социального развития общества. Это видно из краткого перечня основных направлений использования новых перспективных материалов:

- для информационных технологий (оптические и магнитные запоминающие системы, электронные приборы, дисплеи);
- для транспортных средств (автомобилестроение, аэрокосмическая техника, железнодорожный и водный транспорт);
- для тепло- и электроэнергетики (электростанции, системы накопления и распределения энергии, системы хранения и транспортировки топлива, системы для возобновления энергии);
- для станкоинструментальной промышленности;
- для медицинской техники (хирургический инструмент, протезы, имплантаты);
- строительные материалы.

Возрастание требований потребителей к свойствам конструкционных материалов можно свести к следующим показателям:

- повышению удельных механических свойств (прочность, упругость и т.п. в расчете на единицу массы или удельного веса), что должно обеспечивать снижение массы изделий и затрат на их эксплуатацию;
- повышению сопротивляемости материала воздействию рабочей среды (температуры, агрессивности среды, радиационному и пучковому излучению и т.п.);
- повышению долговечности (ресурса службы) материала и его надежности в эксплуатации.

Одним из ведущих высокотехнологических потребителей новых металлических материалов является аэрокосмический комплекс. В этом комплексе новые материалы должны обеспечить повышение безопасности полетов, снижение эксплуатационных расходов, в том числе снижение расхода топлива и загрязнения окружающей среды в процессе эксплуатации летательных аппаратов.

Особенно остро стоит проблема повышения ресурса и экологической чистоты двигателей. В настоящее время в России средний ресурс двигателей составляет около 14000 часов по сравнению с 29000 часов двигателей фирмы «Роллс-Ройс» и 30000 часов у двигателей серии CFM-56. Двигателями CFM-56 оснащены более 70% мирового парка самолетов вместимостью более 100 мест.

Ответственные задачи стоят перед мировой энергетикой. В ближайшие 20 лет мировое производство электроэнергии должно возрасти в два раза при условии повышения экономичности ее производства и снижения вредного воздействия на окружающую среду, что требует использования новых металлических и неметаллических материалов. В системах распределения (передачи) и хранения энергии (накопители) большая роль отводится сверхпроводникам, работающим при температурах выше 20К и температурах равных 77К в сильных и слабых магнитных полях. Эти же сверхпроводники перспективны и для транспорта на магнитных подушках.

В автомобилестроении основным направлением развития является создание легких, безопасных, комфортабельных и экологически чистых в эксплуатации моделей. В США средняя масса легкового автомобиля в 1975 году составила 1800 кг, в 1990 г – 1350 кг. Специальной программой PNGV намечено довести эту величину до 750 кг, создав модели с расходом топлива 3,5 литра на 100 км. Аналогичные программы разрабатываются в Европе. Для достижения этих целей должны широко использоваться легкие металлы (*Al, Mg, Be*) и их сплавы, металлические и неметаллические композиты, металлопены, керамика, интерметаллиды.

На железнодорожном и водном транспорте главными целями развития являются повышение экономичности и экологической безопасности при снижении массы транспортных средств и повышении их энерговооруженности.

Постоянно требуются новые материалы в области информационных технологий, например для компакт- и видеодисков для записи с помощью голубых и зеленых лазеров, что существенно увеличивает емкость дисков. Интенсивно (прирост в год более 50%) развивается производство магнитных запоминающих устройств и продолжается их миниатюризация.

Для достижения вышеуказанных целей разрабатываются новые виды металлических и неметаллических материалов.

Особое внимание уделяется легким цветным металлам и сплавам на их основе; материалам, имеющим мелкодисперсную и ультрамелкодисперсную структуру, монокристаллическим, аморфным и порошковым материалам.

Такие структуры обеспечивают прочностные характеристики иногда на порядок превышающие традиционные значения прочности и придают материалам особые технологические, физические и эксплуатационные свойства.

Материалы с такими структурами служат основой для создания различного рода композиционных материалов, деталей, полученных методами порошковой металлургии, и других деталей, обладающих специальными свойствами.

1.2 Классификация конструкционных материалов

Исходя из природы конструкционных и инструментальных материалов, их можно разделить на следующие основные группы:

1. Металлические материалы, к которым относятся:

- сплавы на основе железа – чистое железо, стали, чугуны;

- стали и сплавы с особыми физическими свойствами (магнитные и немагнитные стали и сплавы, аморфные сплавы, сплавы с высоким электрическим сопротивлением, сплавы с эффектом памяти формы и т.д.);

- цветные металлы и сплавы – алюминий и сплавы на его основе (деформирующиеся и литейные; упрочняемые и не упрочняемые термической обработкой), медь и сплавы на ее основе (латуни, бронзы), титан и сплавы на его основе, подшипниковые сплавы и др.

- композиционные материалы с металлической матрицей;

2. Неметаллические материалы:

- полимерные органические материалы – пластмассы (термореактивные и термопластичные), резины;

- композиционные материалы с неметаллической матрицей (стеклопластики, углепластики, оргпластики и др.);

- неорганические материалы (стекло, ситаллы, керамика);

3. Материалы со специальными свойствами – электронные материалы, материалы с особыми оптическими свойствами (волоконная оптика, люминофоры), проводниковые материалы.

Кроме того, возможна классификация конструкционных материалов по свойствам, определяющим выбор материала для конкретных деталей конструкций. Каждая группа материалов оценивается соответствующими критериями, обеспечивающими работоспособность в эксплуатации. Универсальные материалы рассматриваются в нескольких группах, если возможность их применения определяется различными критериями.

В соответствии с выбранным принципом классификации все конструкционные материалы подразделяют на следующие группы:

- материалы, обеспечивающие жесткость, статическую и циклическую прочность (стали);

- материалы с особыми технологическими свойствами;

- износостойкие материалы;

- материалы с высокими упругими свойствами;

- материалы с малой плотностью;
- материалы с высокой удельной прочностью;
- материалы, устойчивые к воздействию температуры и рабочей сре-

ды.

2 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1 Основные магнитные характеристики материалов

Для характеристики магнитных свойств материалов используются следующие понятия:

B – магнитная индукция (плотность магнитного потока), Тл. Магнитная индукция материала является векторной суммой магнитных индукций внешнего (намагничивающего) и внутреннего магнитных полей;

H – напряженность магнитного поля, А/м;

μ – относительная магнитная проницаемость (или магнитная проницаемость) – величина безразмерная. Относительная магнитная проницаемость характеризует способность материала намагничиваться. Она показывает во сколько раз магнитная индукция поля, созданного в данном материале, больше, чем в вакууме.

По магнитным свойствам все материалы традиционно разделяли на три основные группы: диамагнитные (диамагнетики), парамагнитные (парамагнетики) и ферромагнитные (ферромагнетики). Значительно позже в самостоятельные группы были выделены еще два вида магнитных материалов: антиферромагнитные (антиферромагнетики) и ферримагнитные (ферримагнетики). Диа-, пара- и антиферромагнетики относятся к слабомагнитным, а ферро- и ферримагнетики – к сильномагнитным материалам.

На практике под магнитными материалами понимают материалы, обладающие свойствами ферромагнетика или ферримагнетика.

К ***ферромагнетикам*** относятся три переходных металла (Fe , Co , Ni) и сплавы на их основе, шесть редкоземельных металлических элементов (гадолиний Gd , тербий Tb , диспрозий Dy , гольмий Ho , эрбий Er и тулий Tm), сплавы системы $Mn - Cu - Al$ (сплавы Гейслера) и соединения $MnSb$, $MnBi$ и др., в которых атомы марганца находятся на больших расстояниях, чем в решетке кристалла чистого марганца.

У ферромагнетиков магнитные моменты атомов (ионов) обусловлены некомпенсированными в них спиновыми магнитными моментами электронов. При этом магнитные моменты атомов ферромагнетиков расположены не беспорядочно, а в результате обменного взаимодействия ориентированы параллельно друг другу с образованием магнитных доменов.

Магнитные домены представляют собой элементарные объемы ферромагнетиков, находящиеся в состоянии магнитного насыщения. В домене некомпенсированные спиновые магнитные моменты электронов всех атомов выстроены параллельно друг другу. Доменная структура образуется в отсутствие внешнего магнитного поля в результате самопроизвольной (спонтанной) намагниченности, которая происходит при температурах ниже некоторой, называемой **точкой Кюри** T_K . В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты доменов направлены так, что результирующий магнитный момент равен или близок к нулю.

При нагревании ферромагнетика его магнитная проницаемость увеличивается, так как облегчаются процессы смещения доменных границ. При температуре равной или выше T_K интенсивное тепловое движение ионов, находящихся в узлах кристаллической решетки, начнет изменять параметры этой решетки. В результате разрушится спонтанная намагниченность, домены перестанут существовать, и материал перейдет из ферромагнитного состояния в парамагнитное. При этом магнитная проницаемость материала μ приблизится к единице (рисунок 2.1). Для чистого железа $T_K = 768^\circ\text{C}$, для никеля $T_K = 358^\circ\text{C}$, для кобальта $T_K = 1131^\circ\text{C}$.

Ферримангнетики имеют доменную структуру, состоящую из двух или более подрешеток, связанных антиферромагнитно (антипараллельно). Поскольку подрешетки образованы атомами (ионами) различных химических элементов или неодинаковым их количеством, они имеют различные по величине магнитные моменты, направленные антипараллельно. В результате появляется отлична от нуля разность магнитных моментов подрешеток, приводящая к спонтанному намагничиванию кристалла.

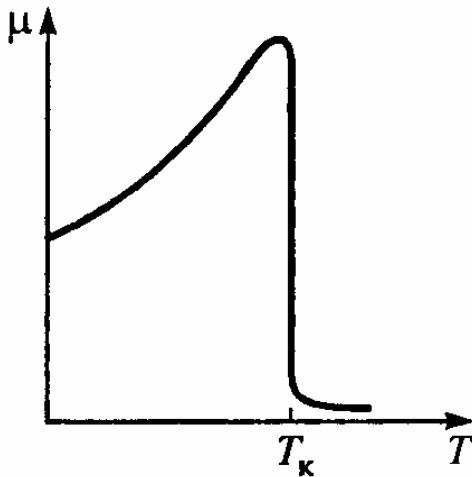


Рисунок 2.1 – Зависимость магнитной проницаемости ферромагнетиков от температуры

Свое название ферримагнетики получили от **ферритов** – сложных систем оксидов металлов с общей химической формулой $MeO \cdot Fe_2O_3$, где MeO – оксид двухвалентного металла. У ферритов, как и у ферромагнетиков, доменная структура образуется при температурах ниже точки Кюри.

2.2 Магнитный гистерезис

Если предварительно размагниченный образец ферромагнитного материала подвергнуть намагничиванию до состояния технического насыщения, то с увеличением напряженности магнитного поля H магнитная индукция образца B будет изменяться в соответствии с кривой OAB (рисунок 2.2).

В точке A при $H = H_s$ магнитная индукция образца достигнет **индукции насыщения** B_s . При уменьшении напряженности поля H намагниченность образца уменьшается по кривой BAV_r , и при $H = 0$ образец будет обладать некоторой индукцией, величина которой будет отлична от нуля. Эта индукция называется **остаточной** и обозначается V_r . Остаточная индукция (остаточная намагниченность) обусловлена тем, что при размагничивании, когда $H = 0$, магнитные моменты доменов оказываются ориентированными вдоль оси легкого намагничивания, направление которой близко к направлению внешнего поля.

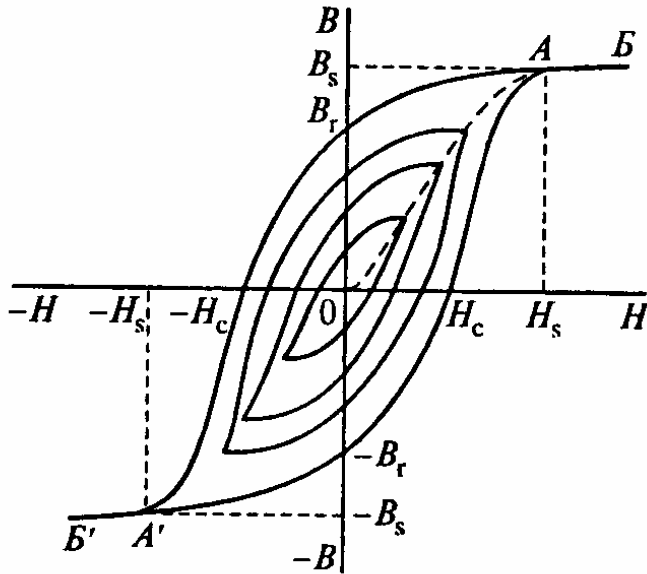


Рисунок 2.2 – Предельная петля магнитного гистерезиса

Для достижения полного размагничивания образца к нему необходимо приложить противоположное по знаку поле определенной напряженности. Напряженность такого поля называют *коэрцитивной силой* H_c . При дальнейшем усилении отрицательного поля магнитная индукция тоже становится отрицательной и в точке A' при $H = -H_s$ достигает значения индукции технического насыщения ($B = -B_s$). После уменьшения отрицательного поля, а затем увеличения положительного поля кривая переманичивания опишет петлю, называемую *предельной петлей магнитного гистерезиса*, которая является важной технической характеристикой магнитных материалов.

Таким образом, предельная петля магнитного гистерезиса – это кривая изменения магнитной индукции при изменении внешнего магнитного поля от $+H_s$ до $-H_s$ и обратно. Пользуясь предельной петлей магнитного гистерезиса можно определить основные параметры материала: коэрцитивную силу H_c , индукцию насыщения B_s , остаточную индукцию B_r и др.

Такие характеристики материала, как точка Кюри и индукция насыщения, зависят только от химического состава магнитных материалов. Коэрцитивная сила H_c , магнитная проницаемость μ и площадь петли гистерезиса являются структурночувствительными. Чем больше размер зерна (меньше суммарная удельная поверхность зерен) и более совершенна структура кристаллической

решетки (меньше дислокаций, внутренних напряжений, примесей и других дефектов), тем меньше H_c и больше μ , а материал легче намагничивается и перемагничивается.

По величине коэрцитивной силы магнитные материалы подразделяются на *магнитомягкие* и *магнитотвердые*. Материалы, у которых $H_c < 4$ кА/м, относятся к магнитомягким, у которых $H_c > 4$ кА/м – к магнитотвердым (ГОСТ 19693 – 74).

Для магнитомягких материалов характерно малое значение коэрцитивной силы. У промышленных образцов наименьшая $H_c = 0,4$ А/м. Поэтому они намагничиваются до индукции технического насыщения при невысоких напряженностях поля. У магнитомягких материалов высокая магнитная проницаемость, малые потери на перемагничивание и узкая петля гистерезиса при высоких значениях магнитной индукции.

Для магнитотвердых материалов характерна широкая петля гистерезиса с большой коэрцитивной силой. У промышленных образцов наибольшая $H_c \approx 800$ кА/м. Магнитотвердые материалы намагничиваются при высокой напряженности внешнего магнитного поля, но зато длительное время сохраняют сообщенную энергию.

2.3 Магнитомягкие материалы

Магнитомягкие материалы применяют для изготовления магнитопроводов постоянного и переменного тока. Они предназначены для изготовления якорей и полюсов машин постоянного тока, роторов и статоров асинхронных двигателей, для магнитных цепей крупных электрических машин, силовых трансформаторов, аппаратов, приборов и т.д.

Магнитомягкие материалы должны отвечать следующим требованиям: высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила, малые потери на перемагничивание, высокое электрическое сопротивление для уменьшения потерь, связанных с возникновением вихревых токов.

Ранее было сказано, что значения коэрцитивной силы H_c и магнитной проницаемости μ металлических магнитных материалов зависят от степени деформации кристаллической решетки и размеров зерен. Чем меньше содержание примесей в материале, однороднее его структура (она должна быть однофазной), меньше внутренних напряжений, дислокаций и других дефектов, тем меньше H_c и больше μ . Поэтому металлические магнитомягкие материалы должны иметь: минимальную концентрацию вредных примесей (особенно кислорода, углерода, серы и фосфора), которые образуют нерастворимые в металле химические соединения (оксиды, карбиды, сульфиды, фосфиды), а также крупнозернистую структуру и минимальное количество внутренних напряжений, дислокаций и других дефектов.

К магнитомягким материалам относятся: железо; кремнистая электротехническая сталь; сплавы с высокой начальной магнитной проницаемостью; магнитодиэлектрики и ферриты.

2.3.1 Железо

Термин «железо» соответствует названию химического элемента, которым условно называют низкоуглеродистые стали и чистое железо.

Чистое железо содержит не более 0,6% примесей, в том числе углерода не более 0,04%. Наиболее вредными примесями всех марок магнитного железа являются углерод, кислород, сера и фосфор. Особенно сильно ухудшает магнитные свойства железа углерод в виде цементита.

Чистое железо является основным компонентом большинства современных магнитных материалов. Его достоинства – высокие показатели индукции насыщения ($B_r = 2,18$ Тл), пластичности, коррозионной стойкости, высокая технологичность, низкая цена и доступность. Недостатки – низкое удельное сопротивление ($\rho \approx 1 \cdot 10^{-7}$ Ом·м) и, как следствие этого, большие потери на вихревые токи. Поэтому чистое железо применяется только в изделиях, работающих в постоянном магнитном поле, и в виде магнитной фазы в магнитодиэлектриках.

В зависимости от концентрации примесей магнитные свойства железа, в первую очередь H_c и μ , могут изменяться в широких пределах. Чем меньше примесей и менее дефектна кристаллическая решетка, тем лучше магнитные свойства материала.

Для улучшения магнитных свойств все виды чистого железа подвергают специальной термической обработке – отжигу, проводимому при температуре 900°C в течение 2 – 4 часов, затем медленному охлаждению до 600°C . Весь цикл термической обработки осуществляют для предотвращения окисления металла или в вакууме, или в защитной среде (чистом водороде или диссоциированном аммиаке, состоящем из 75% водорода и 25% азота). При термообработке в железе уменьшаются внутренние напряжения, количество дислокаций и других дефектов кристаллической решетки и укрупняется зерно, в результате чего уменьшается суммарная удельная поверхность зерен.

Железо подвержено *магнитному старению* вследствие структурных превращений, в результате которых со временем увеличивается коэрцитивная сила, иногда более чем в 1,5 – 2 раза. Магнитное старение уменьшают путем легирования некоторыми химическими элементами (например кремнием или алюминием), а также искусственным старением, заключающемся в выдерживании материала при 100°C в течение 100 – 150 часов.

Деформация и внутренние напряжения, возникающие при механической обработке, значительно ухудшают магнитные свойства железа. Например, деформация на 0,5 – 1% вызывает увеличение H_c на 15 – 20% и снижение μ на 25 – 30%. Внутренние напряжения снимают отжигом.

В качестве чистого железа в электро- и радиотехнике используют технически чистое и особо чистое железо. Они содержат меньше углерода и других примесей, чем конструкционные стали, и поэтому обладают гораздо лучшими магнитными свойствами.

Технически чистое железо содержит не более 0,025% углерода и не более 0,08 – 0,15 других примесей. В электротехнике его иногда называют «армко железом» (от первых букв названия фирмы «American Rolling Mill Company»).

Из-за малого удельного сопротивления его в основном используют для магнитопроводов постоянного магнитного потока, когда потери на вихревые токи не существенны.

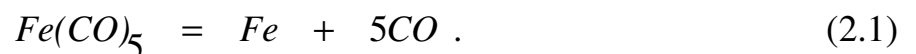
Особо чистое железо содержит менее 0,03% примесей. К этой группе относится электролитическое и карбонильное железо, а также особо чистое железо и его монокристаллы, особо тщательно отожженные в водороде.

Электролитическое железо содержит менее 0,02% углерода. Его получают путем электролиза водных растворов серноокислого или хлористого железа. Анодом служит чистое железо, а катодом – пластина мягкой стали. Слой осажденного на катоде железа толщиной 2 – 6 мм тщательно промывают, снимают с катода и измельчают в порошок на шаровой мельнице. Электролитическое железо неизбежно содержит следы водорода, для удаления которого порошок переплавляют в вакууме или подвергают отжигу в вакууме.

Карбонильное железо содержит не более 0,005% углерода. Его получают путем термического разложения пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$, представляющего собой желтоватую жидкость, устойчивую на воздухе ($T_{кип} = 103^\circ C$).

При сгорании паров пентакарбонила железа на воздухе образуется мелкодисперсный оксид железа Fe_2O_3 , который применяют в качестве активного слоя магнитофонных лент.

В отсутствие воздуха пары $Fe(CO)_5$ при температуре $350^\circ C$ разлагаются на оксид углерода и металлическое железо по реакции



Образовавшийся очень мелкий порошок (размер частиц 0,5 – 20 мкм) для уменьшения содержания вредных примесей подвергают отжигу в водороде.

Карбонильное железо применяется в качестве магнитной фазы в магнито-диэлектриках, из него изготавливают листы различной толщины.

Сталь низкоуглеродистая электротехническая нелегированная является разновидностью технически чистого железа. Такая сталь должна содержать не более, %: 0,035 *C*, 0,3 *Mn*, 0,3 *Si*, 0,020 *S*, 0,020 *P*, 0,3 *Cu*. Ее выпускают

тонколистовой и сортовой. Сталь отжигают при 900°С описанным выше способом.

2.3.2 Кремнистая электротехническая сталь

Для улучшения магнитных свойств железа широко применяют легирование технически чистого железа кремнием или кремнием и алюминием.

Кремнистая электротехническая сталь – магнитомягкий материал массового потребления. Его широко применяют для изготовления магнитных цепей, работающих при частоте 50 – 400 Гц. Преимуществом этого материала является высокая индукция насыщения и относительно невысокая стоимость.

В зависимости от содержания основного легирующего элемента – кремния – электротехнические тонколистовые стали подразделяют на пять групп (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Группы легирования и свойства кремнистой электротехнической стали в зависимости от содержания кремния

Группа легирования	Содержание кремния, %	Удельное сопротивление, мкОм·м	Плотность, Мг/м ³
Нелегированная	0 – 0,4	0,1 – 0,14	7,85
Слаболегированная	0,4 – 0,8	0,17	7,82
Нижесреднелегированная	0,8 – 1,8	0,25	7,80
Среднелегированная	1,8 – 2,8	0,40	7,75
Повышеннолегированная	2,8 – 3,8	0,50	7,65
Высоколегированная	3,8 – 4,8	0,60	7,55

Кремний, образуя с железом твердый раствор, увеличивает его удельное электрическое сопротивление, которое линейно возрастает от 0,1 мкОм·м при нулевом содержании кремния до 0,6 мкОм·м при содержании кремния 5% (таблица 2.1). При этом плотность сталей снижается. Положительное действие кремния заключается еще и в том, что способствует переходу углерода из наи-

более вредной для магнитных свойств формы – цементита в графит. Кроме того, кремний выполняет роль раскислителя, а также способствует образованию крупнозернистой структуры и уменьшает магнитную анизотропию и константу магнитоскрипции. В результате указанных изменений улучшаются магнитные свойства стали: уменьшается H_c , увеличиваются μ , снижаются потери на вихревые токи и гистерезис. При содержании кремния 6,5 – 6,8% μ достигает наибольшего значения, а константа магнитоскрипции приближается к нулю. Кремний также повышает стабильность магнитных свойств стали во времени.

Однако с повышением содержания кремния механические свойства стали ухудшаются – увеличиваются твердость и хрупкость. Например, при содержании кремния 4 – 5% сталь выдерживает не более 1 – 2 перегибов на угол 90° и, что очень нежелательно, снижается индукция насыщения B_r . Поэтому в кремнистой электротехнической стали содержание кремния не превышает 4,8%.

Электротехническую сталь производят горячекатаной и холоднокатаной. Горячекатаная сталь изотропна, то есть ее магнитные свойства одинаковы в различных направлениях относительно направления прокатки. Она дешевле холоднокатанной и широко применяется в электромашиностроении.

Свойства стали можно значительно улучшить путем холодной прокатки и последующего отжига. В результате холодной прокатки происходит преимущественная ориентация границ зерен. Однако деформация в холодном состоянии приводит к образованию больших внутренних напряжений и, следовательно, к увеличению коэрцитивной силы. Внутренние напряжения снимают отжигом при температуре 900 – 1000°С. При отжиге происходит рекристаллизация, сопровождающаяся ростом зерен и одновременной их ориентацией с образованием кристаллической текстуры материала.

Магнитные свойства *текстурированной* стали или стали с так называемой *ребровой текстурой* (рисунок 2.3) существенно выше вдоль направления прокатки.

Текстурированную сталь применяют в магнитопроводах такой конструкции, при которой магнитный поток проходит в направлении наилучших маг-

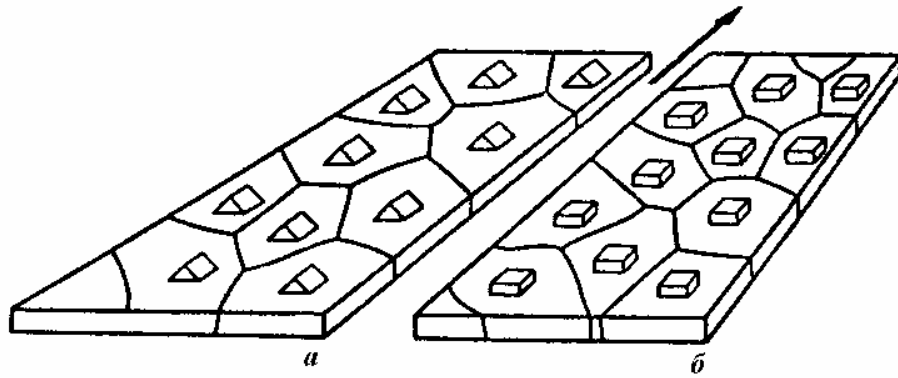


Рисунок 2.3 – Положение элементарных ячеек кристаллической решетки в листе с ребровой текстурой (а) и кубической текстурой (б) (стрелкой показано направление прокатки)

нитных свойств, например, в трансформаторостроении. При производстве мощных трансформаторов замена горячекатаной стали текстурированной позволяет снизить потери энергии на 30%, массу трансформатора до 10% и расход стали до 20%. Однако это условие трудно выполнимо для магнитопроводов электрических машин с круглой формой статора и ротора. В этих случаях применяют *малотекстурированные* стали или стали не с ребровой, а с *кубической текстурой*. У последних наилучшие магнитные свойства обеспечиваются при прохождении магнитного потока в трех направлениях – вдоль, поперек и перпендикулярно направлению прокатки.

2.3.3 Сплавы с высокой начальной магнитной проницаемостью

Пермаллоу – это сплавы железа с никелем ($Fe - Ni$), железа с никелем и кобальтом ($Fe - Ni - Co$) и железа с кобальтом ($Fe - Co$). Все сплавы содержат в небольших количествах марганец (0,30 – 0,60%) и кремний (0,15 – 0,30%). Они обладают очень высокой магнитной проницаемостью и малой коэрцитивной силой. При определенном химическом составе эти сплавы характеризуются также очень низкой магнитной анизотропией и малой константой магнитоскрипции, что является одной из причин их особенно легкого намагничивания и высокой магнитной проницаемости.

Магнитные свойства пермаллоев можно улучшить путем дополнительного легирования молибденом, хромом, медью, кремнием, ванадием и др. Молибден и хром повышают удельное сопротивление и начальную магнитную проницаемость, уменьшают чувствительность к механическим напряжениям, но снижают индукцию насыщения. Медь повышает температурную стабильность и удельное сопротивление, а также стабильность магнитной проницаемости при изменении напряженности магнитного поля в узком интервале. Кроме того, сплавы, легированные медью, лучше поддаются механической обработке. Кремний увеличивает удельное сопротивление сплавов.

Недостатки пермаллоев – высокая чувствительность магнитных свойств к механическим напряжениям, пониженные значения индукции насыщения по сравнению с электротехническими сталями, необходимость проведения сложного отжига после механической обработки и относительно высокая стоимость.

Магнитные свойства пермаллоев сильно зависят от химического состава и наличия примесей. На их свойства отрицательно влияют примеси, не образующие твердых растворов (углерод, кислород, сера и фосфор). Кроме того, магнитные свойства резко меняются в зависимости от режима термической обработки. Для снятия механических напряжений, сильно ухудшающих магнитные свойства, все магнитные изделия из пермаллоев подвергают специальной термической обработке – отжигу при температуре 1300°С в чистом сухом водороде и длительному отпуску при 400 – 500°С. Отожженные изделия должны быть светлыми, чистыми, без окислов, темных пятен и цветов побежалости. При сборке их нельзя подвергать ударам, изгибам, рихтовке, шлифовке, чрезмерной затяжке с сдавливанием обмоткой.

Маркировка пермаллоев основана на их химическом составе. В сплавах на железоникелевой основе первая цифра в обозначении марки сплава указывает на содержание никеля в массовых процентах, например, 45Н, 50Н. Буквы К, М, Х, С, Д, Ф указывают на наличие в сплаве соответственно кобальта, молибдена, хрома, кремния, меди и ванадия. Буквы П, У и А в конце маркировки оз-

начают соответственно прямоугольную петлю гистерезиса, сплав с улучшенными свойствами и сплав с более точным химическим составом.

Сплавы на железокобальтовой основе обладают наиболее высокой индукцией магнитного насыщения (B_s до 2,4 Тл), температурой Кюри (T_K до 1050°C) и магнитоскрипцией (λ_s до $1 \cdot 10^{-4}$). В маркировке этих сплавов первая цифра обозначает содержание кобальта в массовых процентах, например, 27КХ, 48КНФ, 49КФ, 49К2Ф.

Альсиферы – это тройные сплавы алюминия, кремния и железа ($Al - Si - Fe$), образующие твердые растворы. Высокую магнитную проницаемость альсиферы имеют в очень узком концентрационном интервале содержания в сплаве алюминия и кремния. Сплав оптимального состава содержит 9,6% Si , 54% Al , Fe – остальное.

Магнитные свойства альсифера оптимального состава не уступают магнитным свойствам пермаллоев. Магнитная анизотропия и константа магнитоскрипции у альсиферов близки к нулю. Однако максимум магнитных свойств достигается только при очень точном соблюдении состава сплава, что можно обеспечить только для лабораторных образцов. Промышленные образцы имеют более низкие значения магнитных свойств, чем альсифер оптимального состава. Альсиферы отличаются высокой твердостью и большой хрупкостью, вследствие чего толщина изделий из альсифера (например, магнитные экраны) должна быть не менее 2 – 3 мм. Из-за низкого удельного сопротивления изделия из этого материала не используют в цепях переменного тока даже при частоте 50 Гц. Альсиферы хорошо размалываются в порошок, который используется в качестве ферромагнитной фазы в магнитодиэлектриках.

2.3.4 Магнитодиэлектрики

С увеличением частоты от звуковых до сверхвысоких частот (СВЧ) потери на вихревые токи настолько сильно возрастают, что применение рассмотренных выше магнитомягких материалов становится неэффективным, а часто и

невозможным. Потери на вихревые токи можно снизить путем увеличения электрического сопротивления материала и уменьшения его индукции. Материалами, которые обладают высоким электрическим сопротивлением и малым значением магнитной индукции, являются магнитодиэлектрики и ферриты.

Магнитодиэлектрики – это высокочастотным магнитные пластмассы, в которых наполнителем является ферромагнетик, а связующим – органический (например, фенолформальдегидная смола, полистирол) или неорганический (например, жидкое стекло) электроизоляционный материал.

В магнитодиэлектриках частицы ферромагнетика отделены друг от друга сплошной пленкой их электроизоляционного материала, образующего непрерывную фазу-матрицу с высоким электрическим сопротивлением, являющуюся одновременно механическим связующим. Благодаря тому, что частицы ферромагнетика размером 10^{-4} – 10^{-6} м электроизолированы друг от друга, потери на вихревые токи и гистерезис малы.

Магнитная проницаемость магнитодиэлектрика всегда меньше магнитной проницаемости ферромагнетика, составляющего его основу.

Магнитная проницаемость магнитодиэлектрика имеет невысокие значения и мало зависит от частоты. Преимущество магнитодиэлектриков перед ферритами заключается в том, что они обладают более высокой стабильностью магнитных свойств, а изделия из них получают более высоких классов геометрической точности и степени шероховатости поверхности. Однако по ряду электромагнитных параметров магнитодиэлектрики уступают ферритам, поэтому применение их постепенно сокращается.

2.3.5 Ферриты

Ферриты – это ферромагнитная керамика, сочетающая в себе высокие магнитные свойства и высокое удельное электрическое сопротивление и, следовательно, низкие потери на вихревые токи. Это позволяет применять их в об-

ласти высоких и СВЧ, т.е. там, где металлические магнитомягкие материалы применять уже нельзя.

Ферриты представляют собой сложные системы оксидов железа и двухвалентного (реже одновалентного) металла, имеющие общую формулу $MeO \cdot Fe_2O_3$. В качестве металла применяют *Ni, Mn, Co, Fe, Zn, Cd, Li* и др., которые и дают название ферриту. Например, $NiO \cdot Fe_2O_3$ – никелевый феррит, $ZnO \cdot Fe_2O_3$ – цинковый феррит. Применяющиеся в технике ферриты называют также оксиферами. В последнее время широко применяют ферриты с общей формулой $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ (где *Me* – двух- или трехвалентный металл).

Свойства ферритов и соответственно изделий из них сильно зависят от их состава и технологии получения. В промышленности используют наиболее простую технологию, которая заключается в спекании оксидов при повышенной температуре: в подготовленный ферритовый порошок, состоящий из обожженных оксидов соответствующих металлов, тонко измельченных и тщательно перемешанных, добавляют пластификатор (обычно раствор поливинилового спирта), из полученной массы под большим давлением прессуют изделия требуемой формы и обжигают их при температуре 1100 – 1400°C. В процессе обжига и формируется феррит, представляющий собой твердый раствор оксидов. При этом происходит усадка, которая может составлять 10 – 20%. Очень важно, чтобы обжиг происходил в окислительной атмосфере (обычно в воздухе). Присутствие даже небольшого количества водорода может вызвать частичное восстановление оксидов, что приведет к увеличению магнитных потерь. Полученные ферритовые изделия являются твердыми, хрупкими и не позволяют производить какую-либо механическую обработку, кроме шлифования и полирования.

Ферриты имеют гранецентрированную плотно упакованную кристаллическую решетку, в которой ионы кислорода образуют тетраэдры и октаэдры. В центре тетраэдра располагается ион металла. Если этим ионом является Fe^{2+} , материал обладает магнитными свойствами. Примером таких материалов могут

служить никелевый ($NiO \cdot Fe_2O_3$) и марганцевый ($MnO \cdot Fe_2O_3$) ферриты. Если этим ионом является Zn^{2+} или Cd^{2+} , образуется немагнитный цинковый ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) или кадмиевый ($CdO \cdot Fe_2O_3$) феррит. Указанные явления объясняются тем, что в ферритах между магнитными моментами соседних атомов осуществляется косвенное обменное взаимодействие, которое приводит к их антипараллельной ориентации. В связи с этим в магнитном отношении кристаллическую решетку ферритов можно представить как состоящую из двух подрешеток, имеющих противоположные направления магнитных моментов ионов (атомов). В магнитном феррите намагниченность подрешеток не одинакова, в результате чего возникает суммарная спонтанная намагниченность, а в немагнитном феррите суммарная намагниченность равна нулю.

К *магнитомягким ферритам* в первую очередь относятся две группы ферритов: никель-цинковые и марганец-цинковые, представляющие собой трехкомпонентные системы $NiO - ZnO - Fe_2O_3$ и $MnO - ZnO - Fe_2O_3$.

В основу маркировки магнитомягких ферритов положена величина начальной магнитной проницаемости. Первое число в обозначении марки феррита указывает номинальное значение μ_n . Следующая за ним буква Н или В обозначает низкочастотный или высокочастотный материал. Далее следует буква, указывающая на состав феррита: Н – никель-цинковый, М – марганец-цинковый. Например, марка 2000НМ означает низкочастотный марганец-цинковый феррит с $\mu_n = 2000$.

В ряде случаев в конце маркировки добавляют букву, которая указывает на область преимущественного использования данной марки феррита: С – в сильных полях, П – в контурах, перестраиваемых подмагничиванием, Т – для магнитных головок, РП – для радиопоглощающих устройств.

Специальные индексы в маркировке этих ферритов – цифры 1, 2 и 3, которые ставятся в конце обозначения, означают различия в свойствах.

Основные недостатки ферритов – трудность получения точных размеров изделий из-за большой усадки при обжиге (до 20%), недостаточно высокая воспроизводимость магнитных свойств, невысокие значения индукции насыщения

и температуры Кюри, невысокая стабильность магнитных параметров во времени.

2.4 Магнитотвердые материалы

Магнитотвердые материалы применяют для изготовления постоянных магнитов, используемых в различной аппаратуре, устройствах электромагнитной записи, фокусирующих устройствах телевизоров, микрофонах, электроизмерительных приборах, микроэлектронике, СВЧ-приборах и т.д.

Основными характеристиками магнитотвердых материалов являются коэрцитивная сила H_c , остаточная индукция B_r и максимальная удельная магнитная энергия W_m отдаваемая материалом в пространство. Магнитная энергия пропорциональна произведению B_r и H_c . Поскольку B_r ограничена магнитным насыщением ферромагнетика (железа), увеличение магнитной энергии достигается повышением коэрцитивной силы H_c .

Коэрцитивная сила магнитотвердых материалов на 1 – 4 десятичных порядка больше, чем у магнитомягких материалов, однако магнитная проницаемость μ у них меньше. При этом чем больше H_c , тем меньше μ .

Магнитный поток постоянного магнита с течением времени уменьшается. Это явление называют *старением магнита*. Старение магнитов может быть обратимым и необратимым.

Обратимое старение происходит под действием ударов, толчков, резких колебаний температуры, воздействия внешних постоянных полей. Оно приводит к снижению B_r на 1 – 3 %. Магнитные свойства при этом старении можно восстановить путем повторного намагничивания.

Необратимое старение связано с изменением структуры материала во времени и повторным намагничиванием не устраняется.

Высокая коэрцитивная сила у магнитотвердых материалов достигается созданием в кристаллической решетке большого количества внутренних напряжений, дислокаций и других дефектов путем легирования материала и последую-

щей термической обработки. Кроме того, очень высокую H_c получают у материалов, состоящих из смеси магнитной и немагнитной фаз. При этом частицы магнитной фазы являются настолько мелкими, что не делятся на домены.

По составу и способу получения магнитотвердые материалы подразделяются на следующие группы: углеродистые и легированные стали мартенситной структуры; литые высококоэрцитивные сплавы; металлокерамические и металлопластические магниты; магнитотвердые ферриты; сплавы на основе редкоземельных элементов; сплавы для магнитных носителей информации.

2.4.1 Углеродистые и легированные стали мартенситной структуры

Углеродистая сталь применяется для изготовления небольших по размеру магнитов. Обычно для этой цели используется сталь У10 – У12, которая после закалки имеет $H_c = 750 - 760$ А/м и $B_r = 0,8 - 0,85$ Тл.

Высокая коэрцитивная сила легированной стали достигается в результате максимального деформирования кристаллической решетки и создания тем самым большого количества внутренних напряжений, дислокаций и других дефектов путем легирования высокоуглеродистых сталей W , Mo , Cr или Co и последующей термической обработки для создания мартенситной структуры.

Хромистая сталь марок EX (0,95 – 1,1% C , 1,3 – 1,6% Cr) и EX3 (0,95 – 1,1% C , 2,8 – 3,6% Cr) имеет приблизительно такие же магнитные свойства, как и углеродистая сталь. Она обладает большей прокаливаемостью, поэтому ее можно использовать для изготовления магнитов больших размеров.

Стали марок EX5K5 и EX9K15M2, содержащие наряду с хромом 5 или 15% Co , обладают наиболее высокими магнитными свойствами ($H_c = 1250 - 2100$ А/м и $B_r = 0,8 - 0,85$ Тл) по сравнению с другими сталями.

Эти стали обладают низкими магнитными свойствами, сравнительно дешевы и допускают механическую обработку на металлорежущих станках. Величина B_r этих материалов не менее 0,8 – 1,0 Тл, H_c не менее 7,16 – 12 кА/м, W_m составляет 1 – 4 кДж/м³. Для получения гарантируемых магнитных свойств

мартенситные стали подвергают термообработке, специфичной для каждой марки стали, и пятичасовой структурной стабилизации в кипящей воде. Применение мартенситных сталей вследствие их низких магнитных свойств в настоящее время ограничено. Их используют только в наименее ответственных изделиях.

2.4.2 Литые высококоэрцитивные сплавы

К этому классу материалов относятся тройные сплавы системы $Fe - Al - Ni$ (старое название *альни*). Высококоэрцитивное состояние этих сплавов достигается при концентрации никеля 20 – 33% и алюминия 11 – 17%. Для улучшения магнитных и механических свойств и облегчения технологии изготовления изделий эти сплавы легируют кремнием, кобальтом, медью, ниобием или титаном.

Литые высококоэрцитивные сплавы являются основными промышленными материалами для изготовления постоянных магнитов. Их магнитные характеристики: $B_r > 0,5 - 1,4$ Тл, $H_c > 36 - 110$ кА/м, $W_m > 3,6 - 32$ кДж/м³. У монокристаллических образцов $B_r > 0,7 - 1,05$ Тл, $H_c > 110 - 145$ кА/м, $W_m > 18 - 40$ кДж/м³.

Для улучшения магнитных свойств эти сплавы подвергают направленной кристаллизации, проводимой при особых условиях охлаждения. В результате образуется микроструктура в виде ориентированных столбчатых кристаллов. При этом улучшаются все магнитные характеристики, а магнитная энергия W_m повышается на 60 – 70% по сравнению с обычной кристаллизацией и достигает 40 кДж/м³.

Маркировка этих сплавов содержит буквы Ю и Н, которые соответственно означают алюминий и никель. Затем проставляются буквы легирующих элементов: Д – медь, К – кобальт, С – кремний, Т – титан, Б – ниобий. После буквы идет цифра, указывающая процентное содержание данного элемента.

Буква А означает столбчатую кристаллическую структуру; АА — монокристаллическую структуру.

Сплавы альни с добавкой кремния раньше называли *альнисси*, а сплав альни с кобальтом – *альнико*. Если сплав альнико содержал 24% кобальта – *магнико*.

Недостатком сплавов системы $Fe - Al - Ni$ является их высокая твердость и хрупкость, поэтому они механически могут обрабатываться только шлифованием. Магнитные свойства этих сплавов существенно зависят от шихты, параметров процесса литья, режима термомагнитной обработки и др.

2.4.3 Металлокерамические и металлопластические магниты

Исходным сырьем для изготовления этих материалов является магнитный порошок, из которого получают детали, в том числе миниатюрные, достаточно точных размеров и не требующих дальнейшей механической обработки. Высококоэрцитивное состояние этих магнитов достигается за счет еще большего измельчения исходного материала, чем у магнитов из литых сплавов.

Металлокерамические магниты получают методом порошковой металлургии: из тонкодисперсных порошков сплавов системы $Fe - Al - Ni$, легированных Co , Si , Cu и др., прессуют изделия требуемой формы и размеров и при высокой температуре спекают. Полученные изделия содержат 3 – 5% по объему пор, которые уменьшают остаточную индукцию B_r , и магнитную энергию W_m на 10 – 20% по сравнению с магнитами из литых сплавов, но практически не влияют на коэрцитивную силу H_c . Механические свойства этих материалов лучше, чем у литых магнитов. Выпускаемые промышленностью металлокерамические магниты имеют $H_c = 24 - 128$ кА/м, $B_r = 0,48 - 1,1$ Тл, $W_m = 3 - 16$ кДж/м³.

Металлопластические магниты получают из тонкодисперсного порошка сплавов тех же систем, что и металлокерамические изделия, смешанного с порошком диэлектрика. Изделия получают методом прессования, аналогичным прессованию пластмасс. Из-за жесткого наполнителя для прессования необходи-

мо высокое давление (до 500 МПа), температура полимеризации диэлектрика – до 180°C. В образовавшемся изделии связующим (фазой-матрицей) является диэлектрик, наполнителем – магнитным порошком. Механические свойства металлопластических магнитов лучше, чем у литых сплавов, но магнитные свойства хуже. Так как эти материалы содержат до 30% по объему неферромагнитную фазу из диэлектрика, их B_r меньше на 35 – 50%, W_m – на 40 – 60%.

К металлопластическим магнитам можно отнести *эластичные магниты*, в которых наполнителем, как правило, является феррит бария, а связующим – резина. Изделия из них можно изготавливать самой разнообразной формы; их можно резать ножницами, штамповать, скручивать. Эластичные магниты («магнитная резина») на основе феррита бария имеют следующие характеристики: $B_r = 0,145$ Тл, $H_c = 93$ кА/м, $W_m = 2$ кДж/м³, $\rho = 10^4$ Ом·м.

2.4.4 Магнитотвердые ферриты

Магнитотвердые ферриты (оксидные магниты) – это ферритмагнетики с большой кристаллографической анизотропией. Технология их получения аналогична технологии приготовления керамики. При этом важным критерием являются степень и однородность измельчения шихты. Размер частиц шихты должен быть близок к критическому размеру однодоменности феррита (~ 1 мкм).

Практическое применение получили ферриты бария, стронция и кобальта. Ферриты бария и стронция имеют гексагональную структуру с общей химической формулой $MeO \cdot nFe_2O_3$, где Me – барий или стронций, n – коэффициент, изменяющийся в зависимости от марки феррита от 4,7 до 6,0. Для получения определенного сочетания магнитных свойств в материал вводят оксиды Al , Si , B и Bi в количестве 0,1 – 3,0 % и редкоземельные элементы – 0,1 – 1,0 %. Ферриты бария и стронция в сравнении с литыми магнитами обладают меньшими значениями B_r . Однако большая кристаллографическая анизотропия существенно увеличивает их H_c , что позволяет получать удовлетворительную W_m и придает им повышенную стабильность при воздействии внешних магнитных

полей, ударов и толчков. Их плотность примерно в 1,5 раза ниже, чем у литых магнитов, а удельное сопротивление в миллион раз выше, что позволяет применять их в цепях, подвергающихся действию высокочастотных полей. Благодаря своим преимуществам магнитотвердые ферриты постепенно вытесняют магнитотвердые материалы других групп. Недостатком этих материалов является большая величина температурного коэффициента B_T , чем у литых магнитов.

Магниты на основе феррита бария выпускают изотропными (БИ) и анизотропными (БА), а ферриты стронция – анизотропными (СА). Производство магнитов марок (БА) и (СА) включает в себя прессование в постоянном магнитном поле ($H > 240 - 400$ кА/м) для улучшения свойств в направлении действия поля.

Ферриты кобальта имеют кубическую структуру с общей химической формулой $CoO \cdot Fe_2O_3$. Их получают по той же технологии, что и ферриты бария и стронция. Основное отличие заключается в термомагнитной обработке спеченных магнитов для придания им улучшенных свойств. Магнитные свойства феррита кобальта анизотропного (КА) заметно хуже, чем анизотропных ферритов бария и стронция. Однако в диапазоне температур $-70^\circ\text{C} - +80^\circ\text{C}$ КА имеет температурный коэффициент B_T в 3 – 4 раза меньше, чем у ферритов бария и стронция.

2.4.5 Пластически деформируемые сплавы

К этой группе материалов относятся сплавы систем $Fe - Ni - Cu$ (Fe 20%, Ni 20%, Cu 60%), называемые *кунифе*, $Co - Ni - Cu$ (Co 45%, Ni 25%, Cu 30%) – *кунико*, $Fe - Co - Mo$ (Fe 72%, Co 12%, Mo 16%) – *комоль*, $Fe - Co - V$ (Fe 37%, Co 52%, V 11%) – *викаллой* и др. Все эти сплавы до термической обработки обладают хорошими пластическими свойствами и могут подвергаться всем видам механической обработки. Благодаря мелкодисперсной структуре, их магнитные свойства несколько лучше, чем у легированных мартенситных

сталей. Сплавы приобретают магнитные свойства только после холодной деформации на 70 – 90% (прокатка, волочение) и последующей термообработки, после чего они приобретают магнитную анизотропию.

Из этих сплавов изготавливают ленты, листы и проволоку. Сплавы поставляются в холоднодеформированном состоянии и термообработке (отжигу) подвергаются после изготовления из них магнитов. Пройдя термообработку, они становятся твердыми и хрупкими. Из сплавов изготавливают очень мелкие магнитные изделия сложной формы, высокопрочные ленты, проволоки и др. Магнитные свойства этих сплавов: $B_r \approx 0,9 - 1,25$ Тл, $H_c > 12 - 55$ кА/м, $W_m \approx 3 - 19$ кДж/м³.

Основной недостаток этих сплавов – высокая стоимость. В настоящее время эти сплавы заменяются другими, более качественными магнитотвердыми материалами, поэтому их выпуск ограничен.

2.4.6 Сплавы на основе редкоземельных элементов

Сплавы металлов группы железа с редкоземельными элементами образуют интерметаллические соединения, обладающие наивысшими магнитными свойствами, полученными в настоящее время. Они имеют очень высокие значения H_c и W_m . Например, соединения типа RCo_5 (где R – редкоземельный элемент: самарий Sm , празеодим Pr , церий Ce и др., а кобальт может быть частично замещен Cu или Fe), имеют $B_r = 0,77 - 0,90$ Тл, H_c до 800 кА/м, $W_m = 55,0 - 72,5$ кДж/м³ (лабораторные образцы имеют W_m до 128 кДж/м³), температуру Кюри 375 – 725°С. Магниты из этих соединений должны быть защищены от окисления оболочками из металла или оксидных пленок. Перспективы использования этих сплавов очень велики. Основным их недостатком являются низкие механические свойства (высокая хрупкость) и высокая стоимость.

2.4.7 Сплавы для магнитных носителей информации

Материалы этой группы должны иметь высокую остаточную индукцию для повышения уровня считываемого сигнала, а коэрцитивная сила H_c должна иметь оптимальное. Это требование объясняется тем, что при низких значениях H_c облегчается процесс стирания записи, но увеличивается эффект саморазмагничивания, что приводит к потере записанной информации, и наоборот. Опыт показал, что хорошие результаты дают материалы, у которых соотношение $H_c/B_r > 8$ кА/(м·Тл).

Для записи и воспроизведения информации используют металлические ленты (толщиной 0,005 – 0,01 мм) и проволоку (диаметром до 0,1 мм) из специальной нержавеющей стали ($H_c = 32$ кА/м, $B_r = 0,7$ Тл) и викаллой ($H_c = 36$ кА/м, $B_r = 1$ Тл). Недостатком этих сплавов является высокая стоимость и быстрый износ записывающих и воспроизводящих устройств.

В качестве магнитного носителя информации широко используют магнитотвердые порошковые покрытия, нанесенные на различные основания: металлические или пластмассовые ленты, металлические диски и барабаны. В качестве магнитного порошка используют оксиды железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , имеющие соответственно светло-коричневый и черный цвета, магнитотвердые ферриты (феррит кобальта), сплавы типа альни ($Fe - Ni - Al$).

Магнитные свойства лент, дисков и других устройств существенно зависят от размера частиц порошка, их ориентации и объемной плотности в рабочем слое. Размер частиц колеблется от долей микрометра до нескольких микрометров. Наиболее широкое применение в качестве основы магнитных лент нашли ацетилцеллюлозные или лавсановые ленты толщиной 20 – 50 мкм, на которые нанесен слой лака, содержащий магнитный порошок. Магнитные параметры пленки: $H_c = 6,4 - 20$ кА/м и $B_r = 0,8 - 0,4$ Тл. Качество поверхности ленты влияет на ее частотные показатели. Шумы при записи и воспроизведении являются следствием шероховатости поверхности, которая зависит от размера частиц порошка. При мелком помоле порошка шумы получаются незна-

чительными. Поэтому для улучшения качества лент их рабочие поверхности полируют.

2.5 Парамагнитные материалы

В электротехнике, приборостроении, судостроении и специальных областях техники требуются немагнитные (парамагнитные) стали. С этой целью используют аустенитные стали 17X18H9, 12X18H10T, 55Г9Н9ХЗ, 50Г18Х4, 40Г14Н9Ф2, 40Х14Н9ХЗЮФ2 и др.

Недостатком этих сталей является низкий (150 – 350 МПа) предел текучести, что затрудняет их использование для высоконагруженных деталей машин. Прочность может быть повышена за счет деформационного и дисперсионного упрочнения. Повышение износостойкости деталей, работающих в узлах трения, достигается азотированием.

3 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1 Проводниковые металлы и сплавы

Проводниковые металлы и сплавы должны обладать высокой электропроводностью, достаточно высокими механическими свойствами, сопротивляемостью к атмосферной коррозии, способностью поддаваться обработке давлением в горячем и холодном состоянии.

После серебра наиболее высокой электропроводностью обладают медь и алюминий. Они и являются наиболее распространенными проводниковыми материалами. Проводимость отожженного проводникового алюминия составляет приблизительно 62% проводимости стандартной меди. Но плотность алюминия мала, поэтому проводимость 1 кг алюминия составляет 214% проводимости 1 кг меди. Следовательно, алюминий экономически более выгоден для использования в качестве проводникового материала.

Применяемые в настоящее время проводниковые материалы можно разделить на следующие группы: проводниковая медь, проводниковый алюминий, проводниковые сплавы, проводниковое железо, сверхпроводники.

Проводниковая медь. При наличии в меди даже небольшого количества примесей ее электропроводность быстро уменьшается (рисунок 3.1).

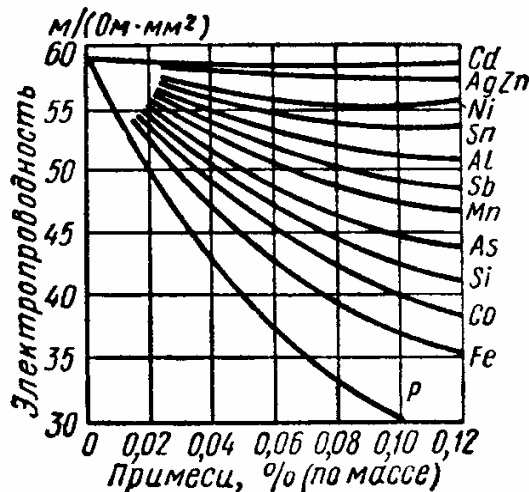


Рисунок 3.1 – Влияние примесей на электропроводность меди

Для изготовления электрических проводов применяют электролитическую (катодную) медь, с суммарным содержанием примесей не более 0,05%. Катоды переплавляются в слитки, при этом содержание примесей в меди повышается. Проводниковая медь марки М1 должна содержать не более 0,1% примесей, в том числе не более, %: 0,001 *Bi*; 0,002 *Sb*; 0,002 *As*; 0,005 *Fe*; 0,002 *Ni*; 0,005 *Pb*; 0,002 *Sn*; 0,005 *S*; 0,05 *O*; 0,003 *Ag*. Фосфор для раскисления меди марки М1 не применяется.

Проводниковая медь имеет в отожженном состоянии предел прочности 270 МПа. Предел прочности меди может быть повышен до 480 МПа путем холодной деформации, но при этом ее удельное сопротивление увеличивается (рисунок 3.2).

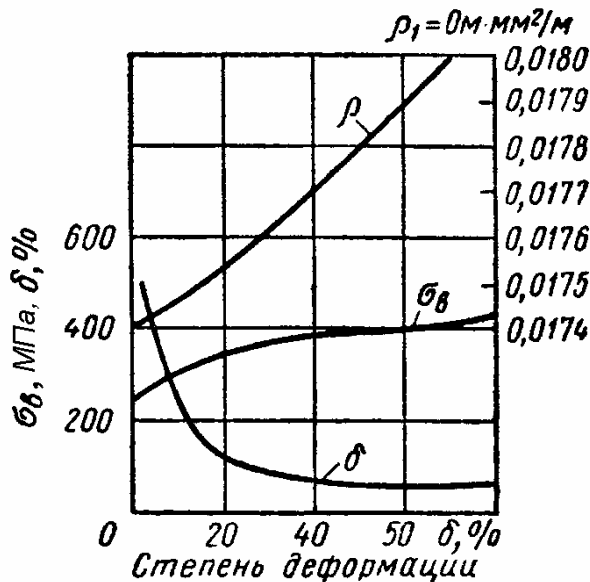


Рисунок 3.2 – Зависимость механических свойств и удельного электрического сопротивления меди марки М1 от степени деформации

Проводниковый алюминий. Недостатком алюминия является его сравнительно низкая прочность. Отожженный алюминий почти в три раза менее прочен на разрыв, чем медь. Поэтому при изготовлении проводов его упрочняют путем холодной деформации. В этом случае предел прочности составляет 250 МПа, что является недостаточным для сопротивления сильному натяжению, которое испытывают провода в линиях электропередач. Поэтому для линий электропередач применяют провода со стальной сердцевиной.

Для кабельных и токопроводящих изделий применяют алюминий марок А00, А0, А1, А2. Проводниковый алюминий обычно содержит десятые доли процента примесей, из которых основными являются железо и кремний (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Химический состав алюминия технического деформируемого, (%)

Марка	Al (не менее)	Примеси (не более)								Сумма допустимых примесей (не более)
		Fe	Si	Cu	Mn	Zn	Ti	Mg	Прочие	
А00	99,70	0,16	0,16	0,015	0,02	0,08	0,05	0,03	0,015	0,30
А0	99,50	0,30	0,30	0,02	0,025	0,1	0,1	0,05	0,02	0,50
А1	99,30	0,30	0,30	0,05	0,025	0,1	0,15	0,05	0,02	0,70
А2	98,80	0,50	0,50	0,1	0,1	0,1	0,15	0,1	0,05	1,20

Термическая обработка проводникового алюминия для снижения его сопротивления обычно не применяется, так как холодная обработка алюминия мало снижает его электропроводность. Так при обжати до 95 – 98% электропроводность уменьшается не более чем на 1,2% электропроводности стандартной меди.

Проводниковые сплавы. В тех случаях, когда требуется повышенная прочность или специальные свойства (например, повышенное сопротивление истиранию), применяют сплавы на алюминиевой и медной основе. Композицию сплавов подбирают таким образом, чтобы легирующий металл не растворялся в основном металле, а упрочнение сплавов достигалось за счет интерметаллических фаз.

Проводниковое железо. Удельное электрическое сопротивление железа в 7 – 8 раз выше, чем у меди. Тем не менее, железо применяют в промышленности, т.к. оно является недефицитным материалом и имеет повышенную механическую прочность. При использовании железа в качестве проводникового материала оно должно быть достаточно чистым. Обычно для этих целей применяют армко-железо.

