Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В шести томах

Под общей редакцией Б. А. Калина

Том 5
Материалы с заданными свойствами

Рекомендовано ИМЕТ РАН в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Ядерные физика и технологии»
Регистрационный номер рецензии 182
от 20 ноября 2008 года МГУП

Москва 2008

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7
К17

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: *Учебник для вузов*: В 6 т. /Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008.

ISBN 978-5-7262-0821-3

Том 5. МАТЕРИАЛЫ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ/ М.И. Алымов, Г.Н. Елманов, Б.А. Калин, А.Н. Калашников, В.В. Нечаев, А.А. Полянский, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах, А.В. Шульга. – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой 6-томное издание учебного материала по всем учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки, проводимой на 5–8 семестрах обучения студентов по кафедре Физических проблем материаловедения Московского инженерно-физического института (государственного университета).

Том 5 содержит учебные материалы по темам: «Принципы выбора и разработки материалов с заданными свойствами», «Высокочистые вещества, металлы и монокристаллы», «Методы получения и обработки материалов», «Стабилизация структурно-фазового состояния материалов», «Аморфные металлические сплавы», «Наноструктурные материалы», «Функциональные материалы».

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Физика конденсированного состояния», и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированных сред и материаловедения, и может быть полезен молодым специалистам в области физики металлов, твердого тела и материаловедения.

Учебник подготовлен в рамках Инновационной образовательной программы

ISBN 978-5-7262-0821-3
ISBN 978-5-7262-0945-6 (т.5)

© *Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения и сокращения 9
Предисловие к тому 5 13
Глава 16. ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА И РАЗРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ 16
16.1. Основные этапы выбора или создания материала 18
16.1.1. Анализ условий работы изделия 18
16.1.2. Анализ конструкции и совместного действия конструктивных элементов 30
16.1.3. Анализ технологии изготовления и обработки деталей 30
16.1.4. Классификация материалов 31
16.1.5. Формирование требований к свойствам материалов 39
16.2. Принципы определения состава материалов с заданными свойствами 69
16.2.1. Синтез сплавов 70
16.2.2. Выбор основы сплава 73
16.2.3. Выбор легирующих элементов 77
16.2.4. Выбор легирующего комплекса 101
16.2.5.Окончательный выбор состава сплава 104
Контрольные вопросы 106
Список использованной литературы 108
Глава 17. ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТАЛЛЫ И МОНОКРИСТАЛЛЫ 109
17.1. Свойства сверхчистых материалов 112
17.1.1. Требования к чистоте материалов 112
17.1.2. Примесночувствительные свойства сверхчистых металлов 114
17.1.3. Методы анализа высокочистых веществ 117
17.2. Методы получения высокочистых веществ 118
17.2.1. Стадии получения высокочистых веществ 118
17.2.2. Жидкостная экстракция 121
17.2.3. Дистилляционные методы 124
17.3. Получение сверхчистых металлов 128
17.3.1. Восстановление химических соединений 128
17.3.2. Химические транспортные реакции (CVD-технология) 132
17.3.3. Вакуумная металлургия 136
17.4. Методы выращивания монокристаллов 139
17.4.1. Основные положения 139
17.4.2. Контейнерные методы выращивания кристаллов 140
17.4.3. Бесконтейнерные методы 147

Контрольные вопросы 151
Список использованной литературы 153
Глава 18. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ 154
18.1. Основы металлургии стали 154
18.1.1. Производство чугуна.....156
18.1.2. Производство стали 163
18.1.3. Производство некоторых цветных металлов 179
18.2. Основы технологии литейного производства 190
18.2.1. Общие сведения 190
18.2.2. Технология получения отливок 191
18.2.3. Литейные сплавы 194
18.2.4. Специальные способы литья 199
18.3. Технология термической обработки стали 202
18.3.1. Термическая обработка стали 205
18.4. Химико-термическая обработка стали 216
18.4.1. Цементация 218
18.4.2. Азотирование 220
18.4.3. Цианирование и нитроцементация 222
18.4.4. Методы механического упрочнения поверхности 223
18.5. Обработка металлов давлением 224
18.5.1. Классификация методов обработки металлов давлением 225
18.5.2. Оборудование для обработки материалов давлением.....226
18.5.3. Основы обработки металлов давлением 228
18.5.4. Прокатное производство 228
18.5.5. Производство труб и спецпрофилей 233
18.5.6. Ковка, штамповка, прессование и волочение 239
18.6. Основы порошковой металлургии 246
18.6.1. Основные этапы производства изделий из порошков.....248
18.6.2. Получение порошков 249
18.6.3. Формование порошков 251
18.6.4. Спекание и последующая обработка 253
18.6.5. Современные направления порошковой металлургии 255
18.7. Методы сварки 257
18.7.1. Классификация способов сварки плавлением и давлением 257
18.7.2. Некоторые основные виды сварки 259
18.7.3. Специальные виды сварки 265
18.7.4. Проблемы создания сварных соединений атомной техники.....269

18.8. Методы пайки 270
18.8.1. Технологическая классификация способов пайки 270
18.8.2. Технологические и вспомогательные материалы при пайке 271
18.8.3. Быстрозакаленные припои 275
18.8.4. Флюсовая и бесфлюсовая пайка 282
18.8.5. Контактно-реактивная и реактивно-флюсовая пайка 283
18.9. Технологии физико-химических и радиационно-пучковых методов обработки материалов 284
18.9.1. Электрохимические способы обработки 284
18.9.2. Электроэрозионные способы обработки 286
18.9.3. Радиационно-пучковые технологии 289
18.9.4. Радиационно-пучковое модифицирование поверхности 290
Контрольные вопросы 303
Список использованной литературы 305
Глава 19. СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ 307
19.1. Проблема стабильности структурно-фазового состояния материалов 308
19.2. Движущие силы изменения структурно-фазового состояния 310
19.3. Основные механизмы изменения структурно-фазового состояния 312
19.4. Нестабильность СФС, вызванная изменением химической составляющей свободной энергии 314
19.4.1. Нестабильность, вызванная неравномерным распределением растворенных компонентов 314
19.4.2. Распад пересыщенного твердого раствора 319
19.5. Нестабильность структуры, обусловленная влиянием энергии деформации 331
19.5.1. Запасенная энергия холодной деформации 331
19.5.2. Механизмы накопления энергии деформации 333
19.5.3. Возврат 336
19.5.4. Рекристаллизация 338
19.6. Нестабильность структуры, вызванная влиянием поверхностей раздела 350
19.6.1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение 350
19.6.2. Процессы, контролируемые изменением поверхностной энергии 354
19.6.3.Стабильность волокнистых и пластинчатых структур 368

19.6.4. Изменение микроструктуры под влиянием энергии междузеренных границ 371
19.7. Другие внешние причины нестабильности структурно-фазового состояния 378
19.8. Торможение и регулирование структурно-фазовых изменений 389
Контрольные вопросы 398
Список использованной литературы 399
Глава 20. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ 400
20.1. Методы получения аморфных металлических сплавов 400
20.1.1. Скоростное затвердевание расплава 401
20.1.2. Локальное испарение 403
20.1.3. Изменение структуры в твердом состоянии 430
20.1.4. Аморфные осадки 404
20.2. Особенности аморфного состояния 404
20.3. Критическая скорость охлаждения расплава 406
20.4. Физико-химические факторы формирования аморфного состояния 408
20.4.1.Приведенные температуры 409
20.4.2. Физико-химические свойства компонентов сплава 411
20.4.3. Влияние химической связи на аморфизацию сплавов 413
20.5. Классификация аморфных металлических сплавов 416
20.6. Бездиффузионное затвердевание расплава 418
20.7. Структура аморфных сплавов 424
20.7.1. Порядок в расположении атомов в АМС 424
20.7.2. Структура АМС 427
20.7.3. Модели структуры аморфных тел 428
20.7.4. Структурные дефекты в аморфных сплавах 432
20.8. Термическая стабильность аморфных сплавов 433
20.8.1. Структурная релаксация в аморфных сплавах 434
20.8.2. Кристаллизация аморфных сплавов 436
20.9. Механические свойства аморфных сплавов 442
20.9.1. Упругие характеристики 442
20.9.2. Прочность аморфных сплавов 444
20.9.3. Пластичность аморфных сплавов 446
20.9.4. Вязкость разрушения аморфных сплавов 448
20.9.5. Зависимость механических свойств от температуры и скорости деформации 449
20.9.6. Усталость аморфных сплавов 451
20.9.7. Механизмы деформации аморфных сплавов 452
20.10. Магнитные свойства аморфных сплавов 453