Железо используют при изготовлении биметаллических проводов, в этом случае сердцевину провода изготавливают из железа, а поверхностный слой из материала, имеющего более высокую электрическую проводимость (медь, алюминий).

3.2 Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы

3.2.1 Сверхпроводимость

С понижением температуры наблюдается монотонное падение электрического сопротивления материалов. Вблизи абсолютного нуля у многих металлов и сплавов происходит резкое падение электрического сопротивления, и они становятся сверхпроводниками (рисунок 3.3).

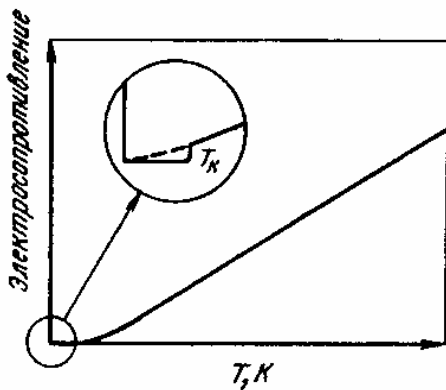


Рисунок 3.3 – Влияние температуры на электрическое сопротивление сверхпроводниковых материалов

Сверхпроводимость – способность материалов не оказывать сопротивления электрическому току при температурах ниже характерной для них критической температуры T_k .

Впервые сверхпроводимость обнаружил в 1911 г. голландский ученый Гейке Камерлинг-Оннес, который наблюдал скачкообразное исчезновение сопротивления ртути до неизмеримо малой величины при температуре 4,2 К.

К настоящему времени сверхпроводимость обнаружена у большинства чистых металлов, причем сверхпроводящее состояние легче всего возникает в металлах с низкой обычной проводимостью. Открыто и изучено около трех тысяч сверхпроводящих сплавов и интерметаллических соединений, и их чис-

ло непрерывно растет. Чистые металлы принято относить к сверхпроводникам первого рода, а сплавы и соединения – к сверхпроводникам второго рода.

Напряженность магнитного поля в объеме сверхпроводников при температурах ниже критической равна нулю. Металл становится диамагнетиком – материалом, приобретающим во внешнем магнитном поле магнитный момент, направленный против намагничивающего поля. Поэтому при переходе материала в сверхпроводящее состояние внешнее магнитное поле «выталкивается» из его объема и остается лишь в тонком поверхностном слое толщиной около 10^{-5} мм. Это явление называется *эффектом Мейснера*.

Перевод материала в сверхпроводящее состояние связан с фазовым переходом. Новое фазовое состояние характеризуется тем, что свободные электроны перестают взаимодействовать с ионами кристаллической решетки и вступают во взаимодействие между собой. Электроны с противоположными спинами объединяются в пары, и результирующий спиновый момент становится равным нулю. Электронные пары называют куперовскими по имени Леона Купера, впервые показавшего, что сверхпроводимость в металлах связана с их образованием.

В обычном, неспаренном состоянии электроны рассеиваются на примесях, имеющихся в металле, или на тепловых колебаниях кристаллической решетки – фононах. Рассеивание электронов приводит к возникновению электрического сопротивления. Куперовские пары не рассеиваются, так как энергия фононов, которую пара может получить от взаимодействия с ними или дефектами решетки при криогенных температурах, слишком мала. Не испытывая рассеяния, куперовские пары движутся сквозь решетку кристалла без сопротивления, что и приводит к явлению сверхпроводимости.

Сверхпроводящее состояние может быть разрушено как при нагреве материала до температуры выше критической, так и в результате воздействия сильных внешних магнитных полей с напряженностью H_K , превышающей критическое значение. Критическое магнитное поле подобно критической температуре является основной характеристикой сверхпроводящего материала. При

превышении T_k или H_k происходит скачкообразное восстановление электрического сопротивления, и магнитное поле проникает в металл. Одним из главных преимуществ сверхпроводников является возможность достижения высоких плотностей тока. Чем выше плотность тока, тем компактнее приборы, меньше расход дорогостоящих сверхпроводящих материалов и меньше масса, которую необходимо охлаждать. Высокая плотность тока позволяет снизить капитальные и эксплуатационные расходы установок на сверхпроводниках.

3.2.2 Сверхпроводящие материалы и технология их производства

Из всех чистых металлов, способных переходить в сверхпроводящее состояние, наивысшую критическую температуру перехода имеет ниобий ($T_{кр} = 9,2$ К). Однако для ниобия характерны низкие значения критического магнитного поля (около 0,24 Тл), что недостаточно для его широкого применения. Хорошим сочетанием критических параметров T_k и B_k отличаются сплавы и интерметаллидные соединения ниобия с цирконием, титаном, оловом и германием. В таблице 3.2 приведены критические параметры сверхпроводников, представляющих практический интерес.

Таблица 3.2 - Критические параметры сверхпроводящих материалов

Сверхпроводящий материал	Критические параметры		Сверхпроводящий материал	Критические параметры	
	T_k , К	B_k , Тл, при $T_k = 4,2$ К		T_k , К	B_k , Тл, при $T_k = 4,2$ К
Nb – Zr	9–11	7–9	Nb ₃ Ga	20,2	34
Nb – Ni	8–10	9–13	Nb ₃ Ge	23,2	37
Nb ₃ Sn	18,0	22–25	V ₃ Ga	14,5–15,0	21
Nb ₃ Al _{1-x} Ge _x	20,3–20,5	40	V ₃ Si	17,0	23

Сплавы и соединения ниобия переходят в сверхпроводящее состояние при достаточно высоких температурах. Они могут выдерживать довольно сильные магнитные поля и характеризуются высокой плотностью тока. В жидком гелии при внешнем поле с индукцией 2,5 Тл критическая плотность тока

составляет: для $Nb - Zr - 1$ кА/мм²; для $Nb - Ti - 2,5$ кА/мм²; $Nb_3Sn - 17$ кА/мм²; $V_3Ga - 5$ кА/мм².

К наиболее распространенным сверхпроводящим материалам относится сплав Nb (основа) с 46,5 % Ti (по массе). Этот сплав отличается высокой технологичностью, из него обычными методами плавки, обработки давлением и термической обработки можно изготавливать проволоку, кабели, шины. Интерметаллиды, хотя и обладают более высокими критическими параметрами, имеют высокую хрупкость, что затрудняет изготовление из них длинномерных проводов традиционными методами металлургической технологии.

При изготовлении сверхпроводящего кабеля в бруске меди просверливают множество отверстий и в них вводят тонкие $Nb - Ti$ стержни. Брусек протягивают в тонкую проволоку, вновь разрезают ее на куски, которые снова вводят в новые бруски. Повторяя многократно эту операцию, получают кабель с большим числом сверхпроводящих жил, из которого делают катушки для электромагнитов (рисунок 3.4).

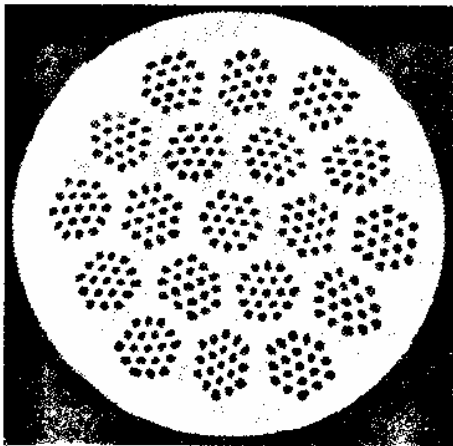


Рисунок 3.4 – Поперечное сечение многожильного сверхпроводящего композита с 361 ниобий-титановой жилой в медной матрице

Если в какой-либо жиле сверхпроводимость случайно нарушится, то высокая электро- и теплопроводность медной матрицы дает возможность осуществить термическую стабилизацию сверхпроводника в докритическом режиме.

Применение хрупких интерметаллидов значительно усложняет изготовление кабеля. Для получения проводов из сверхпроводящего соединения Nb_3Sn применяют так называемую бронзовую технологию, основанную на селективной твердофазной диффузии. Тонкие нити пластичного ниобия запрессовывают

в матрицу из бронзы, содержащую 10 – 13 % *Sn*. В результате многократного волочения и повторяющихся запрессовок с промежуточными отжигами и последующей термической обработки происходит диффузия олова в ниобий и на его поверхности образуется тонкая пленка Nb_3Sn . Из-за ничтожной растворимости медь в ниобий практически не диффундирует. Схема бронзовой технологии представлена на рисунке 3.5. Полученные провода достаточно пластичны, легко гнутся и укладываются плетением в кабель, сохраняя целыми пленки Nb_3Sn .

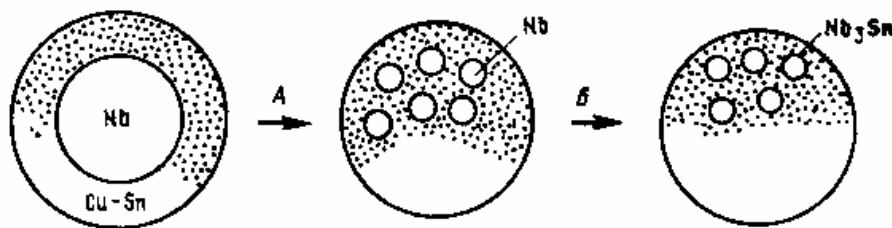


Рисунок 3.5 – Схема бронзовой технологии изготовления многожильных проводов на основе Nb_3Sn :

A – сборка, волочение и отжиг; *B* – термообработка

Для получения сверхпроводящих лент из соединений интерметаллидов кроме того применяют метод химического осаждения из газовой фазы. Его использование позволяет синтезировать соединение Nb_3Ge , имеющее наиболее высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Простота изготовления, благоприятное сочетание электрических и механических свойств и сравнительно низкая стоимость позволяют рекомендовать сверхпроводники на основе твердого раствора $Nb - Ti$ в качестве основных материалов до $B_k = 8$ Тл при $T_k = 4,2$ К. В более сильных полях, когда плотность тока существенно падает, целесообразно использовать интерметаллические соединения типа Nb_3Sn .

В конце 1980-х годов была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в керамических материалах.

В 1986 г. впервые были получены сверхпроводящие керамические оксидные образцы системы $La - Ba - Cu - O$ с температурой перехода в сверхпро-

водящее состояние $T_k = 35$ К. Позднее на иттриевых керамиках системы $Y - Ba - Cu - O$ была достигнута температура перехода в сверхпроводящее состояние T_k около 90 К, дающая возможность использовать дешевый и доступный жидкий азот в качестве хладагента. Керамика на основе соединений оксида меди с оксидом стронция, висмута и щелочноземельных элементов, например состава $2SrO \cdot CaO \cdot Bi_2O_3 \cdot 2CuO$, имеет еще более высокую T_k – до 100 – 115 К. В настоящее время исследователями ряда стран разработано большое число керамических материалов с переходом при температурах 250 К и даже при комнатной температуре. Значительная часть разработанных материалов характеризуется нестабильностью и большой хрупкостью.

Поиск новых сверхпроводников продолжается, хотя пока проблема остается чисто научной. В перспективе необходимо разработать технологию производства и применения высокотемпературных сверхпроводников.

3.2.3 Перспектива использования сверхпроводящих материалов

Наиболее важными областями применения сверхпроводников является создание сильных магнитных полей, получение и передача электроэнергии.

Соленоид из сверхпроводящего материала может работать без подвода энергии извне сколь угодно долго, поскольку однажды возбужденный в нем ток не затухает. Поддержание соленоида в сверхпроводящем состоянии не требует больших энергетических затрат. При нулевом сопротивлении легко решается проблема теплоотвода. Кроме того, сверхпроводящие магниты намного компактнее обычных. Каждый килограмм массы сверхпроводящего магнита создает магнитное поле, эквивалентное по силе полю 20-тонного электромагнита с железным сердечником.

Сверхпроводящие магниты используют для исследований в области физики высоких энергий, создания мощных магнитных кольцевых ускорителей частиц и систем управления движением пучков частиц на выходе из ускорителя. Сверхпроводящие магнитные системы применяют в жидководородных пу-

зырьковых камерах, в которых по кривизне траекторий от пузырьков вскипающей жидкости определяют знак заряда и импульс пролетающих частиц.

Проблемы термоядерной энергетики не могут быть решены без применения мощных сверхпроводящих магнитов. Для осуществления управляемого термоядерного синтеза ядер гелия из ядер дейтерия и трития необходимо удерживать в реакционном пространстве горячую тритий-дейтериевую плазму, нагретую до $10^8 - 10^9$ °С. Только сверхпроводящие магниты способны создать поля такой мощности.

В ближайшем будущем большой вклад в решение энергетической проблемы возможен за счет повышения термодинамического коэффициента полезного действия тепловых электростанций с использованием МГД-генераторов, принципиальная схема которых показана на рисунке 3.6.

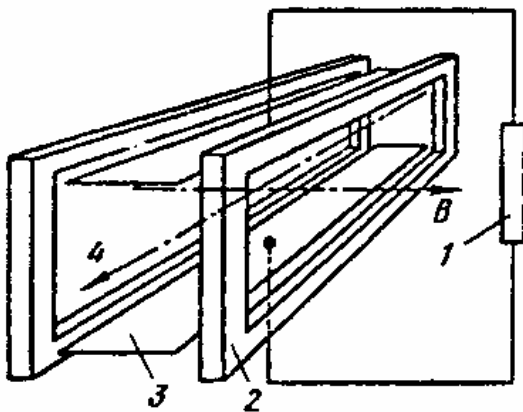


Рисунок 3.6 – Принципиальная схема МГД-генератора:
1 – потребитель; 2 – соленоид; 3 – электрод; 4 – поток плазмы

Ионизированные горячие продукты сгорания топлива в виде низкотемпературной плазмы с температурой около 2500°С пропускают с большой скоростью через сильное магнитное поле. Образовавшуюся электроэнергию снимают электродами, расположенными вдоль плазменного канала. Таким образом, с помощью МГД-генератора осуществляется прямое преобразование тепловой энергии в электрическую.

В перспективе передачу энергии большой мощности целесообразно осуществлять с помощью сверхпроводящих кабельных подземных линий. Расчеты показали, что по сверхпроводящему кабелю толщиной в руку можно пропус-

катель всю пиковую мощность, вырабатываемую электростанциями США. Из технико-экономического анализа следует, что при передаче энергии большой мощности (порядка 3 – 4 ГВ·А) благодаря малой удельной материалоемкости и меньшей ширине трассы сверхпроводящий кабель будет в 2 – 3 дешевле обычного. При этом он характеризуется большей пропускной способностью и меньшими потерями.

Принципиально конструкции сверхпроводящих кабелей постоянного и переменного тока не отличаются друг от друга (рисунок 3.7).

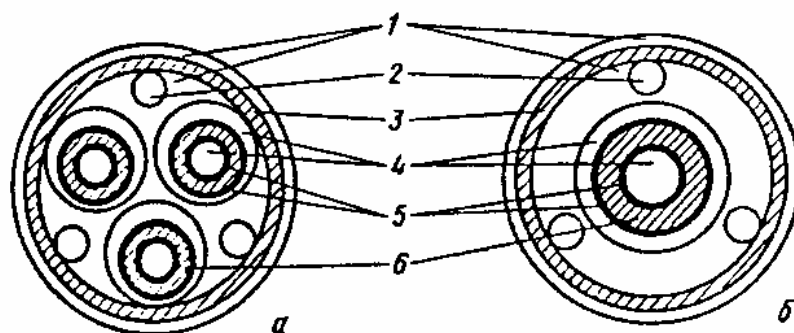


Рисунок 3.9 – Схема сечения сверхпроводящих кабелей трехфазного тока с коаксиальными парами проводников (а) и постоянного тока с концентрически расположенными проводниками:

1 – вакуумированное пространство; 2 – каналы для жидкого азота; 3 - термостабилизирующая изоляция; 4 – каналы для жидкого гелия; 5 – сверхпроводники; 6 – электрическая изоляция

Сверхпроводящие кабели имеют поперечное сечение в виде ряда многослойных труб с вакуумной изоляцией между ними. Внутренние трубы покрыты слоем сверхпроводящего материала толщиной около 0,3 мм и заполнены жидким гелием. В качестве сверхпроводника может быть использован сплав ниобия с титаном или цирконием. Кабели подобной конструкции прошли производственные испытания в России, США и Японии.

Сверхпроводимость позволяет также решить проблему запаса электроэнергии впрок с выдачей ее при пиковых нагрузках. Индуктивный накопитель энергии представляет собой тороидальный криостат диаметром несколько метров, по виткам обмотки которого практически без потерь циркулирует ток.

Обычный железнодорожный поезд, движущийся по стальным рельсам, имеет принципиальный предел скорости около 350 км/ч. При его превышении нарушается надежное сцепление колес с рельсами, резко возрастает сила аэродинамического сопротивления, появляется «токоъемный барьер», препятствующий нормальному функционированию системы подвески контактного провода вследствие слишком больших вибраций.

Использование эффекта сверхпроводимости позволяет создать поезд без колес с магнитной подвеской и тягой – поезд на магнитной подушке (рисунок 3.8).

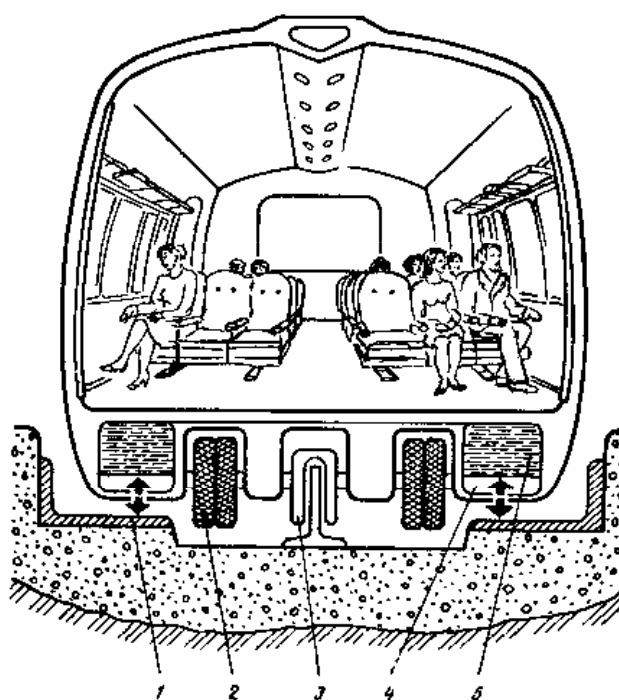


Рисунок 3.8 – Эскиз поезда на магнитной подушке

В днище вагонов поезда установлены сверхпроводящие электромагниты 4, охлаждаемые жидким гелием 5. При движении поезда в алюминиевых полосах-рельсах 1 наводятся токи, в свою очередь создающие магнитные поля. Согласно правилу Ленца, магнитное поле индуцированного тока противоположно по направлению внешнему магнитному полю, и между магнитом и алюминиевой полосой возникают силы отталкивания, приподнимающие вагон над эста-

кадой. Применение сверхпроводящих магнитов позволяет поднять вагон над дорогой на высоту более 100 мм.

Тяга создается с помощью линейного бесконтактного электродвигателя. Линейный двигатель 3 можно представить как модификацию обычного вращающегося двигателя, который разрезали вдоль образующей, развернули и уложили на плоскости. На полотне дороги между алюминиевыми полосами проложен третий активный рельс, который играет роль статора, а сверхпроводящая катушка вагона – ротора. Вдоль пути движется тянущая поезд магнитная волна, скорость которой пропорциональна частоте переменного тока в рельсе.

Колеса в поезде на магнитной подушке используются, как в самолете, только для разгона и торможения. По аналогии такие поезда называют магнитопланами.

В Японии проложена скоростная магистраль между Токио и Осакой протяженностью 500 км, по которой курсируют сверхпроводниковые поезда со скоростью 500 км/ч.

Криогенные сверхпроводящие материалы, находящие применение в электродвигателях и трансформаторах, позволяют уменьшить их объем, снизить массу на 80 %, довести коэффициент полезного действия при этом до 98 %.

Вращающийся сверхпроводящий шар из сплавов ниобия при взаимодействии с внешним магнитным полем способен парить без опор в воздухе или в вакууме. Такой шар является идеальным ротором гироскопа – основного прибора для ориентации космических кораблей.

Криогенные сверхпроводники используют в магнитных насосах, позволяющих перекачивать магнитные поля из больших объемов в малые, тем самым увеличивая их напряженность H . Разработан проект реактивной подводной лодки без гребного винта с магнитогидродинамическим двигателем (рисунок 3.9).

Ток, проходящий через сверхпроводящие обмотки, порождает магнитное поле, бегущее от носа лодки к корме. В заполненном водой кольцевом ка-

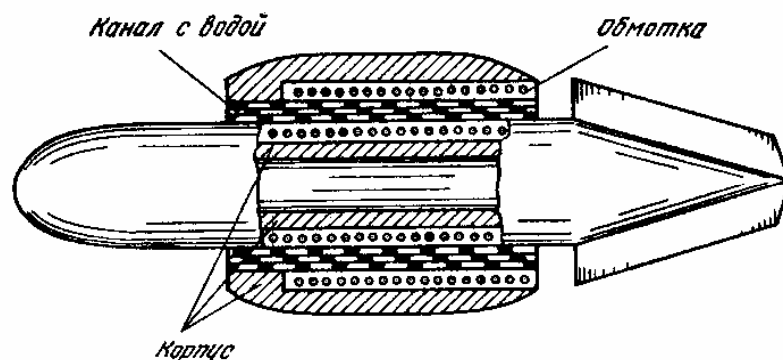


Рисунок 3.9 – Схема реактивной подводной лодки с МГД-двигателем

нале, расположенном между внешним и внутренним корпусом лодки, индуцируются токи. Взаимодействие этих токов с магнитным полем сверхпроводника создает силу,двигающую лодку. Расчетная скорость хода реактивной подводной лодки может составить не менее 90 км/ч.

Сильные магнитные поля криогенных сверхпроводящих устройств позволяют защищать космические корабли от повышенной радиации.

3.3 Стали и сплавы с высоким омическим сопротивлением

Сплавы этой группы применяют для изготовления реостатов, нагревателей промышленных и лабораторных печей, бытовых приборов.

Высокое электрическое сопротивление сплавов может быть достигнуто в случае, когда их структура представляет собой твердый раствор. Согласно правилу Н.С. Курнакова при образовании твердых растворов электрическое сопротивление сплавов возрастает, достигая максимального значения при определенном для каждой системы содержании элемента (рисунок 3.10).

В качестве реостатных сплавов применяют сплавы на основе меди с добавками *Ni*, *Mn* и *Zn*. Медноникелевые сплавы с 40 – 50 % *Ni* (*константан* МНМц40-1,5, *копель* МНМц45-0,5) имеют максимальное электрическое сопротивление, которое почти не меняется с температурой. Их максимальная рабо-

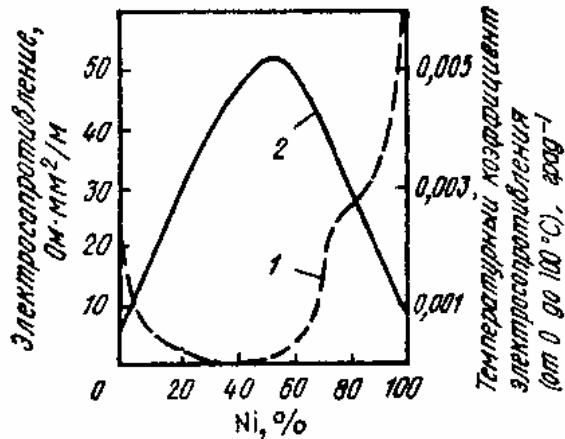


Рисунок 3.10 – Электрические свойства сплавов *Cu – Ni*:

1 – температурный коэффициент электрического сопротивления; 2 – электрическое сопротивление

чая температура во избежание окалинообразования не должна быть выше 500°С.

Сплавы для нагревательных элементов должны иметь высокое удельное электрическое сопротивление, которое не должно существенно меняться при изменении температуры, высокую окалиностойкость и достаточную жаропрочность, удовлетворительную пластичность в холодном состоянии.

Для электронагревателей наиболее широко применяют сплавы ферритной структуры на основе системы *Fe – Cr – Al* (*хромали*) и аустенитные сплавы на основе системы *Ni – Cr* (*нихромы*). Состав выпускаемых промышленностью сплавов приведен в таблице 3.3, сведения о их свойствах и области применения – в таблице 3.4.

Таблица 3.3- Химический состав сплавов высокого омического сопротивления

Марки сплавов	Содержание элементов, %								
	угле- род	марга- нец	кремний	хром	никель	алю- миний	железо	сера	фос- фор
	не более							не более	
X13Ю4	0,15	0,7	≤ 1,0	12,0–15,0	≤ 0,6	3,5–5,5	Оста- льное То же	0,025	0,035
OX23Ю5	0,06	0,5	≤ 0,7	21,5–24,5	≤ 0,6	4,5–5,5		0,020	0,025
OX23Ю5А	0,05	0,3	≤ 0,6	21,5–23,5	≤ 0,6	4,6–5,3	»	0,015	0,020
OX27Ю5А	0,05	0,3	≤ 0,6	26,0–28,0	≤ 0,6	5,0–5,8	»	0,015	0,020
X25Н20	0,15	2,0	≤ 1,0	24,0–27,0	17,0–20,0	—	»	0,020	0,030
X15Н60	0,15	1,5	0,4–1,5	15,0–18,0	55,0–61,0	≤ 0,2	»	0,020	0,030
X15Н60-Н	0,10	0,6	1,0–1,5	15,0–18,0	55,0–61,0	≤ 0,2	»	0,020	0,030
X20Н80	0,15	0,7	0,4–1,5	20,0–23,0	Остальное	≤ 0,2	≤ 1,5	0,020	0,030
X20Н80-Н	0,10	0,6	1,0–1,5	20,0–23,0	То же	≤ 0,2	≤ 1,2	0,020	0,030

Таблица 3.4 - Применение сплавов высокого омического сопротивления

Марки сплавов	Рабочая температура нагревательного элемента, °С		Характеристика окислительности и жаропрочности	Преимущественные области применения
	предельная	оптимальная		
X13Ю4	1000	900	Окалиностойки в окислительной атмосфере и в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения, склонны к провисанию при высоких температурах.	Проволока и лента для реостатов, нагревательных элементов, бытовых приборов и аппаратов.
	1200	1150		
	1200	1175		
	1300	1250		
0X23Ю5	1000	900	Окалиностойки в окислительной атмосфере, водороде, вакууме; неустойчивы в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения; более жаропрочны, чем хромоалюминиевые сплавы.	Проволока и лента для промышленных и лабораторных печей, бытовых приборов и аппаратов, реостатов и свечей накаливания.
	1200	1150		
	1200	1175		
	1300	1250		
0X27Ю5A	1000	900	Окалиностойки в окислительной атмосфере, водороде, вакууме; неустойчивы в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения; более жаропрочны, чем хромоалюминиевые сплавы.	То же, но с большим сроком службы.
	1000	950		
	1100	1050		
	1200	1150		
X15H20	1000	900	Окалиностойки в окислительной атмосфере, водороде, вакууме; неустойчивы в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения; более жаропрочны, чем хромоалюминиевые сплавы.	Проволока и лента для высокотемпературных печей (промышленных и лабораторных)
	1000	950		
	1100	1050		
	1200	1150		
X15H60	1000	900	Окалиностойки в окислительной атмосфере, водороде, вакууме; неустойчивы в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения; более жаропрочны, чем хромоалюминиевые сплавы.	Проволока для промышленных печей, для лабораторных печей и бытовых приборов.
	1000	950		
	1100	1050		
	1200	1150		
X15H60—H	1000	900	Окалиностойки в окислительной атмосфере, водороде, вакууме; неустойчивы в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения; более жаропрочны, чем хромоалюминиевые сплавы.	Проволока и лента для промышленных электрических аппаратов теплового действия, реостатов и бытовых приборов.
	1000	950		
	1100	1050		
	1200	1150		
X20H80	1000	900	Окалиностойки в окислительной атмосфере, водороде, вакууме; неустойчивы в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения; более жаропрочны, чем хромоалюминиевые сплавы.	Проволока и лента для промышленных электрических аппаратов теплового действия, реостатов и бытовых приборов.
	1000	950		
	1100	1050		
	1200	1150		
X20H80—H	1000	900	Окалиностойки в окислительной атмосфере, водороде, вакууме; неустойчивы в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения; более жаропрочны, чем хромоалюминиевые сплавы.	Проволока и лента для промышленных и лабораторных печей, электрических аппаратов теплового действия и бытовых приборов.
	1000	950		
	1100	1050		
	1200	1150		

4 СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

4.1 Общие сведения

Для ряда отраслей машиностроения и приборостроения необходимо применение материалов со строго регламентированными значениями в определенных температурных интервалах эксплуатации таких физических свойств, как температурные коэффициенты линейного расширения α (ТКЛР) и модуля нормальной упругости β (ТКМУ). Эти коэффициенты определяют характер изменения размеров детали и модуля упругости сплава при нагреве.

Согласно правилу Курнакова, в случае, когда компоненты образуют твердый раствор, ТКЛР сплава изменяется по криволинейной зависимости внутри пределов, ограниченных значениями ТКЛР чистых компонентов. Однако сплавы *Fe – Ni* не подчиняются общим закономерностям. В области концентраций от 30 до 45 % никеля для них характерны аномалии, связанные с *инварным эффектом* (рисунок 4.1).

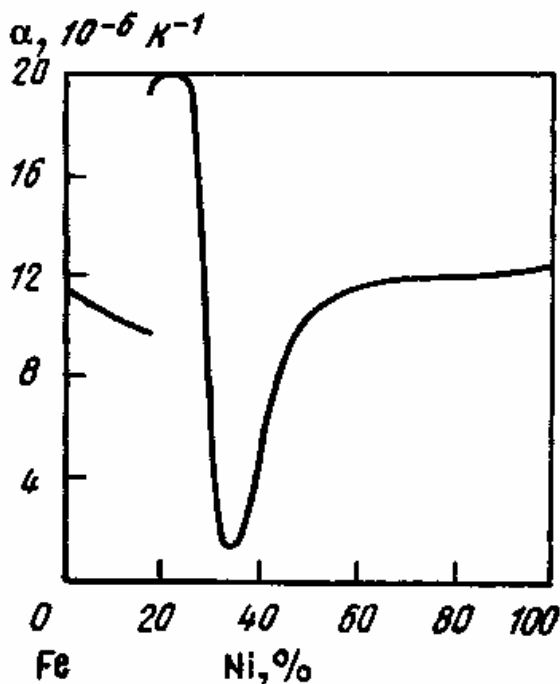


Рисунок 4.1 – Температурный коэффициент линейного расширения сплавов *Fe – Ni*

Самое низкое значение ТКЛР в диапазоне температур от -100 до $+100^{\circ}\text{C}$ имеет сплав, содержащий 36 % Ni. Этот сплав был открыт в 1897 г. и назван **инваром** (лат. *invariabilis* – неизменный) из-за минимальных значений коэффициента теплового расширения.

Для металлов с кубической кристаллической решеткой ТКЛР изотропен. Его значения не зависят от направлений кристаллической решетки и преимущественной ориентации текстуры. Термический коэффициент объемного расширения втрое превышает ТКЛР.

Для сплавов *Fe – Ni* инварного состава, помимо низких значений ТКЛР, характерна еще одна аномалия – аномалия температурного коэффициента модуля упругости. В любых твердых телах, в том числе металлах, при нагреве наблюдается уменьшение модуля упругости, являющегося мерой сил межатомных связей. В сплавах с инварным эффектом модуль упругости растет или остается постоянным с повышением температуры. Характерно, что максимальной величиной ТКМУ обладает тот же *Fe – Ni* сплав с самым низким значением ТКЛР, содержащий 36 % Ni (рисунок 4.2). Подбор определенного химического состава позволяет разработать сплавы, модуль упругости которых практически не зависит от температуры.

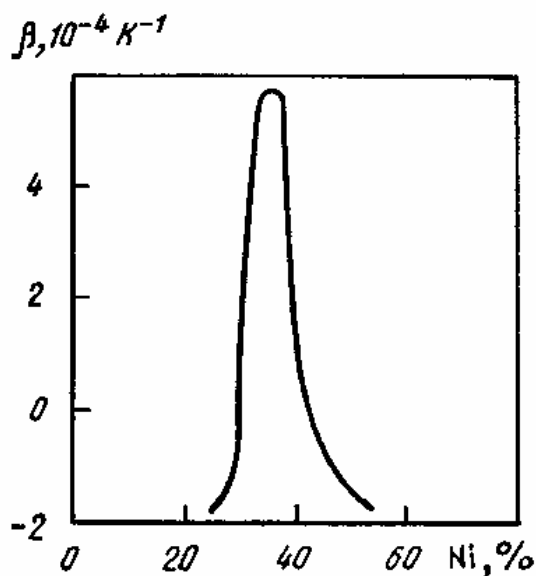


Рисунок 4.2 – Температурный коэффициент модуля упругости сплавов *Fe – Ni*

Сплавы, сохраняющие постоянство модуля упругости в широком интервале температур, называют *элинварами*. Природа аномального изменения ТКЛР инварных сплавов, так же как и модуля нормальной упругости, имеет ферромагнитное происхождение.

В ферромагнитных *Fe – Ni* сплавах инварного типа велик уровень объемной магнитострикции – увеличения объема за счет внутреннего магнитного поля. При нагреве происходит уменьшение магнитострикционной составляющей объема. Выше температуры точки Кюри магнитострикционные деформации полностью исчезают в связи с переходом металла в парамагнитное состояние.

ТКЛР ферромагнетиков определяется формулой:

$$\alpha = \alpha_0 - \Delta, \quad (4.1)$$

где α_0 – нормальный коэффициент линейного расширения, определяемый энергией связи атомов;

Δ – составляющая ТКЛР, обусловленная магнитострикцией парапроцесса.

Нормальная составляющая ТКЛР при нагреве растет вследствие уменьшения энергии связи атомов. Этот рост компенсируется уменьшением магнитострикции в результате снижения намагниченности, как следствие усиления тепловых колебаний атомов.

В итоге при нагреве до температуры точки Кюри объем инварных сплавов мало меняется. ТКЛР для некоторых сплавов может даже приобретать отрицательные значения и их объем даже уменьшается.

Внешние растягивающие напряжения действуют на *Fe – Ni* ферромагнетики инварного состава подобно магнитному полю и также способствуют проявлению объемной магнитострикции, обычно называемой в этом случае механострикцией. Высокий уровень механострикции в элинварных сплавах способствует аномальному изменению модуля упругости при нагреве. Влияние нагрева на модуль упругости элинварных сплавов может быть описано формулой

$$E_t = E_0(1 + \beta t), \quad (4.2)$$

где E_0 – модуль упругости обычных сплавов,

β – температурный коэффициент модуля нормальной упругости.

В элинварных сплавах коэффициент β всегда имеет положительное значение. Снижение модуля упругости при нагреве обычных сплавов компенсируется составляющей за счет механострикции, что в итоге способствует стабилизации модуля упругости в широком температурном диапазоне.

Для обеспечения стабильности температурного коэффициента линейного расширения и модуля упругости для каждого конкретного случая необходимо применение сплавов строго определенного химического состава. Такие сплавы обычно называют **прецизионными сплавами** (франц. *precision* – точность), т. е. отличающимися высокой точностью химического состава.

4.2 Сплавы с регламентируемым температурным коэффициентом линейного расширения

Области применения сплавов с заданным ТКЛР приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Область применения сплавов с заданным ТКЛР

Интервал значений ТКЛР, $\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	Область использования
0 – 20	Измерительные приборы, геодезические измерительные ленты, регуляторы расширения, компенсационные элементы, компоненты термобиметаллов, криогенная техника
50 – 80	Регуляторы расширения, компоненты термобиметаллов, спаи с тугоплавким стеклом, металлокерамические соединения, материал сердцевины проволоки с медной оболочкой
80 – 110	Спаи с низкоплавким стеклом
180 – 210	Регуляторы расширения, компоненты термобиметаллов

Основным представителем сплавов с минимальным ТКЛР является сплав 36Н. Инвар имеет самые низкие значения α в интервале температур от -100 до

+100°С. Благодаря высокому уровню механических свойств и технологичности инвар используется в качестве конструкционного материала для деталей, от которых требуется постоянство размеров при меняющихся температурных условиях эксплуатации. Из инвара изготавливают жесткозакрепленные трубопроводы сложной пространственной формы, перекачивающие сжиженные газы в криогенных установках. Малая величина ТКЛР позволяет уменьшить напряжения в трубопроводах и предотвратить возможность их разрушения. Отпадает необходимость установки сильфонных узлов для компенсации деформации, что упрощает конструкцию и делает ее более надежной.

Для обеспечения минимально возможного ТКЛР и наибольшей стабильности размеров содержание углерода в сплавах инварного состава не должно превышать 0,05 %. Более высокое содержание углерода приводит к изменению параметров кристаллической решетки и магнитострикции парапроцесса. Для спаев со стеклом повышенное содержание углерода приводит к выделению CO_2 в процессе впаивания и образованию газовых пузырей в стекле.

В таблице 4.2 приведены составы и свойства сплавов с регламентированными значениями ТКЛР, нашедших наиболее широкое применение. Значения ТКЛР приведены в состоянии после отжига при температуре ~ 900°С с последующим медленным охлаждением.

Таблица 4.2 - Состав и свойства Fe – Ni сплавов с регламентированным ТКЛР

Названия сплавов	Марка сплава	Массовая доля элементов, %			Тепловые свойства	
		Ni	Co	Cu	Интервал температур, °С	α , $10^{-6} K^{-1}$
Инвар	36Н	35–37	–	–	20–80	1,5
Суперинвар	32НКД	31,5–33	3,3–4,2	0,6–0,8	20–100	1,0
Ковар	29НК	28,5–29,5	17–18	–	20–400	4,5–5,2
Платинит	47НД	46–48	–	4,5–5,5	20–400	9,2–10,0

ТКЛР сплавов зависит от предварительной обработки. Минимальное значение коэффициента α инвара достигается после закалки от 830°С, в результате которой примеси переходят в твердый раствор, и отпуска при 315°С. Холодная

деформация также способствует снижению ТКЛР. В результате комбинации обеих обработок он становится почти равным нулю.

Замена части никеля равным количеством кобальта и легирование малыми добавками меди позволяет дополнительно снизить ТКЛР инвара. Такой сплав называют *суперинваром*.

В электровакуумных газоразрядных и полупроводниковых приборах широко используют спаи металлов с такими диэлектриками, как стекло и керамика. Для обеспечения герметичности и вакуумной плотности спаев необходимо соответствие ТКЛР материалов соединяемой пары в эксплуатационном интервале температур. Во избежание напряжений и трещин значение ТКЛР сплава должно быть максимально приближено к ТКЛР диэлектрика и строго регламентировано. Для определения пригодности спаев металлов со стеклом используют чувствительный метод – измерение в поляризованном свете упругих напряжений, имеющих в спае.

Состав сплавов для пайки и сварки со стеклом подбирают таким образом, чтобы ТКЛР стекла и металла были близки во всем интервале температур вплоть до размягчения стекла. Ковар применяют для соединения с термостойкими стеклами, а платинит – с обычными легкоплавкими стеклами, применяемыми в электровакуумной промышленности. На рисунке 4.3 приведен характер линейного расширения двух разных сортов стекла и соответствующих им сплавов.

Стали с определенным тепловым расширением служат также для изготовления термобиметаллов, когда слой с низким тепловым расширением («пассивный слой») путем прокатки надежно соединяют с другим слоем, обладающим более высоким тепловым расширением («активный слой»). Биметаллические пластины используют в качестве терморегулятора в приборостроении. Нагрев такой пластинки приводит к ее искривлению, позволяющему разомкнуть электрическую цепь.

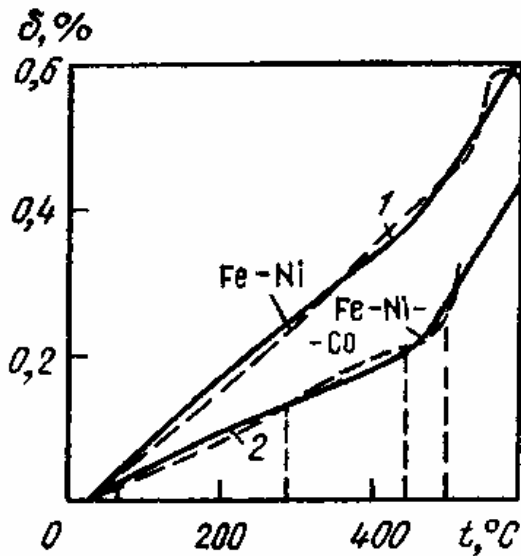


Рисунок 4.3 – Температурные зависимости относительного изменения длины легко- (1) и тугоплавкого (2) стекла и сплавов $Fe - Ni$ и $Fe - Ni - Co$.

Основным свойством термобиметаллов является термочувствительность, т. е. способность изгибаться при изменении температуры. В качестве пассивной составляющей обычно применяют инвар 36Н с ТКЛР равным $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в качестве активной – $Fe-Ni$ сплавы с ТКЛР около $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, содержащие 8 – 27 % Ni, дополнительно легированные Cr, Mn, Mo .

4.3 Сплавы с постоянным модулем упругости

Сплавы с заданными свойствами упругости, помимо низких значений ТКМУ, должны обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям и релаксационной стойкостью в условиях статического и циклического нагружения.

Для чистого железоникелевого сплава даже при небольших колебаниях концентрации никеля, неизбежных в сталеплавильном производстве, уровень ТКМУ становится нестабильным и претерпевает значительные изменения.

Легирование хромом повышает стабильность сплава. Элинвар, содержащий 36 % Ni и 12 % Cr, характеризуется такими же значениями ТКМУ, как и чистый $Fe - Ni$ сплав, но менее зависящими от возможных отклонений в концентрации никеля. Однако он имеет более низкие механические свойства, которые нельзя улучшить термической обработкой из-за стабильности аустенитной

структуры. Кроме того, температура Кюри этого сплава составляет около 100°C, что ограничивает температурный интервал его применения.

Для повышения температуры Кюри в элинварах увеличивают концентрацию никеля, а для улучшения механических свойств элинвары дополнительно легируют титаном, алюминием или бериллием и подвергают двойной закалке от 900 – 950°C в воду и старению при 600 – 700°C в течение 4 ч.

После первой закалки элинварные сплавы высокопластичны. Относительное удлинение сплава 42НХТЮ составляет не менее 30 %, сплава 44НХТЮ – не менее 20 %. В этом состоянии они могут подвергаться штамповке и механической обработке. При повторной закалке избыточные фазы растворяются в аустените, а при старении из твердого раствора происходит выделение упрочняющих дисперсных фаз $(FeNi)_3(TiAl)$, Ni_3Ti . К наибольшему упрочнению приводит сочетание низкотемпературной термомеханической обработки с последующим старением.

Температурная зависимость модуля упругости ряда элинварных сплавов приведена на рисунке 4.4.

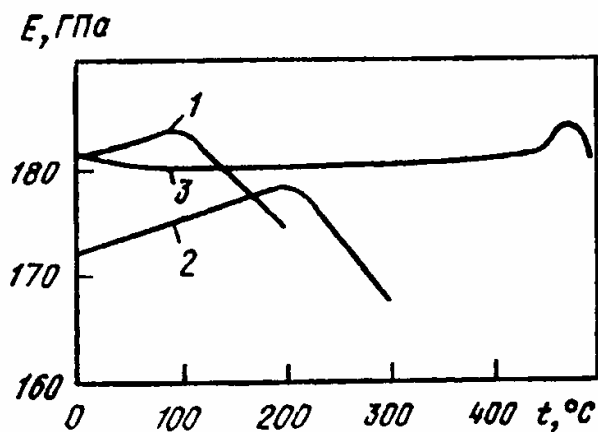


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости модуля упругости сплавов 42НХТЮ (1), 44НХТЮ (2) после закалки и старения при 700°C (4 ч) и сплава 30Н25КТЮ (3) после холодной деформации 50% и старения при 550°C

Элинварные дисперсионно-твердеющие сплавы типа 42НХТЮ, 44НХТЮ применяют для изготовления упругих чувствительных элементов прецизионных приборов: расходомеров, регуляторов скорости и датчиков линейных ускорений, динамометров электронных весов, волосковых спиралей часовых механизмов.

Сплав 30Н25КТЮ относится к элинварам с наиболее высокой точкой Кюри (470°C). Благодаря этому он сохраняет температурную стабильность упругих свойств и релаксационной стойкости вплоть до 400°C . Сплав рекомендуется применять после низкотемпературной термомеханической обработки с последующей закалкой и старением. Учитывая большое влияние предшествующей обработки на свойства стали, конкретный режим деформации и термической обработки подбирается для каждой партии сплава в зависимости от заданных механических свойств. Высокий запас пластичности в горячем и холодном состоянии позволяет изготавливать изделия сложной формы.

5 ЖАРОСТОЙКИЕ И ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Согласно второму закону термодинамики коэффициент полезного действия любого теплового преобразователя энергии определяется выражением

$$\text{КПД} = 1 - T_2/T_1, \quad (5.1)$$

где T_1 и T_2 – температуры выходе в преобразователь и на входе из него, К.

Чем выше температура на входе в преобразователь, тем выше КПД. Возможность повышения температуры на входе в преобразователь зависит от теплостойкости используемых материалов.

Основными характеристиками материалов, работающих при высоких температурах, являются жаростойкость и жаропрочность.

Жаропрочные и жаростойкие материалы применяют для изготовления деталей установок, которые подвергаются механическим нагрузкам при высоких температурах. Например, тепловые электростанции, установки нефтехимических предприятий и нефтеперерабатывающей промышленности, промышленные нагревательные печи, газовые турбины и авиационные двигатели.

Современные ТЭЦ используют пар, нагретый до 500 – 560°С, а в некоторых случаях – до 650°С. Стационарные газовые турбины и воздухонагреватели работают при температуре более 700°С. Наиболее высокие рабочие температуры в авиационных двигателях и химических установках достигают 1100°С и более.

5.1 Жаростойкие стали

Жаростойкостью или **окалиностойкостью** называется способность металла сопротивляться химической коррозии в сухой газовой среде при высоких температурах.

Железо при взаимодействии с кислородом может образовать оксиды трех видов: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . До 560 – 600°C окалина состоит преимущественно из плотного слоя оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , что затрудняет диффузию атомов кислорода и металла. Выше 600°C происходит растрескивание этих оксидов и вместо них защита металла осуществляется лишь рыхлым оксидом FeO , что облегчает доступ кислорода к поверхности металла. Нагрев более 600°C приводит к интенсивному окислению сплавов на основе железа.

Основным фактором, влияющим на жаростойкость, является химический состав металла, определяющий защитные свойства оксидной пленки. В таблице 5.1 приведена сравнительная оценка жаростойкости ряда чистых металлов, определенная по 5-бальной шкале скорости окисления в воздушной среде в интервале рабочих температур.

Таблица 5.1 - Жаростойкость металлов на воздухе при рабочих температурах

Балл	Металл	Оценка жаростойкости			Определяющий фактор
		качественная	температурный интервал, °C	скорость окисления, г/(м ² · ч)	
1	Mg	Очень плохая	500–600	10 ⁻¹ –10 ¹	Рыхлая оксидная пленка
2	Nb, Mo, W, Ti, Zr	Плохая	700–800	10 ¹ –10 ³	Разрушение (деградация) оксидной пленки
3	Cu, Fe, Ni, Co	Удовлетворительная	500–600 700–800	10 ⁻³ –10 ⁻¹ 10 ⁻¹ –1,0	Высокая дефектность сравнительно плотной оксидной пленки
4	Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Be	Хорошая	400–600 700–800	Менее 10 ⁻⁶ 10 ⁻⁴ –10 ⁻³	Плотная оксидная пленка
5	Ag, Au, Pt	Отличная	–	–	Низкое сродство к кислороду

Рыхлый оксид магния практически не защищает металл при нагреве. Магний не только быстро окисляется, но и легко воспламеняется при нагреве, благодаря чему используется в пиротехнике.

Оксиды металлов второй группы при нагреве разрушаются как за счет сублимации в случае *Mo* и *W*, так и благодаря растворению в металле входящего в них кислорода (*Ti*, *Zr*).

При повышении температуры сверх определенного предела возрастает дефектность оксидов металлов третьей группы. Для технического железа предельная рабочая температура нагрева в воздушной среде составляет 560°C.

Металлы четвертой группы, благодаря плотной оксидной пленке с высокими защитными свойствами при нагреве, имеют хорошую жаростойкость. Поэтому хром и алюминий, наряду с кремнием, широко используют для повышения жаростойкости легированных сталей. Для достижения высокой жаростойкости стали оксид легирующего элемента должен быть плотным, не подверженным растрескиванию при нагреве, иметь высокие температуры сублимации и плавления.

Учитывая, что высокое содержание алюминия и кремния способствует охрупчиванию и ухудшает технологическую пластичность при обработке давлением, основным легирующим элементом в жаростойких сталях является хром. Жаростойкие свойства растут с увеличением его содержания в стали. Сталь, содержащая 5 % *Cr*, сохраняет окалиностойкость до 600°C (15X5), 9 % (40X9C2) – до 800°C, 17 % (08X17T) – до 900°C. Хромистые марки сталей относятся к сталям ферритного класса.

Для изготовления деталей печного оборудования применяют стали 20X23H18, 20X25H20C2, имеющие окалиностойкость до 1100°C. Эти марки относятся к аустенитному классу и характеризуются не только высокой жаростойкостью, но и высокой жаропрочностью. Хотя уровень жаростойкости стали и ее максимальная рабочая температура в основном определяются содержанием хрома, повышение температуры эксплуатации обуславливает одновременный рост концентрации никеля, что связано с необходимостью стабилизации аустенитной структуры.

5.2 Критерии жаропрочности

При длительной работе под нагрузкой, не превышающей предела текучести, и нагреве до температур около 0,4 – 0,5 или более от абсолютной темпера-

туры плавления $T_{\text{пл}}$ металл испытывает медленную пластическую деформацию. Такая деформация называется *ползучестью* или *крипом*.

В качестве температурного критерия удобно рассматривать не заданную абсолютную температуру T , а ее отношение к абсолютной температуре плавления $T/T_{\text{пл}}$. Эту безразмерную величину называют *гомологической температурой*.

При деформации нагретого металла в нем развиваются два противоположных процесса: упрочнение за счет наклепа при пластической деформации и разупрочнение в результате рекристаллизации. Если второй процесс преобладает, то в металле начинает развиваться диффузионное разупрочнение – отдых, коагуляция фаз, рекристаллизация, способствующие ползучести.

Жаропрочностью (hot strength) называется способность материала сопротивляться деформации и разрушению при высоких температурах. Основными критериями жаропрочности металлов является предел ползучести и предел длительной прочности. Кривые длительной прочности и ползучести приведены на рисунке 5.1.

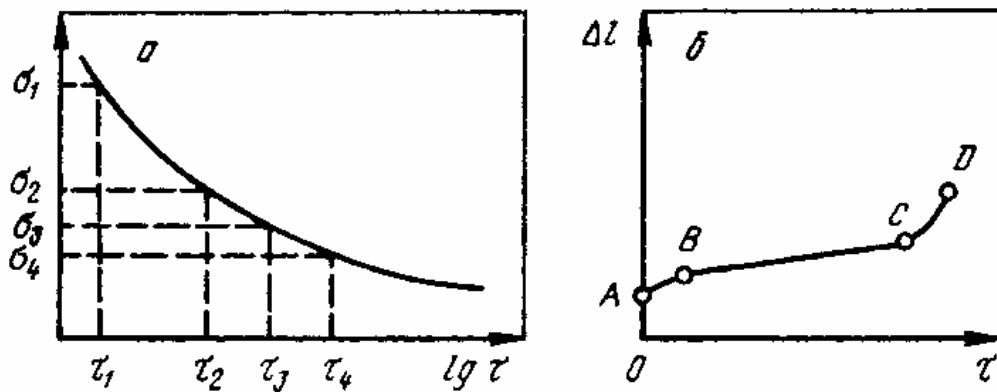


Рисунок 5.1 – Кривые длительной прочности (а) и ползучести (б)

Пределом длительной прочности называют напряжение, которое приводит к разрушению образца при заданной температуре за определенное время, соответствующее условиям эксплуатации изделий. Предел длительной прочно-

сти обозначают σ_{τ}^t , где индексы t и τ указывают температуру ($^{\circ}\text{C}$) и время испытаний (ч).

Пределом ползучести называют напряжение, вызывающее заданную суммарную деформацию за определенное время при заданной температуре. Предел ползучести обозначают $\sigma_{\delta/\tau}^t$, где t – температура, $^{\circ}\text{C}$; δ – суммарное удлинение, %; τ – время, ч. Для деталей, длительное время работающих при повышенных температурах, задается обычно скорость ползучести на установившейся стадии процесса, например 0,1 % за 10^4 ч или за 10^5 ч.

Срок службы, на который рассчитана машина или механизм, определяет выбор критерия жаропрочности и материала для их изготовления.

В соответствии с некоторыми рекомендациями срок службы ряда жаропрочных конструкций в зависимости от назначения составляет (ч):

Ракеты и их силовые установки	– 1
Силовые установки самолетов-истребителей	– 100
Силовые установки гражданских самолетов	– 1000
Газовые турбины локомотивов и судов	– 10 000
Газовые турбины стационарных силовых установок	– 30 000
Паровые турбины стационарных силовых установок	– 100 000

Если надежность работы конструкции зависит от ее деформации при ползучести, то характеристикой жаропрочности служит предел ползучести, определяющий скорость установившейся ползучести на участке BC (рисунок 5.1, б) при заданных температуре и напряжении. Если лимитирующим фактором надежности конструкции является опасность разрушения детали, то критерием жаропрочности служит предел длительной прочности, определяющий время до разрушения при заданном напряжении и температуре.

В предварительно нагруженных крепежных деталях (болты, гайки, шпильки) ползучесть при повышенных температурах способствует релаксации напряжений, что приводит к ослаблению натяжения и образованию зазора. Испытания на релаксацию проводят с целью определения скорости релаксации

напряжений при определенной нагрузке и повышенной температуре. При испытаниях образец нагружают до заданного значения упругой деформации, а после выдержки в течение определенного времени при заданной температуре нагрузку снимают и производят замер остаточной части упругой деформации. По разности значений первоначальной и конечной упругой деформации определяют пластическую деформацию. Критерием сопротивления релаксации является падение напряжений за время τ при заданной температуре

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma, \quad (5.2)$$

где σ_0 и σ – первоначальное и конечное напряжение.

Релаксационную стойкость можно определять испытанием кольцевых образцов, в которых начальное напряжение создается клином, вставляемым в прорезь.

5.3 Влияние структуры на жаропрочность сплавов

До температур порядка $0,5T_{пл}$ деформация ползучести определяется стабильностью дислокационной структуры. При более высоких температурах активизируются диффузионные процессы, происходит растворение скоплений атомов легирующих элементов и примесей, что ослабляет степень закрепления дислокаций и облегчает их перемещение по кристаллу. В этих условиях сопротивление ползучести будет определяться силами межатомной связи.

Прочность межатомных связей большинства металлов недостаточна при высоких температурах. Для повышения жаропрочности необходимо снизить подвижность дислокаций и замедлить диффузию. ГЦК решетка твердого раствора аустенитной стали, в отличие от ферритной стали с ОЦК решеткой, характеризуется более плотной упаковкой атомов. Благодаря этому коэффициент диффузии для γ -железа с ГЦК решеткой примерно на два порядка меньше, чем для α -железа с ОЦК решеткой. В частности, этим объясняется то, что скорость ползучести стали резко изменяется при температуре превращения ОЦК решет-

ки в ГЦК. Аустенитные стали с ГЦК решеткой имеют значительно более высокую жаропрочность по сравнению со сталями с ОЦК решеткой.

Создание препятствий перемещению дислокаций достигается применением материалов, упрочненных дисперсными частицами. Упрочняющими фазами в жаропрочных сталях являются специальные карбиды, в никелевых сплавах — выделения γ' -фазы с регулярной решеткой типа $Ni_3(Ti, Al, Nb, Ta)$. В сплавах, упрочненных большим количеством γ' -фазы, деформация обусловлена сдвигом в частицах этой фазы, поэтому такие сплавы характеризуются высокой прочностью и вязкостью. Гетерогенная структура с дисперсными частицами в сталях достигается после закалки и отпуска, а в жаропрочных сплавах — после закалки и старения.

Прочность межатомных связей в кристаллической решетке возрастает при легировании элементами с высокой температурой плавления — *Cr, Mo, W, Nb, Ta*. Кроме того, эти же элементы снижают коэффициент самодиффузии и сдвигают температуру рекристаллизации в область более высоких температур, что также способствует росту жаропрочности.

На скорость ползучести оказывают влияние размеры зерен сплава. Известно положительное влияние мелкозернистой структуры на прочность при низких температурах. При высоких температурах, когда механизм ползучести в основном обусловлен диффузией, наоборот, скорость ползучести снижается при увеличении размера зерна. Границы зерен уменьшают сопротивление ползучести. Это вызвано тем, что границы зерен являются источниками дислокаций. Они облегчают движение дислокаций, диффузию вакансий и зернограничное скольжение. Зерна перемещаются относительно друг друга вдоль общих границ в узкой пограничной области. Заметное смещение зерен при ползучести приводит к образованию и росту клиновидных трещин и пустот на границах. При увеличении длины трещины концентрация напряжений у ее вершины растет, что в свою очередь способствует интенсификации роста трещины, а в итоге — интеркристаллитному разрушению.

Крупнозернистость характерна для жаропрочных сплавов. В идеале их структура вообще не должна иметь границ зерен и должна состоять из одного монокристалла. Такая структура монокристалла получена для ряда турбинных лопаток ответственного назначения.

5.4 Жаропрочность сплавов цветных металлов и сталей

Эффективность использования самолетов и ракет предусматривает максимальное снижение их массы. Хотя легкие сплавы на основе алюминия, магния и титана имеют худшую жаропрочность по сравнению со сталями, их применяют в летательных аппаратах для работы в условиях средних температур (таблица 5.2).

Таблица 5.2 - Жаропрочность сплавов на основе алюминия, магния, титана

Сплав	Массовая доля легирующего элемента, %	Температура, °С		σ_{100} , МПа
		применения, рекомендуемая	испытания	
На основе Al				
Д20	6,3 Cu; 0,6 Mn; 0,15 Ti	250–300	300	80
САП-1	6–9 Al ₂ O ₃	300–500	500	45
АЛ33	5,8 Cu; 0,8 Mn; 1,0 Ni; 0,2 Zr; 0,2 Ce	250–300	300	95
На основе Mg				
МА12	2,5–3 Nd; 0,5 Zr	150–200	200	~100
МА19	1,6–2,3 Nd; 0,6 Zn; 0,7 Zr; 1,7 Y	250–300	300	50
На основе Ti				
BT8	6,5 Al; 3,3 Mo; 0,3 Si	450–500	500	500
BT9	6,5 Al; 3,3 Mo; 0,25 Si; 1,6 Zr	500–550	550	400
BT18	7,5 Al; 11 Zr; 0,7 Mo; 1 Nb; 0,3 Si	550–600	600	200

При рабочих температурах ниже 400 – 450°С нет необходимости использовать жаропрочные материалы. В этих условиях могут успешно работать обычные конструкционные стали.

Различают следующие виды жаропрочных конструкционных сталей (high-temperature steel).

1. **Перлитные стали.** Стали перлитного класса используют для изготовления крепежа, труб, паропроводов, пароперегревателей и коллекторов энергетических установок, длительно работающих при температурах 500 – 550°C. Перлитные стали содержат относительно малые количества углерода и обычно легированы хромом, молибденом и ванадием (марки 12ХМ, 12Х1МФ). Стали этого класса используют в закаленном или нормализованном и высокоотпущенном состоянии.

2. **Мартенситные стали.** Стали мартенситного класса используют для изготовления деталей энергетического оборудования (лопатки, диафрагмы, турбинные диски, роторы), длительно работающих при температурах 600 – 620°C. Стали более значительно легированы хромом, а также вольфрамом, молибденом, ванадием (марки 15Х11МФ, 15Х12ВНМФ). Высокая жаропрочность этих сталей достигается при закалке от 1000 – 1050°C в масле на мартенсит с последующим отпуском на сорбит или троостит.

Клапаны выхлопа двигателей внутреннего сгорания небольшой и средней мощности изготавливают из **сильхромов** – хромокремнистых сталей мартенситного класса типа 40Х9С2, 40Х10С2М. Клапаны более мощных двигателей изготавливают из аустенитных сталей.

3. **Аустенитные стали.** Из этих сталей изготавливают роторы, диски, лопатки газовых турбин, клапаны дизельных двигателей, работающие при температурах 600 – 700°C. Хромоникелевые аустенитные стали для увеличения жаропрочности дополнительно легируют вольфрамом, молибденом, ванадием, ниобием, бором и другими элементами. К жаропрочным сталям аустенитного класса относятся стали 09Х14Н16Б, 09Х14Н19В2БР, 45Х14Н14В2М.

Термообработка этих сталей состоит из закалки и старения при температурах выше эксплуатационных. При старении происходит выделение из аустенита мелкодисперсных избыточных фаз, что дополнительно увеличивает сопротивление стали ползучести.

В таблице 5.3 приведены основные свойства некоторых жаропрочных сталей.

Таблица 5.3 - Свойства жаропрочных сталей (ГОСТ 5632–72)

Материал		Средняя доля основных легирующих элементов, %	Температура, °С		Жаропрочные свойства		
Марка	Группа		максимальная рабочая	начала интенсивного окисления	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	Температура испытания, °С
12Х1МФ	Перлитные стали	0,12 С; 0,1 Сr; 0,3 Мо; 0,2 V	570–585	600	140	84	560
25Х2М1Ф			520–550	600	160–220	70	550
15Х5М	Мартенситные стали	До 0,15 С; 5,2 Сr; 0,5 Мо	600	650	100	40	540
12Х18Н10Т	Аустенитные стали	До 0,12 С; 18 Сr; 10 Ni; 0,5 Ti	600	850	80–100	30–40	660
10Х11Н20ТЗР			700	850	400	–	700

Более высокие рабочие температуры (до 1000 – 1100°С и более) выдерживают так называемые суперсплавы, выплавленные на основе элементов VIII группы периодической системы – никелевые, кобальтовые, железоникелевые сплавы. Их применяют при изготовлении газотурбинных двигателей для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Для работы при еще более высоких температурах применяют тугоплавкие металлы и керамические материалы.

5.5 Суперсплавы

Началом истории суперсплавов можно считать 1929 г., когда Бедфорд и Пиллинг дополнительно легировали небольшими добавками *Ti* и *Al* разработанный ранее жаростойкий хромоникелевый сплав с ГЦК решеткой. Введение этих элементов обеспечило существенный прирост сопротивлению ползучести. Интересно, что появление суперсплавов случайно совпало по времени с нача-

лом разработки реактивного двигателя. В конце 1930-х годов в Германии и Англии были созданы первые образцы самолетов с турбинными двигателями. Появление новых конструкций обусловило необходимость разработки новых сплавов с высокой жаропрочностью.

Химический состав и основные свойства некоторых отечественных суперсплавов на никелевой основе приведен в таблице 5.4. Сплавы выплавлены с применением вакуумно-дугового переплава.

Таблица 5.4 - Состав и свойства никелевых суперсплавов после закалки и старения

Марка сплава	Средняя массовая доля основного легирующего элемента, %	Плотность при 20 °С, г/см ³	σ _в , МПа, при t, °С		
			20	700	800
ХН77ТЮР (ЭИ437Б)	< 0,07 С; 20 Cr; 2,6 Ti; 0,8 Al; < 0,01 В; ост. Ni	8,2	950	800	370
ХН55ВМТКЮ	< 0,12 С; 10,5 Cr; 5 Мо; 5,5 W; 14 Со; 4 Al; 1,6 Ti; 0,5 V; ост. Ni	8,4	1000	900	700
ХН55ВМКЮ	< 0,1 С; 9,5 Cr; 7,2 Мо; 6,7 W; 5,7 Al; 12 Со; < 0,02 В; ост. Ni	8,45	1100	1080	1000

Продолжение таблицы 5.4

σ _{0,2} , МПа, при t, °С			δ ₅ , %, при t, °С		Длительная прочность на базе 1000 ч, МПа, при t, °С		Рабочая температура, °С
20	700	850	20	850	700	800	
620	550	300	15	12	300	100	До 750
750	700	500	6	12	600	320	До 850
750	750	700	9	5	—	310	До 950

При 950°С сплав ХН55ВМКЮ сохраняет прочность на уровне σ_в = 550 МПа; σ_{0,2} = 400 МПа и длительную прочность на базе 100 ч $\sigma_{100}^{950} > 140$ МПа и на базе 1000 ч $\sigma_{1000}^{950} > 65$ МПа. Этот сплав применяют для изготовления лопаток газовых турбин и других деталей, работающих длительно под нагрузкой при температурах до 950°С.

Суперсплавы на никелевой основе в качестве особо жаропрочных материалов имеют наибольшее распространение. Гомологические рабочие темпера-

туры никелевых сплавов выше, чем у других систем легирования, и в двигателях с высокими техническими характеристиками их доля превышает 50 %. Суперсплавы имеют сложный химический состав, насчитывающий до 10 – 12 компонентов.

Железо в сплавах присутствует обычно в виде примесей, хотя имеется ряд марок, содержащих до 30 % и более железа. Легирование хромом (15 – 20 %) обеспечивает стойкость к высокотемпературной коррозии. Молибден и вольфрам, находящиеся либо в твердом растворе, либо в карбидах, повышают жаропрочность сплава. Алюминий и титан с никелем образуют γ' -фазу $Ni_3(Al, Ti)$, являющуюся основным упрочнителем. Кобальт вводится в никелевые сплавы для понижения энергии дефектов упаковки и интенсифицирует дисперсионное твердение, обусловленное выделением γ' -фазы.

В никелевых сплавах после закалки или диффузионного отжига и последующего старения происходит дисперсионное твердение с образованием интерметаллида γ' -фазы. Температура нагрева под закалку и температура диффузионного отжига примерно равны и составляют обычно около 1100 – 1300°C. Выдержка при высоких температурах приводит к растворению интерметаллидных фаз с образованием однородного твердого раствора с низкой твердостью и получением необходимого размера зерна. Одно- или двухступенчатое старение проводят при температурах 700 – 950°C.

Выделяющаяся при старении из твердого раствора интерметаллидная γ' -фаза обладает уникальными свойствами и вносит определяющий вклад в упрочнение. Как и твердый раствор, она имеет ГЦК структуру и выделяется когерентно. Прочность γ' -фазы увеличивается с ростом температуры, а ее пластичность не дает ей стать источником разрушения. Сопротивление ползучести никелевых сплавов зависит от морфологии выделившихся интерметаллидов и их объемной доли (рисунок 5.2). Чем мельче выделения и меньше расстояние между ними, тем выше сопротивление ползучести. Доля выделений больше, чем в жаропрочных аустенитных сталях.

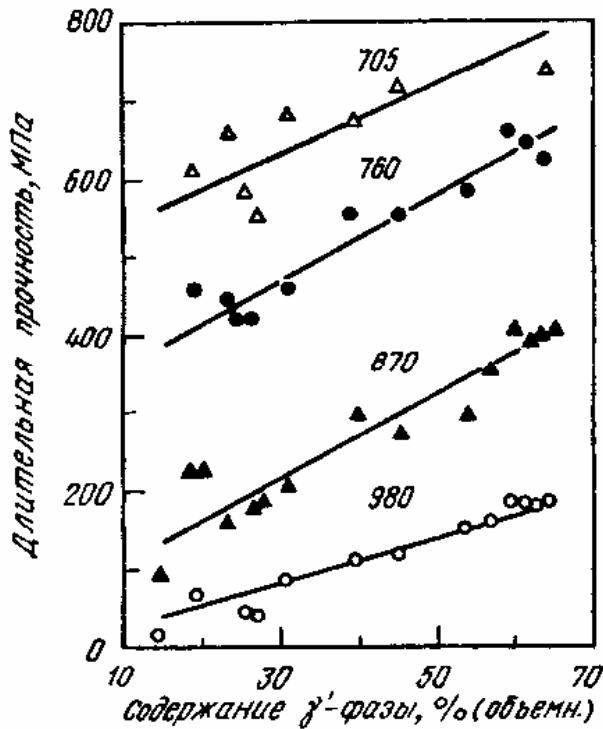


Рисунок 5.2 – Влияние объемной доли γ' -фазы на длительную прочность на базе 100 ч для жаропрочных никелевых сплавов. Числа у кривых – температура испытания, °C

Никелевые сплавы, объемная доля γ' -фазы в которых превышает 50 %, уже нельзя подвергать горячей деформации обычными способами; изделия из них получают методом точного литья.

В кобальтовые сплавы для стабилизации ГЦК структуры вводится никель. Эти сплавы имеют более высокую концентрацию углерода, так как их основное упрочнение осуществляется за счет образования карбидов $Me_{23}C_6$ и MeC . После диффузионного отжига при температурах порядка 1200°C и последующей выдержке при 750 – 800°C формируется структура с мелкодисперсными вторичными карбидами.

Определяющей для длительной прочности никелевых и кобальтовых сплавов является стабильность структуры. Структурные изменения обусловлены процессами старения и сводятся к выделению карбидов, трансформации γ' -фазы или образованию других интерметаллидных фаз, а также к образованию обогащенной хромом хрупкой σ -фазы. Вследствие повышенной диффузионной способности выделения фаз могут протекать относительно быстро при высоких

рабочих температурах. Выделения формируются на границах зерен и покрывают границы подобно пленке, понижая сопротивление ползучести.

Аналогично аустенитным сталям добавки незначительного количества бора и частично циркония могут затормаживать диффузию на границах зерен и тем самым способствовать повышению стабильности границ.

Жаропрочные суперсплавы должны содержать минимальные концентрации таких вредных примесей, как *S, P, Pb, Bi, Te*.

Целью перспективных разработок суперсплавов является повышение надежности и экономичности за счет снижения содержания дорогостоящих легирующих элементов. До температуры 680°C целесообразно использовать железоникелевые сплавы с высокими свойствами, хорошей обрабатываемостью и более низкой ценой, чем у сплавов на никелевой основе.

Направление дальнейших исследований должно пойти по пути разработки суперсплавов с еще большим сопротивлением ползучести, максимальной стойкостью к окислению, сопротивлением термомеханической усталости и повышенной структурной стабильностью. Сопоставление свойств и надежности изделий, изготовленных по разным технологическим схемам, показало технические и экономические преимущества монокристаллической литейной технологии. Для монокристаллических отливок разрабатываются специальные суперсплавы с низким содержанием элементов, упрочняющих границы зерен (*C, B, Zr, Hf*), и дополнительным легированием рением с небольшими добавками иттрия и редкоземельных элементов.

6 КОРРОЗИЯ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

6.1 Общие сведения

Коррозией (лат. *corrodere* – разъедать, разрушать) называют разрушение материалов под влиянием окружающей среды в результате ее химического или электрохимического воздействия.

Обычно рассматривают коррозию металлических материалов. Однако это явление характерно не только для металлов и сплавов, аналогичные процессы могут происходить и в неметаллических материалах – пластмассах, керамике. Примером такого коррозионного воздействия может служить износ футеровки плавильных печей под действием жидкого, химически активного шлака.

Ущерб, причиняемый коррозией, может быть прямым и косвенным. Прямой ущерб включает стоимость замены подвергшихся коррозии частей машин, трубопроводов, устройств. Для восстановления пораженных коррозией оборудования и конструкций ежегодно расходуется не менее 10 % продукции мирового металлургического производства.

Косвенный ущерб от коррозии связан с простоем оборудования в результате аварий, ухудшением качества продукции, например в результате ее загрязнения, увеличением расхода топлива, материалов, энергии. Так, при выходе из строя химической аппаратуры не выпускается продукция, отказ в работе двигателей приводит к простоем ценного оборудования, нарушение герметичности газо- и нефтепроводов делает возможной утечку ценного сырья. Если в результате коррозии водопроводной системы прекращается подача воды на металлургический завод, то ремонт водопровода будет стоить во много раз меньше, чем расходы, связанные с остановкой завода на несколько часов. В зависимости от страны и климатических условий суммарный ущерб, наносимый коррозией, достигает уровня 3 – 10% валового продукта.

Проникновение в результате коррозии газа, нефти и других продуктов в окружающую среду приводит не только к материальным потерям, но и к угрозе

жизнеобеспечению человека и природы. Если ущерб от замены и ремонта оборудования можно хотя бы рассчитать, то ущерб окружающей среде не поддается расчету.

В зависимости от свойств окружающей среды и характера ее физико-химического воздействия на материал различают:

1) химическую коррозию, обусловленную воздействием сухих газов, а также жидкостей, не являющихся электролитами (нефть, бензин, фенол);

2) электрохимическую коррозию, обусловленную воздействием жидких электролитов: водных растворов солей, кислот, щелочей, влажного воздуха, грунтовых вод, т. е. растворов, содержащих ионы и являющихся проводниками электричества.

Наиболее распространенным видом *химической коррозии* является газовая коррозия при высоких температурах – процесс взаимодействия с кислородом или активными газовыми средами (галогены, диоксид серы, сероводород, пары серы, диоксид углерода и т. д.). При газовой коррозии разрушаются такие ответственные узлы и детали, как лопатки газовых турбин, сопла реактивных двигателей, арматура печей.

В производственных условиях чаще всего сталкиваются с окислением металлов, в случае сплавов на основе железа – с образованием окалина. Защитные свойства металлов от окисления обусловлены образованием сплошных оксидных пленок на их поверхности. Для обеспечения сплошности пленок необходимо, чтобы объем оксида $V_{ок}$ был больше объема металла $V_{мет}$, из которого он образовался: $V_{ок}/V_{мет} > 1$. В противном случае получается прерывистая пленка, не способная эффективно защитить металл от коррозии. Такая пленка характерна для магния ($V_{ок}/V_{мет} = 0,79$), что затрудняет защиту сплавов на его основе от коррозии.

Помимо сплошности оксидные пленки должны обладать высокими механическими свойствами, иметь хорошее сцепление с металлом и достаточную толщину, обеспечивающую высокие защитные характеристики. Этим требованиям удовлетворяет пленка оксида хрома Cr_2O_3 , что обуславливает высокую

устойчивость против коррозии сталей и жаростойких сплавов с высоким содержанием хрома.

Электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов. При электрическом контакте двух металлов или двух различающихся по свойствам фазовых составляющих одного металла, которые обладают разными электродными (электрохимическими) потенциалами, но находятся в одном электролите, образуется гальванический элемент. Поведение металлов или отдельных фаз зависит от значения их электродного потенциала. Металл или фаза, имеющие более отрицательный электродный потенциал (анод), отдают положительно заряженные ионы в раствор и растворяются (рисунок 6.1). Избыточные электроны перетекают в металл или фазу, имеющие более высокий электродный потенциал (катод). Катод при этом не разрушается, а электроны из него удаляются во внешнюю среду. Чем ниже электродный потенциал металла или фазы по отношению к стандартному водородному потенциалу, принятому за нулевой уровень¹, тем легче металл или фаза отдают ионы в раствор, тем ниже их коррозионная стойкость.

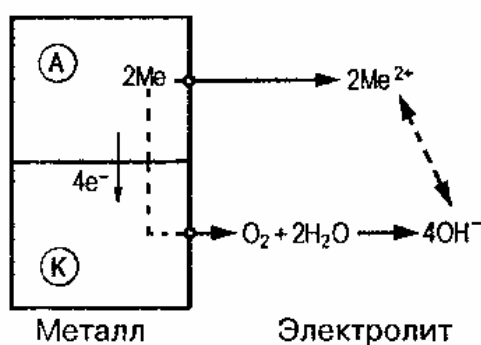


Рисунок 6.1 – Схема электрохимического коррозионного процесса

Значения электродного потенциала E_0 некоторых металлов приведены ниже:

¹ Водородный потенциал может быть практически измерен с помощью водородного электрода, представляющего платиновую проволоку, погруженную в 1 н. раствор HCl и обтекаемую газообразным водородом.

Элемент	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
$E_0, \text{В}$	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,28	-0,25
Элемент	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>H</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	
$E_0, \text{В}$	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,79	+0,80	+1,50	

Ход электрохимического процесса определяется разностью потенциалов элементов, который, например, для пары *Cu – Zn* разность потенциалов составляет 1,1В.

В случае замкнутой цепи медь является катодом, а цинк – анодом, что приводит к его растворению. Если приложить напряжение более 1,1 В, то анод и катод поменяются местами, что приведет к растворению меди и восстановлению металлического цинка.

В зависимости от коррозионной среды различают два вида электрохимической коррозии – с водородной и кислородной деполяризацией.

Коррозия с *водородной деполяризацией* характерна для разрушения металлов в кислотной среде. Примером может служить та же пара *Cu – Zn*, находящаяся в растворе H_2SO_4 (рисунок 6.2).

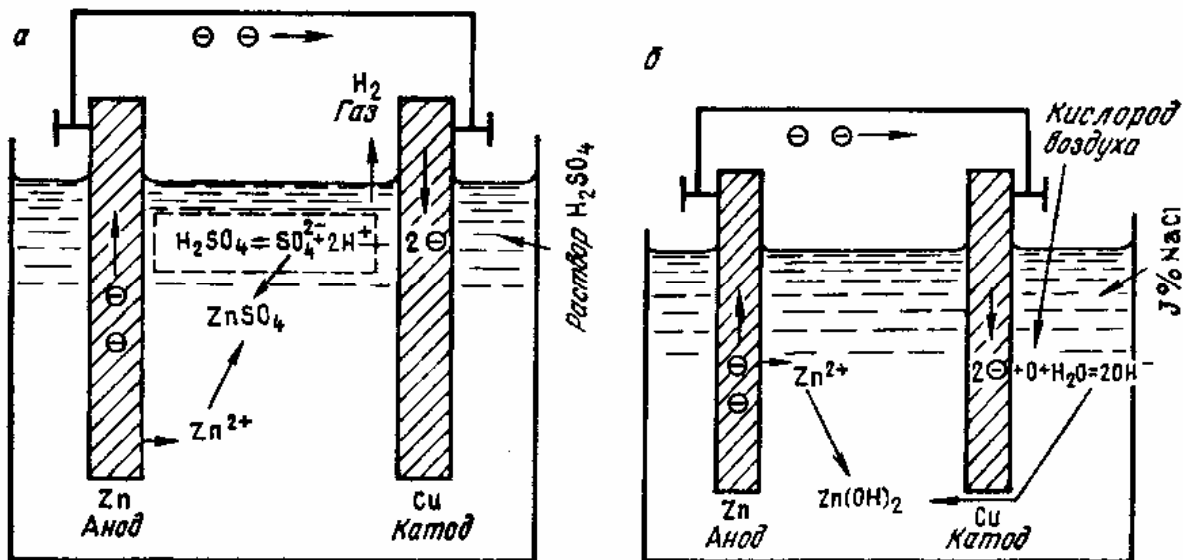
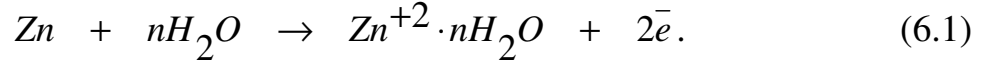


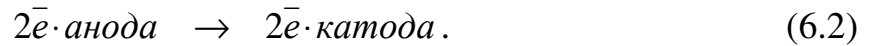
Рисунок 6.2 – Схемы процессов, протекающих в гальваническом элементе:
а – водородная деполяризация; *б* – кислородная деполяризация

Благодаря отрицательному потенциалу цинк разрушается и в раствор переходят положительные ионы цинка.

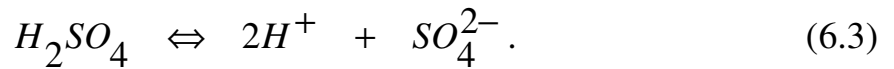
Вследствие полярного строения молекул воды происходит гидратация ионов



Освобождающиеся электроны движутся по внешней цепи от анода к катоду



Вблизи катода имеются положительные ионы водорода H^+ , образовавшиеся в результате диссоциации серной кислоты

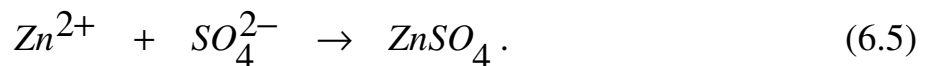


Ионы водорода, соединяясь с подошедшими к катоду электронами, образуют молекулы водорода, пузырьками выделяющегося с поверхности катода



Ионы водорода выступают в роли деполяризаторов. Они отводят электроны с катода и способствуют восстановлению его потенциала.

Продуктом коррозии является сульфат цинка, образовавшийся в результате соединения ионов SO_4^{2-} с перешедшими в раствор ионами Zn^{2+}

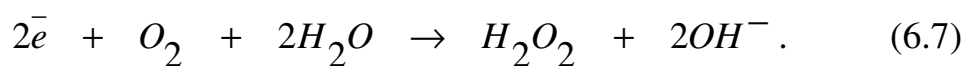


При *кислородной деполяризации* электроны отводятся кислородом, растворенным в электролите и попадающим туда из воздуха. Примером может служить коррозия цинка в контакте с медью в водном растворе какой-либо соли, например *NaCl*, водимой для увеличения электропроводности среды.

Электроны отводятся с катода путем взаимодействия с кислородом и водой по схеме

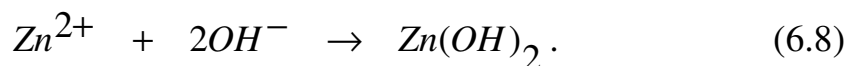


Возможна схема с образованием пероксида водорода



В обоих случаях деполяризатором является кислород. От подвода кислорода к аноду зависит скорость всего коррозионного процесса.

Образующиеся гидроксильные ионы, соединяясь с ионами цинка, образуют $Zn(OH)_2$



Анализ работы гальванических элементов позволяет заключить, что *при коррозии всегда разрушается анод из металла с меньшим электродным потенциалом. Катод не разрушается и является электродом, на котором осуществляются процессы деполяризации.*

6.2 Виды электрохимической коррозии

Приведенная схема работы гальванической пары лежит в основе электрохимической коррозии металлов и сплавов. Разные фазовые составляющие, присутствующие в структуре сплава, находясь в электролите, приобретают разные по величине и знаку электродные потенциалы. Чем больше различие в электродных потенциалах отдельных фазовых составляющих, тем активнее будет протекать коррозионный процесс и коррозионное разрушение сплава. Электрохимическая гетерогенность поверхности металла является причиной коррозии. *Более коррозионностойкими являются сплавы со структурой однородного твердого раствора.*

Однако даже в случае однородной структуры коррозия может развиваться за счет образования анодных областей из-за наличия межкристаллитной пористости, различия остаточных напряжений в отдельных зернах и других факторов.

Особенно сильно электрохимическая коррозия развивается в случае контакта в конструкции разнородных материалов с разными потенциалами (на-

пример, коррозия стальных деталей в контакте с медными или магниевых сплавов в контакте со сталью).

Иллюстрацией могут служить две стальные пластинки, одна из которых покрыта оловом, а другая цинком. Нарушение этих пленок приводит к тому, что из-за разности электродных потенциалов железо в пластинке с оловом становится анодом, и подвергается коррозионному разрушению. В пластинке с цинком сталь становится катодом. Цинк, разрушаясь, защищает железо от коррозии. Этим объясняется долговечность строительной жести, домашних ведер, оцинкованных кузовных листов и др.

Схемы основных разновидностей электрохимической коррозии приведены на рисунке 6.3.

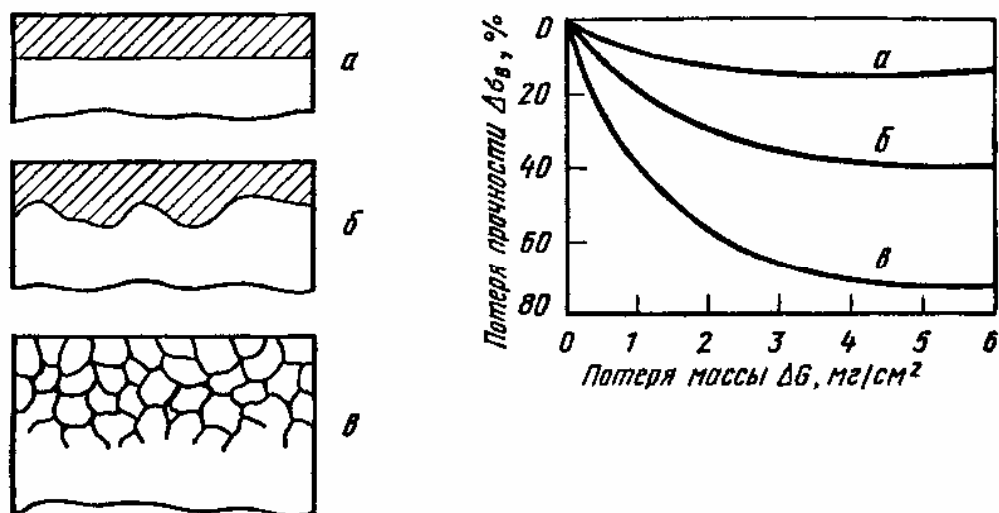


Рисунок 6.3 – Основные разновидности электрохимической коррозии (схема) и их относительное влияние на прочность листового дюралюмина: *a* – равномерная коррозия; *б* – местная коррозия; *в* – межкристаллитная коррозия

В случае однофазного материала, например чистого металла или однородного твердого раствора, коррозия распространяется равномерно по всей поверхности детали – происходит так называемая общая или равномерная коррозия (рисунок 6.3, *a*). Обработка, ведущая к гомогенизации структуры, делает сплав более устойчивым против электрохимической коррозии. Примером такой обработки является закалка хромоникелевой коррозионностойкой стали или

отжиг оловянистых бронз, имеющих после литья неоднородное строение вследствие ликвации. Наоборот, нагрев сплавов, приводящий к распаду пересыщенного твердого раствора и выделению частиц второй фазы, снижает коррозионную стойкость. Разность потенциалов отдельных составляющих микроструктуры способствует электрохимической коррозии.

В неоднородных металлах коррозия носит местный характер, охватывая отдельные анодные участки их поверхности с низким значением электродного потенциала (рисунок 6.3, б). К местной коррозии относятся *pitting* или точечная коррозия, а также пятнистая и язвенная ее разновидности. Очаги местной коррозии являются концентраторами напряжений.

Анодными участками могут быть границы зерен и фаз, в то время как зерна сами по себе являются катодами. В этом случае развивается наиболее опасный вид коррозии – *межкристаллитная коррозия* (МКК). Она почти незаметна с поверхности и распространяется в глубь металла по границам зерен (рисунок 6.3, в). В результате межкристаллитной коррозии нарушается связь между зернами, при постукивании по металлу пропадает характерный металлический звук, и после приложения нагрузки металл легко разрушается.

Межкристаллитная коррозия высокохромистой стали обусловлена выделением при повышенных температурах по границам зерен карбидов типа $Cr_{23}C_6$. Эти карбиды образуются в результате диффузии углерода из всего объема зерна, а хрома – только с приграничных областей. Углерод перемещается по межузельному механизму диффузии (по механизму внедрения), который по сравнению с перемещением атомов по механизму замещения характеризуется высокой подвижностью. Это приводит к снижению содержания хрома в приграничных областях ниже его критической концентрации 12 – 14 % и скачкообразному падению электродного потенциала с +0,2 до –0,6 В. Границы зерен становятся анодом по отношению к металлу внутри зерен.

Эффективным средством, подавляющим межкристаллитную коррозию, является максимальное снижение содержания углерода и введение в

сталь таких сильных карбидообразующих элементов, как титан или ниобий, обладающих большим сродством к углероду, чем хром.

При одновременном действии коррозионной среды и нагрузки или остаточных напряжений возникает коррозия под напряжением, проявляющаяся в виде коррозионного растрескивания или сетки трещин. *Места концентрации напряжений имеют более низкий электродный потенциал и приобретают характер анодных участков.*

Из повседневной жизни известно, что в поврежденных местах кузовов автомобилей, а также в местах деформаций листового металла продукты коррозии появляются чаще всего. Высокие остаточные напряжения являются причиной ускоренной коррозии сварных швов, околошовной зоны, болтовых, заклепочных и других соединений.

Большое влияние на процесс коррозии в водных средах оказывает растворенный в жидкости кислород. *При достаточном содержании кислорода на поверхности образуется защитная оксидная пленка, повышающая электродный потенциал металла. Наиболее опасные анодные зоны создаются в местах плохой аэрации, где затруднен доступ кислорода из воздуха.* Хорошо известно, что та часть стальной плиты, которая находилась под слоем песка, корродирует в большей степени по сравнению с той частью, которая оставалась под непосредственным влиянием атмосферы. Стальные гвозди в старых деревянных конструкциях разрушаются гораздо быстрее, чем их головки, расположенные снаружи. Аналогичное явление наблюдается в щелях замкнутых профилей (пример – пороги автомобилей), на стыке листов, на резьбовой поверхности в болтовых соединениях, на грязной поверхности и т. д. Примеры таких случаев представлены на рисунке 6.4, а в таблице 6.1 представлены некоторые группы коррозионных пар.

Внутренние напряжения сами по себе трудно обвинить в появлении коррозии. Интенсифицируя это явление, они становятся инициаторами анодного процесса. Неоднородность внутренней структуры материала способствует кор-

розии. Коррозионные явления усиливаются при наложении анодной напряженности на структурную.

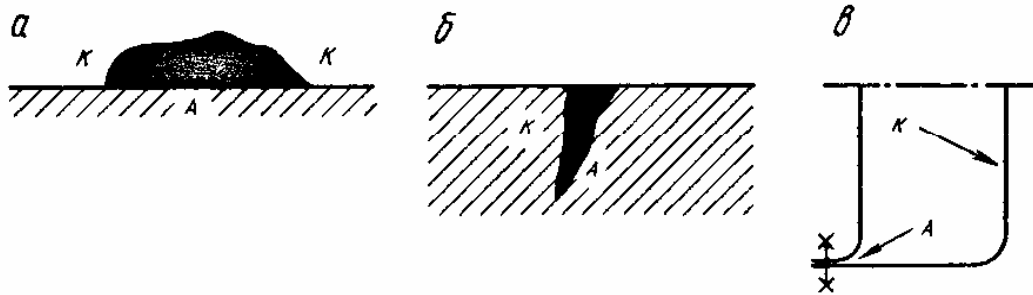


Рисунок 6.4 – Коррозионные пары, образовавшиеся при загрязнении поверхности стального листа (а), в устье трещины (б), в щели замкнутого профиля (в)

Состав атмосферы также оказывает влияние на коррозию сплавов. В городах, где воздух загрязнен промышленными газами, коррозия проявляется значительно сильнее, чем в сельской местности. Для стальных деталей особенно вредными являются сернистый газ SO_2 , сероводород H_2S , хлор Cl_2 и хлористый водород HCl .

Хлористый водород также опасен для алюминиевых и магниевых сплавов. Для медных сплавов характерна повышенная коррозия в атмосфере аммиака NH_3 .

По повышению коррозионной агрессивности различные виды атмосфер могут быть расположены в следующий ряд: сухая континентальная, морская чистая, морская индустриальная, индустриальная, индустриальная сильно загрязненная.

Коррозионная усталость – это процесс постепенного накопления повреждений материала под действием переменных напряжений и коррозионно-активных сред. Образование и развитие усталостных трещин сопровождается проникновением коррозионной среды в эти трещины и облегчает разрушение. Этому виду разрушения подвержены практически любые конструкционные материалы на основе железа, алюминия, титана, меди и других металлов. Особая

опасность коррозионно-усталостного разрушения состоит в том, что оно может проходить практически в любых, в том числе таких слабых коррозионных средах, как влажный воздух, газы, влажные машинные масла и др. Поэтому коррозионная усталость металлов и сплавов наблюдается во всех отраслях техники,

Таблица 6.1 - Примеры коррозионных пар

Группа коррозионных пар	Коррозионная пара	Анод	Катод
Коррозионные пары из двух различных материалов	Fe-Zn	Zn	Fe
	Fe-Sn	Fe	Sn
	Fe-H ₂	Fe	H ₂
	Cu-H ₂	H ₂	Cu
	Перлит	Феррит	Цементит
Структурные или напряженные коррозионные пары	Cu-Al	Al	Cu
	Границы зерен	Область с большей внутренней энергией	Область с меньшей внутренней энергией
	Мелкие и крупные зерна	Границы зерен	Тело зерна
	Дефекты структуры	Мелкие зерна	Крупные зерна
	Деформированные детали	Дефекты	Структура без дефектов
	Напряженные болтовые, клепаные, сварные соединения	Зона деформации	Недеформированная зона
Концентрационные коррозионные пары	Напряженные болтовые, клепаные, сварные соединения	Напряженные зоны	Зоны, свободные от напряжений или с меньшими напряжениями
	Различная концентрация электролита	Зона с меньшей концентрацией реагента	Зона с большей концентрацией реагента
	Разная концентрация кислорода (доступ воздуха)	Электролит с меньшей концентрацией	Электролит с большей концентрацией
	Загрязненная поверхность	Меньшая концентрация кислорода – затруднен доступ воздуха	Большая концентрация кислорода – облегчен доступ воздуха
	Загрязненные или окисленные области	Участки чистой поверхности	

прежде всего в энергетической, нефтегазодобывающей, горнорудной промышленности, в морском, наземном и воздушном транспорте.

При коррозионо-усталостном нагружении разрушение может произойти при напряжениях, значительно меньших обычного предела усталости. При этом величина условного предела усталости приближается к нулевому значению. Объясняется это тем, что даже при минимальных напряжениях или их отсутствии недостаточно защищенный металл разрушится только от коррозии. Прогрессирующий рост трещин усталости обусловлен с одной стороны низким значением электродного потенциала в месте концентрации напряжений, а с другой – легким разрушением защитной оксидной пленки в устье трещины при переменном нагружении.

6.3 Методы защиты от коррозии

Методы защиты от коррозии можно объединить в следующие группы:

- 1) нанесение защитных покрытий и пленок;
- 2) изменение электрохимического потенциала защищаемого материала по отношению к среде на границе фаз;
- 3) модификация коррозионной среды.

Борьба с коррозией с применением защитных покрытий является наиболее распространенным способом. В качестве защитных применяют металлические и неметаллические покрытия.

Металлические покрытия могут быть выполнены из металла более или менее благородного, чем подложка. В связи с этим они делятся на две группы: катодные и анодные покрытия.

К **катодным покрытиям** относятся те покрытия, электрохимический потенциал которых в данных условиях больший, чем у защищаемого металла. На алюминий почти всегда наносят катодные покрытия. Покрытия из благородных металлов на стали имеют такой же характер. Катодные покрытия защищают металл только благодаря его изоляции от атакующей среды. Поэтому свою роль

они выполняют только при наличии полной сплошности. Если в катодном покрытии образуется щель, то в условиях коррозии она становится катодом, а открытая часть защищаемого металла – анодным элементом. Анодная поверхность при этом значительно меньше, чем катодная. Электрохимическое разрушение металла концентрируется на небольшой поверхности. Учитывая опасности, кроющиеся в возможных несплошностях катодных покрытий, их делают сравнительно большой толщины.

Анодные покрытия – это покрытия, выполненные из металла, у которого электродный потенциал меньше, чем у защищаемого металла. Для железа, работающего в малоокислых или нейтральных растворах, анодными покрытиями являются цинк, алюминий. Защитные свойства анодных покрытий состоят не только в механической изоляции металла от коррозионной среды. Они заключаются еще и в электрохимическом воздействии. В случае нарушения покрытия и образования коррозионного элемента, защищаемый металл, являющийся катодом, не разрушается. Небольшие несплошности в анодных покрытиях не опасны.

Металлические покрытия наносят электроосаждением, погружением в расплавленные металлы, металлизацией напылением, химическим осаждением солей, диффузией и т. д. В последнее время все большее распространение получает нанесение покрытий в вакууме.

Неметаллические покрытия применяются в случае возникновения химической реакции металла в соответствующих средах. К ним, в частности, относят оксидные алюминиевые покрытия, полученные в ходе специального электролитического процесса. Фосфатные покрытия применяются в большинстве случаев с дополнительными защитными средами, как, например, краски, лаки и т. п. Фосфатирование стали состоит в погружении изделия в разбавленный раствор фосфорной кислоты и кислых фосфатов цинка или магния. В результате реакции образуется нерастворимый фосфат железа, который в ходе процесса плотно покрывает поверхность металла. К этой же группе относят керамические покрытия и стекловидные эмали. Эти покрытия достаточно стойки

к воздействию минеральных и органических кислот. Их недостатком является повышенная хрупкость и низкая стойкость в условиях резких перепадов температуры.

К органическим покрытиям относятся разнообразные лакокрасочные материалы.

Знание механизма коррозии позволило создать методы коррозионной защиты путем наложения на металл такого потенциала, при котором он становится термодинамически устойчивым. К таким методам относятся катодная защита и уменьшение агрессивности среды, окружающей металлоконструкцию.

Катодная защита состоит в присоединении к защищаемой конструкции анода-протектора с более отрицательным электрохимическим потенциалом. Протектор (лат. *protector* – покровитель, защитник) и служит таким анодом, препятствующим разрушению защищаемого сплава; сам протектор при коррозии постепенно разрушается.

Протектором может являться любой металл, имеющий по отношению к данному сплаву более отрицательный потенциал. Однако разница в потенциалах не должна быть слишком большой, чтобы при электрохимическом процессе не происходило быстрого разрушения протектора.

Протекторы представляют собой обычно небольшие пластинки, присоединяемые к защищаемой детали заклепками или болтами. Катодную или протекторную защиту широко применяют при защите от морской и подземной коррозии металлоконструкций, коммуникаций, трубопроводов, сосудов и т. д. В качестве анодов-протекторов для защиты стальных изделий обычно применяют сплавы магния или цинка. Защита может также осуществляться присоединением защищаемого металла к отрицательному полюсу постоянного тока.

Для **уменьшения агрессивности окружающей среды** в нее вводят добавки, называемые **ингибиторами коррозии**, которые или способствуют пассивации металла, или значительно снижают скорость его коррозии. Условием использования ингибиторов является эксплуатация изделия в замкнутой среде постоянного состава.

Различают анодные и катодные ингибиторы. В качестве анодных ингибиторов коррозии используют различные вещества, образующие нерастворимые соединения на анодных участках. Одним из таких пассиваторов является хром-пик $K_2Cr_2O_7$, вводимый в количестве 2 – 3 г/л в раствор охлаждающей жидкости.

Катодные ингибиторы тормозят катодный процесс. К их числу относятся различные травильные присадки, добавляемые в количестве 1 – 2 % в кислоты для снятия окалины без разрушения основного металла.

Летучие ингибиторы, такие как нитрат натрия $NaNO_2$, применяют для пропитки бумаги, в которую заворачивают детали, подлежащие хранению или транспортировке. Испаряясь, они насыщают окружающее детали пространство, создавая защитную газовую среду. Летучие ингибиторы отличаются высокой эффективностью. Стальные изделия, завернутые в бумагу, обработанную $NaNO_2$, в условиях относительной влажности 85 % не ржавеют в течение 5 лет. Преимуществом летучих ингибиторов является отказ от применения защитных покрытий, удобство расконсервации и постоянная готовность деталей к немедленному использованию без дополнительной обработки.

6.4 Коррозионностойкие стали

Устойчивость против коррозии повышается при введении в состав стали хрома, алюминия, кремния. Эти элементы образуют непрерывную прочную оксидную пленку и повышают электродный потенциал, т. е. увеличивают электроположительность стали. Алюминий и кремний повышают хрупкость стали и применяются реже хрома. При содержании хрома более 12 % сталь резко изменяет электродный потенциал с электроотрицательного (–0,6 В) на электроположительный (+0,2 В). На поверхности образуется плотная защитная пленка оксида Cr_2O_3 .

Сталь, содержащая 12 – 14 % Cr , устойчива против коррозии в атмосфере, морской воде, ряде кислот, щелочей и солей. Кроме хрома, в состав коррозион-

нстойких сталей вводят также другие элементы – чаще никель. С ростом содержания хрома коррозионная стойкость стали растет.

Коррозионностойкие стали (corrosion-resistant steel) обычно делят на хромистые ферритные, содержащие 12 – 25 % *Cr* и 0,07 – 0,2 % *C* и хромистые мартенситные, содержащие 12 – 18 % *Cr* и 0,15 – 1,2 % *C*, а также аустенитные стали, содержащие 12 – 18 % *Cr*, 8 – 30 % *Ni* и 0,02 – 0,25 % *C*.

Хромистые стали коррозионностойки при температуре до 300°С в водопроводной воде, влажной атмосфере, растворах азотной кислоты и многих органических кислотах. В морской воде хромистые стали подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением.

Содержание углерода в коррозионностойких аустенитных сталях ограничено, и желательно, чтобы оно было ниже предела растворимости углерода в легированном никелем аустените при 20°С, составляющего 0,04 %. Присутствие в стали более высоких концентраций углерода может приводить к образованию карбидов хрома типа $Cr_{23}C_6$, вследствие чего твердый раствор обедняется хромом и создается двухфазная структура. При этом снижается коррозионная стойкость стали. Для предотвращения образования карбидов хрома, особенно при технологических нагревах, связанных с проведением операций сварки или пайки и опасностью возникновения межкристаллитной коррозии, в сталь вводят дополнительно титан, ниобий или тантал. Эти элементы связывают углерод в карбиды типа TiC , NbC , TaC , оставляя хром в твердом растворе. Необходимое количество титана для введения в сталь определяют по формуле

$$Ti = (C - 0,02) \cdot 5, \quad (6.9)$$

где *C* – содержание углерода в стали.

Стали, не склонные к межкристаллитной коррозии, называют стабилизированными. Эффект стабилизации может быть достигнут, помимо введения сильных карбидообразующих элементов, снижением содержания углерода ниже 0,04 %.

Хромоникелевые коррозионностойкие стали содержат дефицитный и дорогостоящий никель и поэтому имеют высокую стоимость. В ряде случаев при-

меняют более дешевые стали, в которых весь никель или часть его заменены марганцем. Например, до температур -196°C и в слабоагрессивных средах вместо стали 12Х18Н10Т может быть использована сталь 10Х14Г14Н4Т.

Азот повышает стабильность аустенита, поэтому для повышения коррозионной стойкости можно использовать более высокие концентрации хрома и молибдена, не увеличивая склонность стали к выделению интерметаллидных фаз. Примером может служить сталь 03Х20Н16АГ6, используемая в криогенной технике.

6.5 Коррозионностойкие сплавы цветных металлов

Различают две группы коррозионностойких цветных металлов:

– не пассивирующиеся металлы с высоким электродным потенциалом (*Au, Pt, Ag, Cu* и сплавы на их основе);

– пассивирующиеся металлы, образующие на поверхности плотные защитные пленки оксидов (*Ti, Al, Cr*).

Золото, платина, серебро коррозионностойки практически в любых средах, кроме некоторых концентрированных кислот. Медь сохраняет коррозионную стойкость во влажной атмосфере, морской воде и многих органических кислотах. Для подавления склонности латуней к коррозионному растрескиванию во влажной атмосфере проводят отжиг для снятия внутренних напряжений.

Пассивирующиеся металлы характеризуются высокой коррозионной стойкостью в сухой и влажной воздушной среде, в органических и неорганических кислотах.

Титан по сопротивлению коррозии уступает только золоту и платине. Высокая коррозионная стойкость титана объясняется образованием на поверхности стойкой пассивирующей пленки оксида TiO_2 . Он сохраняет коррозионную стойкость даже при нагреве во влажной атмосфере. Титановые сплавы обладают высокой стойкостью против кавитационной коррозии в морской воде.

Алюминий и алюминиевые сплавы образуют на поверхности защитную оксидную пленку Al_2O_3 , что обеспечивает их коррозионную стойкость во влажной атмосфере и в кислотной среде. Пленка устойчива в нейтральных средах, но легко растворяется в щелочах. Поэтому в щелочных средах алюминий и его сплавы легко разрушаются. В морской воде алюминиевые сплавы подвержены коррозионному растрескиванию.

Такие легирующие элементы, как медь и железо, имеющие более высокий электродный потенциал, ухудшают коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. Дуралюмины, легированные медью, по коррозионной стойкости существенно уступают чистому алюминию. Легирование электроотрицательными элементами кремнием и магнием не ухудшает пассивность, а марганец оказывает даже положительное влияние благодаря образованию соединения $(MnFe)Al_6$, что позволяет удалить железо из твердого раствора и устранить его отрицательное действие на коррозионную стойкость. Поэтому сплавы типа АМц сопротивляются коррозии даже лучше, чем технический алюминий.

7 ХЛАДОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

7.1. Общие сведения

При эксплуатации материалов в условиях низких температур ужесточаются требования к их пластичности и вязкости. Обычно минимальная рабочая температура определяется температурой вязко-хрупкого перехода, при которой вязкость падает до неприемлемо малых значений.

По хладостойкости металлические материалы, используемые при низких температурах, условно могут быть разбиты на четыре основные группы.

1. Металлы и сплавы, характеристики механических свойств которых позволяют использовать их при температурах до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. до низких климатических температур, для изготовления изделий так называемого северного исполнения. К этой группе относятся качественные углеродистые и низколегированные стали ферритного и перлитного классов с ОЦК решеткой.

2. Ко второй группе относятся сплавы, сохраняющие вязкость и пластичность при охлаждении до 170 К. Это стали с 0,2 – 0,3 % *C*, дополнительно легированные *Ni*, *Cr*, *Ti*, *Mo*. К этой группе относятся, например, низкоуглеродистые ферритные стали с 2 – 5 % *Ni*, используемые при температурах 210 – 150 К.

3. К третьей группе относятся сплавы, способные без ухудшения свойств выдерживать температуры до 77 К (температура кипения жидкого азота). Сюда относятся стали типа 12Х18Н10Т, 0Н9А, большинство сплавов на основе *Al*, *Ti*, *Cu*, не обнаруживающих склонности к хрупкому разрушению. Для ненагруженных конструкций с целью экономии *Ni* применяют *Cr – Mn* и *Cr – N – Mn* стали типа 10Х14Г14Н4Т (ЭИ711), 03Х13АГ19 (ЧС36), 07Х21Г7АН5 (ЭП222).

4. К четвертой группе относятся сплавы, работающие при температуре ниже 77 К. К этой группе принадлежат материалы, используемые в космической технике, производстве и потреблении водорода, экспериментальной физике. Для работы при таких температурах пригодны лишь высоколегированные

коррозионностойкие стали типа 03X20H16AG6, 10X11H23T3MP (ЭПЗЗ), некоторые бронзы, никелевые, алюминиевые сплавы, легированные магнием, и сплавы титана.

7.2 Хладостойкие стали

7.2.1 Хладостойкость сталей климатического холода

Механические свойства и хладноломкость стали определяются прежде всего тремя механизмами упрочнения:

- 1) измельчением зерна;
- 2) упрочнением феррита атомами легирующих элементов и примесей, образующими твердые растворы внедрения и замещения;
- 3) упрочнением выделениями частиц второй фазы различной степени дисперсности.

Углерод, хотя и способствует эффективному упрочнению, резко снижает вязкость и пластичность стали, способствуя повышению хладноломкости. Принято считать, что увеличение содержания углерода в стали на каждые 0,1 % повышает порог хладноломкости на 20 К (рисунок 7.1).

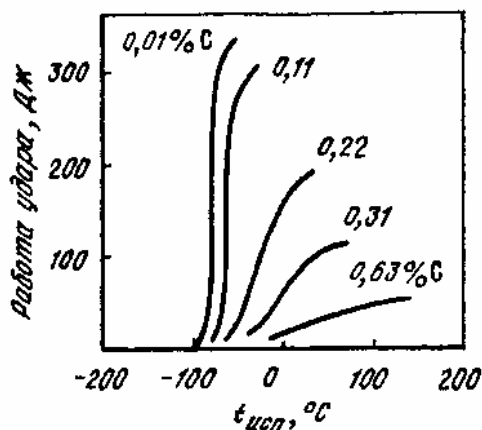


Рисунок 7.1 – Влияние содержания углерода на хладноломкость стали

Снижение содержания углерода предотвращает образование при сварке в зоне термического влияния хрупких закалочных мартенситных структур. В

свариваемых хладостойких сталях содержание углерода должно быть ниже 0,2 %, и в структуре должно быть мало перлита (малоперлитные стали).

Введение в углеродистую сталь до 2 % марганца и до 0,8 % кремния упрочняет ферритную матрицу благодаря образованию твердого раствора замещения. Легирование марганцем измельчает зерно и увеличивает вязкость феррита, что повышает величину работы распространения трещины при низких температурах.

Легирование стали малыми добавками титана, ниобия и ванадия позволяет получать мелкодисперсные выделения второй фазы типа VC , TiC , $Nb(C,N)$, $V(C,N)$, эффективно упрочняющие матрицу. Эти же элементы способствуют измельчению зерна и снижают склонность стали к его росту. На границах зерен образуются дисперсные частицы карбидов и карбонитридов ниобия, титана и ванадия, тормозящие рост зерен при нагревании. Увеличение содержания этих элементов более 0,15 %, хотя и увеличивает прочность, но одновременно повышает склонность стали к хрупкому разрушению.

Для повышения хладостойкости и свариваемости строительных сталей применяют малоперлитные стали с низким содержанием углерода, микролегированные сильными карбидообразующими элементами. Кроме того, используют стали, легированные азотом в сочетании с различными сильными нитридообразующими элементами, в качестве которых чаще всего применяют ванадий, алюминий, ниобий и титан. Выделение азота из твердого раствора в виде нитридов уменьшает его охрупчивающее действие. Это увеличивает прочность стали и, способствуя измельчению зерна, не ухудшает ее хладостойкости.

К сталям этой группы относятся стали марок 09Г2, 09Г2С, 09Г2СД, 16Г2АФ, 14Г2АФ, 14Г2САФ и др. Из-за дефицитности никеля его применение в сталях этого типа ограничено. Стали типа 14Г2АФ, 16Г2АФ и их варианты 14Г2САФ, 16Г2САФ широко используются в нормализованном состоянии для изготовления газопроводных труб диаметром 1020 – 1420 мм. Их прочность $\sigma_b = 560 - 600$ МПа, а ударная вязкость КСУ при -60°C (213 К) в случае снижения содержания серы и фосфора до 0,01 % составляет 60 Дж/см².

Из всех легирующих элементов никель в наибольшей степени понижает хладноломкость стали. Никель и железо полностью растворимы друг в друге, имеют близкое строение кристаллических решеток. Никель не является карбидообразующим элементом, он находится в твердом растворе в феррите или аустените. Никель упрочняет феррит и одновременно увеличивает его вязкость. Никель увеличивает прокаливаемость стали, измельчает зерно, а также снижает концентрацию примесей на дислокациях и уменьшает блокирование дислокаций примесными атомами внедрения. Введение 1 % *Ni* снижает порог хладноломкости примерно на 20 К.

Хром несколько повышает прочность стали и при содержании до 1 % увеличивает ее вязкость. Увеличение концентрации хрома более 1,5 % приводит к повышению порога хладноломкости.

Сталь 09ХГ2НФБ в результате контролируемой прокатки с последующим регулируемым охлаждением в процессе прокатки на стане имеет преимущественно бейнитную структуру с небольшим количеством мелкозернистого феррита, упрочненного дисперсными частицами карбонитридных фаз *V* и *Nb*. При $\sigma_{0,2} \geq 700$ МПа и $\sigma_B \geq 900$ МПа ее $\delta_5 = 20,5$ %. При -60°C ударная вязкость $KCU = 104$ Дж/см², а критическая температура хрупкости $T_{50} = -100^\circ\text{C}$. Сталь хорошо сваривается и может быть использована в сварных конструкциях ответственного назначения в строительстве и машиностроении.

Введение молибдена в количествах до 0,5 % существенно снижает порог хладноломкости. Молибден оказывает сдерживающее влияние на диффузионную подвижность фосфора и уменьшает отпускную хрупкость.

Для магистральных трубопроводов северного исполнения в США и Канаде применяют высокопрочные свариваемые *Mn – Mo – Nb* стали с микроструктурой игольчатого феррита, содержащие 1,6 – 2,2 % *Mn*, 0,25 – 0,4 % *Mo*, 0,04 – 0,10 % *Nb*. Упрочнение выделениями *Nb(C,N)* происходит при ее охлаждении после прокатки и в процессе старения горячекатаной стали при температуре 575 – 650°C.

Трубы фирмы «Италсидер» такого состава со структурой игольчатого

феррита при толщине стенки 20 мм имеют порог хладноломкости $T_{50} = -50^\circ\text{C}$ при $\sigma_B = 650$ МПа и $\sigma_{0,2} = 540$ МПа.

Для железнодорожных мостов северного исполнения применяют сталь 12Г2МФТ. Прокат из стали 12Г2МФТ толщиной до 40 мм характеризуется не только более высокой прочностью, но и более высокими характеристиками вязкости разрушения в широком температурном диапазоне.

Особую сложность представляет повышение хладостойкости литых сталей. Литая сталь отличается от деформированной наличием дефектов в виде раковин и трещин. Литые стали имеют крупное первичное зерно, и его измельчение представляет сложную задачу. Термическая обработка по обычным режимам полностью не устраняет структурные особенности литого металла.

Наиболее перспективным способом измельчения зерна в литых сталях, как и в деформированных, является микролегирование такими карбидообразующими элементами, как V , Ti , Nb , Zr .

Несмотря на существенные структурные различия литых сталей, наблюдается единая зависимость их параметра трещиностойкости K_c от $\sigma_{0,2}$ при различных видах разрушения: хрупком, квазихрупком и вязком (рисунок 7.2).

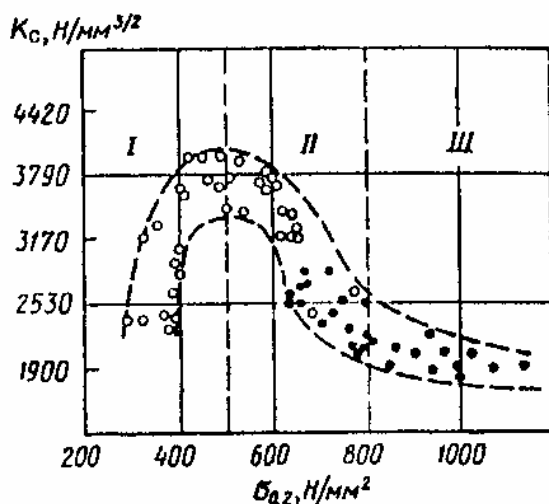


Рисунок 7.2 – Зависимость параметра трещиностойкости K_c от предела текучести $\sigma_{0,2}$ литых сталей: *I* – вязкое разрушение; *II* – вязкохрупкое разрушение; *III* – хрупкое разрушение

Оптимальными для получения максимальной трещиностойкости и хладостойкости являются литые стали, имеющие предел текучести от 300 – 400 МПа, так как они обладают рациональным сечением характеристик прочности и пластичности. Стали с пределом текучести меньше 300 МПа не могут быть исполь-

зованы в качестве хладостойких в связи с низкими характеристиками прочности. Стали с пределом текучести более 800 МПа обладают низкой хладостойкостью вследствие пониженной пластичности. Эти стали в условиях низких климатических температур могут быть использованы лишь в качестве износостойких.

7.2.2 Стали криогенной техники

Стали для криогенной техники должны обеспечивать необходимую прочность в сочетании с высокой вязкостью и пластичностью, обладать малой чувствительностью к концентрации напряжений и низкой склонностью к хрупкому разрушению. Учитывая технологию изготовления изделий, работающих при низких температурах, такие стали должны обладать хорошей свариваемостью. Важной характеристикой сталей является их высокая коррозионная стойкость.

Стабильные аустенитные стали. Широкое распространение в технике низких температур получили хромоникелевые аустенитные стали, содержащие 17 – 25 % хрома и 8 – 25 % никеля. Благодаря сохранению высокой пластичности и вязкости в широком температурном диапазоне, коррозионной стойкости в сочетании с хорошими технологическими свойствами они в настоящее время являются наиболее распространенными конструкционными материалами криогенной техники.

Хромоникелевые аустенитные стали применяются для изготовления сварных элементов аппаратов, емкостей, трубопроводов (обечаек, днищ, патрубков, фланцев), деталей арматуры (штоков, клапанов, седел) и т. д. Рекомендуемая температура эксплуатации сварных соединений 4 – 870 К без ограничения давления.