20.11. Электрические свойства аморфных сплавов 460
20.12. Химические свойства аморфных сплавов 463
20.13. Радиационная стойкость аморфных сплавов 466
20.14. Применение аморфных сплавов 468
20.15. Массивные аморфные сплавы 476
Контрольные вопросы 477
Список использованной литературы 478
Глава 21. НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 479
21.1. Классификация наноматериалов 480
21.2. Свойства изолированных наночастиц 483
21.2.1. Структурные и фазовые превращения 485
21.2.2. Параметры решетки 487
21.2.3. Фононный спектр и теплоемкость 489
21.2.4. Температура плавления 489
21.2.5. Магнитные свойства 491
21.2.6. Оптические свойства 493
21.2.7. Реакционная способность 496
21.2.8. Механические свойства 497
21.3. Методы синтеза нанокристаллических порошков 497
21.4. Методы получения объемных наноматериалов 504
21.4.1. Консолидация нанопорошков 505
21.4.2. Кристаллизация аморфных сплавов 514
21.4.3. Метод интенсивной пластической деформации 514
21.5. Физико-механические свойства объемных наноматериалов 517
21.5.1. Модули упругости 517
21.5.2. Механические свойства наноматериалов 518
21.6. Применение наноматериалов.....523
Контрольные вопросы 527
Список литературы 528
Глава 22. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 530
22.1. Материалы с особыми ядерно-физическими свойствами 530
22.1.1. Материалы с малым сечением захвата тепловых нейтронов 530
22.1.2. Материалы органов регулирования работы ядерных реакторов 535
22.1.3. Перспективные материалы органов регулирования 542
22.1.4. Выгорающие поглотители 544
22.1.5. Материалы – замедлители нейтронов 547
22.1.6. Материалы – отражатели нейтронов 554
22.1.7. Материалы защиты от излучения 555

22.2. Материалы с особыми электромагнитными свойствами 557
22.2.1. Магнитные материалы 557
22.2.2. Материалы с особыми электрическими свойствами 570
22.3. Материалы с высокими значениями твердости 578
22.3.1. Инструментальные стали 578
22.3.2. Твердые сплавы 582
22.3.3. Сверхтвердые материалы 583
22.4. Материалы с высокими значениями модуля упругости 586
22.4.1. Характеристики упругости твердого тела 586
22.4.2. Пружинные материалы 589
22.5. Материалы, склонные к пластичности 596
22.5.1. Явление сверхпластичности 596
22.5.2. Материалы со сверхпластичными свойствами и области их применения 603
22.6. Материалы с «интеллектом» 605
22.6.1. Особенности мартенситных превращений 606
22.6.2. Материалы с эффектом памяти формы 617
22.6.3. Область применения материалов с эффектом памяти формы 630
22.7. Материалы с особыми тепловыми и упругими свойствами .. 634
22.7.1. Сплавы с заданным значением температурного коэффициента линейного расширения 634
22.7.2. Сплавы с заданным температурным коэффициентом модуля упругости 641
22.7.3. Функциональные градиентные материалы 647
Контрольные вопросы 651
Список использованной литературы 653
Предметный указатель 655