В зависимости от содержания основных легирующих элементов различают два типа хромоникелевых аустенитных сталей. Это метастабильные стали, претерпевающие заметное мартенситное превращение при охлаждении и деформации, содержащие 17 – 20 % *Cr* и 8 – 12 % *Ni*. Вторую группу образуют

стабильные стали, содержащие 17 – 25 % *Cr* и 14 – 25 % *Ni*. В них мартенситное превращение подавлено и аустенитная структура сохраняется вплоть до самых низких температур.

К недостаткам этой группы сталей относятся низкая прочность при комнатной температуре, особенно по пределу текучести (около 250 МПа), а также сравнительно высокая стоимость, обусловленная высоким содержанием дорогого никеля.

Высокая стоимость никеля привела к созданию сталей, в которых никель полностью или частично заменен марганцем, также являющимся стабилизатором аустенита (марки 03X13AG19, 10X14Г14Н4Т). В их состав дополнительно вводят азот, способствующий получению аустенитной структуры и дополнительному упрочнению (03X20Н16AG6, 07X13Н4AG20).

Введение азота в хромоникельмарганцевые стали позволяет более чем в полтора раза поднять уровень предела текучести при комнатной температуре. С понижением температуры эффективность влияния азота как элемента внедрения, блокирующего движение дислокаций, на величину предела текучести еще более возрастает. Хром, никель и марганец как элементы замещения оказывают меньшее влияние на прочностные свойства, их роль определяется необходимостью обеспечения заданной аустенитной структуры.

К недостаткам азота как легирующего элемента относятся его склонность к ликвации при кристаллизации стального слитка и некоторое осложнение процессов сварки. В свариваемых сталях с азотом необходимо более строго ограничивать концентрацию углерода, которое должно приближаться к пределу его растворимости в аустените, составляя не более 0,03 – 0,04 %.

Для работы при температурах до 4 К аустенитная сталь должна отвечать следующим требованиям:

- 1) немагнитная аустенитная структура должна быть устойчивой в диапазоне температур до 4 К;
- 2) прочностные характеристики при комнатной температуре должны быть не ниже 500 МПа для предела текучести и 850 МПа для временного сопротив-

ления;

3) прочность при температурах 20 и 4 К должна быть выше 1200 и 1800 МПа для предела текучести и временного сопротивления соответственно;

4) относительное удлинение при температуре 4 К должно составлять не менее 20 % , а ударная вязкость на образцах Шарпи – 80 Дж/см²;

5) материал должен обладать высокой коррозионной стойкостью в воздушной среде при изменяющихся температурных условиях работы, быть технологичным и хорошо свариваться.

Этим требованиям полнее других отвечает сталь 04X21H16AG8M2ФД.

Аустенитные хромоникелевые стали такого типа с азотом, обладая почти вдвое более высокой прочностью по сравнению с обычными хромоникелевыми сталями, перспективны для изготовления высоконагруженных деталей машин и конструкций криогенной техники. Они технологичны, хорошо свариваются, коррозионностойки, характеризуются высоким показателем вязкости и пластичности вплоть до температур жидкого гелия. Стали этой системы легирования сохраняют высокую стабильность аустенитной структуры в криогенных условиях.

Стабильные аустенитные стали высокой прочности находят применение при изготовлении сверхпроводящих магнитов, установок термоядерного синтеза, криогенных оболочек сверхпроводящих устройств, установок для специальных физических экспериментов и т. д.

В криогенном энергомашиностроении и прецизионной технике требуются материалы, обладающие стабильной маломагнитной структурой, магнитная проницаемость которых не должна превышать порог маломагнитности ($\mu < 1,01$) в ходе длительной эксплуатации в магнитных полях различной напряженности. Этим требованиям отвечают стабильные высокоуглеродистые стали системы *Mn – Cr – Al* типа 120Г25Х5Ю7 и 105Г25Х5Ю5.

Метастабильные аустенитные стали. Существует целый ряд деталей и узлов криогенной техники, к металлу которых не предъявляются требования по стабильности аустенитной структуры и магнитной проницаемости в процес-

се эксплуатации. К ним относятся емкости для хранения и транспортировки сжиженных газов, перспективные проекты топливных баков автомобилей, работающих на сжиженном природном газе, а также топливных баков авиакосмической техники. Основными характеристиками металла для их изготовления являются высокая удельная прочность и технологичность. Традиционно такие сосуды изготавливаются из аустенитной стали 12X18H10T, однако удельная прочность стали невысока, что долгое время сдерживало широкое распространение сжиженного природного газа в качестве топлива.

Необходимой прочностью в сочетании с высоким комплексом пластических и вязких свойств при низких температурах могут обладать *Cr – Ni – Mn* метастабильные аустенитные стали, дополнительно легированные ванадием и азотом. Старение такого металла сопровождается упрочнением за счет выделения карбонитридных фаз $V(C,N)$. В результате этого временное сопротивление и особенно предел текучести стали после старения возрастают.

Оптимальные механические характеристики *Cr – Ni – Mn* сталей с азотом и ванадием достигаются при соблюдении условия

$$V/(C+N) = 3,1. \quad (7.1)$$

Этим требованиям отвечает сталь 06X15H9Г8АФ для работающих под давлением сосудов криогенного назначения, содержащая не более, %: 0,06 C, 14 – 16 Cr, 8,5 – 9,5 Ni, 7 – 9 Mn, 0,2 – 0,4 N, 1,0 – 1,5 V.

Высокопрочные мартенситно-старяющие стали. Отличительной особенностью этой группы сталей является получение при закалке практически безуглеродистого легированного мартенсита и его последующее старение при температуре около 500°C, сопровождающееся выделением интерметаллидных фаз. Это обеспечивает сочетание высоких прочностных свойств с достаточной пластичностью и вязкостью. Опасность хрупких разрушений при низких температурах в отличие от других высокопрочных сталей уменьшается благодаря присутствию никеля и низкому содержанию углерода (не более 0,03%). Высокая концентрация легирующих элементов предотвращает образование немартенситных продуктов превращения аустенита независимо от скорости охлаждения.

ния при закалке.

Для изготовления деталей криогенной техники в СНГ применяются мартенситно-старяющиеся стали 03X9K14H6M3Д (ЭП 921) и 03X14K14H4M3 (ЭП 767) следующего состава, % :

	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>
ЭП 921	<0,03	8,5-9,5	6,0-7,0	13,0-14,0	3,0-4,0	1,0-1,5	-	-
ЭП 767	<0,03	13,5-15,0	3,8-4,8	13,0-14,5	2,3-3,0	-	0,15-0,20	0,10-0,15

Сталь ЭП 921 имеет более однородную мартенситную структуру. Ее применяют для изготовления высоконагруженных деталей, в том числе таких деталей уплотнительных узлов арматуры, как седла клапанов, а также элементов турбодетандеров (валиков, подпятников, лопаток), где требуется сочетание, высокой твердости и эрозионной стойкости.

Сталь ЭП 767 является сталью переходного класса и содержит до 20 – 30 % остаточного аустенита, благодаря чему высокий уровень вязкости $KCV > 50$ Дж/см² сохраняется до температуры 77 К. Эта сталь широко используется в ракетно-космической технике для изготовления тонколистовых конструкций сложной конфигурации и деталей арматуры, работающих при температуре до 77 К (золотники, втулки, штоки, опоры, стаканы, клапаны, тарелки и др.).

Недостатками сталей ЭП 921 и ЭП 767 являются повышенное содержание дорогого и дефицитного кобальта, а также ограничение нижнего предела применения температурой 77 К.

Современная авиакосмическая техника требует расширения диапазона применения высокопрочных сталей до температуры кипения жидкого водорода 20 К.

С этой целью разработана новая высокопрочная мартенситно-старяющаяся коррозионностойкая экономнолегированная кобальтом сталь 03X12H7K6M4Б. После термической обработки (закалка от 1000°С, обработка холодом при – 70°С, старение при температуре 520°С в течение 5 ч) сталь 03X12H7K6M4Б

имеет следующие механические свойства:

	290 К	20 К
σ_B , МПа	1300	1900
$\sigma_{0,2}$, МПа	1200	1700
δ_5 ; %	15	11
KCV, Дж/см ²	40	30

Эта сталь рекомендована для изготовления емкостей высокого давления, для хранения и транспортировки жидкого водорода.

Литейные стали. Стальные отливки сравнительно редко применяют в криогенной технике. Однако существует ряд изделий, для которых их применение целесообразно. К ним относится запорно-регулирующая арматура для перекачки криогенных жидкостей. Изготовление корпусов вентилях из кованных, штампованных заготовок или проката путем механической обработки и сварки связано с большими трудозатратами.

Оптимальное сочетание прочностных, пластических и вязких свойств, высоких литейных свойств и коррозионной стойкости обеспечивает сталь типа 07X13Г28АНФЛ, содержащая, %: не более 0,07 C, 27 – 29 Mn, 12 – 14 Cr, 0,5 – 1,5 Ni, 0,1 – 0,2 V, 0,2 – 0,3 N.

7.3 Железоникелевые сплавы

Для изготовления некоторых узлов криогенных установок, размеры которых не должны меняться с изменением температуры, используют высоколегированные инвары – сплавы с никелем. Сплав с 36 % Ni имеет коэффициент линейного расширения при температурах 50 – 100 К в 10 – 20 раз меньше, чем для никелевых и хромоникелевых сталей, а также алюминиевых сплавов.

Из инваров изготавливают жесткозакрепленные трубопроводы сложной пространственной формы, работающие при температурах до 20 К (например, трубопроводы жидкостных ракетных двигателей), некоторые элементы арматуры, которые по условиям работы должны иметь минимальные изменения раз-

меров при изменении температуры. Малое значение коэффициента линейного расширения материала позволяет уменьшить напряжения в трубопроводах и предотвратить возможность их разрушения. Отпадает необходимость установки сильфонных узлов для компенсации деформаций, что упрощает конструкцию и делает ее более надежной.

Инвар имеет низкую теплопроводность, почти вдвое меньшую, чем у аустенитных сталей, что особенно важно при использовании его в узлах, где необходимо уменьшить притоки теплоты.

Прочностные свойства инвара невысоки: предел текучести составляет около 240 МПа, временное сопротивление 420 МПа. При охлаждении до 20 К $\sigma_{0,2}$ возрастает в 3 раза, а σ_b – в 2 раза. Модуль упругости сплава ниже, чем для стали: при 293 К $E = 145$ ГПа. По циклической прочности инвар близок к коррозионностойкой стали 12X18H10T. Хотя ударная вязкость и уменьшается с понижением температуры, однако сплав сохраняет ее высокие значения и разрушается вязко вплоть до 4 К.

Недостатком железоникелевых сплавов является их высокая стоимость, превышающая стоимость сталей типа 12X18H10T в 5 – 10 раз.

7.4 Цветные металлы и сплавы

Алюминий и его сплавы. Способность алюминия и его сплавов сохранять пластичность вплоть до криогенных температур послужила основой для их широкого использования при изготовлении низкотемпературного оборудования.

Технический алюминий широко используют для изготовления малонагруженных элементов конструкций. Из алюминия изготавливают такие детали, как насадки регенераторов, паяные теплообменники аппаратов воздуходелительных установок и др.

Алюминиевые сплавы применяют для изготовления емкостей и трубопроводов для хранения и транспортировки жидких газов: природного газа, кислорода, азота, водорода и гелия, а также в качестве материала для ректифика-

ционных колонн и трубных систем. При температурах ниже 120 К объем потребления алюминиевых сплавов, главным образом в виде горячекатаного листа, составляет около 30 % от объема всего используемого металла.

Высокий коэффициент теплопроводности алюминиевых сплавов часто заставляет отказываться от применения их в деталях, которые определяют при токи теплоты к охлаждаемым элементам. Например, горловины криостатов выполняют из аустенитных сталей или полимерных материалов, хотя сам внутренний сосуд изготавливается из алюминиевого сплава.

Алюминиевые сплавы имеют более высокий температурный коэффициент линейного расширения, чем аустенитные стали. Это определяет более высокий уровень термических напряжений, особенно в жесткозащемленных элементах конструкций при их охлаждении. Поэтому в трубопроводах для перекачки сжиженных газов в случае отсутствия возможности применения компенсаторов деформации предпочтительно использовать сплавы на основе железа.

В технике низких температур применяют деформируемые и литейные алюминиевые сплавы.

Временное сопротивление деформируемых термообработанных алюминиевых сплавов может достигать 500 МПа и более при плотности менее 2,85 г/см³. Удельная прочность σ_v у алюминиевых сплавов имеет высокие значения и приближается к удельной прочности высокопрочных сталей.

Прочность при растяжении деформируемых алюминиевых сплавов с понижением температуры от 293 до 77 К увеличивается на 35 – 60 %, а предел текучести – на 15 – 25 %. Пластичность при снижении температуры обычно даже несколько возрастает или остается на уровне пластичности при комнатной температуре.

Алюминиевые сплавы не имеют порога хладноломкости. Вязкость при ударном изгибе у них равномерно понижается с падением температуры, но по сравнению с аустенитными сталями значения ее существенно ниже. При низких температурах алюминиевые сплавы имеют вязкий излом при относительно малой ударной вязкости.

Усталостная прочность, определенная как на гладких, так и на надрезанных образцах, с понижением температуры также увеличивается. Вязкость разрушения алюминиевых сплавов в условиях плоской деформации почти не уменьшается, а иногда даже увеличивается при криогенных температурах по сравнению с вязкостью разрушения при комнатной температуре.

Наибольшее применение в технике низких температур нашли сплавы алюминия с магнием – *магналии* – благодаря удачному сочетанию в них прочности, пластичности, свариваемости, коррозионной стойкости.

Применяемые термически неупрочняемые сплавы содержат не более 7 % Mg. Из магниевых как за рубежом, так и в СНГ предпочтение в машиностроении отдается сплаву АМг5.

В холодильной и криогенной технике также используют термоупрочняемые алюминиевые сплавы, легированные медью, магнием, марганцем и другими элементами. Оптимальные механические свойства эти сплавы приобретают после термической обработки, состоящей из закалки в воде от температуры около 500°С и последующего естественного или искусственного старения за счет дисперсионного выделения при старении интерметаллидных фаз.

Прочность термоупрочняемых алюминиевых сплавов приближается к прочности аустенитных сталей, и поэтому во многих случаях они могли бы их заменить. Их недостатком является склонность к коррозии под напряжением. Кроме того, эти сплавы разупрочняются в зоне сварного шва.

Наряду с деформируемыми в технике низких температур применяют литейные алюминиевые сплавы. Их используют главным образом для изготовления деталей сложной конфигурации типа корпусов арматуры. Наибольшее распространение получили сплавы, легированные 8 – 13 % Si, – *силумины*, обладающие высокими литейными свойствами.

Титан и его сплавы. Титановые сплавы относятся к числу наиболее перспективных материалов для техники низких температур. Титановые сплавы определенных марок обладают удовлетворительной пластичностью и вязкостью

вплоть до 4 К. Благодаря низкой плотности в сочетании с высокой прочностью и достаточной пластичностью применение титановых сплавов при низких температурах позволяет уменьшить массу конструкций в сравнении с коррозионностойкими *Cr – Ni* сталями на 20 – 25 % и алюминиевыми сплавами – на 40 – 45 %. Поэтому титановые сплавы все чаще применяют для изготовления деталей и узлов, работающих при низких температурах в летательных аппаратах.

Химическая активность титана требует определенной осторожности при использовании титановых сплавов в конструкциях, где рабочей средой является газообразный или жидкий кислород.

Наиболее перспективными конструкционными материалами для использования в холодильной и криогенной технике являются сплавы со структурой α -фазы типа ВТ5-1, легированные 4 – 6 % *Al*, 2 – 3 % *Sn*, и ОТ4-1, содержащие 1,5 – 2,5 % *Al* и 0,7 – 2,0 % *Mn*. Они хорошо свариваются и сохраняют высокую пластичность при низких температурах.

Сплавы с двухфазной ($\alpha + \beta$)-структурой типа ВТ3-1, содержащие 5,5 – 7,0 % *Al*, 0,8 – 2,0 % *Cr*, 2 – 3 % *Mo*, 0,2 – 0,7 % *Fe*, имеют более высокую прочность, но несколько меньшую пластичность. Поэтому их реже используют при криогенных температурах.

Медь и ее сплавы. Медь и ее сплавы являются материалами, одними из первых нашедшими применение в холодильном и криогенном оборудовании. Медь не имеет порога хладноломкости, и нижний температурный предел ее использования близок к абсолютному нулю.

Медь и ее сплавы имеют высокое значение температурного коэффициента линейного расширения. С понижением температуры до 120 К этот коэффициент уменьшается, но это уменьшение выражено значительно слабее, чем у коррозионностойких сталей и алюминиевых сплавов.

Технически чистая медь имеет невысокие прочностные свойства. При снижении температуры от 293 до 20 К прочность и твердость меди повышаются почти в два раза, пластичность сохраняется на том же уровне. Ударная вязкость даже увеличивается, сохраняя при 20 К столь высокие значения, что надрезан-

ные образцы не разбиваются копром, а протягиваются между его опорами. Усталостная прочность меди и ее сплавов с понижением температуры растет так же, как модуль упругости и модуль сдвига.

Технически чистую медь используют в установках разделения газов методом глубокого охлаждения для изготовления различных трубчатых конструкций: витых и прямотрубных теплообменников, трубчатых конденсаторов и др. Листовую медь используют для изготовления внутренних емкостей и экранов сосудов Дьюара, в которых хранятся и транспортируются жидкие газы, для изготовления обечаек ректификационных колонн жидкого воздуха.

Широкое применение в холодильном и криогенном машиностроении находят сплавы меди – латуни марок Л63, Л68, ЛЖМц59-1-1, ЛЦ59, ЛК80-3Л и бронзы марок БрАЖМцЮ-3-1,5; БрКМцЗ-1; БрБ2.

Латунь Л68 применяют для изготовления различных трубопроводов, секток, прокладок, работающих при температурах 520 – 20 К.

Латунь марки ЛС59-1 применяется для изготовления различных крепежных изделий, работающих в интервале температур 520 – 20 К. Для более ответственных крепежных деталей в этом же температурном диапазоне применяют латунь марки ЛЖМц59-1-1.

Из литейной латуни ЛК80-3 изготавливается арматура, корпуса трубопроводов и другие литые детали, работающие при температурах 520 – 20 К.

Бронза марки БрАЖМцЮ-3-1,5 применяется для изготовления втулок, шестерен, вентиляей, деталей клапанной арматуры, эксплуатируемых при температурах 520 – 77 К.

Наибольшую прочность имеют меднобериллиевые сплавы, временное сопротивление которых в термообработанном состоянии более 1000 МПа при удовлетворительной вязкости и пластичности при низких температурах. Поэтому бронза БрБ2, сочетающая высокую прочность с высокой релаксационной стойкостью, нашла применение для изготовления пружинящих элементов криогенной арматуры; они хорошо работают вплоть до 4 К.

8 ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

Тугоплавкими называют металлы с температурой плавления выше 2200°С, т. е. выше температуры плавления железа, никеля, кобальта и их сплавов. К тугоплавким металлам, нашедшим применение в технике, относят металлы, имеющие следующие температуры плавления, °С: ниобий 2468, молибден 2610, тантал 2996, вольфрам 3410.

Все перечисленные металлы имеют ОЦК кристаллическую решетку и не претерпевают фазовых превращений. Менее плотноупакованная по сравнению с ГЦК решеткой структура, несмотря на высокую температуру плавления, характеризуется сравнительно низким сопротивлением ползучести.

Другим недостатком всех тугоплавких металлов является их низкая жаростойкость и необходимость использования различных покрытий для защиты от окисления при высоких температурах. Для молибденовых и вольфрамовых сплавов применяют термодиффузионные силицидные покрытия.

Кроме того, сплавы на основе молибдена и вольфрама недостаточно технологичны – они плохо деформируются и свариваются. Сплавы на основе тантала и ниобия не имеют этих недостатков. Применение танталовых сплавов сдерживается высокой стоимостью и дефицитностью металла. В качестве конструкционных материалов в перспективе могут найти применение сплавы на основе ниобия с дополнительным упрочнением твердого раствора вольфрамом и дисперсным упрочнением карбидами типа *MeC*.

Основная область применения сплавов тугоплавких металлов – элементы конструкций высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов и термоядерных реакторов, в перспективе они могут быть использованы в космических аппаратах с ядерными источниками энергии, в электрических термодарных и других устройствах. Хорошо известна ведущая роль вольфрама, как материала для нитей накаливания ламп и тантала, как материала для конденсаторов.

Вместе с тем необходимо учитывать, что возможности суперсплавов приближаются к пределу. Поэтому в будущем тугоплавкие металлы могут рас-

смаиваться как перспективные материалы для турбин или других воздушно-реактивных установок при условии, что новые достижения в области металлургических процессов и технологии обработки смогут придать этим материалам необходимые служебные качества.

Сплав ниобия с цирконием (1 % по массе) характеризуется хорошей технологичностью и малым сечением захвата тепловых нейтронов. Его широко применяют в ядерных системах, которые содержат жидкие металлы и работают при температурах 980 – 1200°C.

Сплав вольфрама с 3 % рения, благодаря высокому электрическому сопротивлению, используется в импульсных лампах-вспышках.

Молибденовый сплав, легированный малыми добавками титана (0,5 %) и циркония (0,1 %), используют для изготовления литейных стержней и вставок при литье под давлением стали, алюминия, цинка и меди. Применяют его и как инструментальный материал при изотермической штамповке крупных турбинных дисков.

В ряде специальных конструкций используют так называемые *псевдосплавы* – композиционные материалы, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов с разной температурой плавления. Предварительно спеченный из порошка вольфрама пористый каркас пропитывают при температуре 1200 – 1250°C жидкой металлической составляющей композиции – медью или серебром. Для повышения сопротивления окислению проводят хромирование пористых псевдосплавов.

Свойства псевдосплавов $W - Cu$ и $W - Ag$ можно изменять в широких пределах, варьируя состав композиций (рисунок 8.1). Псевдосплавы имеют лучшую тепло- и электропроводность, чем чистый вольфрам. Теплопроводность чистого вольфрама при температуре 1000°C составляет 120 Вт/(м·К), а псевдосплав $W - 20\%$ (объемн.) $Cu - 135$ Вт/(м·К).

Испарение меди при температурах выше 2000 °C мало изменяет различие эксплуатационных свойств чистого вольфрама и псевдосплавa. Затраты тепла на испарение меди и пограничный слой, обогащенный медными парами, суще-

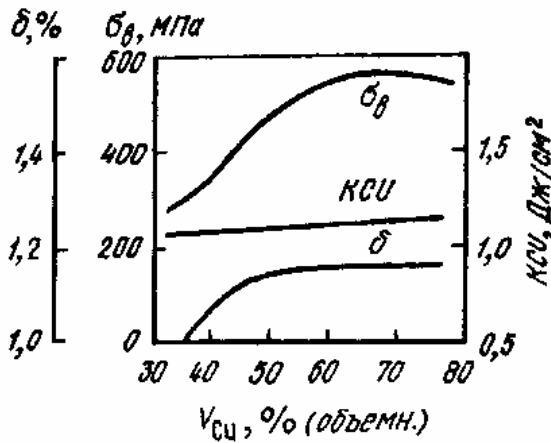


Рисунок 8.1 – Зависимость механических свойств псевдосплава $W - Cu$ от концентрации меди

ственно снижают тепловой поток и эрозионное воздействие продуктов сгорания топлива на материал.

Псевдосплавы $W - Cu$ и $W - Ag$ применяют в ракетной технике и электротехнике. Из них изготавливают сопловые вкладыши ракетных двигателей, работающих на твердом топливе, и ряд других деталей, эксплуатируемых в условиях воздействия мощных тепловых потоков. Плавление и испарение сравнительно легкоплавкой меди сопровождается значительным поглощением тепла, предупреждающим перегрев тугоплавкого вольфрамового каркаса. Пока в порах содержится жидкий металл, температура псевдосплава не может подняться выше его температуры кипения независимо от величины теплового потока, действующего на материал.

Из псевдосплавов $W - Cu$ и $W - Ni - Cu$ изготавливают контакты для высоковольтных выключателей, работающих в неокислительной среде или масле, электроды контактных сварочных машин для сварки тугоплавких и цветных металлов, газоохлаждаемые сопла и межэлектродные вставки мощных сварочных, плазмохимических и металлургических плазмотронов. Пористые сопла для сварочных плазмотронов из вольфрам-медных псевдосплавов с пористостью 50 %, содержащих 10 % (объемн.) Cu , при токе 200 А в течение 10 мин работы почти не теряют массу, тогда как масса сопел из одного пористого вольфрама уменьшается на 2,2 %. Повышенная стойкость пористых псевдосплавов связана с образованием на рабочих поверхностях пленки оксида меди, защищающей вольфрам.

Из псевдосплавов $W - Ag$ изготавливают электроконтакты для сварочных машин, световых выключателей, авиационного оборудования, стартеров, вибраторов, преобразователей тока. Для работы в вакууме можно использовать самосмазывающиеся подшипники, спеченные из вольфрамового порошка и пропитанные серебром, золотом, оловом, сплавом Вуда.

Заменителями псевдосплавов W являются псевдосплавы $Mo - Cu$, $Mo - Ag$. Из молибденовых псевдосплавов изготавливают контакты бытовых приборов, реле, дуговые наконечники, вибропреобразователи.

9 РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

По принципу действия атомные электростанции (АЭС) и тепловые электростанции (ТЭС) мало отличаются друг от друга. На АЭС и ТЭС вода доводится до кипения и образующийся пар подается на лопасти высокоскоростной турбины, заставляя ее вращаться. Вал турбины соединен с валом генератора, который при вращении вырабатывает электрическую энергию. Различие АЭС и ТЭС состоит в способе нагрева воды до кипения. Если в ТЭС для нагрева воды сжигается уголь или мазут, то в АЭС для этой цели используют тепловую энергию управляемой цепной реакции деления урана.

9.1 Основные компоненты современного ядерного реактора

Для выработки электроэнергии в настоящее время в большинстве стран применяют легководные реакторы (LWR). Реакторы этого типа имеют две модификации: реакторы с водой под давлением (PWR) и кипящие реакторы (BWR), из которых наибольшее распространение получили реакторы с водой под давлением. На рисунке 9.1 представлена схема АЭС, оборудованной легководным реактором с водой, находящейся под давлением. Сведения о материалах, используемых в реакторах, приведены в таблице 9.1.

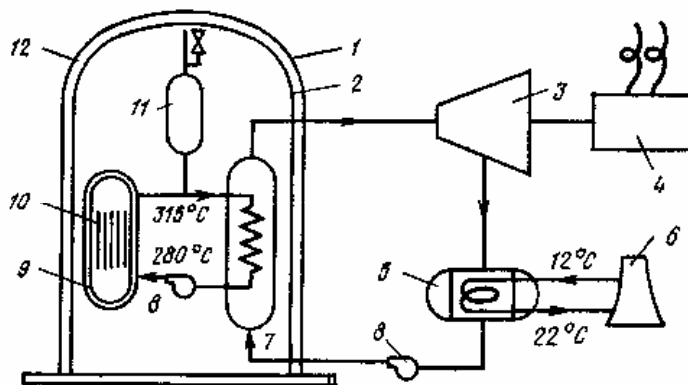


Рисунок 9.1 – Схема передачи тепла между элементами станции PWR:

1 – бетонная оболочка; 2 – оболочка из нержавеющей стали; 3 – турбина; 4 – генератор; 5 – конденсатор; 6 – градирня; 7 – парогенератор; 8 – циркуляционные насосы; 9 – корпус реактора; 10 – активная зона; 11 – компенсатор давления; 12 – контеймент

Таблица 9.1 - Компоненты ядерного реактора и материалы

Компонент	Применение	Материал
Топливо	Для осуществления реакции деления и выработки энергии	^{233}U , ^{235}U , ^{239}U , ^{241}U
Теплоноситель	Для отвода тепла из активной зоны реактора	Обычная вода, тяжелая вода, органические жидкости, CO_2 , воздух, He, Na, Bi, эвтектика натрия – калий
Замедлитель	Для замедления быстрых нейтронов деления	Обычная вода, тяжелая вода, графит, Be, оксид бериллия
Отражатель	Для уменьшения утечки нейтронов, для защиты персонала от ионизирующего излучения	То же, что и в замедлителе
Управляющие стержни	Для контроля критичности и мощности	Cd, B, Hf, Gd, Ag, In
Конструкционные материалы	Для оболочки топлива, для сооружения активной зоны	Коррозионностойкая Cr – Ni сталь, сплавы на основе Al и Zr

В корпусе реактора находятся активная зона и первый контур. В первом контуре циркулирует вода, являющаяся теплоносителем и замедлителем. Вода отводит тепло от активной зоны к теплообменнику (парогенератор), в котором тепло передается второму контуру, где вырабатывается пар. Преобразование энергии происходит в турбогенераторе, где пар используется для выработки электроэнергии. Первый контур со всеми трубопроводами и компонентами заключен в специально созданную конструкцию, называемую контейнментом. Таким образом, любые радиоактивные продукты деления, которые могут выйти из топлива в воду первого контура, изолируются от окружающей среды.

В первом контуре вода находится под давлением 15,5 МПа и при максимальной температуре 315°C. Эти условия предохраняют воду от кипения, поскольку точка кипения воды при давлении 15,5 МПа значительно выше 315°C.

Топливо состоит из слабообогащенного диоксида урана (UO_2), изготовленного в виде цилиндрических таблеток размером 8 × 12 мм. Таблетки спекают при высокой температуре, обрабатывают до нужного размера и укладывают

в трубки, которые заполняют гелием и герметически запаивают. Получаются длинные топливные стержни с диаметром около 10 мм (рисунок 9.2), из которых собирают сборки. Сборка является топливной единицей, содержащей большое количество энергии. Обычная станция мощностью 1000 МВт содержит около 200 топливных сборок и от 40000 до 50000 топливных стержней. Общее количество топлива в активной зоне реактора PWR мощностью 1000 МВт составляет приблизительно от 100 до 110 т диоксида урана.

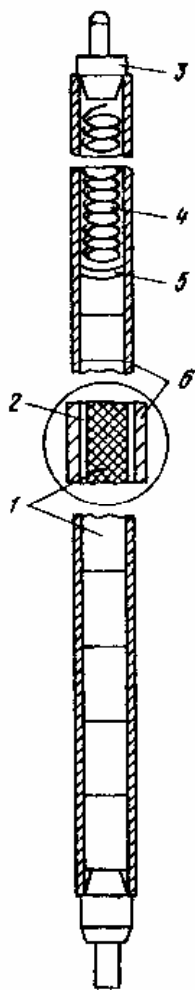


Рисунок 9.2 – Размещение топлива в тепловыделяющем элементе для промышленных станций с реактором типа LWR:
1 – топливная таблетка; 2 – газовый зазор; 3 – заглушка; 4 – пружина; 5 – изолятор; 6 – оболочка

В каждом реакторе в зависимости от его конструкции от 16 до 25 ячеек оставлены свободными для регулирующих стержней. Они перемещаются с помощью управляющего стержня, проходящего через крышку корпуса реактора.

Пар, выходящий из турбины, конденсируется в водоохлаждаемом конденсаторе, в котором сбрасывается оставшаяся тепловая энергия. В некоторых системах охлаждения используются градирни.

9.2 Радиационная повреждаемость конструкционных материалов

Конструкционные материалы под действием облучения испытывают структурные превращения, оказывающие отрицательное влияние в первую очередь на механические свойства и коррозионную стойкость. Из всех видов облучения (нейтроны, α - и β -частицы, γ -излучение) наиболее сильное влияние оказывает нейтронное облучение.

Радиационно-стойкими материалами называют материалы, сохраняющие стабильность структуры и свойств в условиях нейтронного облучения.

Радиационную среду принято характеризовать нейтронным спектром и нейтронным потоком. Спектр определяется дискретными уровнями энергии нейтронов. В зависимости от энергии нейтронов, используемых для осуществления цепной ядерной реакции, различают реакторы на медленных (тепловых) и быстрых нейтронах. Нейтронный поток характеризует интенсивность радиационной среды и выражается числом нейтронов с энергией $E > 0,1$ МэВ, пересекающих площадь 1 см^2 за 1 с (нейтрон/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)). Нейтронный поток, суммированный по времени (нейтрон/ см^2), или **флюенс** нейтронов, характеризует суммарную дозу облучения и является мерой накопления радиационного воздействия.

На рисунке 9.3 представлена модель радиационных повреждений, возникающих при соударении высокоэнергетических нейтронов с атомами кристаллической решетки.

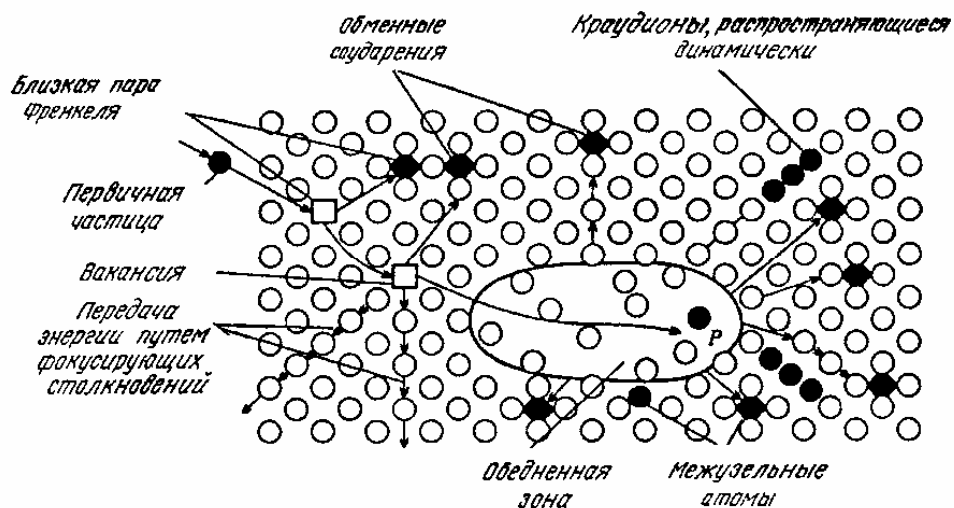


Рисунок 9.3 – Модель радиационных повреждений, возникающих при соударении нейтронов с атомами кристаллической решетки (модель Зеегера)

Соударения вызывают смещения атомов или каскад смещений в решетке в зависимости от количества энергии, передаваемой нейтроном атому металла.

Подвергшийся удару нейтроном первый атом, подобно биллиардному шару, ударяя по другим атомам, вызывает в решетке дополнительные смещения. В результате развития каскада образуются объемы с высокой концентрацией вакансий, по периферии окруженные зонами с повышенной плотностью межузельных атомов. Один нейтрон способен создать в алюминии более 6000 вакансий, в бериллии с большей энергией межатомной связи – более 450 вакансий.

Помимо смещений большие нейтронные потоки за счет своей энергии возбуждают атомы, усиливают их колебания (это явление названо «радиационной тряской»), что сопровождается локальным повышением температуры. Рост температуры способствует радиационному отжигу, сопровождающемуся аннигиляцией вакансий и межузельных атомов. Высокие температуры и нейтронное облучение могут вызвать в материале ядерные реакции с образованием гелия, что в свою очередь приводит к появлению газовых пузырей по границам зерен.

Структурные изменения приводят к изменению механических свойств. В результате при температуре ниже температуры рекристаллизации – низкотемпературного облучения – металл упрочняется, но теряет вязкость и пластичность. Влияние суммарного нейтронного потока Φ на временное сопротивление, предел текучести и пластичность аустенитной хромоникелевой стали при 20°C показано на рисунке 9.4. Сталь приобретает максимальное упрочнение при $\Phi = 3 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см², причем $\sigma_{0,2}$ растет интенсивнее σ_B , что приводит к снижению способности к деформационному упрочнению. Дальнейшее увеличение потока практически не влияет на свойства стали.

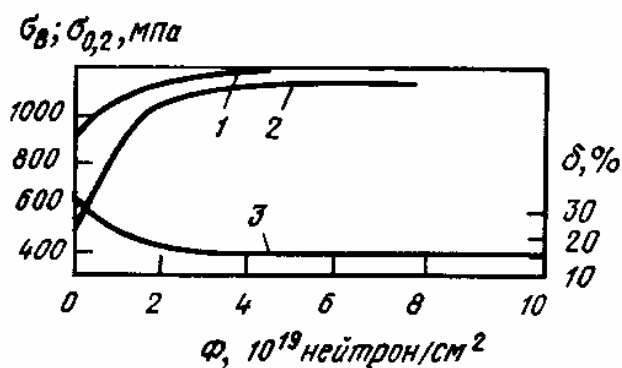


Рисунок 9.4 – Изменение механических свойств аустенитной стали 12X18H10T при 20°C после низкотемпературного облучения нейтронами:

1 – σ_B ; 2 – $\sigma_{0,2}$; 3 – δ

Кроме флюенса, на свойства оказывает влияние температура, при которой проходит низкотемпературное облучение (рисунок 9.5). Наиболее резко охрупчивание аустенитных сталей проявляется после облучения в температурном интервале 250 – 350°С.

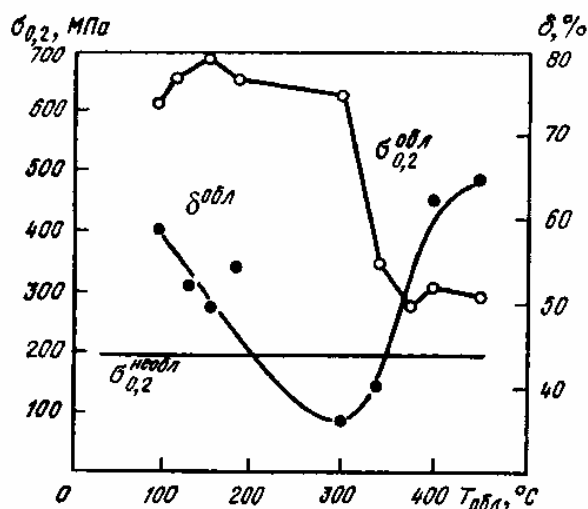


Рисунок 9.5 – Влияние температуры нейтронного облучения ($\Phi = 7 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см²) стали А304 (Х18Н9) на изменение механических свойств при низкой температуре

Действие низкотемпературного облучения на свойства металла связано преимущественно с образованием точечных дефектов. В условиях облучения выше температуры рекристаллизации (высокотемпературное облучение) роль точечных радиационных дефектов снижается. Вакансии и межузельные атомы частично аннигилируют друг с другом, частично взаимодействуют с примесями, дислокациями, границами раздела. Оставшиеся межузельные атомы и вакансии объединяются в кластеры, которые в свою очередь могут превращаться соответственно в дислокационные петли межузельного или вакансионного.

Высокотемпературное облучение активизирует диффузионные процессы и способствует распаду пересыщенных твердых растворов – старению. Этим объясняется высокотемпературная хрупкость аустенитных хромоникелевых сталей. Активизацией диффузионных процессов также объясняется снижение длительной прочности при облучении. Падение жаропрочности растет с увеличением температуры и интенсивности нейтронного потока.

При высокотемпературном облучении большими нейтронными потоками в аустенитных сталях и сплавах на основе *Ni*, *Ti*, *Mo*, *Zr*, *Be* зарождаются и растут вакансионные поры, а более подвижные межузельные атомы уходят на

дальние стоки (краевые дислокации, границы зерен и др.), что приводит к заметному увеличению объема металла – *радиационному распуханию*.

Объем аустенитных сталей, облученных при рабочей температуре 450°C, линейно растет с увеличением нейтронного потока. Объем может увеличиться на 20 % и более. Распухание усиливается в результате скопления в микропорах газов, образовавшихся при облучении.

Легирование хромоникелевых сталей титаном, молибденом, ниобием снижает их распухание. Высокохромистые ферритные и перлитные стали с меньшей растворимостью водорода характеризуются меньшей склонностью к распуханию.

Пластичность титановых сплавов после облучения также падает. Однако, в отличие от сталей, они не имеют провала пластичности в этом температурном интервале (рисунок 9.6).

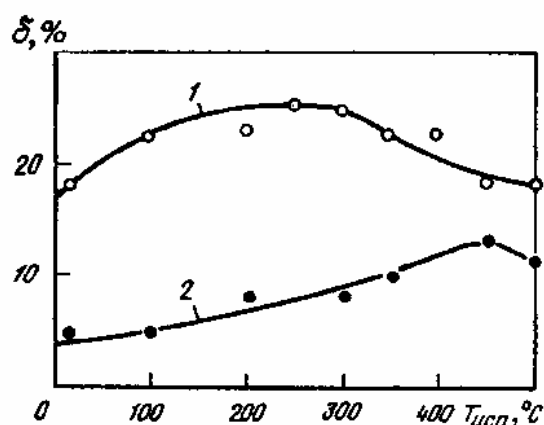


Рисунок 9.6 – Деформационная способность α -сплава титана до (1) и после (2) нейтронного облучения ($2 \cdot 10^{21}$ нейтронов/см²; $T_{\text{обл}} \approx 250^\circ\text{C}$; $E > 1$ МэВ)

Воздействие облучения на полимерные материалы приводит к разрыву полимерных цепочек. Смещение обрывков цепей и свободных радикалов изменяет свойства полимеров и способствует их разрушению.

Примеры изменения свойств некоторых материалов под действием нейтронного облучения приведены в таблице 9.2.

При облучении резко снижается коррозионная стойкость металлов и сплавов. Вода и водяной пар являются теплоносителями в водном и водопаровом трактах АЭС. Вследствие радиолиза меняется состав электролита – происходит разрушение молекул воды с образованием ионов и атомов кислорода, во-

Таблица 9.2 - Воздействие нейтронного облучения на различные материалы

Интегральный поток быстрых нейтронов, нейтрон/см ²	Материал	Воздействие облучения
10 ¹⁴ –10 ¹⁵	Политетрафторэтилен, полиметилметакрилат и целлюлоза	Снижение прочности при растяжении
10 ¹⁶	Каучук	Снижение эластичности
10 ¹⁷	Органические жидкости	Газовыделение
10 ¹⁸ –10 ¹⁹	Металлы	Заметный рост предела текучести
10 ¹⁸ –10 ¹⁹	Полистирол	Снижение прочности при растяжении
10 ²⁰	Керамические материалы	Уменьшение теплопроводности, плотности, кристалличности
	Все пластмассы	Непригодны для использования в качестве конструкционного материала
	Углеродистые стали	Значительное снижение пластичности, удвоение предела текучести, повышение температуры перехода от вязкого разрушения к хрупкому
10 ²⁰ –10 ²¹	Коррозионностойкие стали	Трехкратное увеличение предела текучести
10 ²¹	Алюминиевые сплавы	Снижение пластичности без полного охрупчивания

дорода и щелочных гидроксид-ионов *ОН*. Конструкционные реакторные материалы, подвергающиеся облучению, работают в контакте с водой и паром. Образующийся кислород окисляет металл, а водород его наводороживает и тем самым дополнительно охрупчивает. Радиоллиз воды и увеличение концентрации гидроксид-ионов способствует растворению поверхностных оксидных пленок, в обычных условиях защищающих металл от коррозии.

Скорость коррозии сплавов на основе алюминия в водной среде в условиях облучения возрастает в 2 – 3 раза. Аустенитные хромоникелевые стали во влажном паре подвержены межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию.

9.3 Состав и свойства реакторных материалов

Корпусные материалы. Для изготовления узлов атомных электростанций используют различные стали. Для обечаек корпусов реакторов в США широко используют рекомендуемые ASTM (American Society for Testing Materials) ферритные низкоуглеродистые и низколегированные стали марок A508-2 и A533. Стали легированы марганцем и молибденом, причем первая марка дополнительно модифицирована небольшими добавками никеля и хрома. После улучшения стали характеризуются высокой прочностью и вязкостью и, благодаря низкому содержанию углерода, имеют хорошую свариваемость. Технические условия ASTM на эти стали для повышения стойкости против радиационного охрупчивания устанавливают низкое содержание вредных примесей (менее 0,012 % *P* и 0,015 % *S*) и особенно меди (менее 0,1 %) и ванадия (менее 0,06 %).

Однако эти ферритные стали быстро теряют прочность при повышении температуры и не обладают достаточной коррозионной стойкостью. Поэтому внутренние поверхности всех компонентов первого контура плакируют аустенитными хромоникелевыми коррозионностойкими сталями серии 300 AISI. Химический состав и свойства этих и других реакторных сталей приведены в таблице 9.3.

Корпус жидкометаллического реактора, работающего при более высокой температуре, для предотвращения ползучести изготавливают целиком из сталей типа 304 и 316.

Корпуса современных модификаций реакторов HTGR работают при еще более высоких температурах (до 700°C) и давлениях в активной зоне (7,25 МПа). Для их изготовления применяют сплавы на основе никеля и кобальта, легированные хромом и молибденом. Сопротивление ползучести специальных сплавов примерно в 2 раза превышает сопротивление ползучести аустенитных сталей типа X18H8 при температуре 650°C, причем при более высоких температурах это различие возрастает.

Таблица 9.3 - Составы сталей, используемых
в реакторостроении, % (мас.)

Марки сталей	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Другие элементы
Углеродистые и низколегированные ферритные стали								
AISI (США)								
A508/2	0,27	-	0,7	0,35	0,7	0,6	0,05	Cu < 0,1
A533	0,23	0,15-0,3	1,15-1,5	-	-	0,45-0,6	0,05	Cu < 0,1
Ферритные коррозионностойкие стали								
AISI (США)								
403	0,15	0,5	-	11,5-13,0	-	1,0	-	-
410	0,15	1,0	-	11,5-13,5	-	1,0	-	-
HT9 Сандвик (Швеция)	0,20	0,4	1,0	11,5	-	0,55	0,3	0,5W
R8 (Франция)	0,10	0,3	2,0	9,5	-	1,0	0,35	0,5Nb
НСМЭМ (Япония)	< 0,06	0,5	1,8-2,2	8-10	-	0,3-0,7	-	-
Аустенитные коррозионностойкие стали								
AISI (США)								
304	0,08	1,0	2,0	18-20	8-12	2,0	-	-
304L	0,03	1,0	2,0	18-20	8-12	2,0	-	-
316	0,08	1,0	2,0	16-18	10-14	2,0	-	-
316L	0,03	1,0	2,0	16-18	10-14	2-3	-	-
321	0,08	1,0	-	17-19	9-12	-	-	Ti > 5 × %C
347	0,08	1,0	2,0	17-19	9-13	-	-	Nb > 10 × %C
ГОСТ 5632 (Россия)								
12X18H10T	0,12	0,80	2,0	17-19	9-11	-	-	Ti > 5 × %C
08X17H13M2T	0,08	0,80	2,0	16-18	12-14	2-3	-	Ti > 5 × %C
08X18H12Б	0,08	0,80	2,0	17-19	11-13	-	-	Nb > 10 × %C
П р и м е ч а н и е. Содержание вредных примесей S и P менее 0,030 %								

Наиболее опасным следствием облучения является радиационное распухание. На рисунке 9.7 представлены характеристики радиационного распухания ряда марок сталей и сплавов. Радиационное распухание можно подавить путем структурно-принудительной рекомбинации металлов за счет непрерывного распада твердого раствора с определенной дилатацией на границе матрицы с образующейся вторичной фазой. Возникающие при распаде сильные поля структурных напряжений способствуют рекомбинации радиационных дефектов и существенно снижают распухание. Развитое дисперсионное твердение является способом подавления радиационного распухания.

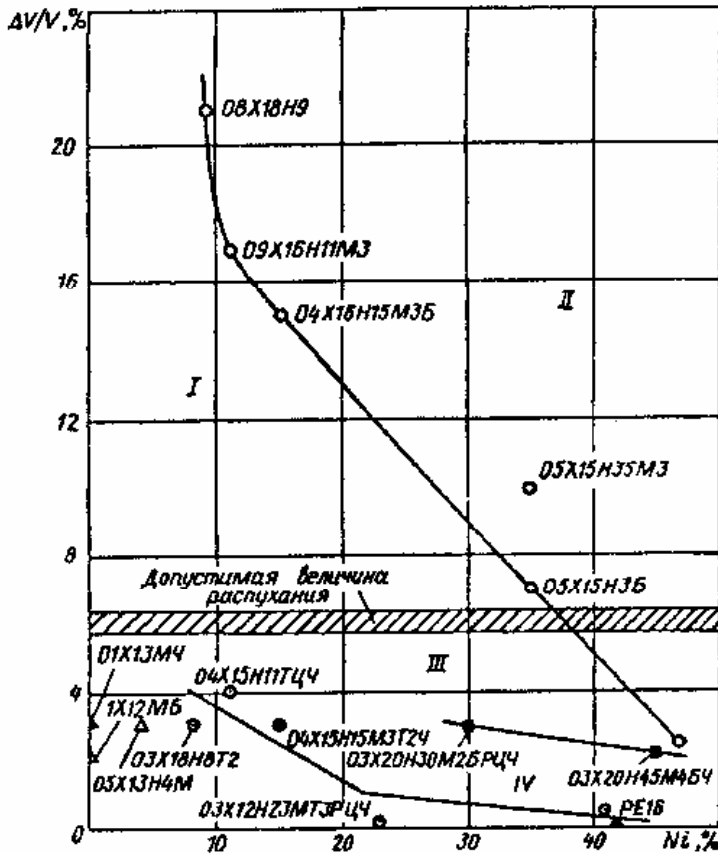


Рисунок 9.7 – Сопrotивляемость радиационному распуханию сталей и сплавов с ОЦК и ГЦК решетками в зависимости от принципа легирования:

I – область ферритных, феррито-мартенситных и мартенсито-аустенитных сталей (ОЦК решетка); II – область аустенитных твердорастворноупрочняемых сталей и сплавов (ГЦК решетка); III – область аустенитных дисперсионно-твердеющих сталей и сплавов; IV – область высоконикелевых аустенитных сплавов, легированных РЗМ

Распухание уменьшается при повышении содержания никеля и может быть полностью подавлено при его концентрации около 40 % (рисунок 9.8).

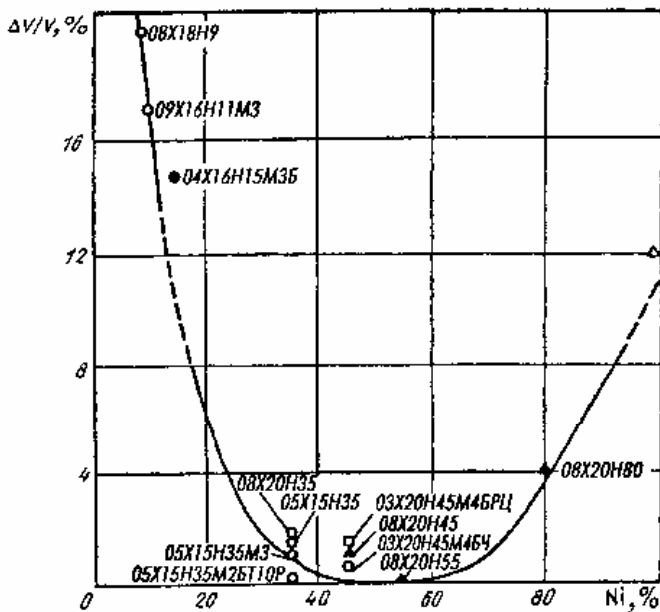


Рисунок 9.8 – Влияние содержания никеля на радиационное распухание различных марок аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов при облучении ионами аргона (○ – 50 смещ/ат, 550°C; □ – 150 смещ/ат, 630°C) хрома (● – 116 смещ/ат, 625°C) и никеля (▲ – 50 смещ/ат, 550°C; Δ – 80 смещ/ат, 550°C)

Легирование титаном и алюминием способствует переходу сталей и сплавов в группу дисперсионно-твердеющих материалов, что позволяет уменьшить

высокое содержание никеля, почти полностью подавив радиационное распухание. Дисперсионному твердению способствует модифицирование стали редкоземельными элементами – иттрием, празеодимом. Высокое сопротивление распуханию достигается в экономнолегированных никелем сталях типа X12H23MT3Ц4 (23 % Ni), X15H15M3TЦ4 (15 % Ni), X15H11T2Ц4(11 % Ni).

Материалы теплообменников. В реакторах АЭС используются крупные парогенераторы, с помощью которых осуществляется теплопередача от первого контура ко второму. Передача тепла осуществляется через стенки тысяч труб парогенераторов. Материал труб должен обладать высокой теплостойкостью и коррозионной стойкостью, особенно со стороны второго контура, где среда более агрессивна. Первоначально для их изготовления применяли хромоникелевые стали типа X18H8 и X18H12. Более высокую надежность имеют холодно-тянутые трубы из сплавов на основе никеля. На АЭС США для труб парогенераторов обычно используют *инконель* 600, содержащий 60,5 % Ni, 23 % Cr, 14,1 % Fe и небольшие количества других элементов. В Германии отдают предпочтение сплаву инконель 800 (34 % Ni, 21 % Cr, 43 % Fe).

Из-за скопления примесей в участках второго контура с плохой циркуляцией может образоваться щелочная среда. В щелочных растворах с высокой температурой резко возрастает опасность межкристаллитного коррозионного растрескивания под напряжением. Присутствующие в воде примеси и растворенные газы (водород, кислород или аммиак) способствуют коррозии. На рисунке 9.9 представлены данные, характеризующие чувствительность основных материалов трубопроводов к коррозионному растрескиванию под напряжением (КР) в зависимости от концентрации щелочи.

Из трех рассмотренных материалов наибольшей стойкостью к коррозионному растрескиванию обладает сплав инконель 800. Высокую надежность имеют титановые трубопроводы, особенно в агрессивных средах. Широкое внедрение трубопроводов из этого материала сдерживается высокой стоимостью как самого титана, так и изготовления из него изделий.

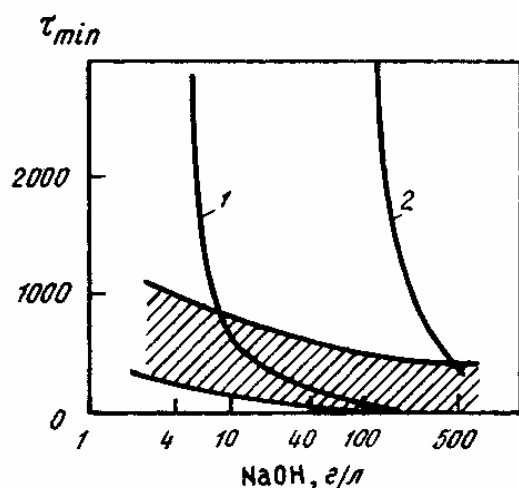


Рисунок 9.9 – Влияние концентрации NaOH на минимальное значение времени до образования трещины глубиной 100 мкм (τ_{min} в С-образных образцах):

1 – нержавеющая сталь типа 316; 2 – инконель 800; заштрихованная область – инконель 600

Конструкционные материалы тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов). ТВЭЛы представляют собой длинные трубы, в которые загружается топливо в виде таблеток из оксида урана или смешанного уран-плутониевого оксида. Трубы служат оболочками и представляют собой барьеры, препятствующие выходу в контур продуктов деления, выделяющихся из топлива во время облучения.

Конструкция ТВЭЛов должна позволять осуществлять экономически выгодный топливный цикл. Помимо высокой радиационной стойкости, ТВЭЛы должны иметь такие характеристики, которые позволяют сделать работу АЭС безопасной. Первое требование вынуждает выбирать конструкционные материалы с низким сечением захвата нейтронов, тогда как второе требование вынуждает отдавать предпочтение материалам с необходимыми механическими и коррозионными характеристиками.

Оболочки ТВЭЛов первых реакторов изготавливались из хромоникелевых аустенитных сталей благодаря их высоким механическим и антикоррозионным характеристикам. Их недостатком является низкая сопротивляемость распуханию под действием нейтронного облучения и высокое сечение захвата нейтронов. На смену оболочкам из нержавеющей сталей пришли оболочки из циркониевых сплавов – **циркалов**. Циркалои имеют по сравнению со сталями в 15 раз меньшее сечение захвата нейтронов, низкий коэффициент линейного расширения, хорошее сопротивление ползучести и высокую пластичность.

10 МЕТАЛЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

10.1 Механизм эффекта памяти формы

Долгое время неупругую деформацию считали полностью необратимой. В начале 60-х годов XX в. был открыт обширный класс металлических материалов, у которых элементарный акт неупругой деформации осуществляется за счет структурного превращения. Такие материалы обладают обратимостью неупругой деформации. Явление самопроизвольного восстановления формы – эффект памяти формы (ЭПФ) – может наблюдаться как в изотермических условиях, так и при температурных изменениях. При теплосменах такие металлические материалы могут многократно обратимо деформироваться.

Способность к восстановлению деформации не может быть подавлена даже при высоком силовом воздействии. Уровень реактивных напряжений некоторых материалов с ЭПФ может составлять до 1000 – 1300 МПа.

Эффект памяти формы состоит в том, что образец, имеющий определенную форму в аустенитном состоянии при повышенной температуре, деформируют при более низкой температуре мартенситного превращения. После перегрева, сопровождающегося протеканием обратного превращения, исходная характерная форма восстанавливается. ЭПФ проявляется в сплавах, характеризующихся термоупругим мартенситным превращением, когерентностью решеток исходной аустенитной и мартенситной фаз, сравнительно небольшой величиной гистерезиса структурного превращения, а также малыми изменениями объема при превращениях.

В этих условиях при деформации образуются когерентные с исходной структурой двойниковые мартенситные кристаллы, а при отогреве и обратном превращении эти мартенситные кристаллы исчезают и плавно переходят в решетку исходной фазы. Обратимое движение когерентных межфазных границ при обратном превращении приводит к восстановлению первоначальной формы.

Схема влияния температуры на фазовый состав сплавов с обратимыми мартенситными превращениями приведена на рисунке 10.1

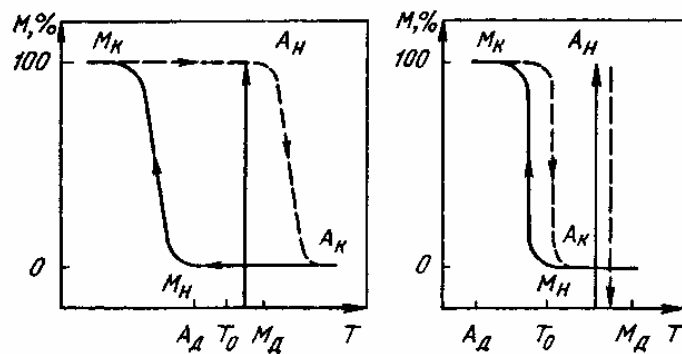


Рисунок 10.1 – Зависимость фазового состава сплава от температуры:
а – широкий гистерезис; **б** – узкий гистерезис

При охлаждении материала из аустенитного состояния мартенсит начинает образовываться при некоторой температуре M_H . При дальнейшем охлаждении количество мартенситной фазы увеличивается, и полное превращение аустенита в мартенсит заканчивается при некоторой температуре M_K . Ниже этой температуры термодинамически устойчивой остается только мартенситная фаза.

При нагреве превращение мартенсита в аустенит начинается при некоторой температуре A_H и полностью заканчивается при температуре A_K . При полном термоциклировании получается гистерезисная петля. Ширина гистерезисной петли по температурной шкале $A_K - M_H$ или $A_H - M_K$ может быть различной для разных материалов: широкой или узкой (рисунок 10.1, **а** и **б**).

Кроме этих температур обычно рассматривают еще три характеристических температуры: T_0 – температура термодинамического равновесия; M_d – температура, ниже которой мартенсит может возникнуть не только вследствие понижения температуры, но и под действием механического напряжения; A_d – температура, выше которой аустенит может появиться не только под действием температуры, но и под действием механических напряжений. Расположение этих температур относительно петли гистерезиса оказывает влияние на поведение материала при термосиловом воздействии. В случае узкого гистерезиса

(рисунок 10.1, б) температура M_d может оказаться выше температуры конца аустенитного превращения A_c , а при широком гистерезисе – ниже этой температуры (рисунок 10.1, а).

Тогда для материала с узким гистерезисом наведенный механомартенсит, т. е. мартенсит, образованный под действием внешней нагрузки при температуре ниже M_d (но выше A_c), будет термодинамически неустойчивым и при разгрузке он должен исчезнуть. На рисунке 10.1 превращение аустенит \leftrightarrow мартенсит условно обозначено вертикальными стрелками. В таких материалах наблюдается эффект так называемой *сверхупругости*, очевидно связанный с этими явлениями.

В случае широкого гистерезиса наведенный механомартенсит будет термодинамически устойчивым и сохраняется при разгрузке. Деформации в этом случае исчезнут только после нагрева, т. е. после завершения превращения мартенсита в аустенит.

Из большого числа сплавов с ЭПФ наиболее перспективными для практического применения являются сплавы $Ti - Ni$ эквиатомного состава (примерно 50 : 50 % (ат.)), обычно называемые *никелидом титана* или *нитинолом*. Реже используют более дешевые сплавы на основе меди $Cu - Al - Ni$ и $Cu - Al - Zn$.

Характеристические температуры превращений ряда двойных сплавов $Ti - Ni$ с ЭПФ разного состава приведены в таблице 10.1 и на рисунке 10.2.

Таблица 10.1 - Характеристические температуры сплавов $Ti - Ni$

Состав, % (ат.)		Температура, °C			
Ti	Ni	M_s	M_r	A_s	A_r
52,8	47,2	90	60	100	135
50,0	50,0	50	20	55	75
49,5	50,5	25	5	35	60
49,25	50,75	0	-20	10	30
49,0	51,0	-55	-90	-50	-25

Из таблицы 10.1 следует, что даже малые отклонения состава сплавов $Ti - Ni$ от стехиометрического приводят к значительному изменению характери-

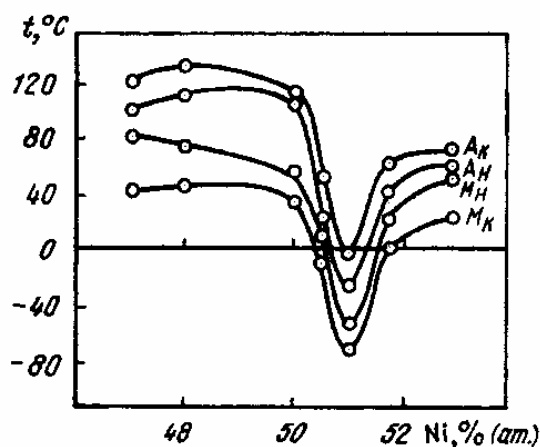


Рисунок 10.2 – Зависимость температур прямого и обратного мартенситного превращений от состава сплава $Ti - Ni$

ческих температур, как по величине, так и по знаку.

Таким образом, варьируя соотношение титана и никеля, можно существенно менять температуры фазовых переходов и влиять на ширину гистерезиса фазовой диаграммы. В разных сплавах с ЭПФ интервал температур фазовых переходов может находиться в пределах от 4,2 до 1300 К.

Температуры мартенситных превращений зависят от состава сплава. Легирование никелида титана железом, марганцем, хромом, ванадием, кобальтом приводит к снижению M_n и M_k вплоть до -196°C , а введение Zr , Ta , Nb – к их повышению (до $+100^\circ\text{C}$). Медь и кремний в довольно широком интервале составов слабо влияют на температуры превращений.

10.2 Технология производства и свойства сплавов с эффектом памяти формы

Никелид титана в жидком состоянии легко поглощает газы и взаимодействует со многими веществами. Поэтому его выплавка производится в вакууме или атмосфере чистого инертного газа. К слиткам предъявляются высокие требования по однородности химического состава и чистоте от примесей. Хорошее качество металла достигается применением комбинированного способа плавки, при котором вначале плавка производится в вакуумной гарнисажной печи, после чего полученный электрод вторично переплавляют в электродуговой ваку-

умной печи в слитки массой до 1 т.

Никелид титана подвергают обработке давлением в интервале температур 700 – 900°C. Нагрев до более высоких температур опасен из-за сильного окисления и образования хрупкого газонасыщенного поверхностного слоя.

Особенно важную роль играет технологическая операция *термофиксации*. Сложность этой операции обусловлена проявлением эффекта памяти после придания заготовке из никелида титана требуемой формы. Заготовку деформируют при комнатной температуре. Для сохранения формы и размеров производят жесткое фиксирование по всем степеням свободы (*заневоливание*) с последующим нагревом в вакууме до температуры 650 – 700°C, т. е. до аустенитного состояния. В результате такой операции достигается стабильное состояние структуры и формы, которые объект «запоминает».

Химический состав двух сплавов, наиболее широко используемых на отечественных предприятиях, приведен в таблице 10.2.

Таблица 10.2 - **Химический состав сплавов никелида титана, % (мас.)**

Марка сплава	Основные элементы		Примеси, не более							
	Ni	Ti	Fe	Si	C	N	O	H	Co	Остальные
ТН-1	53,5–56,5	Остальное	0,3	0,15	0,10	0,05	0,2	0,013	-	0,30
ТН-1К	50,0–53,5	То же	2,5–4,5	0,15	0,10	0,05	0,2	0,030	0,2	0,30

Из сплавов никелида титана производят листы толщиной до 10 мм, проволоку, прессованные прутки диаметром до 110 мм и трубы с наружным диаметром до 50 мм.

Основные свойства сплавов никелида титана приведены ниже:

	ТН-1	ТН-1К
Плотность, г/см ³	6,45–6,50	
Температура плавления, °С	1250–1310	
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	6,0*–10,4	12,0–14,0
Удельное электросопротивление, 10 ⁻⁸ Ом · м	55*–60	70–80
Коэффициент Пуассона	0,48*	0,33
Временное сопротивление при растяжении, МПа	600–800	800–1000

Предел текучести, МПа	400–600	500–700
Фазовый предел текучести, МПа	150–200	Не проявляется при 20 °С
Относительное удлинение, %	20–40	20–40
Эффект памяти формы:		
Пределная деформация, при которой происходит полное восстановление формы, %	6–8	–
Реактивное напряжение, МПа	300–500	–

* Данные относятся к мартенситному состоянию сплава

Две характеристики предела текучести обусловлены возможностью разного структурного состояния сплава ТН-1 при комнатной температуре. При стабильно аустенитной структуре поведение никелида титана при нагружении типично для большинства металлов. Если же под напряжением происходит мартенситное превращение и структура становится мартенситно-аустенитной или мартенситной, то кроме условного предела текучести $\sigma_{0,2} = 400 - 600$ МПа наблюдается еще один предел текучести при значительно меньшей величине напряжения, называемый **фазовым пределом текучести** $\sigma_{0,2}^{\phi}$. Величина $\sigma_{0,2}^{\phi}$ зависит от положения температуры деформирования T_d относительно характеристических температур мартенситных превращений. Установлено, что минимальные значения $\sigma_{0,2}^{\phi}$ наблюдаются при T_d близкой к M_n . При чисто мартенситной структуре $\sigma_{0,2}^{\phi} = 150 - 200$ МПа, при двухфазной – $\sigma_{0,2}^{\phi} = 200 - 400$ МПа. Поэтому для никелида титана характерны три вида диаграмм растяжения (рисунок 10.3).

Для повышения триботехнических¹ характеристик проводится химико-термическая обработка, состоящая из оксидирования и азотирования трущихся поверхностей. Сплавы никелида титана свариваются теми же способами, как и другие титановые сплавы: аргоно-дуговым, электронно-лучевым и др.

¹ Трибология (греч. *tribos* – трение) – научная дисциплина, занимающаяся изучением трения и износа деталей машин и механизмов в присутствии смазочных материалов

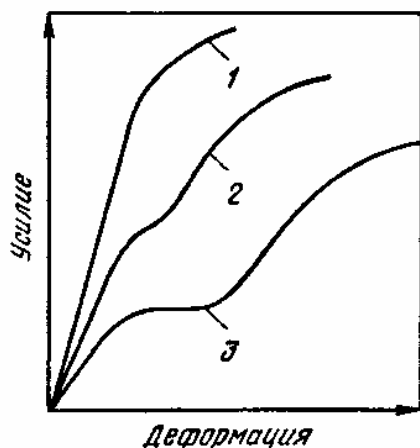


Рисунок 10.3 – Диаграммы растяжения для сплавов никелида титана с различным структурным состоянием при испытании:
1 – стабильный аустенит; 2 – аустенит + мартенсит; 3 – мартенсит

Сплавы на основе никелида титана плохо поддаются механической обработке, особенно сплавы типа ТН-1, в которых интервал прямого мартенситного превращения ($M_n - M_k$) находится вблизи комнатной температуры. В процессе резания происходят структурные превращения в поверхностном слое, приводящие к появлению эффекта памяти и резкому изменению механических свойств. Для механической обработки следует применять твердосплавные резцы с оптимальной геометрией и специальные охлаждающие среды.

Никелид титана в зависимости от состава и условий деформирования может иметь как однократно, так и многократно обратимый ЭПФ. Многократно обратимый эффект памяти проявляется при термоциклировании через интервалы прямого и обратного мартенситных переходов. Этот эффект проявляется как в нагруженном, так и в ненагруженном состоянии материала и сохраняется практически независимо от числа теплосмен.

Помимо никелида титана ЭПФ обнаружен во многих сплавах. Однако, как показали исследования, практическое применение, кроме никелида титана, имеют только сплавы на основе меди, такие как тройные сплавы $Cu - Al - Ni$ и $Cu - Zn - Al$. Эти сплавы привлекли внимание в связи с резким расширением сферы применения сплавов с ЭПФ и необходимостью обеспечения экономичности их производства. Стоимость сплавов на основе меди по данным японских фирм составляет не более 10 % от стоимости никелида титана.

Основным недостатком сплавов на основе меди является их высокая

хрупкость. Сплав $Ti - Ni$ может быть деформирован до разрушения приблизительно на 50 %. Разрушение происходит с образованием шейки и ямочным рельефом, т. е. наблюдается типично вязкое разрушение. Поликристаллические образцы из сплавов на основе меди являются чрезвычайно хрупкими, после деформации на 2 – 3 % происходит интеркристаллитное разрушение. Высокая хрупкость чрезвычайно затрудняет обработку давлением сплавов с ЭПФ на основе меди при комнатной температуре. Кроме того, сплавы на основе меди могут менять температуру превращения и свойства в результате старения при температурах ниже эксплуатационных. Это ограничивает возможность их применения при высоких температурах. Сплавы на основе меди характеризуются более низким сопротивлением усталости.

Эти обстоятельства, а также высокая коррозионная стойкость и стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением, несмотря на более высокую стоимость на уровне современной технологии, делают сплавы на основе никелида титана практически незаменимыми для изделий ответственного назначения.

10.3 Применение сплавов с эффектом памяти формы

Освоение ближнего и дальнего космоса связано с созданием орбитальных станций и крупным космическим строительством. Необходимо сооружение таких громоздких объектов, как солнечные батареи и космические антенны. На рисунке 10.4 приведена схема космического аппарата с антеннами саморазворачивающейся конструкции.

Антенны состоят из листа и стержня из сплава $Ti - Ni$, которые свернуты в виде спирали и помещены в углубление в искусственном спутнике. После запуска спутника и выведения его на орбиту антенна нагревается с помощью специального нагревателя или тепла солнечного излучения, в результате чего она выходит в космическое пространство.

Для размещения различных технических объектов, жилых и производст-

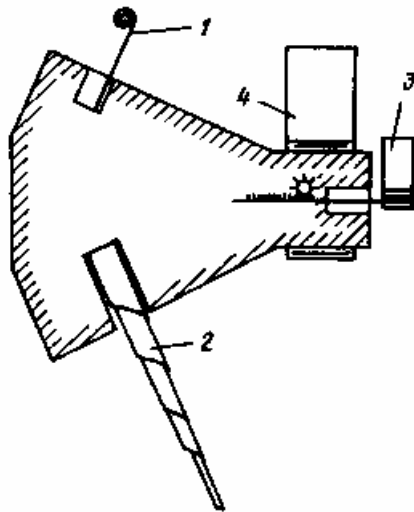


Рисунок 10.4 – Схема космического аппарата с самотрансформирующимися элементами:
1 – антенна; 2 – механический стабилизатор; 3 – излучатель энергии; 4 – солнечная батарея

венных модулей необходимо строительство в условиях открытого космического пространства больших платформ. Доставка в открытый космос громоздких агрегатов технически возможна только по частям с последующими монтажными работами. Используемые в массовом производстве способы соединения деталей, такие как сварка, пайка, склеивание, клепка и другие, непригодны в космических условиях. Особые требования предъявляются к обеспечению исключительно высокой техники безопасности.

С учетом этих особенностей в нашей стране была создана уникальная технология соединения элементов в открытом космосе с использованием муфты из сплава ТН-1. Эта технология была успешно использована при сборке конструкции фермы из алюминиевых сплавов общей длиной 14,5 м и поперечным сечением в виде квадрата со стороной 0,5 м. Ферма состояла из отдельных трубчатых деталей диаметром 28 мм, которые соединялись между собой с помощью муфты из металла с памятью формы (рисунок 10.5).

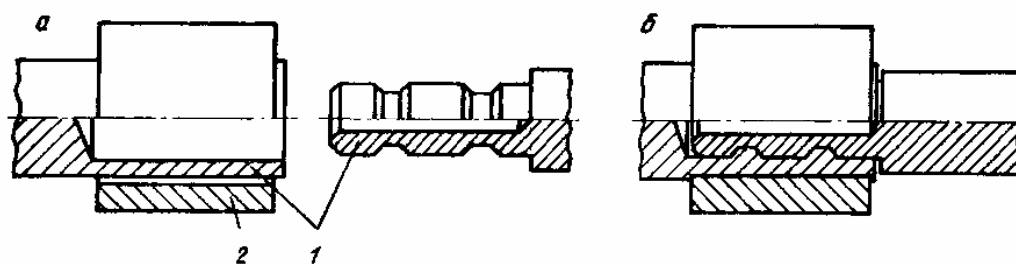


Рисунок 10.5 – Соединение трубчатых деталей (1) с помощью муфты (2) из металла с памятью формы:
а – до сборки; *б* – после нагрева

Муфту с помощью дорна деформировали при низкой температуре таким образом, чтобы ее внутренний диаметр был больше наружного диаметра соединяемых элементов. После нагрева выше температуры обратного мартенситного превращения внутренний диаметр муфты восстанавливался до того диаметра, который муфта имела перед расширением. При этом генерировались значительные обжимающие реактивные усилия, соединяемые элементы пластически деформировались, что обеспечивало их прочное соединение. Сборка фермы и установка ее на астрофизическом модуле «Квант» орбитального комплекса «Мир» была произведена в 1991 г. всего за четыре выхода в открытый космос и заняла в общей сложности около суток.

Эти же принципы строительства могут быть использованы для монтажа на больших глубинах крупногабаритных морских подводных конструкций.

Муфты для термомеханического соединения труб применяют во многих конструкциях (рисунок 10.6).

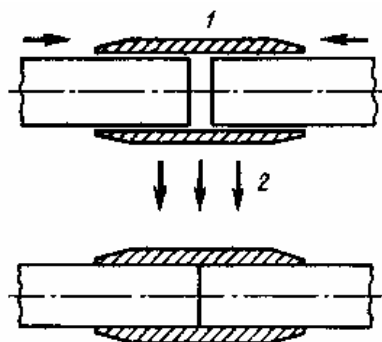


Рисунок 10.6 – Соединение труб с использованием эффекта памяти формы:

1 – введение труб после расширения муфты; 2 – нагрев

Их используют для соединения трубопроводов гидросистем реактивного истребителя F-14, причем каких-либо аварий, связанных с утечкой масла, не отмечено. Преимуществом муфт, изготовленных из сплавов с памятью формы, помимо их высокой надежности, является отсутствие высокотемпературного нагрева (в отличие от сварки). Поэтому свойства материалов вблизи соединения не ухудшаются. Муфты такого типа применяются для трубопроводов атомных подводных лодок, надводных кораблей, для ремонта трубопроводов для перекачки нефти со дна моря, причем для этих целей используются муфты большого диаметра – порядка 150 мм. В некоторых случаях для изготовления муфт

применяется также сплав $Cu - Zn - Al$.

Материалы с ЭПФ могут быть использованы не только для монтажа, но и для ремонта трубопроводов, находящихся в аварийном состоянии (рисунок 10.7).

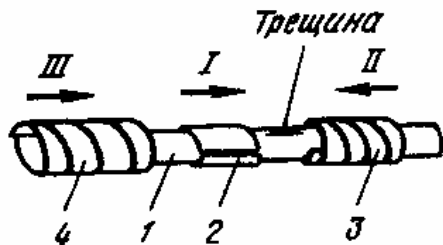


Рисунок 10.7 – Схема устройства для ремонта трубы с трещиной:

1 – труба; 2 – съемная вставка; 3, 4 – элементы из материала с ЭПФ (I, II, III – последовательность сборки)

На участок трубы с трещиной надвигают съемную вставку, которую обжимают свертывающимися в кольцо спиральными лентами или проволокой из материала с ЭПФ.

Для неподвижного соединения деталей обычно применяются заклепки и болты. Однако, если невозможно осуществлять какие-либо действия на противоположной стороне скрепляемых деталей (например, в герметичной пустотелой конструкции), выполнение операций крепления вызывает трудности. Стопоры из сплава с эффектом памяти формы позволяют в этих случаях осуществить крепление с использованием пространственного восстановления формы.

Стопоры изготавливаются из сплава с эффектом памяти формы, причем в исходном состоянии стопор имеет раскрытый торец (рисунок 10.8, а).

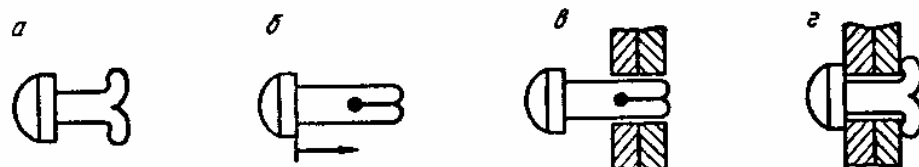


Рисунок 10.8 – Принцип действия стопора с эффектом памяти формы

Перед осуществлением операции крепления стопор погружается в сухой лед или жидкий азот и в достаточной степени охлаждается, после чего выпрямляются торцы (рисунок 10.8, б). Стопор вводится в неподвижное отверстие для

крепления (рисунок 10.8, *в*), при повышении температуры до комнатной происходит восстановление формы, торцы штифта расходятся (рисунок 10.8, *з*), и операция крепления завершается.

Сплавы с ЭПФ используют в качестве силовых элементов блокировочных устройств, срабатывающих, как на запираение (собственно блокировка), так и в обратном направлении. Обычно это приводы одностороннего срабатывания для приведения в действие исполнительных механизмов (рисунок 10.9).

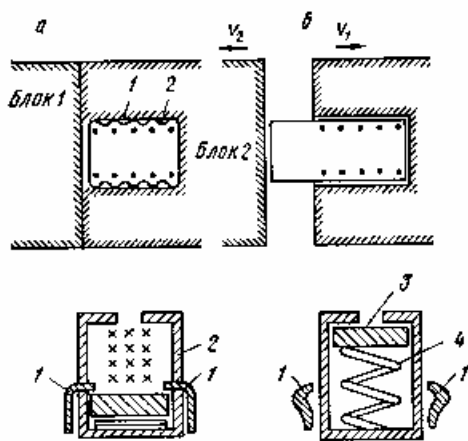


Рисунок 10.9 – Приводы одностороннего срабатывания для расстыковки блоков космических кораблей (сверху) и разблокировки запирающего (замкового) устройства (внизу):

а – исходное положение; б – положение после нагрева элемента с ЭПФ; 1 – стопор; 2 – контейнер; 3 – запорная шайба; 4 – пружина с ЭПФ

Сплавы с ЭПФ используют в силовых конструкциях прессов, домкратов. Трубчатый силовой элемент пресса с наружным диаметром 14 мм и толщиной стенки 1 мм развивает усилие до 2 т. С целью экономии полезного пространства можно использовать комбинированные конструкции, в которых все рабочие элементы являются активными. Примером такой конструкции является телескопический малогабаритный домкрат, в котором простые цилиндры развивают деформацию сжатия, а фигурные – деформацию растяжения (рисунок 10.10).

Особенностью исполнительных элементов из сплавов с памятью является их миниатюрность. Это обусловлено простотой механизма их действия, а также тем, что элемент состоит из одного сплава. На действие таких исполнительных механизмов не влияет среда или атмосфера, а влияет только температура. Следовательно, возможна установка этих элементов в таких средах, как вакуум или вода, при этом нет необходимости в герметизированном подвижном узле, как при установке двигателей или гидропневматических цилиндров.

Материалы с ЭПФ могут применяться в простых тепловых двигателях,

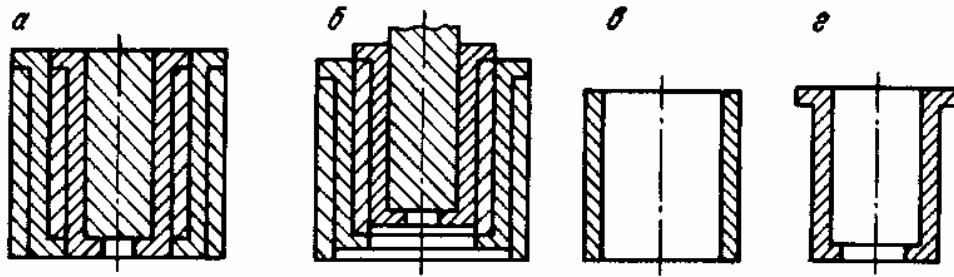


Рисунок 10.10 – Телескопический малогабаритный домкрат, состоящий из простых (в) и фигурных (г) цилиндров:

а – компактный вид (исходное состояние); *б* – после восстановление формы; *в* – элементы, восстанавливающие деформацию сжатия; *г* – элементы, восстанавливающие деформацию растяжения

использующих разность температур горячей и холодной воды или горячей воды и холодного окружающего воздуха. Такие двигатели работают за счет преобразования в механическую энергию низкотемпературной бросовой тепловой энергии, например энергии горячей отходящей воды, геотермической или солнечной энергии.

Принцип действия двигателя с кривошипно-шатунным механизмом на основе сплавов с ЭПФ (рисунок 10.11) такой же, как у обычных бензиновых и дизельных двигателей.

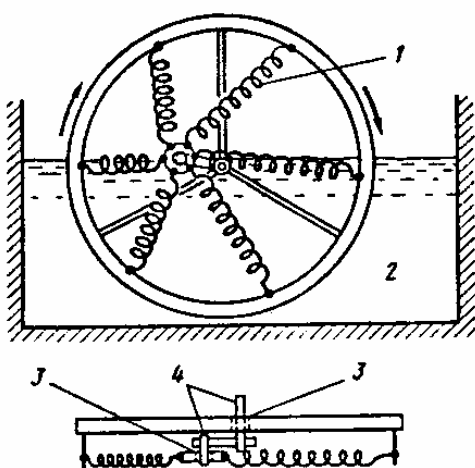


Рисунок 10.11 – Схема двигателя Гинеля с кривошипно-шатунным механизмом; 1 – спираль из сплава $Ti - Ni$; 2 – горячая вода; 3 – подшипник; 4 – фиксированные оси

Двигатель действует с помощью шести спиралей из сплава $Ti - Ni$. Оси рабочего колеса и кривошипного вала смещены одна относительно другой. Удлинение и сокращение спиралей в зависимости от разности температур горячей

и холодной сред, составляющей $10 - 20^{\circ}\text{C}$, действуют так же, как возвратно-поступательное движение поршня в обычных двигателях, и вызывают вращение рабочего колеса.

11 ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

11.1 Общие сведения

Методы порошковой металлургии позволяют создавать принципиально новые материалы, которые сложно или даже невозможно получить другими способами. Порошковая металлургия дает возможность свести к минимуму отходы металла в стружку, упростить технологию изготовления деталей и снизить трудоемкость их производства.

Технологический процесс изготовления изделий из порошков включает получение порошков, подготовку шихты, формование, спекание, горячее прессование и штамповку. Иногда применяют дополнительную обработку, состоящую из пропитки деталей смазками, термической и химико-термической обработки, калибровки и обработки резанием.

Размеры частиц порошка обычно составляют от 0,1 мкм до 0,1 мм. Более крупные фракции называют гранулами, а более мелкие – пудрой.

Металлические порошки получают физико-механическими и химико-металлургическими способами. В основе физико-механических способов получения порошков лежат методы механического измельчения металлов в твердом и жидком состояниях. К ним относятся дробление и размол стружки в мельницах, распыление расплавленного металла струей сжатого воздуха, газа или жидкости, грануляция при литье расплавленного металла в жидкость и пр.

К химико-металлургическим способам относятся способы восстановления металлов из оксидов, электролитическое осаждение металлов из водных растворов солей, термическая диссоциация карбонильных соединений металлов.

При формовании заготовок из порошков определенного химического состава прессованием им придают форму и размеры готовых деталей, после чего направляют на спекание. При спекании непрочные прессованные заготовки превращаются в прочное спеченное тело со свойствами, приближающимися к

свойствам беспористого компактного материала. Температура спекания деталей из конструкционных материалов на основе железа с добавками графита, никеля и других компонентов составляет 1100 – 1200°С. Температура спекания изделий антифрикционного назначения на основе железа составляет 1000 – 1050°С, на основе бронзы – 850 – 950°С. Спекание проводят в течение 0,5 – 1,5 ч в нагревательных печах, как правило, в защитной атмосфере или в вакууме для предотвращения окисления частиц порошка. Для получения более высоких характеристик механических и служебных свойств материалов и повышения точности размеров после формования и спекания дополнительно производят горячее прессование, штамповку, прокатку и термическую обработку.

В ряде случаев дополнительно проводят химико-термическую обработку деталей из порошковых материалов. Цементацию и нитроцементацию применяют для повышения твердости и износостойкости поверхностного слоя. Сульфидирование применяется с целью уменьшения коэффициента трения для повышения износостойкости и твердости железных и железо-графитовых изделий. Оксидирование обработкой паром применяется для повышения износостойкости и коррозионной стойкости порошковых деталей на железной основе.

11.2. Конструкционные материалы

Различают конструкционные порошковые материалы общего назначения, заменяющие обычные углеродистые и легированные стали, чугуны и цветные металлы, и материалы, обладающие специальными свойствами – высокой износостойкостью, твердостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью, специфическими магнитными и электрическими характеристиками. В зависимости от условий нагружения различают мало-, средне- и тяжело нагруженные детали, которые в свою очередь делятся на тяжело нагруженные статическими и динамическими усилиями.

Чем выше требования по прочности, тем меньше должна быть пористость металла. Порошковые детали делятся на четыре группы по плотности (пористо-

сти).

Тяжелонагруженные статическими усилиями детали изготавливают из порошков углеродистых или легированных сталей и цветных сплавов. Пористость материала не должна превышать 9 %. Изделия получают холодным прессованием и спеканием с последующей дополнительной горячей и холодной штамповкой или горячим прессованием. Применяют также пропитку легкоплавкими металлическими расплавами с последующей термической обработкой.

Тяжелонагруженные динамическими нагрузками детали изготавливают из порошков углеродистых и легированных сталей и сплавов цветных металлов с пористостью не более 2 %. В этом случае проводят холодное прессование, спекание, горячую штамповку, горячее прессование или химико-термическую обработку.

На рисунке 11.1 представлена зависимость относительной прочности $\sigma_{\text{отн}} = (\sigma_{\text{пор}}/\sigma_{\text{компл}}) \cdot 100\%$ от относительной плотности $\gamma_{\text{отн}} = (\gamma_{\text{пор}}/\gamma_{\text{компл}}) \cdot 100\%$ порошковых материалов при различных технологических процессах формообразования, где $\sigma_{\text{пор}}$, $\gamma_{\text{пор}}$ – прочность и плотность порошковых материалов; $\sigma_{\text{компл}}$, $\gamma_{\text{компл}}$ – прочность и плотность компактных материалов.

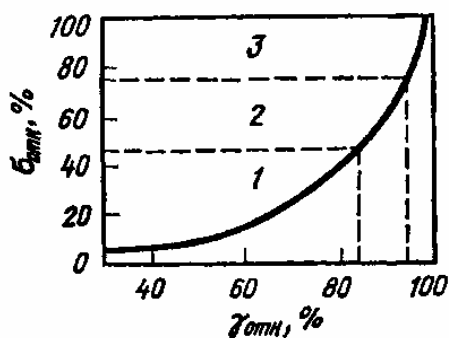


Рисунок 11.1 – Зависимость относительной прочности порошковых конструкционных материалов от их относительной плотности и технологии формообразования:

1 – статическое холодное прессование; 2 – высокоскоростное холодное прессование; 3 – горячая штамповка

С увеличением плотности одновременно возрастают пластичность и ударная вязкость. Изменяя пористость, можно регулировать плотность и механические свойства, подбирать материалы с заданным уровнем свойств для конкретных условий работы изделий.

Порошковые стали по механическим свойствам могут не уступать литым

и кованным сталям соответствующего состава. Так мартенситно-старяющие стали, благодаря возможности повышения содержания титана до 2 – 3 % имеют $\sigma_{\text{в}}$ до 2000 МПа при КСУ от 30 до 40 Дж/см².

Основой для получения порошковых коррозионностойких материалов обычно служат порошки сталей и сплавов определенного состава.

Перспективно использование порошков титана и его сплавов для изготовления тяжело нагруженных деталей. Высокие механические свойства порошковых изделий на основе титана ($\sigma_{\text{в}} = 650 - 900$ МПа, $\delta = 8 - 16\%$) позволили применить их для изготовления шатунов автомобильных двигателей. Это позволило существенно уменьшить массу, снизить инерционные силы и повысить мощность двигателя. Из порошков титана организовано серийное производство таких деталей, как втулки, крышки, трубы для химического и пищевого машиностроения, приборостроения и др.

11.3. Антифрикционные материалы

Для изготовления подшипников скольжения, уплотнений, подпятников наряду с литыми сплавами (бронзы, баббиты и чугуны) используют антифрикционные материалы, изготовленные методом порошковой металлургии. Они создаются на основе меди или железа и содержат вещества типа твердых смазок (графит, сульфиды и др.), что обеспечивает им заданные механические и эксплуатационные свойства.

Антифрикционные порошковые материалы характеризуются низким коэффициентом трения, хорошей износостойкостью, способностью легко прирабатываться к валу и выдерживать значительные нагрузки. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными антифрикционными материалами. Их износостойкость в несколько раз выше, чем у бронз и баббитов. Они работают при более высоких скоростях и давлениях. Наличие в структуре пористости, регулируемой в широких пределах (до 35 %), позволяет предварительно пропитывать их смазочными маслами. Во время работы по мере нагревания масла,

удерживаемое в порах и мельчайших каналах материала капиллярными силами, постепенно вытесняется наружу и образует смазочную пленку на рабочей поверхности. При остановке и последующем охлаждении подшипника масло частично всасывается обратно в поры. Поэтому пористые подшипники могут работать длительное время без дополнительной смазки. Эффект самосмазываемости в пропитанных маслом пористых подшипниках без подвода смазки извне может сохраняться в течение 3000 – 5000 ч.

Композиционные антифрикционные порошковые материалы позволяют иметь равномерно распределенные включения из веществ, играющих роль твердой смазки. К таким веществам относятся графит, сульфиды, пластмассы и некоторые другие соединения. Такие материалы имеют сравнительно низкий коэффициент трения при работе в режиме сухого трения без жидкой смазки. Сочетание повышенных антифрикционных свойств твердых смазок и пластмасс со свойствами металлов позволяет получать материалы, способные работать в воде, агрессивных жидкостях, бензине, различных газовых средах, в вакууме, а также в условиях высоких и низких температур.

Порошковые антифрикционные материалы могут представлять собой каркасные конструкции, в которых каркас выполнен из прочного материала, а промежутки заполнены более мягким материалом. Можно, наоборот, иметь мягкую матрицу с равномерно распределенными твердыми включениями разной степени дисперсности, повышающими работоспособность подшипников. Эти особенности позволяют осуществлять направленное регулирование свойств порошковых антифрикционных материалов применительно к конкретным условиям эксплуатации.

Внедрение порошковых подшипников скольжения повышает надежность и долговечность работающего оборудования, снижает трудоемкость процесса их изготовления, позволяет уменьшить отходы металла в стружку, обеспечивает экономию дефицитных цветных металлов и сплавов.

11.4. Фрикционные материалы

Порошковые фрикционные материалы предназначены для работы в различных тормозных и передаточных узлах автомобилей, гусеничных машин, дорожных и строительных механизмов, самолетов, станков, прессов и т. п. Фрикционные элементы из порошковых материалов изготавливают в виде дисков, секторных накладок и колодок различной конфигурации. Применяют порошковые фрикционные материалы на основе меди и на основе железа.

Порошковые материалы на основе оловянистых и алюминиевых бронз, содержащие свинец, графит и железо, предназначены преимущественно для работы в условиях трения со среднеуглеродистыми сталями с твердостью 40 – 45 HRC при давлении до 35 МПа и скорости скольжения до 50 м/с. При меньших давлениях и скоростях до 5 м/с используют металлопластмассовые материалы.

Порошковые материалы на основе железа, содержащие добавки меди, графита, оксида кремния, асбеста, сульфата бария, предназначены для работы в условиях трения при давлениях до 300 МПа и скоростях до 60 м/с в паре с чугуном либо легированной сталью в тормозных устройствах различной конструкции – дисковых, колодочных, ленточных тормозах.

В сравнении с асбофрикционными материалами порошковые материалы обладают более высокими значениями термо- и износостойкости (в 2 – 4 раза), а в некоторых случаях, например при работе с легированным чугуном, и более высоким (на 15 – 25 %) коэффициентом трения.

11.5. Пористые фильтрующие элементы

Для изготовления фильтрующих элементов обычно применяют ткани, войлок, керамику, фарфор, а также сетчатые фильтры из различных материалов. Их недостатками являются низкая коррозионная стойкость, недостаточная механическая прочность, низкая термостойкость и жаропрочность. В большинстве случаев они не допускают высоких перепадов давлений и с трудом подда-

ются регенерации.

Высокопористые порошковые металлические материалы благодаря жесткому пространственному каркасу имеют более высокую прочность. Они выдерживают резкие колебания температур, легко обрабатываются, свариваются и паяются, обеспечивают необходимую коррозионную стойкость, жаростойкость, теплопроводность. Вследствие высокой пористости они имеют хорошую проницаемость для жидкостей и газов при достаточно тонкой фильтрации (до 30 мкм). Эти материалы легко регенерируются и при этом почти полностью восстанавливают свои первоначальные свойства. Они не засоряют фильтрующиеся жидкости или газы материалами фильтра.

Технология изготовления металлических пористых элементов зависит от их формы и размеров. Фильтры небольших размеров изготавливают спеканием свободно засыпанного порошка. Для более крупных фильтров применяют холодное прессование и последующее спекание. Для получения тонких пористых лент применяют прокатку.

Для изготовления пористых проницаемых элементов применяют порошки различных металлов и сплавов: углеродистых и коррозионностойких сталей различных марок, сплавов никеля с хромом и молибденом, сплавов меди, титана, алюминия, вольфрама, молибдена и др. В технике наибольшее распространение получили фильтры из коррозионностойкой стали, бронзы, сплавов никеля и титана.

Применение порошковых материалов позволяет увеличить срок службы насосов, двигателей и других агрегатов, работающих на очищенных жидкостях. С их помощью повышается эффективность химических процессов и улучшается качество вакуумной продукции, создаются предпосылки для получения материалов с новыми свойствами.

11.6. Инструментальные порошковые стали

Получение порошков быстрорежущих сталей осуществляется методами

газового и водного распыления. Основные технологические операции получения порошковых заготовок инструмента методом газопылевого распыления производятся в следующей последовательности (процесс ASEA-Stora): 1) распыление расплава азотом; 2) рассев фракций; 3) загрузка в контейнер; 4) вакуумирование, заполнение азотом и заварка контейнера; 5) холодное изостатическое прессование (ХИП) контейнера; 6) нагрев контейнера; 7) горячее изостатическое прессование (ГИП) контейнера; 8) пластическое деформирование заготовки; 9) изготовление окончательного сорта; 10) передача прутков на изготовление инструмента.

Схема процесса приведена на рисунке 11.2.

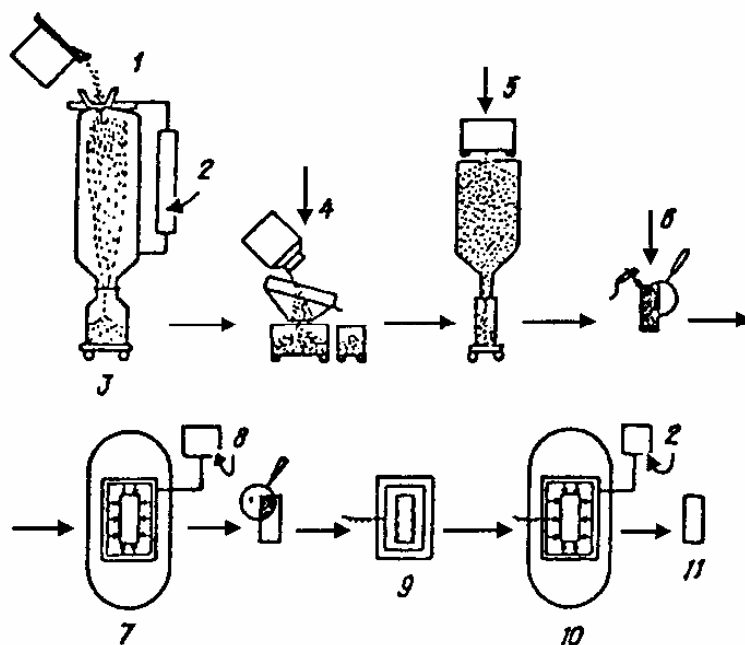


Рисунок 11.2 – Схема способа «ASEA – Stora»:

1 – заливка расплава; 2 – подача газа; 3 – распыление; 4 – рассев; 5 – заполнение контейнера порошком; 6 – заварка внешней крышки контейнера и контроль герметичности; 7 – ХИП; 8 – контроль герметичности; 9 – предварительный нагрев; 10 – ГИП; 11 – прессование заготовки

Метод порошковой металлургии позволяет получать инструментальные стали с более высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Недостаток быстрорежущих сталей обычного передела заключается в не-

равномерном распределении карбидов. В порошковых сталях карбидной ликвиции нет. Порошковая металлургия обеспечивает снижение потерь материала, уменьшение энергозатрат, а также необходимое изменение химического состава. За счет измельчения структуры и более равномерного распределения карбидов износостойкость порошковой быстрорежущей стали выше, чем обычной, в 1,5 – 3 раза.

Технология ГИП используется во многих странах, однако необходимость применения сложной аппаратуры снижает ее экономичность. Более экономичной считается горячая экструзия, при которой порошковые заготовки после спекания пористостью менее 10 % подвергают обжатию высокой степени (свыше 90 %).

Как правило, при производстве порошковой быстрорежущей стали используются порошки с размером частиц менее 600 мкм. Температура спекания зависит от содержания углерода. Для стали с содержанием углерода 1 % она составляет 1240°С, при увеличении содержания углерода до 1,6 % – 1200°С.

Порошковая металлургия обеспечивает мелкозернистую структуру изделий из быстрорежущей стали, повышает их прочность и вязкость, а также износостойкость.

Порошковые высоколегированные инструментальные стали применяют также для штампов. Хромо-молибденовая сталь типа Х12М высокой плотности используется для изготовления инструмента для ударного выдавливания.

11.7. Карбидостали

Карбидостаями называют порошковые материалы, состоящие из легированной стальной матрицы и карбидов с массовой долей от 20 до 70 %. В качестве карбидной составляющей чаще всего применяют карбид титана. Матрица из легированной стали выполняет роль связки с равномерно распределенными в ней карбидами.

Приготовление порошковой смеси состоит в смешивании порошка TiC с

порошком стали-связки заданного состава либо со смесью порошка железа с порошками легирующих компонентов.

В качестве металла-связки обычно используются легированные инструментальные стали марок Х12М, Х4Н2МВ, Х6В3М, 5Х6ВМ2, Р6М5К5.

Карбидостали после закалки и отпуска обладают высокой твердостью и износостойкостью. По комплексу свойств они занимают промежуточное положение между твердыми сплавами и быстрорежущими сталями.

Кроме инструментов разного назначения их можно использовать для изготовления деталей, подвергающихся интенсивному износу: втулок, валиков, подшипников, зубчатых колес, кулачков, а также деталей, работающих в условиях гидроабразивного износа, при повышенных температурах и в коррозионных средах. В качестве матрицы могут использоваться инструментальные, конструкционные, нержавеющие и другие стали, что определяется назначением карбидосталей.

Карбидостали обладают высокой твердостью при нагреве, сравнительно низким коэффициентом трения, устойчивостью против адгезии при обработке материалов, незначительным изменением размеров при термической обработке. Карбидостали легче инструментальных сталей на 12 %, твердых сплавов – на 50 %.

12 АМОΡФНЫЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

12.1 Условия образования аморфной структуры

На рисунке 12.1 схематически изображена ТТТ-диаграмма (temperature-time-transformation), которая показывает характер фаз, образующихся в сплаве при различных скоростях охлаждения.

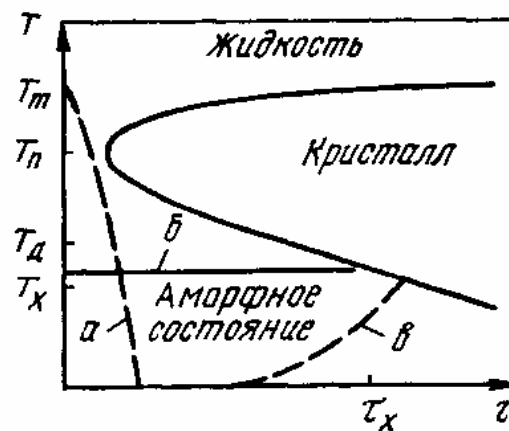


Рисунок 12.1 – Схема диаграммы процесса образования фаз в переохлажденном расплаве:

a – критическая скорость охлаждения с получением аморфного состояния; ***б*** – изотермический отжиг аморфного состояния, приводящий к кристаллизации в период времени τ_x ; ***в*** – медленный нагрев аморфного состояния, ведущий к кристаллизации при температуре T_x

При переохлаждении жидкой фазы ниже равновесной температуры плавления $T_{пл}$ скорость кристаллизации достигает максимума при температуре T_n . Если жидкость закалить со скоростью выше критической до температуры стеклования T_d , то система будет «заморожена» и образуется аморфное состояние. Критическая скорость охлаждения для разных аморфных сплавов составляет от 10^2 до 10^{10} К/с.

В настоящее время использование специальных методов закалки из жидкого состояния позволяет достигать скорости охлаждения более 10^5 К/с и получать металл в стеклообразном аморфном состоянии.

Из диаграммы также следует, то если полученный аморфный сплав впоследствии нагреть до температуры $T < T_n$ и выдерживать изотермически в течение времени τ_x , он начнет кристаллизоваться. Если же аморфный сплав медленно нагревать от комнатной температуры, то кристаллизация начинается при температуре T_x , которая повышается по мере увеличения скорости нагрева. Условия перехода в кристаллическое состояние меняются в широких пределах для разных аморфных систем.

Аморфные сплавы находятся в термодинамически неравновесном состоянии. В силу своей аморфной природы металлические стекла имеют свойства, присущие неметаллическим стеклам: при нагреве в них проходят структурная релаксация, «расстекловывание» и кристаллизация. ***Поэтому для стабильной работы изделий из аморфных сплавов необходимо, чтобы их температура не превышала некоторой заданной для каждого сплава рабочей температуры.***

Многие металлические стекла на основе *Fe*, *Co* и *Ni* переходят в кристаллическое состояние при 700 К (приблизительно $0,5 T_{пл}$) в течение нескольких минут. Длительная эксплуатация этих материалов в течение нескольких лет возможна лишь при температурах, ниже указанной приблизительно на 300 К. Введение в состав сплава для повышения термической стабильности металлических стекол дополнительных элементов – металлов или металлоидов – повышает температуру и энергию активации кристаллизации. Увеличение энергии активации приводит к резкому повышению термической стабильности и периода сохранения аморфной структуры при умеренных температурах.

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно для всех металлов и сплавов. Для практического применения обычно используют сплавы переходных металлов (*Fe*, *Co*, *Mn*, *Cr*, *Ni* и др.), в которые для образования аморфной структуры добавляют аморфообразующие элементы (*B*, *C*, *Si*, *P*, *S*). Такие аморфные сплавы обычно содержат около 80 % (ат.) одного или нескольких переходных металлов и 20 % металлоидов, добавляемых для образования и стабилизации аморфной структуры. Состав аморфных спла-

вов близок по формуле $Me_{80}X_{20}$, где Me – один или несколько переходных металлов, а X – один или несколько аморфизаторов. Известны аморфные сплавы, состав которых отвечает приведенным формулам: $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$, $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}B_6$, $Fe_{80}P_{13}B_7$ и др. Аморфизаторы понижают температуру плавления и обеспечивают достаточно быстрое охлаждение расплава ниже температуры его стеклования так, чтобы в результате образовалась аморфная фаза. На термическую стабильность аморфных сплавов наибольшее влияние оказывают кремний и бор, наибольшей прочностью обладают сплавы с бором и углеродом, а коррозионная стойкость зависит от концентрации хрома и фосфора.

Структура аморфных сплавов подобна структуре замороженной жидкости. Затвердевание происходит настолько быстро, что атомы вещества оказываются замороженными в тех положениях, которые они занимали, будучи в жидком состоянии. Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, благодаря чему в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических сплавов.

Следствием такой аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов. Наряду с высокой магнитной мягкостью, такой, что уровень электромагнитных потерь в аморфных сплавах с высокой магнитной индукцией оказывается существенно ниже, чем во всех известных кристаллических сплавах, эти материалы проявляют исключительно высокие механическую твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев имеют близкий к нулю коэффициент теплового расширения, а удельное электросопротивление их в три-четыре раза выше его значения для железа и его сплавов. Некоторые из аморфных сплавов характеризуются высокой коррозионной стойкостью.

12.2 Методы получения аморфных металлов

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла для получения

аморфной структуры можно реализовать различными способами. Общим в них является необходимость обеспечения скорости охлаждения не ниже 10^6 К/с. Известны методы катапультирования капли на холодную пластину, распыление струи газом или жидкостью, центрифугирование капли или струи, расплавление тонкой пленки поверхности металла лазером с быстрым отводом тепла массой основного металла, сверхбыстрое охлаждение из газовой среды и др. Использование этих методов позволяет получать ленту различной ширины и толщины, проволоку и порошки.

Получение ленты. Наиболее эффективными способами промышленного производства аморфной ленты являются охлаждение струи жидкого металла на внешней (закалка на диске) или внутренней (центробежная закалка) поверхностях вращающихся барабанов или прокатка расплава между холодными валками, изготовленными из материалов с высокой теплопроводностью. Принципиальные схемы этих методов приведены на рисунке 12.2.

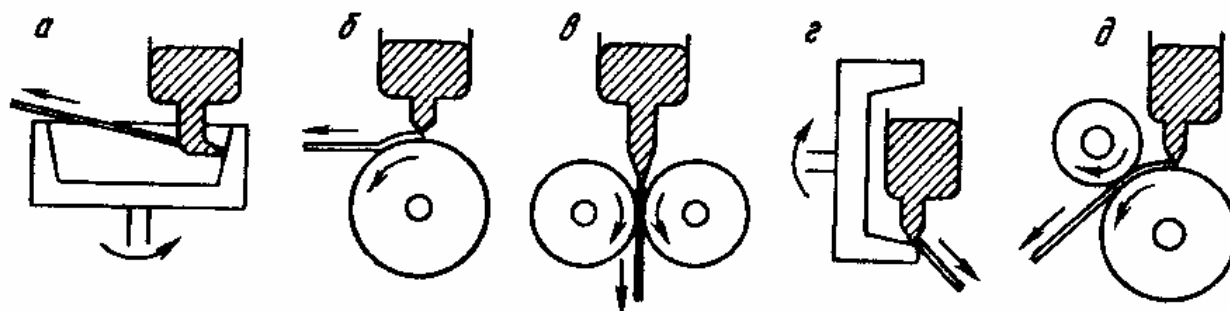


Рисунок 12.2 – Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава: *a* – центробежная закалка; *б* – закалка на диске; *в* – прокатка расплава; *г* – центробежная закалка; *д* – планетарная закалка на диске

Расплав, полученный в индукционной печи, выдавливается нейтральным газом из сопла и затвердевает при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела (холодильника). Различие состоит том, что в методах центробежной закалки и закалки на диске расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой является получение достаточной степени чисто-

ты внешней поверхности, которая не соприкасается с холодильником. Метод прокатки расплава позволяет получить хорошее качество обеих поверхностей ленты, что особенно важно для аморфных лент, используемых для головок магнитной записи.

Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, поскольку есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в аппаратном оформлении методов. Если при центробежной закалке ширина ленты составляет до 5 мм, то прокаткой получают ленты шириной 10 мм и более. Метод закалки на диске, для которого требуется более простая аппаратура, позволяет в широких пределах изменять ширину ленты в зависимости от размеров плавильных тиглей. Данный метод позволяет изготавливать как узкие ленты шириной 0,1 – 0,2 мм, так и широкие – до 100 мм, причем точность поддержания ширины может быть ± 3 мкм. Разрабатываются установки с максимальной вместимостью тигля до 50 кг.

Получение проволоки. Для получения тонкой аморфной проволоки используют разные методы вытягивания волокон из расплава (рисунок 12.3).

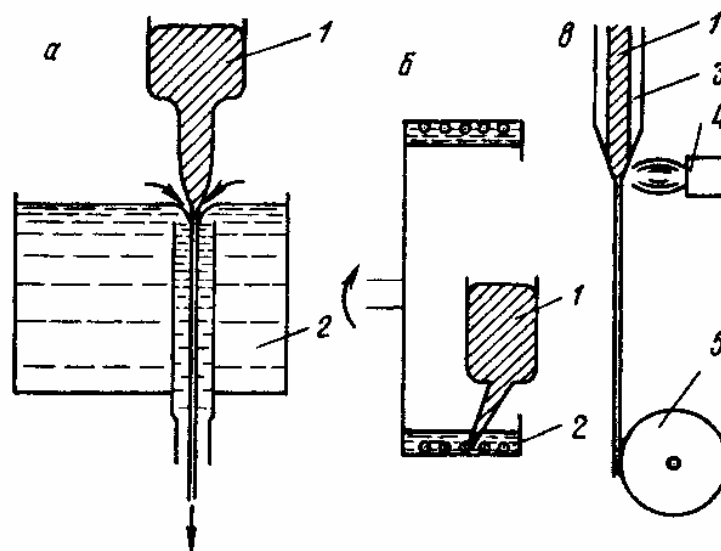


Рисунок 12.3 – Методы получения тонкой проволоки, закаленной из расплава: *а* – протягивания расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава); *б* – вытягивание нити из вращающегося барабана; *в* – вытягивание расплава в стеклянном капилляре; 1 – расплав; 2 – охлаждающая жидкость; 3 – стекло; 4 – форсунка; 5 – смотка проволоки

В первом методе (рисунок 12.3, а) расплавленный металл протягивается в трубке круглого сечения через водный раствор солей. Во втором (рисунок 12.3, б) – струя расплавленного металла падает в жидкость, удерживаемую центробежной силой на внутренней поверхности вращающегося барабана. Затвердевшая нить сматывается затем из вращающейся жидкости. Известен метод, состоящий в получении аморфной проволоки путем максимально быстрого вытягивания расплава в стеклянном капилляре (рисунок 12.3, в). Этот метод также называют методом Тейлора. Волокно получается при протягивании расплава одновременно со стеклянной трубкой, при этом диаметр волокна составляет 2 – 5 мкм. Главная трудность здесь состоит в отделении волокна от покрывающего его стекла, что, естественно, ограничивает составы сплавов, аморфизируемых данным методом.

Получение порошков. Для производства порошков аморфных сплавов можно воспользоваться методами и оборудованием, применяемым для изготовления обычных металлических порошков.

На рисунке 12.4 показаны схемы несколько методов, позволяющих в больших количествах получать аморфные порошки.

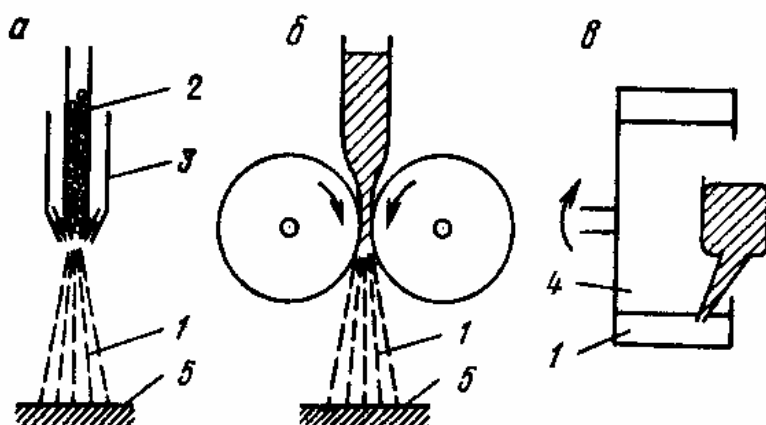


Рисунок 12.4 – Методы получения аморфных порошков:

а – метод распыления (спрей-метод); *б* – кавитационный метод; *в* – метод распыления расплава вращающимся диском; 1 – порошок; 2 – исходное сырье; 3 – форсунка; 4 – охлаждающая жидкость; 5 – охлаждаемая плита

Среди них в первую очередь следует отметить хорошо зарекомендовав-

шие себя методы распыления (рисунок 12.4, *а*).

Известно изготовление аморфных порошков кавитационным методом, реализуемым прокаткой расплава в валках, и методом распыления расплава вращающимся диском. В кавитационном методе (рисунок 12.4, *б*) расплавленный металл выдавливается в зазоре толщиной 0,2 – 0,5 мм между двумя валками, изготовленными, например, из графита или нитрида бора. Расплав выбрасывается валками в виде порошка, который попадает на охлажденную плиту или в охлаждающий водный раствор. Метод распыления вращающимся диском (рисунок 12.4, *в*) в принципе аналогичен ранее описанному методу изготовления тонкой проволоки, но здесь расплавленный металл, попадая в жидкость, разбрызгивается за счет ее турбулентного движения. С помощью этого метода получают порошок в виде гранул диаметром около 100 мкм.

12.3 Свойства аморфных сплавов

12.3.1 Маркировка аморфных сплавов

Для маркировки аморфных сплавов используется буквенно-числовая система обозначений. Элементы обозначаются буквами русского алфавита так же, как это предусмотрено для сталей. Числа перед буквенным обозначением элемента указывают его среднее содержание в сплаве. Содержание кремния и бора в марочном обозначении не указывается. Общее содержание этих элементов-аморфизаторов обычно составляет 20 – 25 % (ат.).

Химический состав аморфных сплавов обозначают также символами химических элементов с цифровыми индексами, которые указывают содержание данного элемента в % (ат.), например, $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$.

Сплавы, производимые в промышленных масштабах, в США называются *Metglas*, в Германии – *Vitrovas*, в Японии – *Amomet*. К этим названиям добавляется кодовое число.

12.3.2 Механические свойства сплавов

Аморфные сплавы являются высокопрочными материалами. Предел текучести аморфных сплавов $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{60}Cr_6Mo_6B_{28}$ составляет соответственно 2400, 3600, 4500 МПа, в то время как предел текучести высокопрочных сталей обычно составляет не более 2500 МПа.

Для аморфных сплавов характерна четкая линейная связь между твердостью и прочностью. Для сплавов на основе Fe , Ni , Co справедливо выражение $HV = 3,2\sigma_m$, что позволяет с достаточной точностью использовать показания твердомера для определения прочностных характеристик.

Следует обратить особое внимание на то, что наряду с высокой прочностью аморфные сплавы характеризуются хорошей пластичностью при сжатии (до 50 %) и изгибе.

При комнатной температуре аморфные сплавы подвергаются холодной прокатке в тонкую фольгу. Лента аморфного сплава $Ni_{49}Fe_{29}P_{14}B_6Al_2$ толщиной 25 мкм без образования микротрещин может быть согнута вокруг острия бритвенного лезвия. Однако при растяжении их относительное удлинение составляет не более 1 – 2 %. Это объясняется тем, что пластическая деформация происходит в узко локализованных полосах сдвига (10 – 40 нм), а за пределами этих полос деформация практически не имеет развития, что и приводит к низким значениям макроскопической пластичности при растяжении.