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a_k – удельная работа зарождения и роста трещины
$a_к$ – работа разрушения; удельная ударная вязкость
$a_з$ – работа зарождения трещины
$a_р$ – работа роста трещины
A – аустенит
Ac_1, Ac_3 – критические точки стали
B – магнитная индукция
B_{iv} – энергия связи атома и вакансии
C_i – концентрация i-го компонента
D_i – коэффициент диффузии i-го компонента
$\widetilde{D}$ – коэффициент взаимной диффузии
D_v – коэффициент диффузии вакансий
e_{ij} – удлинение; деформация
E – модуль Юнга; напряженность электрического поля; полная энергия электрона
E^F – энергия образования точечного дефекта
$E_{гр}$ – энергия малоугловой границы
$E_{дин}$ – динамическое упругое свойство
$E_{сд}$ – энергия активации самодиффузии
$E_{ст}$ – статическое упругое свойство
f_T – свободный объем
F – свободная энергия Гельмгольца; сила
G – модуль сдвига; свободная энергия Гиббса
G_{IC} – работа образования новой поверхности раздела
$G_{дин}$ – динамическое упругое свойство
$G_{ст}$ – статическое упругое свойство
h – постоянная Планка
$h_{кор}$ – глубина поврежденного коррозией слоя
(hkl) – индексы плоскости
$\{hkl\}$ – кристаллографические плоскости определенного типа
H – напряженность магнитного поля; энтальпия
HB – твердость по Бринелю
$H_ц$ – микротвердость
$H_к$ – критическое магнитное поле
$H_{коэр}$ – коэрцитивная сила H_c
I – намагниченность; потенциал ионизации; сила тока
$I_{нас}$ – намагниченность насыщения
$I_{ост}$ – остаточная намагниченность
J – диффузионный поток вещества
j – плотность электрического тока
k – постоянная Больцмана
k_r – коэффициент распределения
K – коэффициент всестороннего сжатия; коэффициент компактности
$K_{ос}$ – коэффициент уковки
K_1 – коэффициент интенсивности напряжений
K_1, K_2 – плоскости двойникования
K_{1C} – вязкость разрушения
l – длина свободного пробега
l_0 – исходная длина образца
$l_{кр}$ – критическая длина трещины
m – масса
$M_н$, $M_к$ – температура начала и конца мартенситного превращения
n – концентрация; число молей
$n_в$, – запас прочности
$n_{дп}$ – запас по пределу длительной прочности
$n_п$ – запас по пределу ползучести
N_A – число Авогадро
p – давление
p^+ – протон
P_i – механическая нагрузка
q – поток тепла
q_A – сжимаемость атомов

q_s – тепловой поток

q_s – тепловой поток от внешнего источника тепла к поверхности

q_v – объемное энерговыделение

Q – тепло

Q^{-1} – внутреннее трение

Q_L – скрытая теплота плавления (кристаллизации)

r – расстояние

R – газовая постоянная

R – электросопротивление; радиус поры

R_c – критическая скорость охлаждения расплава

R_c – скорость затвердевания

R_X – постоянная Холла

R_{ox} – скорость охлаждения расплава

s_{ij} – податливость

S – энтропия

t – время;

T_{gt} – приведенная температура стеклования

T_x – температура кристаллизации аморфного материала

$T_к$ – критическая температура

T – температура

$T^0_{хр}$ – критическая температура хрупкости материала в исходном состоянии

$T_{1/2}$ – период полураспада

T_g – температура стеклования

T_e – эвтектическая температура

$T_{пл}$ – температура плавления

$T_р$ – рабочая температура

$T_{рекр}$ – температура рекристаллизации

T_c – температура кристаллизации

$T_{ф.п}$ – температура фазового превращения

ΔT_N – сдвиг критической температуры от усталостных повреждений

$\Delta T_{кор}$ – сдвиг критической температуры от коррозии

$\Delta T_{рад}$ – сдвиг критической температуры от радиационных повреждений

$\Delta T_{ст}$ – сдвиг критической температуры от старения материала

$\Delta T_{хр}$ – изменение температуры хрупко-вязкого перехода

U – внутренняя энергия

v – скорость

$v_{зв}$ – скорость звука

V – объем; вакансия

V_a – атомный (мольный) объем

x_i – мольная доля

z – координационное число

Z – валентность; число электронов; число атомов в элементарной ячейке

α – растворимость; температурный коэффициент электросопротивления; параметр ближнего порядка

$\alpha_т$ – относительная дифференциальная термоЭДС

β – коэффициент объемного термического расширения

γ – удельная электропроводимость

δ – относительное удлинение; толщина скин-слоя

δ_0 – общее удлинение

ε – деформация

ε_{ij} – энергия, приходящаяся на одну связь атомов типа i и j

Ω – параметр взаимодействия

θ_D – температура Дебая

θ_K – температура Кюри

θ_N – температура Нееля

λ – теплопроводность; глубина проникновения магнитного поля; длина волны; коэффициент вытяжки;

μ – магнитная проницаемость; химический потенциал

ν – коэффициент Пуассона; частота;

ρ – удельное электросопротивление; плотность

ξ – число столкновений; степень аморфности

Σ_s – макроскопическое сечение рассеяния

σ – удельная электропроводность; поверхностное натяжение, поверхностная энергия; сопротивление деформации

σ_a – сечение захвата нейтронов

$\sigma_т$ – предел текучести

$\sigma_у$ – упругие напряжения

σ_m – среднее напряжение

σ_R – предел выносливости при несимметричном цикле нагружения

σ_{TT} – термическое напряжение

$\sigma_в$ – временное сопротивление; предел прочности

$\sigma_{дл}$ – предел длительной прочности

$\sigma_{пол}$ – предел ползучести

$\sigma_{пр}$ – приведенное напряжение

$\sigma_{пц}$ – предел пропорциональности

$\sigma_{0,2}$ – предел текучести

σ_{-1} – предел выносливости при симметричном цикле нагружения

$\sigma_{-1,N}$ – предел выносливости – циклическое напряжение, выдерживаемое материалом более 10^7 раз

$\sigma_{1,N}$ – предел выносливости материала при многократном нагружении

$\sigma_{-1,T}$ – предел выносливости материала в условиях термической усталости

$\sigma_{\tau}^{T_р}$ – предел длительной прочности

$[\sigma]$ – допускаемое напряжение

$\tau_{сдв}$ – сопротивление сдвигу

$\tau_{ср}$ – сопротивление срезу

φ – текучесть

Φ_i – радиационное воздействие

χ – магнитная восприимчивость; электроотрицательность

ψ – относительное сужение

АДС – аргоно-дуговая сварка

АМП – аморфная металлическая пленка

АМС – аморфный металлический сплав

БЗП – быстрозакаленные припои

БПИ – ближний порядок искажений

ВВЭР – водоводяной энергетический реактор

ВКУ – внутрикорпусные устройства

ВТСП – высокотемпературный сверхпроводник

ДСС – диаграмма состояния системы

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИТЯР – исследовательский термоядерный реактор

ИЭТ – импульсный электрический ток

КПД – коэффициент полезного действия

КПЭ – концентрированные потоки энергии

KCU – ударная вязкость, определенная на образце с концентратором напряжений типа U

КСТ – ударная вязкость, определенная на образце с трещиной

КЭ – конструктивный элемент

ЛЭП – линия электропередачи

МПЭ – магнитопластический эффект

МТМО – многократная термомеханическая обработка

ОПФ – обратная полюсная фигура

ОЯТ – отработанное ядерное топливо

ППФ – прямая полюсная фигура

ПРН – полная решетка наложения

РБМК – реактор большой мощности канальный
РЗМ – редкоземельные элементы
РПТ – радиационно-пучковые технологии
РСУ – решетка совпадающих узлов
САП – спеченный алюминиевый порошок
СВП – стержневые выгорающие поглотители
СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез
СМП – сильное магнитной поле
СПД – сверхпластическая деформация
СПУТС – случайная плотная упаковка твердых сфер
СРТУ – скорость роста трещины усталости при заданном размахе интенсивности напряжений ΔK
Структурно-фазовые состояния сталей:
Б – бейнит; *М* – мартенсит;
П – перлит; *С* – сорбит;
Т – троостит; *Ф* – феррит;
Ц – цементит
СУ – сверхупругость
СУЗ – система управления и защиты
СФС – структурно-фазовое состояние
CVD – химическое осаждение из пара
ТВС – тепловыделяющая сборка
ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент
ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения
ТО – термическая обработка
ТЯР – термоядерный реактор
УДП – ультрадисперсные порошки
ФГМ – функционально-градиентные материалы
ФРО – функция распределения ориентаций
ХТО – химико-термическая обработка
ЭЛП – электронно-лучевой переплав
ЭЛС – электронно-лучевая сварка
ЭПФ – эффект памяти формы
ЭПЭ – коэффициент электропластичности
ЯГР – ядерный гамма-резонанс
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
ЯЭУ – ядерно-энергетическая установка

Предисловие к тому 5

Том 5 содержит учебный материал по принципам разработки новых материалов, изложенных в главах «Принципы выбора и разработки материалов с заданными свойствами», «Высокочистые вещества, металлы и монокристаллы», «Методы получения и обработки материалов», «Стабилизация структурно-фазового состояния материалов», «Аморфные металлические сплавы», «Наноструктурные материалы», «Функциональные материалы».