Энергия разрушения и ударная вязкость аморфных сплавов также значительно превышает эти характеристики для обычных кристаллических сталей и сплавов. Характер излома свидетельствует о вязком разрушении металлических стекол.

Аморфные высокоуглеродистые стали, содержащие Cr , Mo , W , обладают высоким сопротивлением разрушению и термической стабильностью: например, $Fe_{54}Cr_{16}Mo_{12}C_{18}$ имеет предел прочности при растяжении 3800 МПа и температуру кристаллизации 880 К. При этом такие высокоуглеродистые сплавы имеют высокие коррозионные характеристики и не чувствительны к охрупчи-

ванию при старении. Такие сплавы целесообразно использовать в высокопрочных композитах.

Таким образом, аморфные сплавы являются высокопрочным материалом с высокими упруго-пластическими характеристиками, имеющими очень малое деформационное упрочнение.

12.3.3 Магнитные свойства

Сплавы на основе железа характеризуются высокой магнитной индукцией насыщения ($B_s = 1,5 - 1,6$ Тл) и низкими потерями на перемагничивание при обычных и повышенных частотах (таблица 12.1).

Таблица 12.1 - Магнитные свойства электротехнических аморфных сплавов

	B_s , Тс	H_c , А/м	Удельные потери, Вт/кг	ρ , мкОм·см	$\lambda_s \cdot 10^6$
$Fe_{82}Si_8B_{10}$ (Amomet)	1,60	2,4	$P_{1,6/60} = 0,24$	155	33
$Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ (Amomet)	1,60	0,6	$P_{1,3/50} = 0,06$	125	40
$Fe_{81}B_{13}Si_{4,5}C_{1,5}$ (Metglas 2605C)	1,60	4,8	$P_{1,26/60} = 0,26$	125	40

Высококобальтовые сплавы обладают магнитострикцией, близкой к нулю. Основным достоинством этой группы АМС являются высокие магнитные свойства в полях с малой коэрцитивной силой, соответствующие уровню этих свойств в лучших пермаллоях.

Магнитные свойства АМС на основе кобальта приведены в таблице 12.2.

12.3.4 Коррозионные свойства аморфных сплавов

Аморфные сплавы на основе железа и никеля, содержащие хром, обладают необычайно высоким сопротивлением коррозии в самых различных коррозионно-агрессивных средах.

Таблица 12.2 - Магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта

Показатель	Сплав								
	71КНСЗ	84КСР		86КГСР		84КХСР,	82КЭХСР,	82К2ХСР,	82КГМСР
		ТМО ₁	ТО*	ТО	ТМО ₁	ТО	ТО	ТО	
B_s , Тс, в поле 800 А/м, не менее	0,5	0,7	0,7	0,95	0,95	0,58	0,43	0,33	0,7
H_c , А/м, не более	0,8	-	0,5	0,8	0,8	0,8	0,48	0,48	0,5
$\mu_{нач}$, не менее, при $H = 0,08$ А/м	20 000	-	10 000	5000	-	20 000	80 000	90 000	20 000
B_1/B_s	-	<0,05	>0,4	>0,3	<0,05	>0,5	-	-	0,05

*ТО - термообработка без наложения магнитного поля.

На рисунке 12.5 представлены скорости коррозии кристаллических образцов хромистых сталей и аморфных сплавов $Fe_{(80-x)}Cr_xP_{13}C_7$, определенные по потере массы образцов, выдержанных в концентрированном растворе $NaCl$.

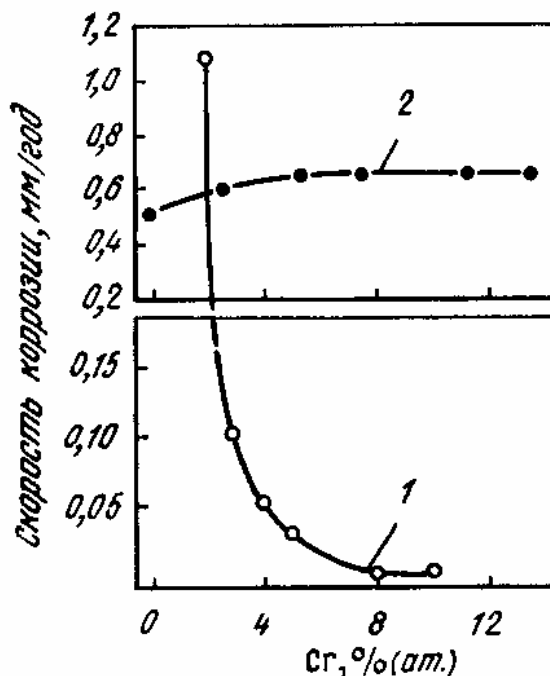


Рисунок 12.5 – Влияние содержания хрома на скорость коррозии аморфного сплава $Fe_{(80-x)}Cr_xP_{13}C_7$ (1) и кристаллического $Fe-Cr$ (2) в 1н. $NaCl$ при 30°C

Аморфный сплав, не содержащий хрома, корродирует быстрее, чем кристаллическое железо, однако по мере увеличения содержания хрома скорость коррозии аморфного сплава резко снижается и при содержании 8 % (ат.) **Cr** и более не фиксируется микровесами после выдержки в течение 168 ч. Коррозионная стойкость сплавов с содержанием хрома выше 8 % (ат.) на несколько порядков превышает стойкость классических коррозионностойких сталей.

Аморфные сплавы практически не подвержены питтинговой коррозии, даже в случае анодной поляризации в соляной кислоте.

Высокая стойкость против коррозии обусловлена образованием на поверхности пассивирующих пленок, обладающих высокими защитными свойствами, высокой степенью однородности и быстротой образования. Помимо хрома повышению коррозионной стойкости способствует введение фосфора. В пленке высокохромистых кристаллических сталей всегда присутствуют микропоры, которые со временем преобразуются в очаги коррозии. На аморфных сплавах, содержащих определенное количество хрома и фосфора, пассивирующая пленка высокой степени однородности может образоваться даже в 1 н. **HCl**. Образование однородной пассивирующей пленки обеспечивается химической и структурной однородностью аморфной фазы, лишенной кристаллических дефектов, таких как выделения избыточной фазы, сегрегационные образования и границы зерен.

Сплав $Fe_{45}Cr_{25}Mo_{10}P_{13}C_7$, пассивируясь даже в таком концентрированном растворе, как 12 н. раствор соляной кислоты при 60°C, вообще почти не корродирует. По своей коррозионной стойкости этот сплав превосходит даже металлический тантал.

12.4 Нанокристаллические сплавы

Нанокристаллические сплавы (НКС) представляют собой сплавы со смешанной аморфно-кристаллической структурой. Такая структура может состоять из кристаллов твердого раствора кремния в α -**Fe** размером 10 – 20 нм (нанокри-

сталлы) и аморфной фазы, образующей тонкую (в несколько атомных слоев) оболочку вокруг этих кристаллитов.

Для нанокристаллических сплавов $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, получивших за рубежом название *Finimet*, характерно сочетание высоких значений магнитной индукции $B_s > 1,2$ Тл с гистерезисными магнитными свойствами на уровне магнитомягких кристаллических и аморфных сплавов ($\mu_{нач} = 10^5$).

Нанокристаллы твердого раствора кремния в α -Fe содержат около 18 – 20 % (ат.) кремния, причем твердый раствор находится в частично упорядоченном состоянии. После оптимальной с точки зрения магнитных свойств термической обработки (отжиг при 530 – 550°C в течение 1 ч) объемная доля аморфной фазы составляет 20 – 40 %. Эта фаза обогащена Nb, Cu и B по сравнению с составом исходного аморфного сплава.

По сравнению с другими нанокристаллическими сплавами у сплава *Finemet* самые лучшие магнитные свойства, он производится и используется в промышленных масштабах. Отечественной промышленностью выпускается сплав 5БДСР примерно такого же химического состава.

В Японии НКС с высокими свойствами выпускаются в виде ленты толщиной до 40 мкм и шириной 0,5 – 100 мм и маркируются *FT-I*. Составы этих сплавов отвечают формуле $Fe_{(74,5-x)}Cu_xNb_3Si_{13,5}B_9$. Магнитные свойства этих сплавов приведены в таблице 12.3.

Таблица 12.3 - Магнитные свойства нанокристаллических сплавов и аморфных сплавов на основе железа и кобальта

Сплав	B_s , Тл	B_{\perp}/B_s	H/c , А/м	$\mu_{нач}$, при частоте, кГц			Удельные потери, Вт/кг	$\lambda_s \cdot 10^8$
				1	10	100		
Finimet	1,24	0,54	0,53	100 000	–	–	38,5	2,1
FT-ИН	1,35	0,90	0,8	5 000	–	–	130	2,3
FT-ИМ	1,35	0,60	1,3	70 000	50 000	16 000	48,3	2,3
FT-ИЛ	1,35	0,7	1,6	22 000	22 000	15 000	42,8	2,3
АМС на основе Fe	1,41	0,16	6,9	6 000	6 000	5 800	63,5	20
АМС на основе Co	0,53	0,50	0,32	80 000	50 000	15 000	41,3	< 1

НКС применяют в сердечниках силовых и измерительных трансформаторов тока промышленной и повышенной частот (50 – 100 кГц), импульсных высокочастотных трансформаторов, роторов электродвигателей, датчиках, переключателях и других устройствах, основными требованиями к которым являются большая индукция насыщения, малые потери на перемагничивание, высокие значения проницаемости.

Нанокристаллические материалы обладают высокой коррозионной стойкостью. Опыты показали, что обычные углеродистые стали в наноструктурном состоянии обладают более высокими антикоррозионными свойствами, чем специальные нержавеющие стали. Наноструктурный нитинол демонстрирует исключительную сверхупругость и эффект памяти формы. Свойства магнитотвердых и магнитомягких материалов значительно превышают характеристики аналогов в обычной кристаллической форме.

Особый интерес представляют механические свойства объемных наноструктурных материалов. Уменьшение размера зерна металла с 10 мкм до 10 нм дает повышение прочности примерно в 30 раз. Кроме того, возможно появление низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности.

12.4 Основные области применения аморфных металлических материалов

Аморфные элинвары используют для изготовления сейсмодатчиков, мембран манометров, датчиков скорости, ускорения и крутящего момента; пружин часовых механизмов, весов, индикаторов часового типа и других прецизионных пружинных устройств. В ФРГ разработан сплав марки *Vitrovac-0080*, содержащий 78 % никеля, бор и кремний. Сплав имеет прочность при растяжении $\sigma_B = 2000$ МПа, модуль Юнга $1,5 \cdot 10^5$ МПа, плотность 8 г/см^3 , электросопротивление $0,9 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$, предел выносливости при изгибе около 800 МПа на базе 10^7 циклов. Сплав рекомендуется для изготовления пружин, мембран и контактов.

Аморфные материалы используют для армирования трубок высокого

давления, изготовления металлокорда шин и др. В перспективе возможно применение аморфных сплавов для изготовления маховиков. Такие маховики могут использоваться для аккумулирования энергии и покрытия пиковых нагрузок на электростанциях, для улучшения рабочих характеристик автомобилей и т. д.

АМС на основе железа применяются как материалы для сердечников высокочастотных трансформаторов различного назначения, дросселей, магнитных усилителей. Это обусловлено низкими суммарными потерями, которые в лучших АМС данного класса оказываются на порядок ниже, чем у кремнистых электротехнических сталей.

Сплавы $Fe - Si - B$ с высоким магнитным насыщением были предложены для замены обычного кристаллического сплава $Fe - Si$ в сердечниках трансформаторов, а также сплавов $Ni - Fe$ с высокой магнитной проницаемостью. Отсутствие магнитокристаллической анизотропии в сочетании с довольно высоким электросопротивлением снижает потери на вихревые токи, в особенности на высоких частотах. Потери в сердечниках из разработанного в Японии аморфного сплава $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ составляют 0,06 Вт/кг, т. е. примерно в двадцать раз ниже, чем потери в текстурованных листах трансформаторной стали. Экономия за счет снижения гистерезисных потерь энергии при использовании сплава $Fe_{83}B_{15}Si_2$ вместо трансформаторных сталей составит только в США 300 млн. долл/год. Эта область применения металлических стекол имеет широкую перспективу.

Помимо чрезвычайно высокой начальной магнитной проницаемости, особенно на высоких частотах (10 кГц), а также нулевой магнитострикции металлические стекла на основе кобальта имеют высокую твердость и хорошие коррозионные характеристики, поэтому они находят применение в качестве материалов для магнитных записывающих головок. Высокие характеристики и широкое применение нашел разработанный в Японии сплав $Fe_5Co_{70}Si_{10}B_{15}$. Методом закалки в валках производят ленту толщиной 50 мкм и шириной 15 мм с прекрасным качеством обеих поверхностей (шероховатость ± 3 мкм). Вследст-

вие высокой плотности магнитного потока и высокой износостойкости записывающие головки, изготовленные из такой ленты, имеют лучшие общие характеристики, чем ферритные головки, а также головки из пермаллоев. Эти материалы находят применение в звуко-, видео-, компьютерном и другом записывающем оборудовании.

Ленты из аморфных кобальтовых сплавов применяют в сердечниках малогабаритных высокочастотных трансформаторов различного назначения, в частности для источников вторичного питания и магнитных усилителей. Их используют в детекторах утечки тока, системах телекоммуникаций и в качестве датчиков (в том числе типа феррозондовых), для магнитных экранов и температурночувствительных датчиков, а также высокочувствительных магнитных преобразователей.

Высокая прочность в сочетании с коррозионной стойкостью позволяют использовать аморфные сплавы для изготовления кабелей, работающих в контакте с морской водой, а также изделий, условия эксплуатации которых связаны с воздействием агрессивных сред.

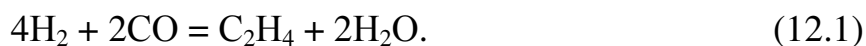
Сочетание высокой прочности, коррозионной стойкости и износостойкости, а также магнитомягких свойств обуславливает возможность и других областей применения. Например, возможно использование таких стекол в качестве индукторов в устройствах магнитной сепарации. Изделия, сплетенные из ленты, использовали в качестве магнитных экранов. Преимущество этих материалов в том, что их можно разрезать и изгибать для получения необходимой формы, не снижая при этом их магнитных характеристик.

Поскольку стекла представляют собой сильно переохлажденную жидкость, их кристаллизация при нагреве обычно происходит с сильным зародышеобразованием, что позволяет получать однородный чрезвычайно мелкозернистый металл. Такая кристаллическая фаза не может быть получена обычными методами обработки. Это открывает возможность получения специальных припоев в виде тонкой ленты. Такая лента легко изгибается, ее можно резать и подвергать штамповке для получения оптимальной конфигурации. Весьма

важным для пайки является то, что лента гомогенна по составу и обеспечивает надежный контакт во всех точках изделий, подвергаемых пайке. Припои имеют высокую коррозионную стойкость. Они используются в авиационной и космической технике.

В перспективе возможно получение сверхпроводящих кабелей путем кристаллизации исходной аморфной фазы.

Известно также применение аморфных сплавов в качестве катализаторов химических реакций. Например, аморфный сплав *Pd – Rh* оказался катализатором для реакции разложения *NaCl* на *NaOH* и *Cl₂*, а сплавы на основе железа обеспечивают больший выход (около 80 %) по сравнению с порошком железа (около 15 %) в реакции синтеза



Аморфные металлы часто называют материалами будущего, что обусловлено уникальностью их свойств, не встречающихся у обычных кристаллических металлов. Сведения об основных областях применения аморфных металлических материалов содержатся в таблице 12.4.

Таблица 12.4 - Свойства и основные области применения аморфных металлических материалов

Состав сплава	Свойства	Применение
$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Высокая прочность, высокая вязкость	Проволока, армирующие материалы, пружины, режущий инструмент
$\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$	Высокая коррозионная стойкость	Электродные материалы, фильтры для работы в растворах кислот, морской воде, сточных водах
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$	Высокая магнитная индукция насыщения, низкие потери	Сердечники трансформаторов, преобразователи, дроссели
$\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила	Магнитные головки и экраны, магнетометры, сигнальные устройства
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	Постоянство модулей упругости и температурного коэффициента линейного расширения	Инварные и элинварные материалы

Широкому распространению аморфных металлов препятствуют высокая

себестоимость, сравнительно низкая термическая устойчивость, а также малые размеры получаемых лент, проволоки, гранул. Кроме того, применение аморфных сплавов в конструкциях ограничено из-за их низкой свариваемости.

13 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

13.1 Общая характеристика и классификация

Композиционным материалом (КМ) или **композитом** называют объемную гетерогенную систему, состоящую из сильно различающихся по свойствам, взаимно нерастворимых компонентов, строение которой позволяет использовать преимущества каждого из них.

КМ позволяют иметь заданное сочетание разнородных свойств: высокой удельной прочности и жесткости, жаропрочности, износостойкости, теплозащитных свойств и др. Спектр свойств КМ невозможно получить при использовании обычных материалов. Их применение дает возможность создавать ранее недоступные принципиально новые конструкции.

Важными характеристиками композиционных материалов являются **удельная прочность** $\sigma_b/\gamma g$ и **удельная жесткость** $E/\gamma g$, где σ_b – временное сопротивление, E – модуль нормальной упругости, γ – плотность материала, g – ускорение свободного падения. По удельной прочности и жесткости композиционные материалы превосходят все известные конструкционные сплавы (рисунок 13.1).

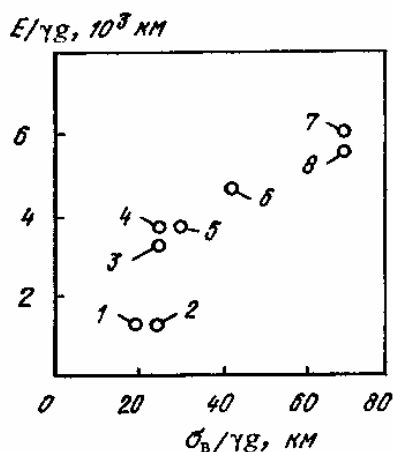


Рисунок 13.1 – Взаимосвязь удельной прочности и удельной упругости некоторых неармированных и композиционных материалов, армированных волокнами (50% об.):

1 – алюминий; 2 – титан и сталь; 3 – титан, армированный бериллиевой проволокой; 4 – титан, армированный волокнами **SiC**; 5 – титан, армированный волокнами борсика (**SiC/B**); 6 – алюминий, армированный борными волокнами; 7 – эпоксидная смола, армированная волокнами графита; 8 – эпоксидная смола, армированная борными волокнами

КМ состоят из сравнительно пластичного матричного материала-основы и более твердых и прочных компонентов, являющихся наполнителями. Свойст-

ва КМ зависят от свойств основы, наполнителей и прочности связи между ними.

Матрица связывает композицию в монолит, придает ей форму и служит для передачи внешних нагрузок арматуре из наполнителей. В зависимости от материала основы различают КМ с металлической матрицей, или металлические композиционные материалы (МКМ), с полимерной – полимерные композиционные материалы (ПКМ) и с керамической – керамические композиционные материалы (ККМ).

Ведущую роль в упрочнении КМ играют наполнители, часто называемые *упрочнителями*. Они имеют высокую прочность, твердость и модуль упругости. По типу упрочняющих наполнителей КМ подразделяют на *дисперсноупрочненные, волокнистые* и *слоистые* (рисунок 13.2).

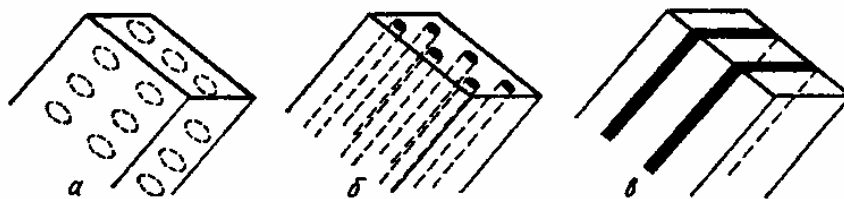


Рисунок 13.2 – Схема строения композиционных материалов:

a – дисперсноупрочненные; *б* – волокнистые; *в* – слоистые

В дисперсноупрочненные КМ искусственно вводят мелкие равномерно распределенные тугоплавкие частицы карбидов, оксидов, нитридов и др., не взаимодействующие с матрицей и не растворяющиеся в ней вплоть до температуры плавления фаз. Чем мельче частицы наполнителя и меньше расстояние между ними, тем прочнее КМ. В отличие от волокнистых, в дисперсноупрочненных КМ основным несущим элементом является матрица. Дисперсные частицы наполнителя упрочняют материал за счет сопротивления движению дислокаций при нагружении, что затрудняет пластическую деформацию. Эффективное сопротивление движению дислокации создается вплоть до температуры плавления матрицы, благодаря чему дисперсноупрочненные КМ отличаются высокой жаропрочностью и сопротивлением ползучести.

Арматурой в волокнистых КМ могут быть волокна различной формы: нити, ленты, сетки разного плетения. Армирование волокнистых КМ может осуществляться по одноосной, двухосной и трехосной схеме (рисунок 13.3, *a*).

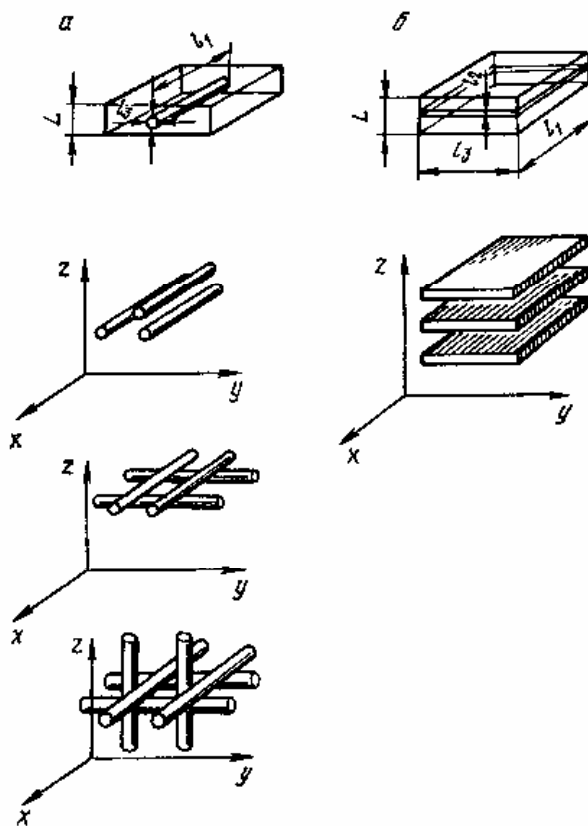


Рисунок 13.3 – Схемы армирования волокнистых (*a*) и слоистых (*б*) композиционных материалов

Прочность и жесткость таких материалов определяется свойствами армирующих волокон, воспринимающих основную нагрузку. Армирование дает больший прирост прочности, но дисперсное упрочнение технологически легче осуществимо.

Слоистые композиционные материалы (рисунок 13.3, *б*) набираются из чередующихся слоев наполнителя и матричного материала (типа «сэндвич»). Слои наполнителя в таких КМ могут иметь различную ориентацию. Возможно поочередное использование слоев наполнителя из разных материалов с разными механическими свойствами. Для слоистых композиций обычно используют неметаллические материалы.

13.2 Дисперсноупрочненные композиционные материалы

При дисперсном упрочнении частицы блокируют процессы скольжения в матрице. Эффективность упрочнения при условии минимального взаимодействия с матрицей зависит от вида частиц, их объемной концентрации, а также от равномерности распределения в матрице. Применяют дисперсные частицы тугоплавких фаз типа Al_2O_3 , SiO_2 , BN , SiC , имеющие малую плотность и высокий модуль упругости. КМ обычно получают методом порошковой металлургии, важным преимуществом которого является изотропность свойств в различных направлениях.

В промышленности обычно применяют дисперсноупрочненные КМ на алюминиевой и реже на никелевой основах. Характерными представителями этого вида композиционных материалов являются материалы типа САП (спеченная алюминиевая пудра), которые состоят из алюминиевой матрицы, упрочненной дисперсными частицами оксида алюминия. Алюминиевый порошок получают распылением расплавленного металла с последующим измельчением в шаровых мельницах до размера около 1 мкм в присутствии кислорода. С увеличением длительности помола пудра становится мельче и в ней повышается содержание оксида алюминия. Дальнейшая технология производства изделий и полуфабрикатов из САП включает холодное прессование, предварительное спекание, горячее прессование, прокатку или выдавливание спеченной алюминиевой заготовки в форме готовых изделий, которые можно подвергать дополнительной термической обработке.

Сплавы типа САП удовлетворительно деформируются в горячем состоянии, а сплавы с 6 – 9 % Al_2O_3 – и при комнатной температуре. Из них холодным волочением можно получить фольгу толщиной до 0,03 мм. Эти материалы хорошо обрабатываются резанием и обладают высокой коррозионной стойкостью.

Марки САП, применяемые в странах СНГ, содержат 6 – 23 % Al_2O_3 . Различают САП-1 с содержанием 6 – 9, САП-2 с 9 – 13, САП-3 с 13 – 18 % Al_2O_3 .

С увеличением объемной концентрации оксида алюминия возрастает прочность композиционных материалов. При комнатной температуре характеристики прочности САП-1 следующие: $\sigma_B = 280$ МПа, $\sigma_{0,2} = 220$ МПа. САП-3 при той же температуре имеет $\sigma_B = 420$ МПа, $\sigma_{0,2} = 340$ МПа.

Материалы типа САП обладают высокой жаропрочностью и превосходят все деформируемые алюминиевые сплавы. Даже при температуре 500°C они имеют σ_B не менее 60 – 110 МПа. Жаропрочность объясняется тормозящим действием дисперсных частиц на процесс рекристаллизации. Характеристики прочности сплавов типа САП весьма стабильны. Испытания длительной прочности сплавов типа САП-3 в течение 2 лет практически не повлияли на уровень свойств как при комнатной температуре, так и при нагреве до 500°C . При 400°C прочность САП в 5 раз выше прочности стареющих алюминиевых сплавов.

Сплавы типа САП применяют в авиационной технике для изготовления деталей с высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью, работающих при температурах до 300 – 500°C . Из них изготавливают штоки поршней, лопатки компрессоров, оболочки тепловыделяющих элементов и трубы теплообменников.

Принято считать, что упрочнение дисперсными частицами или дисперсионное упрочнение имеет наибольшее значение для цветных металлов, в частности для дуралюминов, сплавов на основе кобальта, никеля, меди. Однако в последние годы разработаны новые сплавы на основе железа, прочность которых в значительной мере определяется дисперсионным твердением. Широкое применение нашли микролегированные конструкционные стали и мартенситно-стареющие стали. Микролегированные конструкционные стали содержат небольшие количества *Ti*, *V*, *Zr*, *Nb*, которые образуют с углеродом и азотом твердые дисперсные частицы карбонитридов. Растворенный в железе алюминий образует с азотом твердые частицы *AlN*.

Состав мартенситно-стареющих сталей подобран таким образом, что при старении в безуглеродистой мартенситной матрице образуются твердые интерметаллидные соединения типа *Ni₃Ti*, *FeAl* и др., способствующие упрочнению.

Частицы дисперсной фазы действуют как препятствия движению дислокаций в кристаллической решетке. Различают два вида выделений. К первому относятся мелкодисперсные выделения, сохраняющие связь с матрицей (когерентные или частично когерентные частицы), которые перерезаются дислокациями (перерезаемые частицы). Для движения дислокаций в этом случае требуется дополнительное усилие, необходимое для прохода сквозь области с разной энергией дефектов упаковки.

Потеря когерентности и идеального сопряжения решеток матрицы и выделения приводит к изменению характера движения дислокаций. Некогерентные выделения образуются на более поздних стадиях распада твердого раствора, они обычно крупнее когерентных и характеризуются большей жесткостью и большими расстояниями между собой, значительно превышающими их диаметр. Дислокации под действием приложенного напряжения выгибаются между частицами и проходят дальше, оставляя кольца дислокаций вокруг частиц.

Наибольшее упрочнение при сохранении вязкости, пластичности и конструктивной прочности достигается при условии достаточно высокой дисперсности частиц и их некогерентности с матрицей. Обычно модуль сдвига частиц более чем в 2 раза больше модуля сдвига матрицы. Дислокации не перерезают и не деформируют частицы, а огибают некогерентные выделения с увеличением уровня напряжения. Чем меньше расстояние между дисперсными частицами, тем выше упрочнение.

Механизм упрочнения феррито-перлитных сталей также обусловлен тем, что деформация начинается в феррите, а перлитные колонии препятствуют движению дислокаций. Чем больше перлитной составляющей, чем выше ее дисперсность и меньше расстояние между отдельными пластинками цементита, тем выше степень упрочнения. Однако, увеличивая прочность, перлит резко отрицательно влияет на ударную вязкость и повышает температуру вязкохрупкого перехода.

13.3 Волокнистые композиционные материалы

Помимо обеспечения прочности и монолитности конструкции матрица должна иметь необходимую пластичность и быть работоспособной в той температурной области, для которой предназначен КМ.

Для изготовления КМ, применяемых при температурах ниже 200°C, используют полимерные матрицы. К таким композитам относятся стеклопластики, армированные короткими стеклянными волокнами в матрице из полиэфирной смолы. Стеклопластики применяют для изготовления корпусов автомобилей, лодок, некоторых бытовых приборов. В качестве матриц также используют терморезистивные полимеры, в которых поперечные связи между основными цепями формируют жесткую структуру с трехмерной сеткой. Такими полимерами являются эпоксидные смолы, которые благодаря поперечным связям имеют более высокую термостойкость.

Для работы при более высоких температурах применяют металлические матрицы. Обычно используют металлы с малой плотностью: алюминий, реже – магний, титан.

Металлические КМ обладают рядом преимуществ перед полимерными. Помимо более высокой рабочей температуры, они характеризуются лучшей изотропией и большей стабильностью свойств в процессе эксплуатации, более высокой эрозионной стойкостью.

Пластичность металлических матриц сообщает конструкции необходимую вязкость. Это способствует быстрому выравниванию локальных механических нагрузок.

Высокая теплопроводность металлических КМ предохраняет от локальных перегревов, что особенно важно для таких изделий, как наконечники ракет и ведущие кромки крыльев.

Высокая электропроводность металлических КМ хорошо защищает их от электромагнитного излучения, молнии, снижает опасность статического электричества.

Важным преимуществом металлических КМ является более высокая технологичность процесса изготовления, формовки, термообработки, формирования соединений и покрытий.

Для наиболее высоких рабочих температур в качестве матричного материала применяют керамику. Ее основной недостаток – отсутствие пластичности – в некоторой степени компенсируется армирующими волокнами, тормозящими распространение трещин в керамике.

Использование в качестве матричного материала аморфного углерода, а в качестве армирующего материала – волокон из кристаллического углерода (графита) позволило создать композит, выдерживающий нагрев до 2500°С. Такой углерод-углеродный композит перспективен для космонавтики и заатмосферной авиации. Толчком к интенсивному использованию углерод-углеродных композитов в США послужили работы по программе создания космических кораблей многоразового использования. Недостаток углеродной матрицы состоит в возможном окислении и абляции¹. Для предотвращения этих явлений композит покрывают тонким слоем карбида кремния.

Таким образом, наиболее важным критерием выбора матричного материала является рабочая температура эксплуатации композита.

Помимо высокой прочности и жесткости, основными требованиями, предъявляемыми к волокнам для КМ, является хорошее смачивание материала волокна расплавленной матрицей в процессе изготовления композита. Важными условиями являются слабое взаимодействие волокна с материалом матрицы и его высокая окислительная стойкость.

Для армирования металлических КМ обычно используют непрерывные волокна: углеродные (УВ), борные (**B**), оксида алюминия (Al_2O_3), карбида кремния (**SiC**), карбида бора (B_4C), нитрида бора (**BN**), диборида титана (TiB_2), оксида кремния (SiO_2). В качестве волокон применяют также металлическую тонкую проволоку, полученную методом волочения из стали, вольфрама, тита-

¹ Абляция (лат. *ablation* – отнятие) – унос вещества с поверхности твердого тела потоком горячего газа (путем эрозии, оплавления, сублимации)

на, молибдена и бериллия. Реже используют нитевидные специально выращенные кристаллы разных материалов.

Наибольшее распространение для армирования металлических КМ получили непрерывные или дискретные углеродные и борные волокна, свойства которых приведены в таблице 13.1.

Таблица 13.1 - Свойства волокон для армирования металлических КМ

Тип волокна	Основа	γ , г/см ³	σ_b , ГПа	E , ГПа	α , 10^{-6} K^{-1}
С	ПАН	1,7–2,0	1,7–3,2	170–517	-1,0 ... -1,5
	Вискоза	1,6–1,8	0,6–3,2	400–525	
	Пек	2,0	1,1–2,1	380–700	-1,3
SiC	На W	3,15	3,1–3,4	420–450	3,8–5,0
	На УВ	3,05	3,45	400–420	
В	На W	2,49	3,52	400	4,8–5,0
	На УВ	2,25	3,32	380	
В-SiC	На W	2,50	2,9	400	4,9
Al ₂ O ₃	–	3,90	3,9–4,3	380–500	8,5

Волокна бора обычно получают осаждением бора из газовой фазы при диссоциации его галоидных соединений, например треххлористого бора BCl_3 . Бор осаждается на основу из тонкой (12 мкм) вольфрамовой нити, нагретой до 1100 – 1200°C. В процессе осаждения бор диффундирует в вольфрамовую основу, образуя бориды вольфрама в сердцевине волокна. Время пребывания волокна в реакционной камере составляет 1 – 2 мин. Общий диаметр борного волокна составляет 100 – 150 мкм.

Сырьем для получения высокопрочных и высококомодульных углеродных волокон являются такие полимеры с высоким содержанием углерода, как полиакрилонитрил (ПАН), и реже – пек и вискоза. ПАН-волокно выдавливают через малые отверстия и подвергают пиролизу в инертной атмосфере при температуре около 2000°C. Углеродные волокна выпускают в виде нитей, содержащих до 10000 элементарных волокон, диаметр которых составляет около 7 мкм. Модуль и прочность волокна не изменяется при нагреве его до 600°C.

Для многих видов волокон разработаны технологические процессы нанесения покрытий для обеспечения лучшей смачиваемости, окалинстойкости и

оптимального взаимодействия волокна с матрицей. Борные волокна защищают от реагирования с расплавами титана и алюминия созданием на поверхности диффузионного барьера из карбидов кремния или бора. Волокна бора, защищенные карбидом кремния, называют *borsic* (*борсик*). Из-за высокой окислительной способности углеродных волокон на их поверхность наносят специальные покрытия, а процессы переработки осуществляют в защитной атмосфере.

Углеродные волокна имеют отрицательное значение температурного коэффициента линейного расширения, благодаря чему появляется возможность при соответствующей укладке волокон получать температурный коэффициент линейного расширения близкий к нулю.

Волокна карбида кремния получают методом химического осаждения из паровой фазы на подложку из борного или углеродного волокна. Эти волокна имеют хорошую теплостойкость, стойкость к окислению и мало реагируют с металлом.

13.4 Слоистые композиты

Материалом основы композитов со слоистым строением являются пластмасса, металл или керамика. В качестве наполнителей применяются полимерные волокна, ленты из тканей, трикотажа и других материалов. Хорошо известные *ламинаты* изготовлены из смол, армированных полимерными волокнами или стеклотканью.

К этой же группе композитов относятся абляционные материалы для тепловой защиты ракет, изготовленные на базе фенолоформальдегидных смол с углеродным или стекловолокном. В этих материалах часто используется стеклоткань, которая при многослойном нанесении обеспечивает высокие механические свойства изделий, например тонкостенных труб, втулок и др.

Встречаются композиты, в которых слоистым связующим являются алюминиевые, титановые, медные, никелевые и кобальтовые листы и фольга, а

слоями, определяющими специальные свойства и применение, – керамика, интерметаллидные соединения или другие металлы.

Слоистые керамические композиты используют в экстремальных условиях. Компонентами этого типа композиционных материалов чаще всего являются керамика, углерод и металлы, например корунд, пиролитический графит, карбиды, оксиды, нитриды в композиции с алюминием, медью, титаном, никелем, кобальтом, танталом, железом. Такие материалы нашли применение в космических аппаратах для изготовления теплоизоляционных силикатных плиток из корунда, боросиликата, углеродных карборундовых ламинатов.

13.5 Свойства и применение композиционных материалов

Физико-механические свойства основных компонентов КМ на основе алюминиевой матрицы приведены в таблице 13.2.

Таблица 13.2 - Свойства компонентов КМ на основе алюминиевой матрицы

Тип волокна	γ , г/см ³	σ_b , МПа	E , ГПа	$\sigma_b/\gamma g$, км	$E/\gamma g$, 10 ³ км	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	T_{max} , °С
Матрица из Al-сплава	2,63–2,8	250–573	69–73	20	2,5	11–13	150
С	2,1–2,3	850/70	360/35	90	20	1,0–3,6	500
В	2,6	1800/330	250/140	70	10	6,0	540
SiC	2,85–2,9	1600/350	230/140	56	7	6,1	300
В · SiC	2,7–2,8	1400/320	220/180	50	–	–	–
Al ₂ O ₃	3,4	1200	260/140	34	7	–	–

Примечание: В числителе – продольные, в знаменателе – поперечные значения прочностных характеристик.

Хорошая совместимость матрицы с армирующим элементом, высокие прочностные свойства борного волокна и удовлетворительная пластичность материала матрицы определяют высокие удельные значения прочности и жесткости металлического КМ (отношение временного сопротивления и модуля упругости к плотности) в сочетании с хорошей технологичностью и конструкционной надежностью изделий из этого материала.

Для создания металлических КМ с еще более малой плотностью приме-

няется магний. Композиционные материалы на основе магния на 30 % легче, чем сплавы алюминия. У металлических КМ на основе магния хорошие удельные свойства, стабильный температурный коэффициент линейного расширения в широком диапазоне температур, что достигается за счет комбинаций свойств матрицы и волокна и может регулироваться в зависимости от конкретных условий использования.

Магний – один из легких металлов, для которого не возникает проблем взаимодействия с углеродными, борными волокнами и волокнами из карбида кремния. Перспективная система углеродные волокна-магний обладает самыми высокими удельными характеристиками: $E_{уд} = 23,5 \cdot 10^3$ км, $\sigma_{уд} = 115$ км. Некоторые свойства металлических КМ на основе магниевой матрицы приведены в таблице 13.3.

Таблица 13.3 - Свойства металлических КМ на основе магниевой матрицы

Свойства	Магниевые сплавы	Армирующие волокна		
		С	В	Al ₂ O ₃
γ , г/см ³	1,74–1,83	1,9–1,95	2,15	2,5–2,9
$\sigma_{в}$, МПа	200–280	825	550	530
E , ГПа	43–45	352	150	210
$\sigma_{уд}$, км	15,5	115*	25	20
$E_{уд}$, 10 ³ км	2,5	23*	7	8
α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	14–15	–	–	–
T_{max} , °С	–	300–320	–	–

* Проектируемые значения свойств.

Системы углеродные волокна-алюминий и углеродные волокна-магний перспективны для использования в авиационной технике, а также в космосе, благодаря высоким значениям удельной прочности и жесткости, малому температурному коэффициенту линейного расширения и сравнительно высокой теплопроводности.

Металлы с высокой пластичностью и прочностью хорошо совмещаются с высокопрочными и жесткими волокнами с низкой плотностью и пластичностью, образуя КМ с повышенной жесткостью и малой массой. Примером такой комбинации может быть титан, армированный волокнами бора или карбида

кремния. Однако такие системы имеют пониженную усталостную прочность из-за остаточных напряжений и химического взаимодействия между волокнами и матрицей при высоких температурах изготовления. Кроме того, механическая обработка КМ на основе титановой матрицы представляет большие трудности. Недостатком этого вида КМ является также высокая реакционная способность титановой матрицы. Свойства металлических КМ на основе титановой матрицы приведены в таблице 13.4.

Таблица 13.4 - Свойства металлических КМ на основе титановой матрицы

Свойства	Титановые сплавы	Армирующие волокна		
		В	SiC	В · SiC
γ , г/см ³	4,5	3,3–3,5	3,8–4,0	3,7–3,9
σ_v , МПа	500–1200	1500/550	1720/650	1400/550
E , ГПа	113	230	250/200	290/200
$\sigma_{уд}$, км	27	43	46	37
$E_{уд}$, 10 ³ км	2,6	6,5	7,5	7,5
α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	9	–	–	4,5–5,7
T_{max} , °С	490	650	700	–

Примечание: В числителе – продольные значения прочностных характеристик, в знаменателе – поперечные.

На рисунке 13.4 приведены типичные свойства композиционного материала на основе алюминиевого сплава, армированного борным волокном, покрытым карбидом кремния.

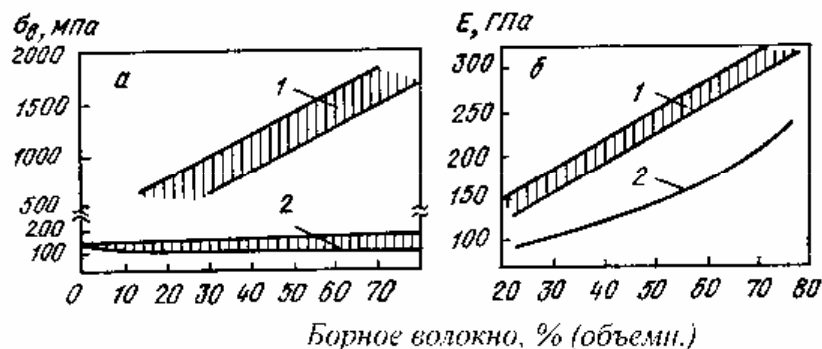


Рисунок 13.4 – Зависимость временного сопротивления (а) и модуля упругости (б) бороалюминиевого композитного материала вдоль (1) и поперек (2) оси армирования от объемного содержания борного волокна

Прочность и модуль упругости, а также сопротивление материалов удару для однонаправленных композиционных материалов на основе алюминия, магния и титана повышаются по мере увеличения в композиции объемного содержания волокон.

Для очень высоких температур, например в камерах сгорания реактивных двигателей, используются системы, содержащие молибденовую и вольфрамовую проволоку в матрицах из титана и суперсплавов. Наибольшей прочностью при температуре 1093°C обладает проволока из сплава $W - Re - Hf - C$: $\sigma_B = 2,2$ ГПа, что в 6 раз больше прочности никелевых или кобальтовых суперсплавов при такой же температуре.

Большие перспективы открываются с развитием процессов объемного армирования металлических КМ. В частности, для металлических КМ объемное армирование дает существенный выигрыш в ударной вязкости. Система Al_2O_3/Al трехмерного армирования поглощает почти такую же энергию удара, как и чистый металл. Армирование по толщине, обеспечиваемое трехмерной волокнистой структурой, предотвращает расслоение и ограничивает распространение трещин.

К недостаткам металлических КМ относится их сравнительно высокая стоимость и сложность изготовления, однако, уникальные свойства этих материалов делают их незаменимыми в ряде конструкций.

В авиации и ракетно-космической технике наиболее широко используют КМ с борными волокнами. Детали из боропластика и бороалюминия применяют такие крупные фирмы США, как «Локхид», «Боинг», «Дженерал Дайнемикс». Из них изготавливают горизонтальные и вертикальные стабилизаторы, рули, элементы хвостового оперения лонжероны, лопасти винтов, обшивку крыльев и др. Детали из бороалюминия по сравнению с титановыми сплавами дают снижение массы на 30 – 40 %, обеспечивая более высокую длительную и усталостную прочность при нагреве до 500°C .

Еще более эффективно применение бороалюминия в ракетно-космической технике. Его использование для изготовления крупных деталей

для ракет «Атлас», космических кораблей «Аполлон», «Шаттл» позволило уменьшить их массу на 20 – 50 %. Это, в свою очередь, увеличило полезную нагрузку, а для военных самолетов – дальность полета, объем вооружения и т. д.

Фирма «Toyota» (Япония) изготовила металлические КМ для деталей автомобилестроения. Алюминий армировали смесью коротких волокон Al_2O_3 и SiO_2 (диаметр около 3 мкм и длина до 10 мкм) в различных соотношениях. С увеличением массовой доли волокон Al_2O_3 возрастает прочность и модуль упругости, при росте доли волокон SiO_2 повышается износостойкость. Этот материал использовали вместо никелевых сплавов для изготовления накладок поршней, что позволило поднять температуру в камере сгорания двигателя и его мощность. За счет увеличения износостойкости поршней пробег автомобиля увеличен до 300 тыс. км.

14 КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

14.1 Керамическая технология и классификация керамики

Керамика является третьим наиболее широко используемым промышленностью материалом после металлов и полимеров. Она является наиболее конкурентоспособным по сравнению с металлами классом материалов для использования при высоких температурах. Большие перспективы открывает использование транспортных двигателей с деталями из керамики, керамических материалов для обработки резанием и оптической керамики для передачи информации. Это позволит снизить расход дорогих и дефицитных металлов: титана и тантала в конденсаторах, вольфрама и кобальта в режущих инструментах, кобальта, хрома и никеля в тепловых двигателях.

Основными разработчиками и производителями керамических материалов являются США и Япония. В таблице 14.1 приведена классификация основных видов керамики.

Керамическая технология предусматривает следующие основные этапы: получение исходных порошков, консолидацию порошков, т. е. изготовление компактных материалов, их обработку и контроль изделий.

При производстве высококачественной керамики с высокой однородностью структуры используют порошки исходных материалов с размером частиц до 1 мкм.

Измельчение производится механическим путем с помощью мелющих тел, а также путем распыления измельчаемого материала в жидком состоянии, осаждением на холодных поверхностях из парогазовой фазы, виброкавитационным воздействием на частицы, находящиеся в жидкости, с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и другими методами. Для сверхтонкого помола (частицы менее 1 мкм) наиболее перспективны вибрационные мельницы, или аттриторы.

Консолидация керамических материалов состоит из процессов формова-

Таблица 14.1 - Характеристика основных видов керамики

Функциональный тип керамики	Используемые свойства	Применение	Используемые соединения
Электрокерамика	Электропроводность, электроизоляционные, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства	Интегральные схемы, конденсаторы, вибраторы, зажигатели, нагреватели, термисторы, транзисторы, фильтры, солнечные батареи, твердые электролиты	BeO, MgO, Y ₂ O ₃ , ZnO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, B ₄ C, TiC, CdS, титанаты, Si ₃ N ₄
Магнетокерамика	Магнитные свойства	Головки магнитной записи, магнитные носители, магниты	Магнитомягкие и магнитотвердые ферриты
Оптокерамика	Прозрачность, поляризация, флуоресценция	Лампы высокого давления, ИК-прозрачные окна, лазерные материалы, световоды, элементы оптической памяти, экраны дисплеев, модуляторы	Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₂ , SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Y ₂ O ₃ , ThO ₂ , ZnS, CdS
Хемокерамика	Абсорбционная и адсорбционная способность, каталитическая активность, коррозионная стойкость	Сорбенты, катализаторы и их носители, электроды (например, топливных элементов), датчики влажности газов, элементы химических реакторов	ZnO, Fe ₂ O ₃ , SnO, SiO ₂ , MgO, BaS, CeS, TiB ₂ , ZrB ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC, титаниды
Биокерамика	Биологическая совместимость, стойкость к биокоррозии	Протезы зубов, суставов	Системы оксидов
Термокерамика	Жаропрочность, жаростойкость, огнеупорность, теплопроводность, коэффициент термического расширения (КТР), теплоемкость	Огнеупоры, тепловые трубы, футеровка высокотемпературных реакторов, электроды для металлургии, теплообменники, теплозащита	SiC, TiC, B ₄ C, TiB ₂ , ZrB ₂ , Si ₃ N ₄ , BeS, CeS, BeO, MgO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , композиты
Механокерамика	Твердость, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость, триботехнические свойства, КТР, термостойкость	Керамика для тепловых двигателей, уплотнительная, антифрикционная и фрикционная керамика, режущий инструмент, пресс-инструмент, направляющие и другие износостойкие детали	Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , SiC, TiB ₂ , ZnB ₂ , TiC, TiN, WC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , BN, композиты

Продолжение таблицы 14.1

Функциональный тип керамики	Используемые свойства	Применение	Используемые соединения
Ядерная керамика	Радиационная стойкость, жаропрочность, жаростойкость, сечение захвата нейтронов, огнеупорность, радиоактивность	Ядерное горючее, футеровка реакторов, экранирующие материалы, поглотители излучения, поглотители нейтронов	UO ₂ , UO ₂ -PuO ₂ , UC, US, ThS, SiC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , BeO
Сверхпроводящая керамика	Электропроводность	Линии электропередач, МГД-генераторы, накопители энергии, интегральные схемы, железнодорожный транспорт на магнитной подвеске, электромобили	Оксидные системы: La-Ba-Cu-O La-Sr-Cu-O Y-Ba-Cu-O

ния и спекания. Различают следующие основные группы методов формования:

1. Прессование под действием сжимающего давления, при котором происходит уплотнение порошка за счет уменьшения пористости;

2. Пластичное формование выдавливанием прутков и труб через мундштук (экструзия) формовочных масс с пластификаторами, увеличивающими их текучесть;

3. Шликерное литье для изготовления тонкостенных изделий любой сложной формы, в котором для формования используют жидкие суспензии порошков.

При переходе от прессования к пластичному формованию и шликерному литью увеличиваются возможности изготовления изделий сложной формы, однако усложняется процесс сушки изделий и удаления пластификаторов из керамического материала. Поэтому для изготовления изделий сравнительно простой формы предпочтение отдается прессованию, а более сложной – экструзии и шликерному литью.

При спекании отдельные частицы порошков превращаются в монолит и формируются окончательные свойства керамики. Процесс спекания сопровождается уменьшением пористости и усадкой.

Применяют печи для спекания при атмосферном давлении, установки горячего изостатического прессования (газостаты), прессы горячего прессования с усилием прессования до 1500 кН. Температура спекания в зависимости от состава может составлять до 2000 – 2200°С.

Часто применяются совмещенные методы консолидации, сочетающие формование со спеканием, а в некоторых случаях – синтез образующегося соединения с одновременным формованием и спеканием.

Обработка керамики и контроль являются основными составляющими в балансе стоимости керамических изделий. По некоторым данным, стоимость исходных материалов и консолидации составляет всего лишь 11 % (для металлов 43 %), в то время как на обработку приходится 38 % (для металлов 43 %), а на контроль 51 % (для металлов 14 %). К основным методам обработки керамики относятся термообработка и размерная обработка поверхности. Термообработка керамики производится с целью кристаллизации межзеренной стеклофазы. При этом на 20 – 30 % повышаются твердость и вязкость разрушения материала.

Большинство керамических материалов с трудом поддается механической обработке. Поэтому основным условием керамической технологии является получение при консолидации практически готовых изделий. Для доводки поверхностей керамических изделий применяют абразивную обработку алмазными кругами, электрохимическую, ультразвуковую и лазерную обработку. Эффективно применение защитных покрытий, позволяющих залечить мельчайшие поверхностные дефекты – неровности, риски и т. д.

Для контроля керамических деталей чаще всего используют рентгеновскую и ультразвуковую дефектоскопию.

Прочность химических межатомных связей, благодаря которой керамические материалы обладают высокой твердостью, химической и термической стойкостью, одновременно обуславливает их низкую способность к пластической деформации и склонность к хрупкому разрушению. Большинство керамических материалов имеет низкую вязкость и пластичность и соответственно

низкую трещиностойкость. Вязкость разрушения кристаллической керамики составляет около $1 - 2 \text{ МПа/м}^{1/2}$, в то время как для металлов она составляет более $40 \text{ МПа/м}^{1/2}$.

Возможны два подхода к повышению вязкости разрушения керамических материалов. Один из них традиционный, связанный с совершенствованием способов измельчения и очистки порошков, их уплотнения и спекания. Второй подход состоит в торможении роста трещин под нагрузкой. Существует несколько способов решения этой проблемы. Один из них основан на том, что в некоторых керамических материалах, например в диоксиде циркония ZrO_2 , под давлением происходит перестройка кристаллической структуры. Исходная тетрагональная структура ZrO_2 переходит в моноклинную, имеющую на 3 – 5 % больший объем. Расширяясь, зерна ZrO_2 сжимают трещину, и она теряет способность к распространению (рисунок 14.1, а). При этом сопротивление хрупкому разрушению возрастает до $15 \text{ МПа/м}^{1/2}$.

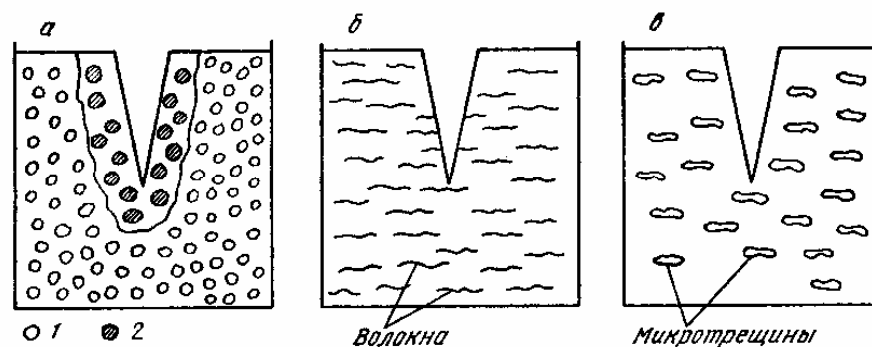


Рисунок 14.1 – Схема упрочнения конструкционной керамики включениями ZrO_2 (а), волокнами (б) и мелкими трещинами (в):
1 – тетрагональный ZrO_2 ; 2 – моноклинный ZrO_2

Второй способ (рисунок 14.1, б) состоит в создании композиционного материала путем введения в керамику волокон из более прочного керамического материала, например карбида кремния SiC . Развивающаяся трещина на своем пути встречает волокно и дальше не распространяется. Сопротивление разрушению стеклокерамики с волокнами SiC возрастает до $18 - 20 \text{ МПа/м}^{1/2}$, существенно приближаясь к соответствующим значениям для металлов.

Третий способ состоит в том, что с помощью специальных технологий

весь керамический материал пронизывают микротрещинами (рисунок 14.1, в). При встрече основной трещины с микротрещиной угол в острие трещины возрастает, происходит затупление трещины и она дальше не распространяется.

Определенный интерес представляет физико-химический способ повышения надежности керамики. Он реализован для одного из наиболее перспективных керамических материалов на основе нитрида кремния Si_3N_4 . Способ основан на образовании определенного стехиометрического состава твердых растворов оксидов металлов в нитриде кремния, получивших название *сиалонов*. Примером высокопрочной керамики, образующейся в этой системе, являются сиалоны состава $Si_3 - xAl_xN_4 - xO_x$, где x – число замещенных атомов кремния и азота в нитриде кремния, составляющее от 0 до 2,1. Важным свойством сиалоновой керамики является стойкость к окислению при высоких температурах, значительно более высокая, чем у нитрида кремния.

14.2 Свойства и применение керамических материалов

Принципиальными недостатками керамики являются ее хрупкость и сложность обработки. Керамические материалы плохо работают в условиях механических или термических ударов, а также при циклических условиях нагружения. Им свойственна высокая чувствительность к надрезам. В то же время керамические материалы обладают высокой жаропрочностью, превосходной коррозионной стойкостью и малой теплопроводностью, что позволяет с успехом использовать их в качестве элементов тепловой защиты.

При температурах выше 1000°C керамика прочнее любых сплавов, в том числе и суперсплавов, а ее сопротивление ползучести и жаропрочность выше.

К основным областям применения керамических материалов относятся режущий инструмент, детали двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей и др.

Режущий керамический инструмент. Режущая керамика характеризуется высокой твердостью, в том числе при нагреве, износостойкостью, химиче-

ской инертностью к большинству металлов в процессе резания. По комплексу этих свойств керамика существенно превосходит традиционные режущие материалы – быстрорежущие стали и твердые сплавы (таблица 14.2).

Таблица 14.2 - Сравнительные значения свойств инструментальных материалов

Свойство	Быстрорежущая сталь	Твердый сплав	Керамика на основе Al_2O_3
Твердость по Виккерсу, НВ	850	1700	2100
Температура размягчения, °С	550	1100	1500
Температура начала образования окалины, °С	800	800	–

Высокие свойства режущей керамики позволили существенно повысить скорости механической обработки стали и чугуна (таблица 14.3).

Таблица 14.3 - Сравнительные значения скоростей резания при точении керамическим инструментом и инструментом из твердого сплава

Обрабатываемый материал	Твердость	Скорость резания, м/мин, инструментом, оснащенным	
		керамикой	твердым сплавом
Углеродистая сталь	150–250 НВ	250–300	100–200
Легированная сталь	46–56 HRC	100–160	25–65
Серый чугун	120–240 НВ	300–400	100–200
Высокопрочный чугун	160–300 НВ	200	50–100

Для изготовления режущего инструмента широко применяется керамика на основе оксида алюминия с добавками диоксида циркония, карбидов и нитридов титана, а также на основе бескислородных соединений – нитрида бора с кубической решеткой (β -BN), обычно называемого кубическим нитридом бора, и нитрида кремния Si_3N_4 . Режущие элементы на основе кубического нитрида бора в зависимости от технологии получения, выпускаемые под названиями *эльбор*, *боразон*, композит 09 и др., имеют твердость, близкую к твердости алмазного инструмента, и сохраняют устойчивость к нагреву на воздухе до 1300 – 1400°С. В отличие от алмазного инструмента кубический нитрид бора химически инертен по отношению к сплавам на основе железа. Его можно использо-

вать для черного и чистового точения закаленных сталей и чугунов практически любой твердости.

Состав и свойства основных марок режущей керамики приведены в таблице 14.4.

Таблица 14.4 - Свойства основных марок режущей керамики

Фирма-изготовитель	Марка	Состав основной фазы	Твердость		Прочность при изгибе, МПа	Плотность, г/см ³	Средний размер зерен, мкм
			HRA	HV			
ВНИИТС (Россия)	ВО-13	Al ₂ O ₃	92	-	450-500	3,96	1-3
	ВОК-60	Al ₂ O ₃ + TiC	94	-	600-650	4,25	1-3
«Feldniuhle» (Германия)	SN60	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	-	2200	600	3,97	2
	SN20	Al ₂ O ₃ + TiC	-	2100	600	4,28	2
«Hertel» (Германия)	SN100	Si ₃ N ₄ + Y ₂ O ₃	-	1700	800	3,30	-
	AC5	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	-	1700	500	4,00	1,8
	MC2	Al ₂ O ₃ + TiC	-	2000	-	4,25	-
«Sandvik Ceramant» (Швеция)	HC1	Si ₃ N ₄	-	1500	800	3,30	-
	CC620	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	-	1650	-	-	2-3
«Krupp-Widia» (Германия)	CC650	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ + TiO ₂	-	1800	400-500	4,27	-
	CC680	Si ₃ N ₄	91,2	1500	-	-	-
«NGK» (США)	Widalox	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ + TiO ₂	-	1730	650	4,12	-
Россия	Эльбор	-	-	-	750	4,15	-
					700	3,45	

Режущие керамические пластины используются для оснащения различных фрез, токарных резцов, расточных головок, специального инструмента.