В главе 16 (авт.: профессоры Б.А. Калин, Я.И. Штромбах) рассмотрены основные этапы выбора и/или создания материала с заданными свойствами. Показано, как на основе анализа режимов работы изделия, учета взаимодействия конструктивных элементов между собой и с окружающей средой определяются необходимые характеристики и свойства материалов. Описано, как, используя диаграммы состояния систем, теоретические представления о легировании и другие методы физической химии, выбрать основу сплава, легирующие элементы и легирующие комплексы, определить технологию изготовления материала и методы обработки деталей. Рассмотрены важнейшие методы синтеза сплавов. Особое внимание уделено анализу растворимости и распределению легирующих элементов в основе, взаимосвязи растворимости и термической обработки, растворимости и технологических характеристик сплавов.

В главе 17 (авт.: профессоры Б.А. Калин, В.В. Нечаев, доцент Г.Н. Елманов) описаны высокочистые вещества, металлы и монокристаллы. Введены основные представления о чистоте материалов и возникновении требований к чистоте различных материалов, уникальные свойства сверхчистых веществ. Рассмотрены методы анализа чистоты и методы получения высокочистых веществ, сверхчистых металлов. Значительное внимание уделено методам выращивания монокристаллов.

В главе 18 (авт.: профессор Б.А. Калин, доцент А.В. Шульга) описаны методы получения и обработки материалов, основы металлургии черных и цветных металлов, в том числе производство чугуна и стали, цветных металлов (меди, алюминия и титана). Рассмотрена технология литейного производства, методы термической и химико-термической обработки,

обработки металлов давлением. Изложены основы порошковой металлургии, методов сварки и пайки, а также физико-химические и радиационно-пучковые методы обработки объемных материалов и поверхности изделий.

В главе 19 (авт.: профессор Б.А. Калин, ст. преподаватель А.А. Полянский) с позиций уменьшения свободной энергии описаны проблемы стабилизации требуемого структурно-фазового состояния (СФС) материала. Раскрыты основные факторы и механизмы нестабильности СФС, обусловленные химической, деформационной и поверхностной составляющими свободной энергии. Описаны физические процессы эволюции СФС, вызванные неравномерным распределением легирующих элементов, пересыщением твердого раствора, накоплением деформационных повреждений и избыточной энергией поверхностей раздела зерен и фаз в твердом теле. Рассмотрены процессы возврата, нормального роста зерна (собирательной рекристаллизации), аномального роста зерна (вторичной рекристаллизации), эволюция волокнистых структур, рост частиц второй фазы. В заключении главы приведены основные приемы регулирования СФС материалов.

Глава 20 (авт. профессор Б.А.Калин) посвящена аморфным металлическим сплавам (АМС). Описаны особенности аморфного состояния, методы его получения и стабилизации. Рассмотрены физико-химические факторы формирования аморфного состояния, структура и структурные дефекты АМС. Сформулированы критерии бездиффузионного затвердевания расплава, указаны необходимые физико-химические свойства компонентов аморфного сплава. Раскрыты проблемы термической нестабильности АМС, в том числе структурная релаксация и кристаллизация аморфных сплавов. Подробно описаны свойства АМС: механические, магнитные и электрические, их химические характеристики и радиационная стойкость. Дана классификация АМС. Рассмотрены основные направления применения АМС и перспективы получения массивных аморфных сплавов.

В главе 21 (авт. профессор М.И. Алымов) изложены современные представления о наноматериалах и методах их получения, приведена классификация наноматериалов. Подробно рассмотрены состояние и свойства изолированных наночастиц, такие, как параметры решетки, физические и механические свойства, реакционная способность, особенности структурно-фазовых превращений. Описаны методы получения объемных наноматериалов, в том числе консолидация, прессование и спекание нанопорошков, кристаллизация аморфных сплавов и метод интенсивной пластической деформации, а также физико-механические свойства объемных наноматериалов. Описаны применение и перспективы использования наноматериалов.