Керамические двигатели. Из второго закона термодинамики следует, что для повышения КПД любого термодинамического процесса необходимо повышать температуру на входе в энергетическое преобразовательное устройство: $\text{КПД} = 1 - T_2/T_1$, где T_1 и T_2 – температуры на входе и выходе энергетического преобразовательного устройства соответственно. Чем выше температура T_1 тем больше КПД. Однако максимально допустимые температуры определяются теплостойкостью материала. Конструкционная керамика допускает применение более высоких температур по сравнению с металлом и поэтому является перспективным материалом для двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей. Помимо более высокого КПД двигателей за счет повышения рабочей температуры преимуществом керамики является низкая плотность и тепло-

проводность, повышенная термо- и износостойкость. Кроме того, при ее использовании снижаются или отпадают расходы на систему охлаждения.

Вместе с тем следует отметить, что в технологии изготовления керамических двигателей остается ряд нерешенных проблем. К ним прежде всего относятся проблемы обеспечения надежности, стойкости к термическим ударам, разработки методов соединения керамических деталей с металлическими и пластмассовыми.

Наиболее эффективно применение керамики для изготовления дизельных адиабатных поршневых двигателей, имеющих керамическую изоляцию, и высокотемпературных газотурбинных двигателей.

Конструкционные материалы адиабатных двигателей должны быть устойчивы в области рабочих температур 1300 – 1500 К, иметь прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ не менее 800 МПа и коэффициент интенсивности напряжений не менее $8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Этим требованиям в наибольшей мере удовлетворяет керамика на основе диоксида циркония ZrO_2 и нитрида кремния. Наиболее широко работы по керамическим двигателям проводятся в Японии и США. Японская фирма «Isuzu Motors Ltd» освоила изготовление форкамеры и клапанного механизма адиабатного двигателя, «Nissan Motors Ltd» – крыльчатки турбокомпрессора, фирма «Mazda Motors Ltd» – форкамеры и пальца толкателя.

Компания «Cammin Engine» (США) освоила альтернативный вариант двигателя грузовика с плазменными покрытиями из ZrO_2 , нанесенными на днище поршня, внутреннюю поверхность цилиндра, впускные и выпускные каналы. Экономия топлива на 100 км пути составила более 30 %.

Фирма «Isuzu» (Япония) сообщила об успешной разработке керамического двигателя, работающего на бензине и дизельном топливе. Двигатель развивает скорость до 150 км/ч, коэффициент полноты сгорания топлива на 30 – 50% выше, чем у обычных двигателей, а масса на 30 % меньше.

Конструкционной керамике для газотурбинных двигателей в отличие от адиабатного двигателя не требуется низкая теплопроводность. Учитывая, что керамические детали газотурбинных двигателей работают при более высоких

температурах, они должны сохранять прочность на уровне 600 МПа при температурах до 1470 – 1670 К (в перспективе до 1770 – 1920 К) при пластической деформации не более 1 % за 500 ч работы. В качестве материала для таких ответственных деталей газотурбинных двигателей, как камера сгорания, детали клапанов, ротор турбокомпрессора, статор, используют нитриды и карбиды кремния, имеющие высокую теплостойкость.

Повышение тактико-технических характеристик авиационных двигателей невозможно без применения керамических материалов.

Керамика специального назначения. К керамике специального назначения относятся сверхпроводящая керамика, керамика для изготовления контейнеров с радиоактивными отходами, броневой защиты военной техники и тепловой защиты головных частей ракет и космических кораблей.

Контейнеры для хранения радиоактивных отходов. Одним из сдерживающих факторов развития ядерной энергетики является сложность захоронения радиоактивных отходов. Для изготовления контейнеров применяют керамику на основе оксида B_2O_3 и карбида бора B_4C в смеси с оксидом свинца PbO или соединениями типа $2PbO \cdot PbSO_4$. После спекания такие смеси образуют плотную керамику с малой пористостью. Она характеризуется сильной поглощающей способностью по отношению к ядерным частицам – нейтронам и γ -квантам.

Ударопрочная броневая керамика. По своей природе керамические материалы являются хрупкими. Однако при высокой скорости нагружения, например в случае взрывного удара, когда эта скорость превышает скорость движения дислокаций в металле, пластические свойства металлов не будут играть никакой роли и металл будет таким же хрупким, как и керамика. В этом конкретном случае керамика существенно прочнее металла.

Важными свойствами керамических материалов, обусловивших их применение в качестве брони, является высокие твердость, модуль упругости, температура плавления (разложения) при в 2 – 3 раза меньшей плотности. Сохранение прочности при нагреве позволяет использовать керамику для защиты от

бронепрожигающих снарядов.

В качестве критерия пригодности материала для броневой защиты M может быть использовано следующее соотношение:

$$M = EH_K\sigma_B T_{пл} / \gamma, \quad (14.1)$$

где E – модуль упругости, ГПа; H_K – твердость по Кнупу, ГПа; σ_B – предел прочности, МПа; $T_{пл}$ – температура плавления, К; γ – плотность, г/см³.

В таблице 14.5 приведены основные свойства широко применяемых броневых керамических материалов в сравнении со свойствами броневой стали.

Таблица 14.5 - Свойства ударопрочной керамики

Материал	Плотность γ , г/см ³	Твердость по Кнупу H_K , ГПа	σ_B , МПа	E , ГПа	$T_{пл}$, К	Критерий бронестойкости M , (ГПа · м) ³ × К/кг
Горячепрессованный карбид бора В ₄ С	2,5	30	300	450	3300	5,3 · 10 ³
Горячепрессованный диборид титана TiB ₂	4,5	33	350	570	3400	5,0 · 10 ³
Карбид кремния SiC	3,1	21	200	410	3300	1,8 · 10 ³
Спеченный оксид алюминия Al ₂ O ₃	3,9	18	370	390	2320	1,5 · 10 ³
Броневая сталь	7,8	3,5	3000	210	1950	0,5 · 10 ³

Наиболее высокие защитные свойства имеют материалы на основе карбида бора. Их массовое применение сдерживается высокой стоимостью метода прессования. Поэтому плитки из карбида бора используют при необходимости существенного снижения массы броневой защиты, например для защиты кресел и автоматических систем управления вертолетов, экипажа и десанта. Керамику из диборида титана, имеющую наибольшую твердость и модуль упругости, применяют для защиты от тяжелых бронебойных и бронепрожигающих танковых снарядов.

Для массового производства керамики наиболее перспективен сравнительно дешевый оксид алюминия. Керамику на его основе используют для защиты живой силы, сухопутной и морской военной техники.

По данным фирмы «Morgan M. Ltd» (США), пластина из карбида бора толщиной 6,5 мм или из оксида алюминия толщиной 8 мм останавливает пулю калибром 7,62 мм, летящую со скоростью более 800 м/с при выстреле в упор. Для достижения того же эффекта стальная броня должна иметь толщину 10 мм, при этом масса ее будет в 4 раза больше, чем у керамической.

Наиболее эффективно применение композиционной брони, состоящей из нескольких разнородных слоев. Наружный керамический слой воспринимает основную ударную и тепловую нагрузку, дробится на мелкие частицы и рассеивает кинетическую энергию снаряда. Остаточная кинетическая энергия снаряда поглощается упругой деформацией подложки, в качестве которой может использоваться сталь, дюралюминий или кевларовая ткань в несколько слоев. Эффективно покрытие керамики легкоплавким инертным материалом, играющим роль своеобразной смазки и несколько изменяющим направление летящего снаряда, что обеспечивает рикошет.

Конструкция керамической брони показана на рисунке 14.2.

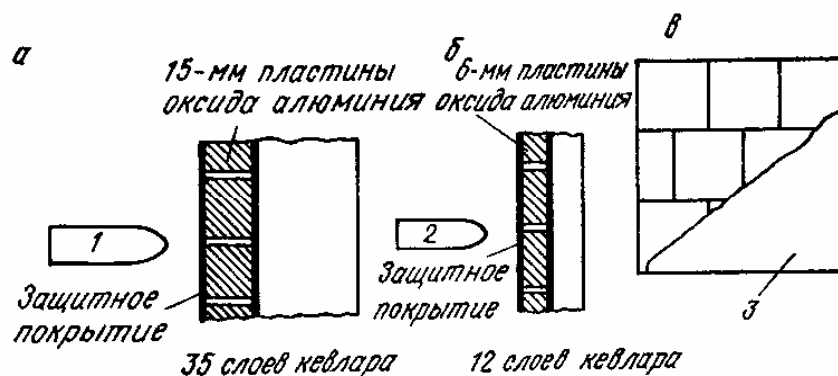


Рисунок 14.2 – Конструкция керамической бронепанели:

а, б – составляющие элементы бронепанели для защиты от бронебойных пуль разного калибра; **в** – фрагмент бронепанели, собранный из элементов **а** и **б**; 1 – бронебойная пуля калибра 12,7 мм; 2 – пуля калибра 7,62 мм; 3 – защитное покрытие частично снято

Бронепанель состоит из отдельных последовательно соединенных керамических пластин размером 50 × 50 или 100 × 100 мм. Для защиты от бронебойных пуль калибром 12,6 мм используют пластины из Al_2O_3 толщиной 15 мм и 35 слоев кевлара, а от пуль калибром 7,62 мм – пластины из Al_2O_3 толщиной

6 мм и 12 слоев кевлара.

Во время войны в Персидском заливе широкое использование армией США керамической брони из Al_2O_3 , SiC и B_4C показало ее высокую эффективность. Для броневой защиты также перспективно применение материалов на основе AlN , TiB_2 и полиамидных смол, армированных керамическими волокнами.

Керамика в ракетно-космическом машиностроении. При полете в плотных слоях атмосферы головные части ракет, космических кораблей, кораблей многоразового использования, нагреваемые до высокой температуры, нуждаются в надежной теплозащите.

Материалы для тепловой защиты должны обладать высокой теплостойкостью и прочностью в сочетании с минимальными значениями коэффициента термического расширения, теплопроводности и плотности.

Исследовательский центр НАСА США (NASA Ames Research Centre) разработал составы теплозащитных волокнистых керамических плит, предназначенных для космических кораблей многоразового использования. Свойства плит ряда составов приведены в таблице 14.6. Средний диаметр волокон 3 – 11 мкм.

Таблица 14.6 - Составы и свойства теплозащитных плит из волокнистой керамики для космических кораблей многоразового использования

Марка материала	Состав, % (мас.)		Al_2O_3	$\alpha, 10^{-7} K^{-1}$	$\sigma_{\text{тп}}$, кПа	Плотность γ , г/см ³	Температура поверхности теплозащиты, К	Абляция за 60 с, м	Средняя скорость уноса, м/с
	SiO_2	Боросиликатное стекло							
FRCI	78	22	–	7,2	1800	0,18–0,22	1670–1733	0,012–0,014	$3,9 \cdot 10^{-3}$
АЕТВ12-20	68	12	20	10,1	2800	0,17–0,18	1670–1790	0,02–0,03	$2,3 \cdot 10^{-3}$
НТР16-22	78	–	22	9,9	–	0,22–0,27	1730	0,025	–

Для повышения прочности, отражательной способности и абляционных характеристик внешней поверхности теплозащитных материалов их покрывают слоем эмали толщиной около 300 мкм. Эмаль, содержащую SiC или 94 % SiO_2 и 6 % B_2O_3 , в виде шликера наносят на поверхность, а затем подвергают спека-

нию при 1470 К. Плиты с покрытиями используют в наиболее нагреваемых местах космических кораблей, баллистических ракет и гиперзвуковых самолетов. Они выдерживают до 500 десятиминутных нагревов в электродуговой плазме при температуре 1670 К. Варианты системы керамической теплозащиты лобовых поверхностей летательных аппаратов приведены на рисунке 14.3.

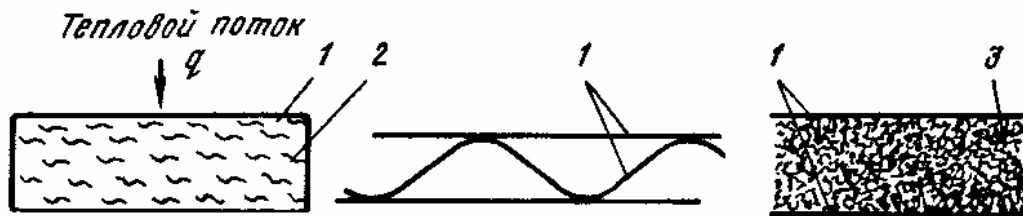


Рисунок 14.3 – Система керамической теплозащиты лобовых поверхностей летательных аппаратов для температур от 1250 до 1700°С:
1 – керамика на основе SiC или Si_3N_4 ; 2 – теплоизоляция; 3 – спеченная керамика

Высокопористый волокнистый слой теплоизоляции на основе FRCI, АЕТВ или НТР защищен облицовкой из слоя карбида кремния. Облицовочный слой предохраняет теплоизолирующий слой от абляционного и эрозионного разрушения и воспринимает основную тепловую нагрузку.

15 ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЛАСТМАССЫ

15.1 Состав и строение полимеров

Полимерными материалами или **полимерами** называются высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных маломолекулярных звеньев (**мономеров**) одинакового строения. Чаще всего для получения полимеров применяют следующие мономеры: этилен, винилхлорид, винилацетат, винилденхлорид, тетрафторэтилен, пропилен, метилметакрилат, стирол, мочевины, фенол, меламин, формальдегид.

Особенностью молекул полимеров является их большая молекулярная масса ($M > 5 \cdot 10^3$). Соединения с меньшей молекулярной массой ($M = 500 - 5000$) называются **олигомерами**, у низкомолекулярных соединений $M < 500$.

Различают **природные** и **синтетические полимеры**. К полимерам, встречающимся в природе, относятся натуральный каучук, целлюлоза, слюда, асбест, шерсть и т. д. Однако ведущее место занимают синтетические полимеры, получаемые в процессе химического синтеза из низкомолекулярных соединений.

В зависимости от способа образования высокомолекулярных синтетических соединений различают полимеры, получаемые либо в процессе поликонденсации, либо в результате реакции присоединения.

Полимеризация – это процесс соединения низкомолекулярных соединений в высокомолекулярные с образованием длинных цепей. Величиной степени полимеризации является количество мер в молекуле полимера. В большинстве полимеров их количество составляет от 1000 до 10000 единиц. В результате полимеризации получают такие часто применяемые полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полибутидиен и др.

Поликонденсация – это ступенчатая реакция, заключающаяся в соединении большого количества одинаковых мономеров или двух различных групп (А и В) мономеров в макромолекулы (поликонденсаты) с одновременным образо-

ванием побочных продуктов (вода, аммиак, хлороводород, диоксид углерода, метиловый спирт и др.).

С помощью реакции поликонденсации получают полиамиды, полиэстеры, фенопласты, аминопласты, поликарбонаты, полисульфоны, силиконы и другие полимеры.

Полиприсоединение – процесс образования полимера в результате реакции множественного присоединения мономеров, содержащих предельные реакционные группы, к мономерам, содержащим непредельные группы (двойные связи или активные циклы). В отличие от поликонденсации полиприсоединение протекает без выделения побочных продуктов.

К важнейшим реакциям полиприсоединения относятся получение полиуретанов и процесс отверждения эпоксидных смол.

По составу все полимеры делятся на органические, элементоорганические и неорганические. Органические полимеры, составляющие наиболее обширную группу соединений, состоят из атомов углерода, водорода, кислорода, азота, серы и галогенов. Элементоорганические соединения содержат в составе основной цепи, кроме перечисленных, атомы кремния, титана, алюминия и других элементов, сочетающихся с органическими радикалами. В природе таких соединений нет. Это чисто синтетические полимеры. Их характерными представителями являются кремнийорганические соединения, основная цепь которых построена из атомов кремния и кислорода. Неорганические полимеры (силикатное стекло, керамика, слюда, асбест и др.) не содержат атомов углерода. Основой их являются оксиды кремния, алюминия, магния и др.

Для получения материалов с заданными свойствами в технике часто используют не сами полимеры, а их сочетания с другими материалами как органического, так и неорганического происхождения (металлопласты, пластмассы, полимербетоны, стеклопластики и др.).

Своеобразие свойств полимеров обусловлено их структурой. Различают следующие типы полимерных структур: линейную, линейно-разветвленную, лестничную и пространственную с громоздкими молекулярными группами и

специфическими геометрическими построениями (рисунок 15.1).

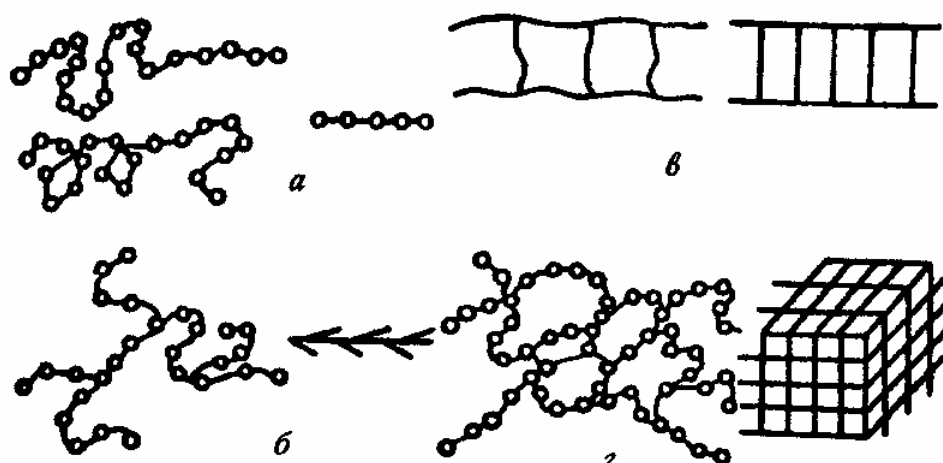


Рисунок 15.1 – Различные типы структур полимеров:

a – линейная; *б* – линейно-разветвленная; *в* – лестничная; *z* – пространственная сетчатая

Полимеры с линейной структурой представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рисунок 15.1, *a*). Их макромолекулы характеризуются повторениями вдоль цепи одной и той же структурной группы – звена или химической единицы цепи. Для полимеров с линейной структурой существенно наличие достаточно длинных макромолекул с резким различием характера связи вдоль цепи и между цепями (химические и межмолекулярные связи). Для макромолекул полимеров с линейной структурой характерна высокая гибкость. Гибкость – основное свойство полимерных цепей, приводящее к качественно новым свойствам: высокой эластичности и отсутствию хрупкости в твердом состоянии. Полимеры с линейно-разветвленной структурой помимо основной цепи имеют боковые ответвления (рисунок 15.1, *б*). К типичным полимерам с линейной структурой относится полиэтилен, с линейно-разветвленной – полиизобутилен и полипропилен:

Молекула полимера с лестничной структурой (рисунок 15.1, *в*) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Полимеры с лестничной структурой, к которым относятся, например, кремнийорганические полимеры, характеризуются повышенной термостойкостью, жесткостью, они нерастворимы в органических растворителях.

Полимеры с пространственной структурой (рисунок 15.1, з) образуют при соединении макромолекул между собой в поперечном направлении прочные химические связи. В результате такого соединения макромолекул образуется сетчатая структура с различной плотностью сетки или пространственная сетчатая структура.

Полимеры с пространственной структурой обладают большей жесткостью и теплостойкостью, чем полимеры с линейной структурой. Полимеры с пространственной структурой являются основой конструкционных неметаллических материалов.

По фазовому составу полимеры представляют собой системы, состоящие из кристаллических и аморфных областей.

Кристаллическая фаза полимеров способствует повышению их твердости, прочности, модуля упругости и других механических характеристик, одновременно снижая гибкость молекул. Аморфная фаза уменьшает жесткость, делает полимер более эластичным, т. е. способным к большим обратимым деформациям. Отношение объема всех кристаллических областей к общему объему называют *степенью кристалличности*. Высокую степень кристалличности (60 – 80 %) имеют фторопласты, полипропилен, полиэтилен высокой плотности. Меньшей степенью кристалличности обладают поливинилхлорид, полиэтилен низкой плотности.

В зависимости от того, как ведут себя полимеры при нагреве, они делятся на *термопластичные* и *терморезистивные*.

Термопластичные полимеры при нагреве размягчаются и плавятся, а при охлаждении затвердевают. При этом материал не претерпевает химических превращений, что делает процесс плавления-затвердевания полностью обратимым. Термопластичные полимеры имеют линейную или линейно-разветвленную структуру макромолекул. Между молекулами действуют слабые силы и нет химических связей. К термопластам относятся полиэтилен, полистирол, полиамиды и др. Изделия из термопластичных полимеров изготавливают литьем под давлением в водоохлаждаемые формы, прессованием, экструзией.

зией, выдуванием и другими способами.

Термореактивные полимеры сначала имеют линейную структуру и при нагреве размягчаются, затем в результате протекания химических реакций приобретают пространственную структуру и превращаются в твердое вещество, сохраняя и в дальнейшем высокую твердость. Последующий нагрев не размягчает их и может привести только к их разложению. Готовый термореактивный полимер не плавится и не растворяется, поэтому в отличие от термопластичного не может подвергаться повторной переработке. К термореактивным полимерам относятся феноло-формальдегидная, кремнийорганическая, эпоксидная и другие смолы.

15.2. Основные свойства полимеров

Полимеры могут находиться в твердом и жидком состояниях (газообразное состояние для них не характерно), кристаллическом и аморфном фазовых состояниях, а также в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем деформационных физических состояниях.

Полимеры имеют высокую стойкость в таких средах, как щелочи и концентрированные кислоты. В отличие от металлов они не подвержены электрохимической коррозии. С увеличением молекулярной массы снижается растворимость полимеров в растворителях органического происхождения. Полимеры с пространственной структурой практически не подвержены действию органических растворителей.

Большинство полимеров является диэлектриками. Полимеры в основном относятся к немагнитным веществам. Из всех применяемых конструкционных материалов полимеры имеют наименьшую теплопроводность и наибольшие теплостойкость и тепловую усадку. Тепловая усадка полимеров примерно в 10 – 20 раз больше, чем металлов. Причиной потери герметичности уплотнительными узлами при низких температурах является стеклование резины и резкое различие коэффициентов расширения металла и резины в застеклованном состоянии.

Для полимеров характерен широкий диапазон механических характеристик, сильно зависящий от их структуры. Кроме структурных параметров большое влияние на механические свойства полимеров оказывают внешние факторы: температура, длительность и частота или скорость нагружения, давление, вид напряженного состояния, термообработка, характер окружающей среды и др.

Особенностями механических свойств полимеров являются их удовлетворительная прочность, но малая жесткость по сравнению с металлическими материалами.

Полимерные материалы подразделяются на *твердые* с модулем упругости $E = 1 - 10$ ГПа (пластмассы, волокна, пленки) и *мягкие* высокоэластичные материалы с модулем упругости $E = 1 - 10$ МПа (резины). Механизм и закономерности разрушения тех и других существенно различны.

Для полимеров характерны ярко выраженная анизотропия свойств, снижение прочности и развитие ползучести при длительном нагружении. Вместе с тем полимеры обладают высоким сопротивлением усталости. Для полимеров характерна более резко выраженная температурная зависимость механических свойств по сравнению с металлами.

Одной из основных характеристик полимеров является деформируемость. По деформируемости (или податливости) полимеров в широком температурном интервале чаще всего оценивают их основные технологические и эксплуатационные свойства.

Значение деформируемости определяют методом термомеханических кривых *деформация - температура* (рисунок 15.2).

Термомеханические кривые получают при нагреве нагруженного образца полимера с заданной скоростью. Действующая нагрузка должна быть постоянной по величине и малой по значению, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры.

Анализ кривой на рисунке 15.2 показывает, что полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вяз-

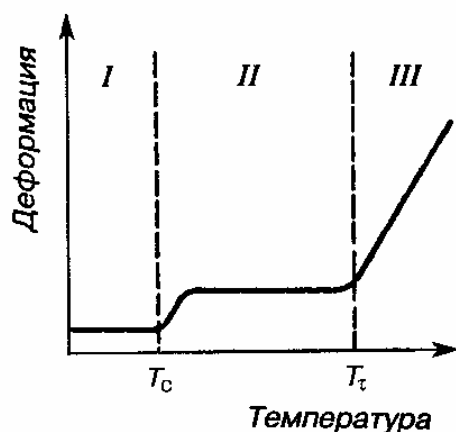


Рисунок 15.2 – Термомеханическая кривая аморфного полимера с линейной структурой: T_c – температура стеклования; T_τ – температура начала вязкого течения; I, II, III – участки стеклообразного, высокоэластичного и вязкотекучего состояний

котекучем.

В стеклообразном состоянии при малых напряжениях наблюдается только упругая деформация с высоким модулем упругости ($E = 2,2 - 5$ ГПа). Стеклообразное состояние является одной из форм твердого состояния высокомолекулярных веществ. Выше температуры стеклования к этой деформации добавляется высокоэластическая составляющая, которая значительно превосходит упругую и характеризуется модулем высокоэластичности $E = 0,1 - 1$ МПа. Выше температуры текучести проявляется еще одна составляющая деформации, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации образца полимера.

Границы между этими физическими состояниями характеризуются значениями температур стеклования T_c и текучести T_τ . Критические температуры T_c и T_τ являются основными характеристиками полимеров.

Важность этих характеристик хорошо иллюстрируется следующими примерами. Во многих случаях волокна и полимеры должны иметь высокую прочность. Поэтому лежащие в их основе полимеры должны находиться в стеклообразном состоянии. Резиновой промышленности, наоборот, необходимы высокоэластичные полимеры, сохраняющие это состояние в широком температурном интервале. Процесс технологической переработки полимеров происходит, как правило, в области вязкотекучего состояния. Поэтому для переработки они должны быть нагреты выше соответствующей температуры T_τ .

Низкомолекулярные вещества не могут находиться в высокоэластическом

состоянии, для них характерны только стеклообразное и вязкотекучее состояния. Высокоэластическое состояние занимает тем больший температурный интервал $T_c - T_g$, чем больше молекулярная масса полимера.

Все полимеры в большей или меньшей степени подвержены процессу старения во времени. *Старением* полимеров называют самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении.

Старению способствуют свет, частая смена циклов нагрев – охлаждение, воздействие кислорода, озона и другие факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях, менее существенное влияние на старение оказывает влага. При старении повышается твердость, хрупкость, теряется эластичность. При высоких температурах (200 – 250°C) происходит термическая деструкция – разложение органических полимеров, сопровождающееся испарением летучих веществ.

Для замедленного старения в полимерные материалы добавляют стабилизаторы. Обычно применяют стабилизаторы двух типов: термостабилизаторы (амины, фенолы) и светостабилизаторы (например, сажу).

Длительность эксплуатации стабилизированных полимеров значительно возрастает. Срок наступления хрупкости полиэтилена, стабилизированного сажей, составляет свыше 5 лет. Трубы из поливинилхлорида могут работать 10 – 25 лет.

Для определения механических свойств неметаллических материалов проводят статические испытания на растяжение, сжатие и изгиб; динамические испытания на удар; определение твердости, усталостной прочности, ползучести и др. С целью определения стойкости к старению проводят физико-механические испытания материалов после ускоренных климатических испытаний на фотостарение.

Кроме того, существуют методы определения массы, толщины, плотности материала, а также специальные виды испытаний:

- для картона – на надлом, излом, продавливание, сжатие кольца, линейное сжатие;
- гофрированного картона, гофропласта – на торцевое и плоскостное сжатие, расслаивание, продавливание и пробой;
- резины – на стойкость при статической деформации сжатия;
- древесностружечных плит – на прочность и модуль упругости при изгибе, удельное сопротивление выдергиванию гвоздей и шурупов.

Сравнительные характеристики важнейших полимеров представлены в таблице 15.1.

Таблица 15.1 - Свойства некоторых полимеров

Полимер	Плотность, г/см ³	E (20 °C), ГПа	σ_b , МПа	Трещиностойкость (20 °C) K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}	Полное удлинение ϵ , %	T_g , °C
Термопластичные						
Полиэтилен (низкой плотности)	0,92	0,15–0,24	7–17	1–2	90–800	0
Полиэтилен (высокой плотности)	0,96	0,55–1,0	20–37	2–5	15–100	30
Поливинилхлорид	1,39	2,4–3,0	40–60	2,4	2–30	80
Полипропилен	0,9	1,2–1,7	50–70	3,5	10–700	–20
Полистирол	1,06	3,0–3,3	35–68	2	1–2	100
Полиамид	1,14	2,0–3,5	60–110	3–5	60	70
Терморезистивные						
Феноло-формальдегидная смола	1,4	8	35–55	–	0	–
Полиэстер	–	1,3–4,5	45–85	0,5	0	70
Эпоксидная смола	1,6	2,1–5,5	40–85	0,6–1,0	0	80

Полимеры (искусственные материалы) в соответствии с международным стандартом (ISO) обозначают условными символами, которые облегчают маркировку торговых изделий. Ниже в алфавитном порядке представлен ряд международных обозначений важнейших полимеров, применяемых в технике:

ABS	сополимер акрилонитрил – бутадиев – стирол	PP	полипропилен
AP	аминопласты	PPO	полиоксифенилен
CA	ацетат целлюлозы	PS	полистирол
		PSO	полисульфон

СAB	ацетатобутират целлюлозы	PUR	полиуретан
EP	эпоксидная смола	PVAC	поливинилацетат
FP	фенопласты (фенольные материалы)	PCV	поливинилхлорид
PA	полиамиды	SAN	сополимер стирол – акрилонитрил
PC	поликарбонаты	SB	сополимер стирол – бутадиен
PE	полиэтилен	SI	силиконы
PTFE	политетрафторэтилен	TS	искусственный материал
PI	полиимиды	UP	ненасыщенные полиэстры
PMM	полиметилметакрилат		
POM	полиформальдегид, полиоксиметилен		

15.3 Общая характеристика пластмасс

Пластмассы – это синтетические материалы, получаемые на основе органических и элементоорганических полимеров. Свойства пластмасс определяются свойствами полимеров, составляющих их основу.

Пластмассы состоят из нескольких компонентов: связующего вещества, наполнителя, пластификатора и др. Обязательным компонентом является связующее вещество. Такие простые пластмассы, как полиэтилен, вообще состоят из одного связующего вещества.

Наполнителями служат твердые материалы органического и неорганического происхождения. Они придают пластмассам прочность, твердость, теплостойкость, а также некоторые специальные свойства, например антифрикционные или, наоборот, фрикционные. Кроме того, наполнители снимают усадку при прессовании.

Пластификаторы представляют собой нелетучие жидкости с низкой температурой замерзания. Растворяясь в полимере, пластификаторы повышают его способность к пластической деформации. Их вводят для расширения температурной области высокоэластического состояния, снижения жесткости пластмасс и температуры хрупкости.

В качестве пластификатора применяют сложные эфиры, низкомолекуляр-

ные полимеры и др. Пластификаторы должны оставаться стабильными в условиях эксплуатации. Их наличие улучшает морозостойкость и огнестойкость пластмасс.

В состав пластмасс могут также входить стабилизаторы, отвердители, красители и другие вещества.

Стабилизаторы вводят в пластмассы для повышения долговечности. Светостабилизаторы предотвращают фотоокисление, а антиокислители – термоокислительные реакции.

Отвердители изменяют структуру полимеров, влияя на свойства пластмасс. Чаще используют отвердители, ускоряющие полимеризацию. К ним относятся оксиды некоторых металлов, уротропин и др.

Специальные химические добавки вводят с различными целями; например, сильные органические яды – фунгициды – для предохранения пластмасс от плесени и поедания насекомыми в условиях тропиков.

Смазывающие вещества (стеарин, олеиновая кислота) применяют для предотвращения прилипания пластмассы к оборудованию при производстве и эксплуатации изделий.

Красители и пигменты придают желаемую окраску пластмассам.

Для пластмасс характерны следующие свойства:

- низкая плотность (обычно $1,0 - 1,8 \text{ г/см}^3$, в некоторых случаях до $0,02 - 0,04 \text{ г/см}^3$);
- высокая коррозионная стойкость. Пластмассы не подвержены электрохимической коррозии, на них не действуют слабые кислоты и щелочи. Есть пластмассы, стойкие к действию концентрированных кислот и щелочей. Большинство пластмасс безвредны в санитарном отношении;
- высокие диэлектрические свойства;
- хорошая окрашиваемость в любые цвета. Некоторые пластмассы могут быть изготовлены прозрачными, не уступающими по своим оптическим свойствам стеклам;

- механические свойства широкого диапазона. В зависимости от природы выбранных полимеров и наполнителей пластмассы могут быть твердыми и прочными или же гибкими и упругими. Ряд пластиков по своей механической прочности превосходит чугун и бронзу. При одной и той же массе пластмассовая конструкция может по прочности соответствовать стальной;
- антифрикционные свойства. Пластмассы могут служить полноценными заменителями антифрикционных сплавов (оловянистых бронз, баббитов и др.). Например, полиамидные подшипники скольжения длительное время могут работать без смазки;
- высокие теплоизоляционные свойства. Все пластмассы, как правило, плохо проводят теплоту, а теплопроводность таких теплоизоляторов, как пено- и поропласты, почти в 10 раз меньше, чем у обычных пластмасс;
- высокие адгезионные свойства;
- хорошие технологические свойства. Изделия из пластмасс изготавливают способами безотходной технологии (без снятия стружки) – литьем, прессованием, формованием с применением невысоких давлений или в вакууме.

Недостатком большинства пластмасс является их невысокая теплостойкость (до 100 – 120°C). В настоящее время верхний температурный предел для некоторых видов поднялся до 300 – 400°C. Пластмассы могут работать при умеренно низких температурах (до –70°C), а в отдельных случаях – при криогенных температурах. Недостатками пластмасс также являются их низкая твердость, склонность к старению, ползучесть, нестойкость к большим статическим и динамическим нагрузкам. Однако положительные свойства значительно превосходят их недостатки, что обуславливает высокие темпы роста ежегодного производства пластмасс.

По характеру связующего вещества пластмассы подразделяются на термопластичные (термопласты), получаемые на основе термопластичных поли-

меров, и терморезистивные (реактопласты), т. е. неразмягчающиеся.

15.4 Термопластичные пластмассы (термопласты)

Широкое применение находят термопластичные пластмассы на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, фторопластов, полиамидов и других полимеров (таблица 15.2).

Таблица 15.2 - Области применения некоторых термопластичных пластмасс

Пластмасса	Интервал рабочих температур, °С	Область применения
Полиэтилен высокого давления	-70 ... +70	Упаковка, ненагруженные детали машин и оборудования, футляры, покрытия, фольги
Полиэтилен низкого давления	-70 ... +80	То же
Полистирол	-40 ... +65	Оборудование радиотехники и фотографии, электроизоляция, пенящиеся изоляционные материалы (стиропиан)
Полипропилен	-20 ... +130	Трубы, детали автомобилей, элементы холодильников, емкости, упаковка
Поливинилхлорид	-40 ... +70	Химическое оборудование, трубы, профили, детали машин, элементы насосов и вентиляторов, упаковка, покрытие полов, искусственная кожа, оконные рамы и т. п.
Полиамид	-60 ... +100	Детали машин, канаты, шнуры, одежда
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	-60 ... +100	Детали освещения и оптики, остекление в самолетостроении, на наземном и водном транспорте
Поликарбонаты	-100 ... +135	Точные детали машин и аппаратуры, радио- и электротехника, фотографические пленки и др.
Политетрафторэтилен (тефлон)	-269 ... +260	Химическая, электротехническая, машиностроительная (подшипники) промышленность

Полиэтилен является продуктом полимеризации этилена. Свойства по-

лиэтилена зависят от условий полимеризации. По способу изготовления различают полиэтилен низкой плотности ($0,918 - 0,930 \text{ г/см}^3$), получаемый полимеризацией при высоком давлении, и полиэтилен высокой плотности ($0,946 - 0,970 \text{ г/см}^3$), получаемый полимеризацией при низком давлении. Полиэтилен высокой плотности имеет степень кристалличности до $75 - 95 \%$. Чем выше плотность и степень кристалличности полиэтилена, тем выше его прочность, модуль упругости и теплостойкость. Разрушающее напряжение при растяжении полиэтилена низкой плотности составляет $10 - 17 \text{ МПа}$, полиэтилена высокой плотности – $18 - 35 \text{ МПа}$.

Полиэтилен имеет высокие диэлектрические свойства, практически не поглощает влагу. Он химически стоек к действию кислот, щелочей и растворителей, нетоксичен, легко сваривается, технологичен (поддается экструзии, литью, напылению, заливке т. д.), стоит недорого и сочетает высокую прочность с пластичностью. Недостатком полиэтилена является склонность к старению под действием ультрафиолетовых лучей.

Полиэтилен выпускается в виде пленок толщиной $0,03 - 0,30 \text{ мм}$, шириной 1400 мм и длиной 30 м , а также в виде листов толщиной $1 - 6 \text{ мм}$ и шириной до 1400 мм . Полиэтилен применяют для изоляции электропроводов и кабелей, в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов, для защиты от коррозии магистральных нефте- и газопроводов, в качестве заменителя стекла, для изготовления предметов домашнего обихода, для защиты металлов от коррозии. Полиэтиленовые трубы могут работать при температурах до -60°C , они не подвержены почвенной коррозии. Из полиэтилена изготавливают крышки подшипников, уплотнительные прокладки, детали вентиляторов и насосов, гайки, шайбы, полые изделия вместимостью до 200 л , тару для хранения и транспортировки кислот и щелочей.

Полипропилен является полимером пропилена. По сравнению с полиэтиленом полипропилен имеет более высокую механическую прочность и жесткость, большую теплостойкость и меньшую склонность к старению. Разрушающее напряжение при растяжении полипропилена достигает $25 - 40 \text{ МПа}$.

Недостатком полипропилена является его невысокая морозостойкость (-20°C)

Детали из полипропилена изготавливают штамповкой, литьем под давлением, пневматическим и вакуумным прессованием; полиэтилен можно сваривать, напылять на металл, ткань, картон. Он легко подвергается механической обработке на токарных, фрезерных, сверлильных станках.

Полипропилен применяют для изготовления антикоррозионной футеровки резервуаров, труб и арматуры трубопроводов, электроизоляционных деталей, а также для изготовления деталей, применяемых при работе в агрессивных средах. Из полипропилена изготавливают корпусные детали автомобилей и корпуса аккумуляторов, прокладки, трубы, фланцы, водонапорную арматуру, пленки, пленочные покрытия бумаги и картона, корпуса воздушных фильтров, конденсаторы, вставки демпфирующих глушителей, зубчатые и червячные колеса, ролики, подшипники скольжения, фильтры масляных и воздушных систем, рабочие детали вентиляторов, насосов, уплотнения, детали приборов и автоматов точной механики, кулачковые механизмы, детали телевизоров, магнитофонов, холодильников, стиральных машин, изоляцию проводов и кабелей. Отходы при производстве полипропилена и отработавшие изделия из него используют для повторной переработки.

Полистирол относится к числу наиболее известных и широко применяемых пластмасс.

Полистирол – твердый, жесткий, бесцветный, прозрачный, аморфный полимер, легко окрашиваемый в различные цвета. Обладает высокой водостойкостью, хорошей химической стойкостью в растворах солей, кислот и щелочей. По сравнению с другими термопластами более стоек к радиации. Недостатками полистирола являются повышенная хрупкость при ударных нагрузках, склонность к старению, невысокая тепло- и морозостойкость. Интервал рабочих температур от -40 до $+65^{\circ}\text{C}$. Полистирол применяют для изготовления деталей радио- и электроаппаратуры, предметов домашнего обихода, детских игрушек, трубок для изоляции проводов, пленок для изоляции электрических кабелей и конденсаторов, открытых емкостей (лотки, тарелки и др.), прокладок, втулок,

светофильтров, крупногабаритных изделий радиотехники (корпуса транзисторных приемников), деталей электропылесосов (колодки, щелевые сопла, прокладки, ручки), мебельной фурнитуры, конструкционных изделий с антистатическими свойствами. Ударопрочным полистиролом (механическая смесь полистирола с каучуком) облицовывают пассажирские вагоны, салоны автобусов и самолетов. Из него изготавливают крупногабаритные детали холодильников, корпуса радиоприемников, телефонных аппаратов и др.

Его применяют для изготовления деталей машин и аппаратов, непосредственно контактирующих с пищевыми продуктами (молоком и молочными продуктами, вином, коньяком, шампанским и др.), а также для тары и упаковки. Его используют для изготовления пористых материалов.

В числе различных синтетических материалов широкое распространение получили так называемые *газонаполненные пластики*. Эти материалы разделяются на *пенопласты* и *поропласты*. У пенопластов микроскопические ячейки, наполненные газом, не сообщаются между собой, и плотность таких материалов, как правило, менее $0,3 \text{ г/см}^3$. Ячейки у поропластов сообщаются между собой, и их плотность несколько выше. Пенопласты и поропласты выпускаются на основе полистирола, поливинилхлорида и различных эфирных полимеров.

Пенопласт применяют в качестве теплоизоляционного слоя в конструкциях судовых трюмов, кузовов автофургонов, холодильных камер на объектах мясомолочной и рыбной промышленности.

Пенополистирол получают из эмульсионного полимера прессовым и беспрессовым методами. Пенополистирол применяют для теплоизоляции холодильников и торгового оборудования. Для производства изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, используют обычно суспензионный полистирол. При получении пенополистирола прессовым методом (пенополистирол марок ПС-1 и ПС-4) используют эмульсионный тонкодисперсный полистирол, смешивают его с порообразующим компонентом, прессуют, а затем вспенивают в специальных обогреваемых камерах. Если же пенополистирол получают беспрессовым методом из блочно-суспензионного стирола, он называется *сти-*

ропор. Его полимеризацию проводят при 70°C с непрерывным перемешиванием. Пенополистирол имеет структуру застывшей пены, он стоек к действию влаги, агрессивных минеральных сред (кроме концентрированной азотной кислоты). Пенополистирол, полученный беспрессовым методом, обладает более высокой химической стойкостью. Устойчив он также и в биологическом отношении – не гниет, стоек к действию грибков и бактерий, не повреждается грызунами.

Прочность пенополистирола зависит от размера, формы и прочности стенок пор. Механические свойства беспрессового пенополистирола ниже, чем прессового.

Пенополистиролы могут работать при температурах до 60 – 75°C. Недостатком пенополистирола является присутствие в нем горючего порообразователя, например изопентана. Уменьшить или вовсе устранить эту опасность удастся путем введения антипиренов, например оскида сурьмы.

Пенополистирол применяется в различных отраслях промышленности как термо- и звукоизоляционный материал, в пищевой промышленности – для изоляции трюмов для хранения продуктов питания при температуре от –15 до –35°C. Коэффициент теплопроводности пенополистирола близок к коэффициенту теплопроводности воздуха. Благодаря хорошим амортизационным свойствам и малой плотности пенополистирол используют в качестве упаковочного материала.

Пенопласт мипора изготавливается на основе эмульсионных карбамидоформальдегидных олигомеров. Он обладает исключительно малой плотностью (не более 0,02 г/см³; разрушающее напряжение при сжатии 2,2 – 5,0 МПа). Коэффициент теплопроводности мипоры близок к коэффициенту теплопроводности воздуха и равен 0,023 Вт/(м·К). Мипора в 10 раз легче пробки, имеет хорошую стойкость против горения. При контакте с пламенем мипора обугливается, но не загорается. В мипоре газонаполненные ячейки не сообщаются между собой. Это позволяет использовать мипору в качестве теплоизоляционного материала. Недостатками мипоры являются большая хрупкость и водопоглощение.

Для уменьшения хрупкости к мипоре добавляют глицерин, но даже это не всегда помогает. От проникновения влаги мипору защищают водонепроницаемыми пленками.

В последнее время в промышленности начинают все шире использовать **армированные** газонаполненные пластмассы, что позволяет сочетать малую плотность с высокой прочностью, т. е. повышать удельную прочность. Газонаполненные пластмассы армируют листами металла или листами более прочных газоненаполненных пластмасс.

Пластмассы, на основе поливинилхлорида имеют хорошие электроизоляционные свойства. Они стойки к воздействию химикатов, не поддерживают горения, атмосферо-, водо-, масло- и бензостойки. Непластифицированный поливинил-хлорид называется **винипластом**. Винипласты имеют высокую механическую прочность и упругость, но сравнительно малопластичны. Винипласты стойки к воздействию почти всех минеральных кислот, щелочей и растворов солей. Их недостатками являются склонность к ползучести, низкая ударная вязкость, малая теплостойкость, резкая зависимость от температуры.

Винипласт выпускается в виде листов, прутков, труб. Винипластовые детали хорошо механически обрабатываются и хорошо свариваются. Из него изготавливают трубы для транспортировки воды, агрессивных жидкостей и газов, коррозионностойкие емкости, защитные покрытия для электропроводки, детали вентиляционных установок, теплообменников, шланги вакуум-проводов, защитные покрытия для металлических емкостей, изоляцию проводов и кабелей. Поливинилхлорид используют для получения пенопластов, линолеума, искусственной кожи, объемной тары, товаров бытовой химии, вибропоглощающих материалов в машиностроении и на всех видах транспорта, водо-, бензо- и антифризостойких трубок, прокладок и т. д.

Фторопласты – полимеры фторпроизводных этиленового ряда. Фторопласты имеют прочность при растяжении 15 – 35 МПа, при изгибе 10 – 15 МПа; относительное удлинение при разрыве 250 – 350 %.

Наиболее широкое распространение получил фторопласт-4, или политет-

рафторэтилен (тефлон). Характеризуется высокой плотностью ($2,1 - 2,3 \text{ г/см}^3$), термо- и морозостойкостью. Интервал рабочих температур при эксплуатации изделий из фторопласта-4 составляет от -269 до $+260$ °С. Пленка из него не охрупчивается даже в среде жидкого гелия. Фторопласт-4 имеет хорошие диэлектрические свойства и высокую коррозионную стойкость. По химической стойкости фторопласт-4 превосходит все известные материалы, включая золото и платину. Он стоек к воздействию всех минеральных и органических щелочей, кислот, органических растворителей, не набухает в воде, не смачивается жидкостями и вязкотекучими средами пищевых производств – тестом, патокой, вареньем и т. д. При температуре 260 °С невзрывоопасен, негорюч, при непосредственном контакте не оказывает влияния на организм человека, разрушается только под действием расплавленных щелочных металлов и элементарного фтора. Фторопласт-4 имеет низкий коэффициент трения и применяется для изготовления подшипников скольжения без смазки. Для уменьшения износа подшипников во фторопласт вводят $15 - 30$ % наполнителя (графита, дисульфида молибдена, стеклянного волокна и др.).

Фторопласты широко применяются в электро- и радиотехнической промышленности, а также для изготовления химически стойких труб, кранов, мембран, насосов, подшипников, деталей медицинской техники, коррозионностойких конструкций, тепло- и морозостойких деталей (втулок, пластин, дисков, прокладок, сальников, клапанов), для облицовки внутренних поверхностей различных криогенных емкостей.

Полиамиды включают группу известных термопластичных пластмасс (таких, как нейлон, капрон и др.). Ориентированные полиамиды характеризуются высокой прочностью на растяжение (более 400 МПа), ударопрочностью, способностью к поглощению вибрационных нагрузок. Они имеют низкий коэффициент трения и могут использоваться в качестве подшипников как без смазки, так и при применении смазочных материалов. Полиамиды используют для изготовления конструкционных и электроизоляционных изделий, эксплуатируемых при температурах от -60 до $+100$ °С (зубчатые передачи, уплотни-

тельные устройства, втулки, муфты, подшипники скольжения, лопасти винтов, стойкие к действию щелочей, масел, жиров и углеводов), технических изделий и товаров культурно-бытового назначения, антифрикционных покрытий металлов.

Полиуретаны – наиболее ценные и широко производимые промышленностью термопластичные полимеры. Они характеризуются высоким модулем упругости, износостойкостью, вязким коэффициентом трения, стойкостью к вибрациям, атмосферостойкостью, а также стойкостью к воздействию масла и бензина. Изделия из полиуретана можно эксплуатировать при понижении температуры до $-60 \dots -70^{\circ}\text{C}$. Волокна из полиуретана малогигроскопичны и имеют высокую химическую стойкость. Их используют для изготовления изоляции, фильтровальных и парашютных тканей.

Стекло органическое (плексиглас) получают полимеризацией сложных эфиров метакриловой кислоты. Обычно применяют полиметилметакрилат.

Этот термопласт оптически прозрачен (светопрозрачность до 92 %), имеет низкую плотность, высокую атмосферостойкость, стоек к воздействию разбавленных кислот и щелочей, углеводородного топлива и смазок. Стекло органическое выпускается в виде листов толщиной до 25 мм. Его недостаток – низкая поверхностная твердость.

Поликарбонат – термопластичный полимер на основе дифенилолпропана и фостена, выпускаемый под названием дифлон. Поликарбонат характеризуется низкой водопоглощаемостью и газопроницаемостью, хорошими диэлектрическими свойствами, высокой жесткостью, теплостойкостью и химической стойкостью, не имеет запаха и вкуса, физиологически безвреден, бесцветен, прозрачен, хорошо окрашивается. Стоек к световому старению и действию окислителей даже при нагреве до 120°C . Это один из наиболее ударопрочных термопластов, что позволяет использовать его в качестве конструкционного материала, заменяющего металлы. Из поликарбоната изготавливают шестерни, подшипники, корпуса, крышки, клапаны и другие детали, сосуды для транспортировки фруктовых соков, молока, вин и т. д. Его можно использовать в крио-

генной технике для работы в среде жидких газов.

Физико-механические свойства поликарбонатов улучшаются при введении в них армирующих волокон. Например, при введении в поликарбонат стекловолокна (до 30 %) его модуль упругости при растяжении увеличивается в 3 раза, а твердость по Бринеллю – в 1,5 раза. Теплостойкость материала также увеличивается, а термический коэффициент линейного расширения снижается в 3 раза, усадка материала уменьшается в 2 раза.

Армированные поликарбонаты с названием «Эстеран» нашли применение в производстве ответственных деталей машин, например подшипников качения, кулачков и т. д. Они сохраняют свои свойства и эксплуатационную надежность в интервале температур от -200 до $+110^{\circ}\text{C}$, а также в вакууме.

В нашей стране кроме стеклонаполненного поликарбоната хорошо зарекомендовали себя наполненные стекловолокном полипропилен, полистирол и некоторые другие термопласты. Термопласты, армированные стекловолокном, имеют более высокие механические свойства и обеспечивают неизменность формы изделий в условиях повышенных температур. Производство таких термопластичных материалов с каждым годом растет на 25 – 30 %. Они применяются при изготовлении разнообразных деталей в электронной и электротехнической промышленности, оптическом и точном приборостроении, автомобилестроении, текстильном машиностроении и т. д.

15.5 Термореактивные пластмассы (реактопласты)

Основу всякого реактопласта составляет химически затвердевающая термореактивная смола – связующее вещество. Кроме того, в состав реактопластов входят наполнители, пластификаторы, отвердители, ускорители или замедлители и растворители. Наполнителями могут быть порошковые, волокнистые и гибкие листовые материалы. В качестве порошковых наполнителей используют молотый кварц, тальк, графит, древесную муку, целлюлозу. К пластмассам с порошковыми наполнителями относятся: *фенопласты* и *аминопласты*. Из них

изготавливают несилловые конструкционные и электроизоляционные детали (рукоятки, детали приборов, кнопки и т. д.), различные вытяжные и формовочные штампы, корпуса сборочных и контрольных приспособлений, литейные модели и другую оснастку.

Фенопласты (бакелиты, феноло-формальдегидные смолы) являются термоупрочняемыми пластмассами. Неупрочненные смолы получают при поликонденсации фенола с формальдегидом. Существует два основных типа феноло-формальдегидных смол: новолаки и резолы.

Для получения пластмассы с хорошими потребительскими свойствами в новолаки добавляют субстанцию (обычно уротропин), которая при нагревании разлагается с выделением формальдегида. Формальдегид, добавляемый к новолаковой смоле, образует упрочняющиеся гидроксиметильные группы.

Упрочнение термопластов в основном проводится в интервале температур 140 – 180°C, но благодаря соответствующим добавкам кислот некоторые резолы можно отвердить уже при 25°C и выше.

Резолы получают в спиртовых средах, применяя избыток формальдегида. Продукт содержит гидроксиметиленовые группы. Во время нагревания происходит необратимое упрочнение (реакция образования сетчатой структуры), поэтому резолы прессуют в формах.

Упрочненные феноло-формальдегидные смолы чаще носят название бакелитов. Эта пластмасса хорошо обрабатывается механически инструментами для обработки металла и может подвергаться полированию. Бакелит из новолаки имеет большую термостойкость (100 – 150°C), чем бакелит из резолы, но худшие диэлектрические свойства.

Бакелит трудногорюч, а после извлечения из пламени сразу гаснет. Горящий бакелит дает желтый цвет пламени, коптящий в зависимости от вида наполнителя. Остаток, извлеченный из пламени, твердый, разбухший, потрескавшийся и обугленный. В процессе горения выделяются фенол и формальдегид с характерным запахом.

Бакелит стоек к воздействию разбавленных кислот и щелочей, а также

большинства органических растворителей. Для склеивания треснувших бакелитовых изделий можно применять нитроцеллюлозные клеи или жидкие фенольные смолы.

Из бакелита изготавливают изделия галантереи (пуговицы, пепельницы), электротехнические элементы (вилки, розетки), корпуса радио- и телефонных и аппаратов, детали стиральных машин, защитные шлемы, корпуса аккумуляторов, плиты, лаки, клеи.

Аминопласты являются термоупрочняемыми пластмассами. К ним относятся карбамидо-формальдегидные смолы и меламино-формальдегидные смолы.

Неупрочненная смола получается при поликонденсации формальдегида с карбамидом (смола карбамидо-формальдегидная) или меламином (смола меламино-формальдегидная). Эти смолы имеют реактивные группы $—\text{CH}_2\text{OH}$, которые под влиянием нагрева (или кислотных катализаторов) способны к конденсации, в результате которой смолы упрочняются (приобретают пространственную сетчатую структуру).

Упрочненные аминопласты твердые и жесткие. Их можно полировать и механически обрабатывать инструментами по металлу, они имеют хорошие электроизоляционные свойства, легко окрашиваются.

Теплостойкость упрочненных аминопластов около $100 - 120^\circ\text{C}$. Образец, внесенный в огонь, начинает гореть не более чем через 1 минуту. Вынутый из пламени, он не гаснет, но горит медленно (в действительности горят наполнители, сама смола негорюча). Огонь имеет желтый цвет (меламиновая смола) или желтый с зеленовато-голубой каймой (карбамидная смола). Остаток после горения растрескавшийся, разбухший и покрыт по краям характерным белым налетом. Во время горения отчетливо чувствуется запах формальдегида и карбамида.

Упрочненные аминопласты стойки к воздействию воды, кислот (в том числе серной и азотной), щелочей и органических растворителей. Для склеивания таких аминопластов можно применять феноло-формальдегидные или кар-

бамидо-формальдегидные клеи.

Из аминопластов изготавливают клеи для дерева, электротехнические детали (розетки, выключатели) и галантерею, тонкие покрытия для украшения, лаки (так называемые печные), пенные материалы.

Реактопласты с волокнистыми наполнителями представляют собой композиции, состоящие из связующего (смолы) и волокнистого наполнителя в виде очесов хлопка (волокниты), асбеста (асбоволокниты), стекловолокна (стекловолокниты).

Волокниты применяют для изготовления деталей с повышенной устойчивостью к ударным нагрузкам, работающих на изгиб и кручение (втулок, шкивов, маховиков и др.).

Асбоволокниты обладают хорошими фрикционными (тормозными) свойствами и теплостойкостью, но по водостойкости и диэлектрической прочности уступают пластмассам с порошковым наполнителем.

Стекловолокниты негорючи, стойки к действию ультрафиолетовых лучей, химически стойки, имеют стабильные размеры. Некоторые марки стекловолокнитов применяются для изготовления силовых электротехнических деталей в машиностроении, а также крупногабаритных изделий простых форм (кузовов автомашин, лодок, корпусов приборов и т. п.). Стекловолокниты имеют высокие физико-механические характеристики и применяются для изготовления деталей высокого класса точности и сложной конфигурации. Стекловолокниты могут работать при температурах от -60 до $+200^{\circ}\text{C}$, имеют прочность при разрыве 80 – 500 МПа.

В качестве связующих смол волокнитов и стекловолокнитов применяются полиэстеровые и эпоксидные смолы.

Полиэстры (полиэстеровые, или полиэфирные смолы) являются полимерами, полученными из полиосновных кислот и полигидроксильных спиртов путем поликонденсации

Перед отверждением смола имеет вид густого сиропа золотистого цвета. Отверждение проводят в форме при комнатной температуре после добавления

инициатора (обычно перекись бензоила) в количестве около 4 %. Механические свойства отвержденного продукта зависят от строения исходной смолы и способа ее отверждения. Изделие может быть гибким, эластичным или твердым и хрупким. Твердые изделия можно подвергать механической обработке инструментами по дереву, а также полировать.

Термическая стойкость под напряжением отвержденных смол лежит в пределах 55 – 60°C, а без нагрузки превышает 150 С. Образец ламината (полиэстеровая смола со стеклотканью), помещенный в пламя, горит очень плохо. После извлечения из пламени чаще всего гаснет. После сгорания остается обугленный скелет стекловолокна.

Отвержденные полиэстры нерастворимы в органических кислотах, в ацетоне легко растрескиваются.

Из полиэстров, упрочненных стекловолокном, изготавливают спасательные лодки, части автомобилей, мебель, корпуса планеров и вертолетов, гофрированные плиты для крыш, плафоны ламп, мачты для антенн, лыжи и палки, удочки, защитные каски и т. п. В виде текучих смол полиэстры применяют для заливки частей электронной аппаратуры, мумификации анатомических препаратов, изготовления лаков и т. п.

Эпоксидные смолы. Неотвержденные эпоксидные смолы получают реакцией поликонденсации эпоксида (эпихлоргидрина) с дифенилолпропаном (дианом). Процесс отверждения является реакцией суммирования (полиприсоединения), в которой роль отвердителя играет полиамин.

Характерной чертой эпоксидных смол является совершенная прилипаемость почти ко всем пластмассам, к металлам; они имеют хорошие механические и электрические свойства.

Термостойкость под напряжением упрочненных эпоксидных смол лежит в пределах 55 – 120°C в зависимости от вида упрочнителя, а без нагрузки превышает 150°C. Упрочненная эпоксидная смола горит в огне так же, как и полиэстровые ламинаты: она трудно загорается, после чего начинает коптить. В отличие от полиэстра эпоксидная смола сильно пахнет во время горения.

Эпоксидные смолы служат для изготовления лаков, клеев, а также производства ламинатов.

Большую группу реактопластов составляют слоистые пластмассы, которые содержат листовые наполнители, уложенные слоями. В качестве наполнителей для слоистых пластиков используют материалы органического (бумагу, картон, хлопчатобумажные ткани, древесный шпон, ткани из синтетических волокон) и неорганического (асбестовую бумагу, стеклянную ткань, ткань из кварцевых или кремнеземных волокон) происхождения. В зависимости от вида наполнителя различают следующие слоистые пластики: гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, древесно-слоистые пластики. Связующими при производстве слоистых пластиков служат феноло-формальдегидные, эпоксидные, кремний-органические и некоторые другие смолы.

Свойства слоистых пластиков зависят от соотношения компонентов (наполнителя и связующего), характера подготовки наполнителя, режимов прессования и термообработки и других технологических факторов. Благодаря слоистому расположению армирующего наполнителя слоистые пластики обладают анизотропией механических, физических и диэлектрических свойств.

Механические свойства слоистых пластиков определяются прежде всего видом используемого наполнителя. Наибольшей механической прочностью обладают слоистые пластики на основе стеклянной ткани или стеклянных жгутов. Эти материалы, а также слоистые пластики на основе асболокнистых наполнителей имеют более высокую теплостойкость по сравнению с теплостойкостью пластиков на основе органических наполнителей.

Физические и диэлектрические свойства слоистых пластиков зависят в основном от типа используемого полимерного связующего.

Пластик на основе бумаги – *гетинакс* – применяют в качестве электроизоляционного материала, работающего длительно при температурах от -65 до $+105^{\circ}\text{C}$, а также как конструкционный и декоративный материал. Гетинаксы широко применяют в электрических машинах, трансформаторах (в качестве высоковольтной изоляции) и других аппаратах, при производстве телефонной

арматуры, в радиотехнике (для изготовления печатных схем). Из гетинакса изготавливают панели, щитки, прокладки, крышки, шайбы, малонагруженные изделия и т. д.

Древесно-слоистые пластики (ДСП) используют при изготовлении мебели, для внутренней облицовки пассажирских поездов, судов, самолетов, при строительстве – в качестве облицовочного материала.

ДСП обычно изготавливают в форме плит или тонких листов. Их получают горячим прессованием лущеного древесного шпона, пропитанного полимерным связующим. При производстве ДСП чаще используют березовый или буковый шпон, в качестве связующего используют водно-спиртовые растворы олигомеров. Древесно-слоистые пластики выпускают различных марок и маркируют ДСП-А, ДСП-Б, ДСП-В и т. д. Они различаются направлением волокон шпона в различных слоях. В ДСП-А – во всех слоях волокна шпона расположены параллельно (иногда четыре слоя с параллельным расположением волокон чередуются с одним слоем, повернутым на $20 - 25^\circ$). В ДСП-Б расположение слоев смешанное. Через каждые 5 – 20 слоев с параллельным расположением волокон укладывают слой, повернутый на 90° . В ДСП-В осуществляется звездообразная укладка слоев, при которой соседние слои волокон смещают на 30° . Максимальной прочностью в продольном направлении ($\sigma_v = 280$ МПа) обладает ДСП-А. ДСП-Б имеет прочность, одинаковую во взаимно перпендикулярных направлениях (140 МПа).

ДСП обладают хорошими антифрикционными свойствами. В некоторых случаях они заменяют высокооловянистую бронзу, баббит, текстолит. Химическая стойкость ДСП не очень высока, но выше, чем у обычной древесины. Теплостойкость ДСП достигает 140°C . Их недостатком является набухание, обусловленное поглощением воды.

Пластики на основе хлопчатобумажных тканей – **текстолиты** – применяют для изготовления различных конструктивных деталей, электроизоляционного материала, вкладышей подшипников прокатного оборудования, прокладок, герметизирующих фланцевые соединения. Текстолитовые детали могут

работать не только в воздушной среде, но и в масле, керосине или бензине и т. д. Текстолит производят в виде листов, плит, стержней и трубок. Температура эксплуатации изделий из текстолита от -60 до $+60^{\circ}\text{C}$.

Стеклотекстолитами называют слоистые пластики на основе тканых стекловолоконных материалов. Они характеризуются высокой тепло- и холодоустойчивостью, устойчивостью к действию окислителей и других химически активных реагентов, высокими механическими свойствами. Стеклотекстолиты применяют для изготовления крупногабаритных изделий, радиотехнических и электроизоляционных деталей, длительное время работающих при температуре 200°C и кратковременно – при 250°C . Стеклопластики являются конструкционными материалами, применяемыми для изготовления силовых изделий в различных отраслях техники (несущих деталей летательных аппаратов, кузовов и кабин машин, железнодорожных вагонов, корпусов лодок, судов и т. п.).

В таблице 15.3 приведены свойства, области применения и интервал рабочих температур некоторых терморезистивных пластмасс.

Таблица 15.3 - Свойства некоторых термореактивных пластмасс

Вид пластмассы	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Интервал рабочих температур, °С	Области применения
Фенопласт	1,7	30	-60 ... +140	Малонагруженные детали, корпуса приборов, панели, электроизоляционные детали
Аминопласт	1,8	80	-60 ... +130	Детали осветительной аппаратуры, электротехнические и электроизоляционные детали, изделия бытового назначения
Волокнит	1,6	50	-60 ... +200	Шкивы, маховики, втулки, диски, кожухи, детали с повышенными антифрикционными свойствами
Текстолит	1,3	95	-40 ... +160	Шестерни, втулки, подшипники скольжения, конструкционные и электроизоляционные детали
Асботекстолит	1,6	90	-60 ... +250	Тормозные и фрикционные устройства, лопадки ротационных бензонасосов, детали теплозащиты и теплоизоляции

16 РЕЗИНЫ

Резинотехнические изделия получают при специальной термической обработке (вулканизации) прессованных деталей из сырой резины, являющейся смесью каучука с серой и другими добавками (таблица 16.1).

Таблица 16.1 - Основные типы резин и характеристики каучуков

Вид резины	Вид каучука	Плотность, г/см ³	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	Удлинение после разрыва, %	Область рабочих температур, °С
Общего назначения	Натуральный (НК)	0,91	29	650	32	-50 ... +130
	Бутадиеновый синтетический (СКВ)	0,91	17	470	60	-50 ... +150
	Изопреновый синтетический (СКИ)	0,91	30	700	28	-50 ... +130
Специального назначения:						
бензомаслостойкая	Бутадиен-нитрильный (СКН)	0,96	26	600	20	-40 ... +170
теплостойкая	Силоксановый (СКТ)	1,85	6	250	4	-70 ... +300
теплохимически стойкая	Фторкаучук (СКФ)	1,85	17	200	8	-40 ... +300
морозостойкая	Бутадиенметилстирольный (СКМС) и бутадиен-стирольный (СКС)	0,94	31	800	16	-80 ... +130

Резина состоит из смеси каучука (основа), наполнителя (сажа, оксид кремния, оксид титана, мел, барит, тальк), мягчителя (канифоль, вазелин), противостарителя (парафин, воск) и агентов вулканизации (сера, оксид цинка).

Главным исходным компонентом резины, придающим ей высокие эластические свойства, является каучук. Каучуки бывают натуральные (НК) и синтетические (СК). Натуральный каучук получают коагуляцией латекса (молочного сока) каучуконосных деревьев, растущих в Бразилии, Юго-Восточной Азии, на Малайском архипелаге. Синтетические каучуки (бутадиеновые, бутадиенстирольные и др.) получают методами полимеризации. Впервые синтез бута-

диенового каучука полимеризацией бутадиена, полученного из этилового спирта, осуществлен в 1921 г. русским ученым С. В. Лебедевым. Разработаны методы получения синтетических каучуков на основе более дешевого сырья, например нефти и ацетилен.

Каучуки являются полимерами с линейной структурой. При вулканизации они превращаются в высокоэластичные редкосетчатые материалы – резины. Вулканизирующими добавками служат сера и другие вещества. С увеличением содержания вулканизатора (серы) сетчатая структура резины становится более частой и менее эластичной. При максимальном насыщении серой (до 30 – 50 %) получают твердую резину (эбонит), при насыщении серой до 10 – 15 % – полутвердую резину. Обычно в резине содержится 5 – 8 % S. Для ускорения вулканизации вводят ускорители, например оксид цинка.

Кроме серы в состав резин входят наполнители, пластификаторы, противостарители и красители.

Введение этих компонентов позволяет существенно менять специальные свойства резины, увеличивая ее износо-, морозо-, масло- и бензостойкость. Резиновые изделия часто армируют тканью или металлической сеткой. Для улучшения адгезии металлической арматуры к резине на поверхность металла наносят клеевую пленку.

Резина имеет высокие эластические свойства, высокую упругость и сопротивляемость разрыву. Кроме того, резина обладает малой плотностью, высокой стойкостью против истирания, химической стойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами.

Совокупность химических, физических и механических свойств позволяет использовать резиновые материалы для амортизации, демпфирования, уплотнения, герметизации, химической защиты деталей машин, при производстве тары для хранения масла и горючего, различных трубопроводов (шлангов), для изготовления покрышек и камер колес автотранспорта, декоративных изделий и т. д. Номенклатура резиновых изделий чрезвычайно разнообразна.

В зависимости от условий эксплуатации различают резины общего и спе-

циального назначения. Резины общего назначения применяют для изготовления камер и шин, ремней, транспортных лент, рукавов, изоляции кабелей и проводов, производства товаров народного потребления и др. Из резин специального назначения различают бензостойкие, морозостойкие, теплостойкие, стойкие к действию агрессивных сред. Нижней границей рабочих температур резин специального назначения является температура до -80°C , резин общего назначения – до $-35 \dots -50^{\circ}\text{C}$.

На рисунках 16.1 – 16.4 показаны уплотнительные и прокладочные резиновые детали, резинотехнические детали, рукав высокого давления с металлической оплеткой и камерная пневматическая шина.

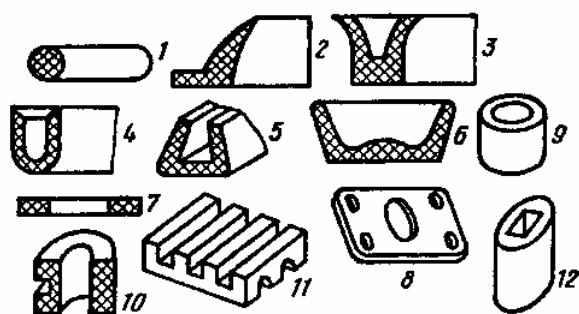


Рисунок 16.1 – Разновидности резинотехнических изделий:

1 – 5 – уплотнительные профили; 6 – чашечная манжета; 7 – 11 – уплотнительные прокладки; 12 – втулка

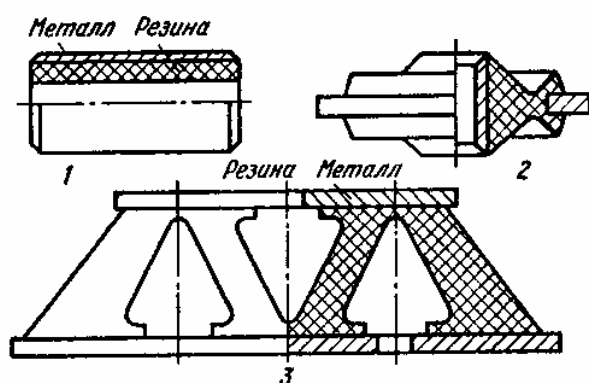


Рисунок 16.2 – Резинотехнические детали:

1 – подшипник; 2 – пластинчатый амортизатор; 3 – амортизатор «ферма»

В последнее время остро стоит вопрос об очистке территории наших городов от свалок старой резиновой продукции, которая в ходе длительного, иногда в течение десятков лет, хранения выделяет в атмосферу и в почву значительное количество вредных химических соединений.

На автопредприятиях страны, шиноремонтных заводах, в портах находятся десятки миллионов вышедших из строя автомобильных шин. Их утилизация

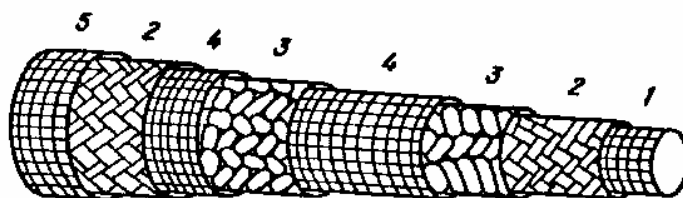


Рисунок 16.3 – Конструкция рукава высокого давления с металлической оплеткой:

1 – внутренний резиновый слой; 2 – хлопчатобумажная оплетка; 3 – металлическая оплетка; 4 – резиновый слой; 5 – наружный резиновый слой

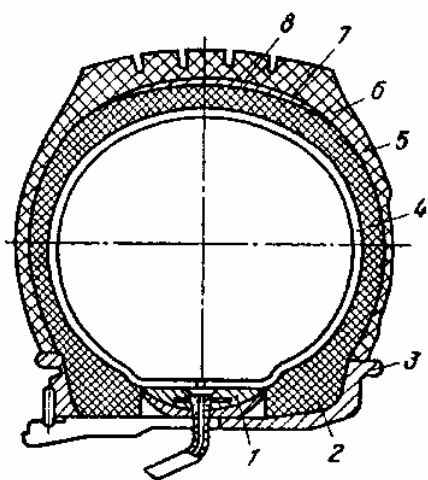


Рисунок 16.4 – Разрез камерной пневматической шины:

1 – обводная лента; 2 – борт; 3 – обод; 4 – резиновая покрывка; 5 – резиновая покрывка; 6 – каркас; 7 – протектор; 8 – брекер

практически не осуществляется, поскольку при сжигании в атмосферу выделяется значительное количество экологически вредных веществ, а стоимость механической утилизации весьма высока. В то же время продукт вторичной переработки шин – резиновая крошка различной дисперсности применяется в различных отраслях техники: при строительстве дорог, в качестве тепло- и звукоизоляторов и т. д. Особенно широко резиновая крошка используется в странах Западной Европы и Юго-Восточной Азии, где она производится в основном методом механического измельчения.

17 СТЕКЛО

Стекло – это однородное аморфное вещество, получаемое при затвердевании расплава оксидов. В составе стекла могут присутствовать оксиды трех типов: *стеклообразующие*, *модифицирующие* и *промежуточные*. Стеклообразующими являются оксиды кремния, бора, фосфора, германия, мышьяка. К модифицирующим оксидам, введение которых понижает температуру плавления стекла и существенно меняет его свойства, относятся оксиды щелочных (*Na, K*) и щелочноземельных (*Ca, Mg, Ba*) металлов. Промежуточными являются оксиды алюминия, свинца, титана, железа. Они могут замещать часть стеклообразующих оксидов. Стеклообразующий каркас стекла представляет собой непрерывную пространственную решетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или группировки атомов (рисунок 17.1). Химический состав стекла можно изменять в широких пределах. Поэтому и свойства стекла могут быть различными.

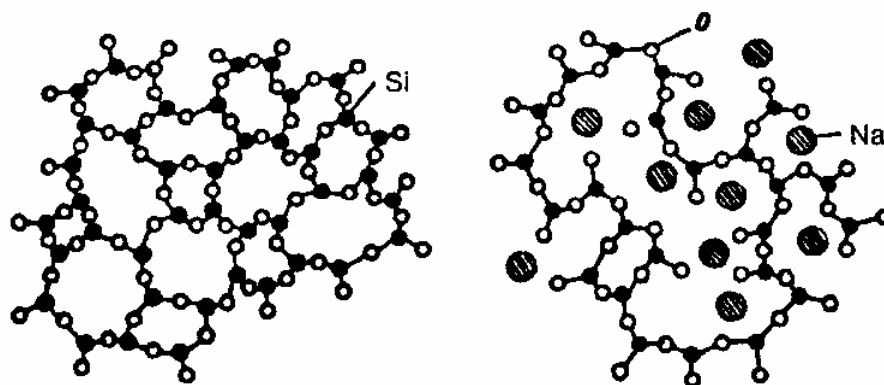


Рисунок 17.1 – Схема непрерывной структурной сетки стекла:
a – кварцевого; *б* – натрийсиликатного

По химическому составу в зависимости от природы стеклообразующих оксидов различают *силикатное*, *алюмосиликатное*, *боросиликатное*, *алюмоборосиликатное* и другие виды стекла.

В зависимости от содержания модификаторов стекло может быть щелочным и бесщелочным.

По назначению различают строительное (оконное, стеклоблоки), бытовое

(стеклотара, посуда) и техническое (оптическое, электротехническое, химическое и др.) стекло.

Структура и свойства стекла определяются его химическим составом, условиями варки, охлаждения и обработки.

Стекло – термопластичный материал, при нагреве оно постепенно размягчается и переходит в жидкость. Плавление происходит в некотором температурном интервале, величина которого зависит от химического состава стекла. Ниже температуры стеклования T_c стекло приобретает хрупкость. Для обычного силикатного стекла $T_c = 425 - 600^\circ\text{C}$. Выше температуры плавления стекло становится жидкостью. При этих температурах стекломасса перерабатывается в изделия.

Плотность стекла составляет $2,2 - 8,0 \text{ г/см}^3$. Стекло высокой плотности содержит значительные количества оксидов свинца и бария.

Стекло – жесткий, твердый, но очень хрупкий материал. Стекло хорошо сопротивляется сжатию ($\sigma_{сж} = 400 - 600 \text{ МПа}$), но характеризуется низким временным сопротивлением при испытаниях на растяжение ($30 - 90 \text{ МПа}$) и изгиб ($50 - 150 \text{ МПа}$). Более прочным является бесщелочное и кварцевое стекло.

Механические свойства стекла повышаются при термической и химической обработке. Термическая закалка стекла состоит в нагреве до температур, близких к точке размягчения, и быстром равномерном охлаждении поверхности в потоке воздуха или в масле. При этом в поверхностных слоях возникают напряжения сжатия, и прочность стекла возрастает в $2 - 4$ раза. Для изготовления приборов, работающих при повышенном давлении, применяют безосколочное стекло – триплекс.

Триплекс представляет собой комбинированное стекло, состоящее из двух и более закаленных слоев, склеенных прозрачной эластичной пленкой. Химическая обработка состоит в травлении поверхностного слоя раствором плавиковой кислоты с уничтожением поверхностных дефектов. Еще больший эффект достигается при комбинированной химико-термической обработке.

Важнейшим свойством стекла является прозрачность в диапазоне длин

волн видимого света. Обычное листовое стекло пропускает до 90 %, а отражает около 8 % и поглощает около 1 % видимого света. Ультрафиолетовые лучи почти полностью поглощаются оконным стеклом.

Стекло имеет высокую химическую стойкость в агрессивных средах (за исключением плавиковой кислоты и щелочей). Вода постепенно разрушает стекло вследствие образования щелочных растворов. Чем выше температура и концентрация щелочных оксидов в стекле, тем сильнее проявляется действие воды. Стекло как технический материал широко используется в разных областях техники и народного хозяйства. Это объясняется благоприятным сочетанием физико-химических и механических свойств, возможностью изменять эти свойства в широких пределах в зависимости от состава стекла и способов термического воздействия, а также способностью стекла легко поддаваться разным способам горячей и холодной обработки.

Кварцевое стекло, состоящее практически из чистого кремнезема (99 % SiO_2), в зависимости от способа получения бывает двух типов: оптически прозрачное и непрозрачное. Кварцевое стекло отличается от всех известных стекол высокими физико-химическими свойствами: высокой жаростойкостью (1400°C), низким температурным коэффициентом линейного расширения [$(0,5 - 0,55) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$], высокой термической (выдерживает перепад температур $800 - 1000^\circ\text{C}$) и химической стойкостью, особенно к действию кислот (кроме плавиковой) и воды. Кварцевое стекло имеет высокие диэлектрические характеристики, прозрачно в видимой, ультрафиолетовой и частично инфракрасной областях. Кварцевое стекло, имеющее особенно высокую термическую и химическую стойкость в сочетании с низким температурным коэффициентом линейного расширения, применяется для изготовления тиглей, термопар, электровакуумных изделий, химически стойкой тары, труб, лабораторной посуды. Для защиты деталей от коррозии при температурах до $500 - 600^\circ\text{C}$ в машиностроении применяют стеклоэмали.

Пеностекло получают вспениванием жидкой стекольной массы при высокой температуре за счет введения газотворных веществ – измельченных извест-

няка, мела, угля. Пеностекло имеет малую плотность, низкую теплопроводность и характеризуется высоким звукопоглощением. Это негорючий, термостойкий и химически стойкий материал.

Стеклокристаллические материалы (*ситаллы*) получают из стекла путем его полной или частичной кристаллизации. Название «ситаллы» образовано из слов «стекло» и «кристаллы». Ситаллы иногда называют стеклокерамикой. Содержание кристаллической фазы в ситаллах может составлять до 95 %. Размер кристаллов обычно не превышает 1 – 2 мкм.

Ситаллы – плотные, непрозрачные, газонепроницаемые, жесткие и твердые материалы. Их механическая прочность в 2 – 3 раза выше, чем прочность стекла. Они хорошо сопротивляются абразивному износу. Сочетание низкого температурного коэффициента линейного расширения и высокой механической прочности придает им высокую термостойкость. Ситаллы характеризуются высокой химической стойкостью к действию кислот и щелочей и не подвержены коррозии при нагреве до высоких температур. Ситаллы совершенно не поглощают влагу.

Благодаря сочетанию легкости, прочности, твердости и технологичности ситаллы находят широкое применение в машиностроении. Из них изготавливают подшипники скольжения, работающие без смазки при температуре до 550°C, поршни и детали выхлопа двигателей внутреннего старания, химическую аппаратуру» фильеры для вытягивания синтетических волокон, рабочие колеса и лопадки насосов, перекачивающих агрессивные жидкости с абразивами. Ситаллы используют в качестве жаро- и износостойких эмалей для защиты металлических деталей. Ситалловые эмали могут работать при температурах до 800 – 900°C.

18 ПОКРЫТИЯ В МАШИНОСТРОЕНИИ

18.1 Общая характеристика покрытий и способов их нанесения

В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам деталей, различают три вида покрытий:

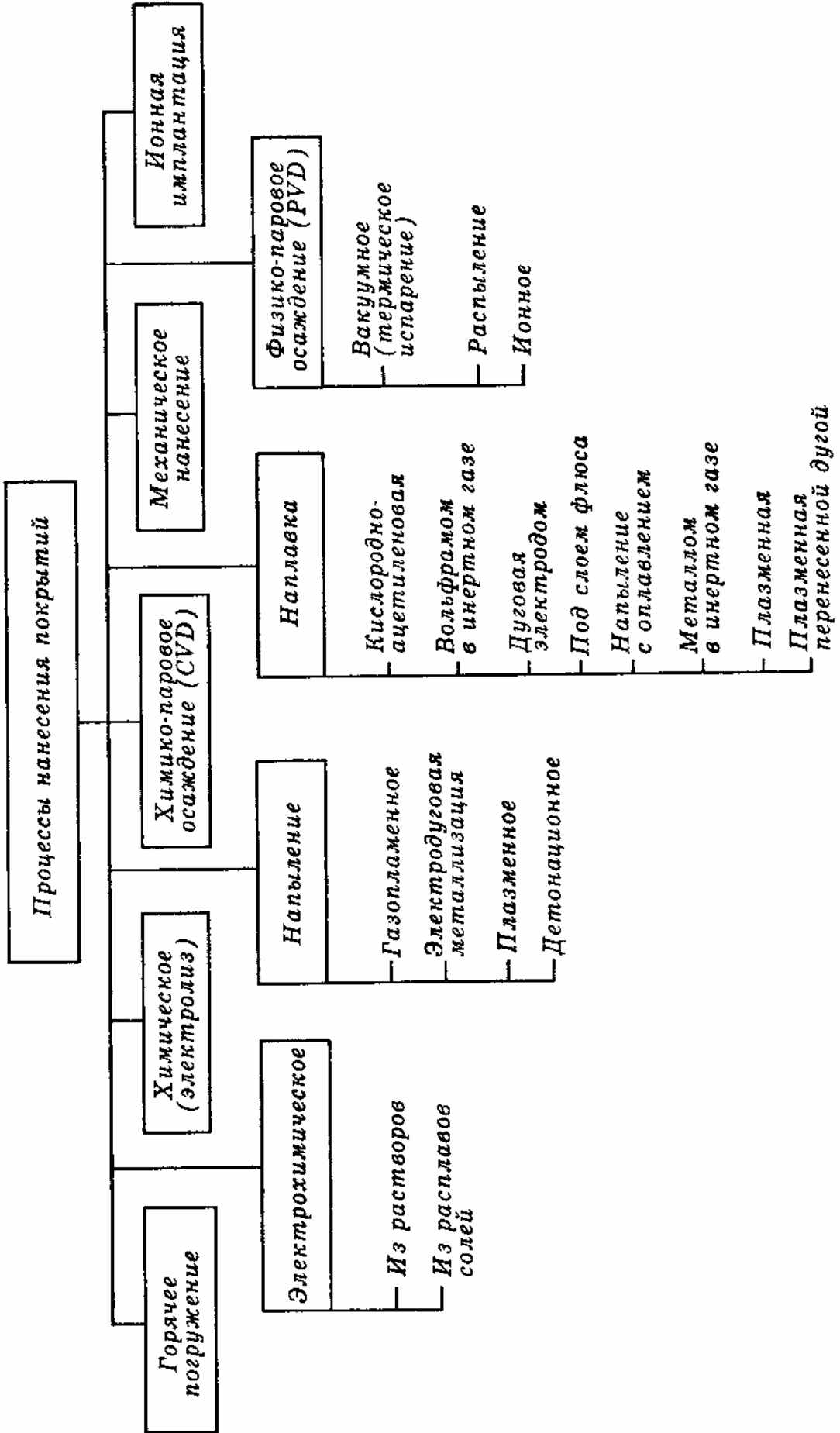
- защитные покрытия, назначением которых является защита от коррозии деталей в различных агрессивных средах, в том числе при высоких температурах;
- защитно-декоративные покрытия, служащие для декоративной отделки деталей с одновременной защитой их от коррозии;
- специальные покрытия, применяемые с целью придания поверхности специальных свойств (износостойкости, твердости, электроизоляционных, магнитных свойств и др.), а также восстановления изношенных деталей.

Для оценки сопротивления покрытия коррозии обычно применяют испытания, при которых коррозионная нагрузка на деталь близка к условиям ее эксплуатации. Эффективность сопротивления коррозии определяется по растворению покрытия и взвешиванию.

Классификация процессов нанесения металлических покрытий приведена на рисунке 18.1.

Горячее погружение в расплав – один из самых старых методов нанесения покрытий. Металлы ванны имеют низкую температуру плавления – это цинк, олово, алюминий. Они обеспечивают защиту основного металла от коррозии.

Напыление осуществляется мелкими частицами материала, образующимися при пропускании проволоки или порошка через кислородно-ацетиленовое пламя, с последующим осаждением на холодную основу. Для нагрева можно использовать электродугую или плазменную металлизацию. Это способствует улучшению адгезии и снижению пористости покрытия.



Наплавка осуществляется сплавлением осаждаемого материала с поверхностным слоем основы. Наплавка широко применяется для ремонта отдельных деталей, поврежденных или износившихся в процессе эксплуатации. Для нанесения покрытий методом наплавки могут использоваться все основные сварочные процессы: газопламенный, электродуговой, плазменный, электроннолучевой и др.

Электрохимическое осаждение металлов из растворов солей обычно применяется для получения гальванических покрытий из хрома и никеля толщиной 0,12 – 0,60 мм.

Электролитическое нанесение покрытий из сплавов $Ni - P$ и $Ni - B$ осуществляется вследствие химического взаимодействия. В этом случае покрытия формируются по всей поверхности деталей с одинаковой скоростью толщиной до 0,12 мм, тогда как гальванические покрытия прежде всего формируются на выступающих местах – кромках, ребрах, гранях.

Химико-паровое осаждение, или процесс CVD (chemical vapour deposition), является процессом, при котором устойчивые продукты реакции зарождаются и растут на подложке в среде с протекающими в ней химическими реакциями (диссоциация, восстановление и др.). Благодаря высокой температуре на поверхности образуются очень тонкие слои, например, карбида или нитрида титана. CVD-процесс используется для нанесения покрытий на инструмент и штампы.

Физическое осаждение из паровой фазы (physical vapour deposition, PVD) протекает в несколько стадий:

- 1) нагрев материала в вакууме до испарения;
- 2) перенос паров от источника к подложке;
- 3) конденсация паров на основе – подложке.

Метод PVD обладает высокой гибкостью, и с его помощью можно наносить любые металлы, сплавы, оксиды, карбиды и нитриды. Например, его с успехом применяют для нанесения износостойкой пленки TiN на стальной инструмент. Достоинством метода PVD является высокая чистота поверхности и

превосходная связь с основой.

Механическое нанесение покрытий используют для получения цинковых, кадмиевых и оловокадмиевых покрытий. Детали перемешивают в сосудах с соответствующими тонкими металлическими порошками, активаторами и стеклянными шариками.

Ионная имплантация (рисунок 18.2) предусматривает ионизацию атомов с последующим ускорением ионов в электрическом поле в вакууме.

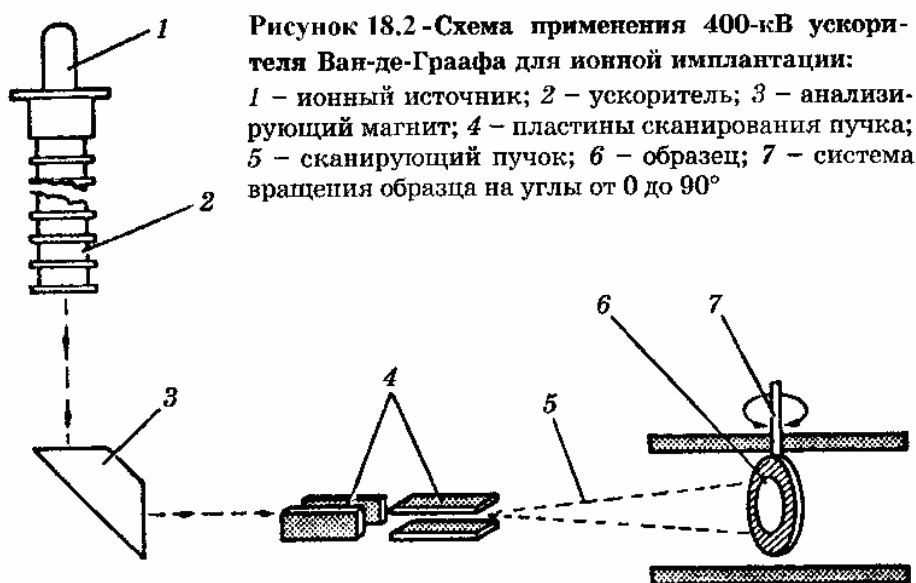


Рисунок 18.2 -Схема применения 400-кВ ускорителя Ван-де-Граафа для ионной имплантации:
1 - ионный источник; 2 - ускоритель; 3 - анализирующий магнит; 4 - пластины сканирования пучка; 5 - сканирующий пучок; 6 - образец; 7 - система вращения образца на углы от 0 до 90°

Ионы тормозятся при соударении с мишенью и распределяются по глубине мишени. Хотя глубина проникновения ионов обычно не превышает 0,1 – 0,2 мкм, свойства металла могут меняться существенно.

18.2 Металлические покрытия

18.2.1 Цинковые покрытия

Среди методов, улучшающих антикоррозионные свойства, цинкование занимает первое место. Ежегодно в мире оцинковывается около 25 млн. т стали. Основными методами для нанесения цинковых покрытий на сталь являются электролитический и погружение в расплав (огневое или горячее цинкование).

Хотя в качестве материала основы можно использовать любые марки, для

цинкования обычно применяют углеродистые и низколегированные стали. Цинковые покрытия характеризуются коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в пресной воде и в закрытых помещениях с умеренной влажностью.

Цинковые покрытия имеют удовлетворительную поверхностную твердость, износо- и водостойкость, прочность на изгиб. Долговечность оцинкованных труб зависит от толщины покрытия. Для серийно выпускаемых труб на 1 м² расходуется 400 г цинка, толщина покрытия составляет 43 – 46 мкм. Отечественная промышленность выпускает оцинкованные водогазопроводные трубы диаметром 10 – 159 мм, длиной до 8 м.

Скорость коррозии оцинкованных труб в 3 – 4 раза ниже, чем у стальных труб без покрытия в одних и тех же агрессивных средах. Для повышения коррозионной стойкости оцинкованных листов в состав цинкового покрытия вводят медь (0,08 – 0,82%) и алюминий (до 1 %). Коррозионная стойкость листов с электролитическим покрытием ниже, чем горячеоцинкованных. Для повышения коррозионной стойкости оцинкованного листа его дополнительно покрывают лакокрасочным или цветным полимерным покрытием.

Цинковые покрытия применяют для защиты от коррозии запорной арматуры и подземных трубопроводов сточной воды и воды, используемой для технических целей.

Соединения цинка токсичны и при нагреве неустойчивы в кислотах. Цинковые покрытия не применяют для защиты от коррозии деталей, находящихся в непосредственном контакте с пищевыми продуктами.

18.2.2 Алюминиевые покрытия

Для стальных деталей с алюминиевым покрытием характерно сочетание высокой прочности и коррозионной стойкости. Нанесение покрытий производят путем горячего алюминирования в расплавах (алитирование), плакированием стальных листов и напылением в вакууме. Среди способов покрытия сталь-

ных листов алюминием наибольшее распространение имеет горячее алюминирование.

Коррозионная стойкость стальных деталей с алюминиевым покрытием обусловлена высокими защитными свойствами образующейся на поверхности пленки Al_2O_3 толщиной менее 0,1 мкм. Этот оксидный слой отличается высокой плотностью и при повреждении быстро образуется заново. Защитное действие пленки оксида алюминия на алюминиевом покрытии особенно сильно выражено при высокотемпературном нагреве.

Алюминиевые покрытия устойчивы в водных растворах агрессивных пищевых сред и органических кислот. Нетоксичность, инертность ко многим средам, хорошие грунтовочные свойства для последующего нанесения полимерных и стеклоэмалевых покрытий обуславливают достаточно широкое применение алюминиевых покрытий в разных отраслях машиностроения.

18.2.3 Оловянные и хромсодержащие покрытия

Покрытие оловом производят методами погружения в расплав и электролитическим осаждением. При погружении стальных и чугунных изделий в расплав на поверхности образуется тонкий слой соединения $FeSn_2$, над которым после вытягивания из расплава затвердевает более толстый слой олова.

Более широко используют метод электролитического лужения. Листовой прокат, полученный этим методом, толщиной менее 0,5 мм, называют белой жстью. Толщина оловянных покрытий составляет 30 – 35 мкм.

В качестве заменителя белой жести применяется холоднокатаный тончайший лист, который покрыт электролитически нанесенным покрытием оксида хрома.

Оловянные покрытия широко применяются в различных отраслях техники, прежде всего в пищевой и мясомолочной промышленности, особенно для защиты от коррозии различных стальных емкостей типа баков, цистерн, фляг. Оловом защищают не только стальные, но и медные емкости.

Электролитически хромированную жечь используют вместо белой жести при изготовлении упаковочной тары для консервов (овощных, молочных, мясных, рыбных), а также фруктовых соков, пива, безалкогольных напитков, при производстве крышек для стеклотары и колпачков для бутылок, тары для упаковки сухих пищевых продуктов.

18.2.4 Покрытия плакированием

При плакировании происходит послойное соединение стали с одним или многими металлами с образованием многослойного материала. Плакирование осуществляется разными методами. Используют процессы горячей и холодной прокатки, метод двухслойного литья заготовок, плакирование взрывом и наплавку плакирующего слоя.

В качестве материала для плакирования низколегированных сталей применяют коррозионностойкие ферритные или аустенитные стали, медь и никель или их сплавы, а также алюминий, титан, ниобий или молибден. При плакировании коррозионностойкую сталью предварительно создают гальваническое никелевое покрытие. Этим устраняется окисление горячей стали перед прокаткой и одновременно интенсифицируются процессы диффузионного сваривания, необходимые для сцепления материалов.

Биметаллы являются не только заменителями однородных дорогостоящих материалов. Во многих случаях благодаря сочетанию свойств своих компонентов они имеют более благоприятные показатели, чем однородные дорогостоящие материалы сами по себе.

Плакированные изделия отличаются более высокой прочностью. При использовании в качестве основного материала сталей с высоким пределом текучести может быть снижена масса изделия и получена дополнительная экономия металла по сравнению с требуемым количеством при изготовлении тех же изделий целиком из нержавеющей сталей.

18.2.5 Осаждение в вакууме или из газовой фазы

Ранее отмечалось, что в основе технологии напыления металлических сплавов в вакууме лежит принцип испарения за счет нагрева и понижения давления и конденсация на материале основы с получением заданного слоя. Высокий вакуум благоприятствует процессу испарения. Для эффективного протекания процесса конденсации изделие, на которое наносится покрытие, должно интенсивно охлаждаться.

При осаждении металлов из газовой фазы на стальную поверхность используют свойство некоторых металлов легко образовывать летучие галогениды, которые вступают в реакцию с железом на стальной поверхности. При этом металл покрытия становится свободным и может диффундировать в глубь стальной детали. Наряду с алюминием, для осаждения из газовой фазы используется также хром и кремний.

Высокое содержание хрома на поверхности (до 25 %) придает материалу отличную стойкость против окисления и коррозии.

18.3 Неметаллические покрытия

18.3.1 Неорганические покрытия и способы их нанесения

К неорганическим неметаллическим материалам, применяемым для защиты от коррозии металлических поверхностей, относятся эмали, стекло и цемент.

Эмалью называют стекловидную застывшую массу, полученную в результате полного или частичного расплавления и состоящую в основном из кварца и других оксидов. На изделие эмаль наносят одним или несколькими слоями.

Различают два основных способа эмалирования. Наряду с эмалированием, при котором изделие покрывается грунтовкой и покровными эмалями и при

этом дважды обжигается, широко используется в последние годы однослойное прямое эмалирование, при котором слой эмали (0,2 – 0,3 мм) может быть уменьшен наполовину. При специальном эмалировании, применяемом в химическом и пищевом машиностроении, обычно наносится многослойная эмаль.

Перед нанесением эмали поверхность стальной детали должна быть обезжирена и протравлена. При этом удаляется некоторое количество металла и поверхность листа становится шероховатой, что способствует адгезии эмалевого покрытия.

С целью снижения пористости при обжиге за счет образования CO_2 для эмалирования применяют низкоуглеродистые стали.

Стеклоэмалевое покрытие обладает не только высокой химической стойкостью, износостойкостью, но и обеспечивает незначительное налипание остатков продукта, благодаря чему аппаратура легко моется. Покрытие имеет высокую адгезию к металлу. Общая толщина эмалевого покрытия 0,8 – 1,0 мм.

При эксплуатации эмалированной аппаратуры не допускается превышать давление или резко повышать его даже в пределах рабочего давления, резко нагревать и заполнять переохлажденным продуктом или водой, производить местные термические и механические воздействия, оставлять аппараты открытыми, использовать в качестве моющих и дезинфицирующих средств щелочные растворы.

Недостатки стеклоэмалевых покрытий: чувствительность к ударам, резкой смене температуры, местным перегревам, воздействию щелочей.

Высокую долговечность водопроводных труб обеспечивают цементные покрытия. Для покрытий используется портланд-цемент с наполнителем в виде мелкого песка.

18.3.2 Органические полимерные покрытия

Рассмотренные выше методы защиты металлов от коррозии более дороги, менее эффективны, и возможности их ограничены. Поэтому использование ор-

ганических покрытий по-прежнему остается важным средством борьбы с коррозией.

Полимерные покрытия не только защищают металлы от воздействия агрессивных сред, но и повышают их износостойкость, снижая прилипаемость различных веществ к рабочим поверхностям, позволяют экономить цветные металлы и другие дефицитные материалы.

В различных областях промышленности для защиты внутренних поверхностей аппаратов, трубопроводов и арматуры применяются винилхлоридные, фторопластовые, пентапластовые, полиолефиновые, полиуретановые, фенолоформальдегидные, кремнийорганические, каучуковые, эпоксидные и другие покрытия.

Полиолефиновые покрытия. К наиболее распространенным полиолефинам относятся полиэтилен, полипропилен и их сополимеры.

Покрытия из полиолефинов отличаются высокой химической стойкостью к действию многих агрессивных сред. Полиэтилен используют в качестве упаковочного материала для хранения продуктов и получения антикоррозионных покрытий. Свойства полиэтилена и полипропилена практически не меняются при воздействии концентрированными соляной и серной кислотами при 20°C, а также растворами щелочей. Однако органические растворители при комнатной температуре вызывают некоторое набухание, а при температурах выше 100 – 120°C растворяют полиолефины.

Полиолефины имеют низкую проницаемость по отношению к жидким и газообразным агрессивным средам.

Полиолефины используются для нанесения покрытий почти всеми известными методами, включая напыление порошкообразных полимеров, плакирование пленками и листами, футерование литьем под давлением, а также формирование покрытий из дисперсий в водноорганических средах.

Полиамиды. К полиаидам относятся капрон и капролон. Покрытия из полиамидов обладают высокими антифрикционными характеристиками. По износостойкости при сухом и жидкостном трении полиамиды превосходят не

только другие классы полимеров, но и многие металлы, применяющиеся в антифрикционных целях. Низкий коэффициент трения при высоких нагрузках позволяет использовать полиамиды в тяжело нагруженных узлах трения, о чем свидетельствуют значения коэффициентов трения покрытий из полиамидов при трении со смазкой по стали. Недостатком полиамидных покрытий является склонность к старению и значительное водопоглощение. С повышением температуры гигроскопичность возрастает.

Полиамидные покрытия наносят на поверхность изделий напылением порошков, литьем под давлением, а также из растворов.

Следует отметить низкую стойкость полиамидов к окислению, что препятствует длительной эксплуатации полиамидных покрытий на воздухе при температурах выше 60 – 100°C. В целях повышения термостабильности полиамидов применяют различные стабилизирующие добавки органического и минерального происхождения.

Для улучшения адгезионных и когезионных свойств, повышения эксплуатационных характеристик в покрытия из полиамидов вводят различные наполнители. Введение небольших количеств оксидов титана, меди, железа, свинца и алюминия способствует росту прочности и твердости, несущей способности и износостойкости покрытий при незначительном изменении коэффициента трения. Повышение теплостойкости и несущей способности подшипников с полиамидными покрытиями достигается введением порошков металлов (алюминия, свинца, бронзы и др.). Снижению коэффициента трения также способствует добавка фторопласта-4, дисульфида молибдена, графита.

Модифицированные покрытия на основе полиамидных слоев применяют для изготовления таких деталей как шестерни, подшипники и т. д.

Полиамидные смолы используют для получения защитных покрытий, а полиамидные порошки – для нанесения тонкого антифрикционного износостойкого покрытия.

Поливинилхлорид (ПВХ). Благодаря низкой стоимости сырья, высокой химической стойкости, хорошим физико-механическим и удовлетворительным

электрическим свойствам, ПВХ является самым распространенным материалом, применяющимся для создания защитно-декоративных, химически стойких и электроизоляционных покрытий.

В состав поливинилхлоридных композиций, предназначенных для покрытий, помимо пластификаторов, входят стабилизаторы, наполнители, смазки, пигменты и другие добавки, концентрация и природа которых оказывают существенное влияние на свойства покрытий.

Материалом для покрытий в основном служит пластифицированный поливинилхлорид, реже используется непластифицированный ПВХ, типичным представителем которого является винипласт. Листовой и пленочный винипласт применяются в химической промышленности для футеровки металлической аппаратуры и трубопроводов, эксплуатирующихся в агрессивных средах.

Пластифицированный поливинилхлорид обычно наносят на поверхность обрабатываемых деталей в виде порошка или пленки.

Высокая химическая стойкость поливинилхлорида позволяет успешно использовать покрытия на его основе в агрессивных средах.

Поливинилхлорид является основным компонентом для изготовления лакокрасочных материалов. Путем обработки ПВХ получают винипласт, листы которого легко поддаются механической обработке и хорошо свариваются. Это позволяет использовать их для нанесения сплошного покрытия на фундаменты, цокольные части и другие конструкции. Поливинилхлоридный пластикат применяют как обкладочный материал для защиты аппаратуры от коррозии, устройств полов в помещениях, где требуется герметичность. Для устройства химически стойких полов, а также для гидроизоляции используют поливинилхлоридную пленку.

Пентапласт обладает высокой водостойкостью, прочностью, низким коэффициентом трения по стали. Он стоек к воздействию грибковой плесени, устойчив к воздействию растворов щелочей, кислот и солей.

Пентапласт наносят на поверхность защищаемых изделий в порошкообразном виде и из дисперсий в органических средах. Кроме того, производится

защита изделий футеровочными листами и готовыми вкладышами из пентапласта.

Фторопласты. Для изготовления различных деталей и для защитных покрытий применяются фторопласт-4 и фторопласт-3.

Фторопластовые покрытия исключительно устойчивы к агрессивным средам и в этом отношении превосходят даже благородные металлы и сплавы. На покрытия из фторопласта-4 не действуют окислительные среды, включая и царскую водку, кипящие щелочи, растворы солей. Фторопластовые покрытия вполне устойчивы по отношению к жирам, маслам, влаге, кислотам и т. д.

Покрытия из фторопластов применяют для защиты различных технологических емкостей.

Кремнийорганические полимеры отличаются многими ценными свойствами, из которых наиболее характерны термостойкость, а также стойкость к воздействию целого ряда химических агентов и растворителей. По термостойкости они значительно превосходят органические полимеры.

Кремнийорганические полимеры сравнительно инертны по отношению к большинству реагентов за исключением сильных оснований и концентрированных кислот. Разбавленные сильные кислоты и щелочи, а также слабые кислоты и основания оказывают на них незначительное действие.

К недостаткам кремнийорганических полимеров следует отнести их невысокую химическую стойкость к действию органических растворителей и окислительных сред.

Эпоксидные смолы в своем составе имеют реакционноспособные эпоксидные и гидроксильные группы, способные вступать в химические реакции с различными веществами с образованием более сложных соединений. При введении в них отвердителей холодного или горячего отверждения такие смолы способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. В качестве отвердителей могут применяться органические и неорганические кислоты, ангидриды кислот, амины и амиды, а также синтетические смолы.

Свои ценные физико-механические свойства эпоксидные смолы приобре-

тают при взаимодействии с отвердителями. Отвердители аминного типа выполняют функции сшивающих реагентов. Реакционноспособные группы отвердителей взаимодействуют с эпоксидными группами смолы. Скорость процесса отверждения зависит от температуры. Некоторые отвердители реагируют со смолой при комнатной температуре, другие – лишь при нагревании. Наиболее полное отверждение полиаминами достигается при температуре выше 100°C. Долговечность материалов, полученных отверждением при комнатной температуре, ограничена. Материалы, полученные отверждением эпоксидной смолы при нагревании, более долговечны.

На основе эпоксидных смол изготавливают лакокрасочные материалы, применяемые для защитных покрытий.

Покрытия на основе эпоксидных смол с такими наполнителями, как уголь, графит, кремнезем, кварцевая мука, измельченный мрамор, в пищевой промышленности использовать нельзя по санитарным нормам.

Для защиты сепараторов перспективны комплексные покрытия, состоящие из одного слоя грунта, двух слоев эмали и одного слоя лака на основе эпоксидной смолы. Отвержденное покрытие промывается раствором уксусной кислоты, затем раствором соды и ополаскивается водой. Полимерные покрытия на основе виниловых, каучуковых и эпоксидных смол применяются для защиты сепараторов, в которых технологические процессы протекают под избыточным давлением.

Для защиты некоторых железобетонных (бетонных) внутренних поверхностей стационарных баков используют эпоксидное покрытие, состоящее из 82 % смолы, 13 % этилового спирта и 5 % полиэтиленполиамина. Покрытие затвердевает при комнатной температуре, но для ускорения процесса повышают температуру до 70°C. Перед нанесением покрытия железобетонная поверхность обязательно должна быть хорошо очищена, просушена и прогрета электрообогревателем любого типа. Покрытие четырехслойное, общей толщиной до 0,6 – 0,8 мм. Эпоксидные смолы также используют для защиты внутренней поверхности железных чанов и цистерн.

Для защиты железобетонных емкостей, применяемых для хранения пищевых продуктов, используют трехслойное эпоксидное покрытие: первый слой грунта и два покровных слоя. Сушка каждого слоя осуществляется в воздушно-сухих условиях в течение 24 ч с последующей сушкой всех трех слоев в течение 28 суток. Высушенное покрытие промывают раствором соды с последующим ополаскиванием.

Резиновые покрытия. В качестве материалов для покрытий применяются резины на основе натурального и синтетических каучуков. В состав композиций входят стабилизаторы, вулканизирующие агенты и другие добавки. В процессе вулканизации образуется трехмерная структура, обеспечивающая покрытиям хорошие механические свойства.

Для футеровки изделий простой формы используют листовые материалы из сырой резины с последующей вулканизацией на подложке. Для защиты изделий сложной конфигурации находят применение жидкие материалы в виде дисперсий или растворов.

Высокой эластичностью и хорошими адгезионными свойствами обладают покрытия из резин на основе натурального каучука, которые используются для защиты от минеральных кислот и щелочей.

Мягкие резины в основном применяются для покрытия различных аппаратов, деталей, цистерн, труб. Они представляют собой полимерные композиции сложного состава на основе эластомеров линейного или разветвленного строения (каучуков) в виде латексов или клеев.

Например, для футеровки емкостей внутреннюю поверхность подвергают дробеструйной обработке и оклеивают листовой смесью резины с фенолоформальдегидной смолой. После этого поверхность облицовывают кислотоупорной плиткой на диабазовой замазке.

Разработку теплостойких резин ведут с учетом специфики свойств агрессивных сред. Наибольший интерес представляют жидкие силоксановые каучуки, которые обладают высокой теплостойкостью (до 250°C) и нетоксичны.

Благодаря высокой сопротивляемости истиранию резины применяют для

аппаратов, работающих с жидкостями, содержащими взвешенные вещества (насосы, трубопроводы). Иногда применяют твердые резины – эбониты. Эбониты по сравнению с резинами имеют более высокую химическую стойкость.

18.3.3 Лакокрасочные покрытия

Лакокрасочные материалы – это составы, наносимые на защищаемую поверхность тонкими слоями и образующие после высыхания и отверждения твердую, плотную и прочно сцепленную с поверхностью пленку. Они состоят из основных материалов (связующие – пленкообразующие вещества, пигменты, наполнители) и вспомогательных (пластификаторы, отвердители, растворители и др.).

Пленкообразование при формировании лакокрасочного покрытия происходит следующими способами: испарением растворителей (например, для поливинилхлоридных покрытий); взаимодействием с отверждающими агентами (для эпоксидных покрытий); поликонденсацией (для фенольных покрытий); окислением (для маслосодержащих покрытий); расплавлением и напылением (для полиэтилена и др.).

Системой лакокрасочного покрытия называют сочетание слоев лакокрасочных материалов, последовательно нанесенных на защищаемую поверхность (рисунок 18.3).

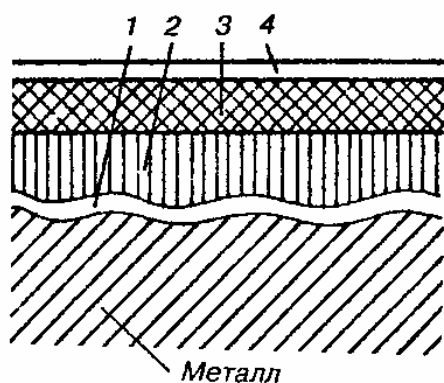


Рисунок 18.3 – Схема системы лакокрасочного покрытия:

1 – грунт; 2 – шпаклевка; 3 – эмаль; 4 – покрывающий лак

Все лакокрасочные материалы по своему виду (грунтовки, эмали, краски,

лаки) в зависимости от рода основного пленкообразующего вещества подразделяются по составу на группы, например:

КО	кремнийорганические
ХС	сополимерно-винилхлоридные
ЭП	эпоксидные
ПФ	пентафталевые

по преимущественному назначению

1	атмосферостойкие
2	ограниченно атмосферостойкие
3	консервационные
4	водостойкие
5	специальные
6	маслобензостойкие
7	химически стойкие
8	термостойкие
9	электроизоляционные
0	грунтовки
00	шпатлевки

Грунтовки – это пигментированные растворы пленкообразователей в органических растворителях. Они служат для создания на защищаемой поверхности антикоррозионного слоя и обеспечения высокой прочности сцепления как с поверхностью, так и с последующими покрывными слоями. В системе поверхность-грунтовка-покрывной состав (эмаль) грунтовка выполняет роль «химического мостика».

Эмали (покрывные слои) – это пигментированные и наполненные лаки, предназначены для обеспечения защиты металла от коррозии совместно с грунтовками и придания объекту требуемого декоративного вида. Как правило, их наносят на предварительно загрунтованные поверхности.

В различных отраслях промышленности лакокрасочные композиции часто изготавливают на месте на основе таких связующих, как эпоксидные, кремнийорганические, полиуретановые, сополимерно-винилхлоридные смолы. В них добавляют пигменты и наполнители, а также вспомогательные материалы (пластификаторы, растворители, разбавители, отвердители). Все компоненты

перемешивают, перетирают и фильтруют до получения готовых к употреблению составов.

Пигменты – это тонкоизмельченные цветные природные и синтетические неорганические оксиды, соли металлов, органические или металлические вещества (порошки), не растворимые в дисперсных средах, воде и способные создавать с пленкообразующим покрытием защитное покрытие. Многие пигменты обладают высокими противокоррозионными свойствами. Они предназначены для получения окрашенных покрытий и обеспечивают твердость, снижают набухание пленки в воде.

Наполнители – это дисперсные неорганические природные или синтетические вещества, не растворимые в растворителях, воде и дисперсионных средах. Они предназначены для повышения адгезии, модуля упругости, твердости, прочности, тепло-, огне-, кислото-, щелоче- и атмосферостойкости покрытий, снижения стоимости покрытия, придания композиции требуемой теплопроводности, снижения температурного коэффициента расширения покрытий до значений, характерных для металлов. Их добавляют до 25 % от количества вводимых пигментов.

Пластификаторы – это низколетучие растворители, изменяющие вязкость системы и повышающие эластичность, предназначены для облегчения условий пленкообразования, повышения стойкости к растрескиванию при цикле нагрев – охлаждение, регулирования таких физико-механических свойств, как хрупкость, повышение удлинения, сопротивление удару, эластичность.

Растворители (разбавители) – это органические жидкости, однокомпонентные растворители или их смеси. Они предназначены для разведения лакокрасочных материалов до рабочей вязкости и улучшения их технологических свойств.

Растворители должны иметь хорошую растворяющую способность, оптимальную температуру кипения и минимальную токсичность.

Отвердители – это химические соединения, добавляемые в состав только определенных лакокрасочных материалов (эпоксидных, уретановых и др.)

для их отверждения.

Износостойкие покрытия. Одним из необходимых условий при выборе материалов для покрытий является высокая износостойкость защитных покрытий.

Полимерные покрытия являются эффективным средством для повышения износостойкости. Долговечность покрытий зависит от плотности материалов, из которых они изготовлены, их адгезионной способности к подложке, трибометрических свойств, равномерности распределения в них модификаторов и наполнителей.

Большинство полимерных материалов характеризуется высокой износостойкостью. Использование тонких полимерных слоев в сочетании с теплоустойчивостью металлического основания позволяет создавать надежно работающие износостойкие покрытия.

С повышением молекулярной массы и регулярности макромолекул в ряду одного типа полимера износостойкость покрытий увеличивается. Свойства износостойких покрытий во многом определяются составом композиции, изменяя который можно регулировать износостойкие характеристики в широких пределах и получать покрытия различного назначения как с низким, так и с высоким коэффициентом трения.

Чаще других полимеров для износостойких покрытий используются полиуретаны, пентапласт, политетрафторэтилен, полиамиды, эпоксидные композиции.

Хорошо противостоят абразивному износу, например, трубы, покрытые изнутри полиуретаном.

Покрытия на основе ненаполненных полиуретановых эластомеров по стойкости к абразивной эрозии превосходят ряд марок нержавеющей стали.

Одним из перспективных износостойких материалов является поливинилденфторид (ПВДФ). Он применяется как в качестве покрытий и футеровок элементов насосных агрегатов, так и для изготовления насосов для перекачивания агрессивных сред.

Одним из рациональных способов повышения износостойкости покрытий является модифицирование полимерных композиций неорганическими и минеральными наполнителями, например дисульфидом молибдена, тальком, аморфным бором, корундом, оксидом цинка, карбидом кремния и др.

Сжижению износа покрытий способствует наполнение полимерных композиций стекловолокном, графитом, цементом, асбестом, маршаллитом, повышающими прочность, теплостойкость и другие характеристики полимеров.

Перспективно использование полимерного износостойкого покрытия на основе эпоксидной смолы и шламов – отходов предприятий черной металлургии с содержанием общего железа более 60 %. Использование шламов расширяет сырьевую базу, удешевляет стоимость покрытия и повышает его физико-механические свойства в условиях воздействия коррозионно-эрозионных сред.

ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК

1. Методическое пособие по дисциплине «Новые материалы в металлургии» / Авт. Зборщик А.М. – Донецк: ГВУЗ «ДОННТУ», 2008. – 253 с.