Глава 22 (авт.: профессор И.И.Чернов и доцент А.Н. Калашников) посвящена подробному рассмотрению функциональных материалов и, прежде всего, материалов с особыми ядерно-физическими свойствами: материалы с малыми и большими сечениями захвата нейтронов, поглотители, замедлители и отражатели нейтронов. Рассмотрены материалы с особыми магнитными, электрическими и тепловыми свойствами, высокими значениями твердости, упругости, материалы со сверхпластичностью и с эффектом памяти формы.

В основу учебника положены учебные пособия, изданные авторами в последние годы: «Перспективные технологии получения и обработки материалов» (Калин Б.А., Солонин М.И.); «Металловедение быстрозакаленных сплавов, ч. 1. Быстро-закаленные сплавы и метастабильные диаграммы состояний» (Шульга А.В.); «Методы и техника получения быстрозакаленных сплавов» (Шульга А.В.); «Физическое материаловедение. Физико-химические основы выбора и разработки материалов» (Калин Б.А., Осипов В.В., Солонин М.И.); «Физическое материаловедение. Материалы с особыми физическими свойствами» (Чернов И.И., Калин Б.А., Калашников А.Н., Бинюкова С.Ю.); «Основы металловедения быстрозакаленных сплавов» (Шульга А.В.); «Физическая химия сплавов» (Нечаев В.В., Смирнов Е.А.); «Физическое материаловедение» (Калин Б.А., Лякишев Н.П. Алымов М.И.).

Учебный материал представлен в соответствии с Государственным образовательным стандартом на уровень физико-математической подготовки студентов по специальности «Физика металлов».

Каждая глава содержит контрольные вопросы и список литературы, использованной авторами и рекомендуемой студентам для более детального изучения материала. По тексту даны ссылки на более подробное описание проблемы в других главах этого и других томов.

Авторы будут признательны за критические замечания и предложения по содержанию учебника, которые учтут в дальнейшей работе.

Глава 16. ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА И РАЗРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Потребность в новых материалах обусловлена целым рядом постоянно действующих факторов, к числу которых отнесем объективно наблюдаемое усложнение создаваемой техники, например, для эксплуатации при высоких температурах (стационарных и циклических), механических нагрузках (постоянных и переменных), в агрессивных средах (газах, жидкостях, жидких металлах), в различных физических полях (радиационных, электрических, магнитных). Важными являются стремления получить более высокие параметры и КПД техники, повысить ее надежность и безопасность, снизить материалоемкость изделий, улучшить дизайн и потребительские свойства продукции, расширить области применения техники и устройств. Все это связано с потребностями в новых материалах.

Разработка новых и совершенствование существующих материалов представляют собой сложный процесс, целью или основной задачей которого является направленное формирование элементного состава, фазового состояния и структуры в объеме материала и (или) в приповерхностных слоях, т.е. формирование заданного структурно-фазового состояния (СФС). Не менее важной задачей является обеспечение стабильности этого состояния в условиях эксплуатации материала (изделия).

Хорошо известно, что наличие необходимых материалов определяет возможность создания новой техники. Поэтому материалы как направление научно-технического прогресса занимают важное место в перечне критических технологий развитых стран мира. Критическими называют такие технологии, которые определяют развитие цивилизованного общества. Поэтому критериями выбора критических технологий являются: национальные потребности и интересы (конкурентоспособность предприятий, безопасность нации, энергетическая независимость, качество жизни и др.), значимость страны в мире, емкость и разнообразие рынка.

В перечне критических технологий ключевые позиции занимают материалы для микро- и наноэлектроники, композиты, керамики и нанокерамики, металлы и сплавы с особыми свойствами, сверхтвердые материалы, биосовместимые материалы, катализаторы, мембраны и материалы с заданными свойствами, так как материалы определяют *возможности реализации научно-технических идей.*

Разработка материалов с заданными свойствами, умение наиболее рационально выбирать материал для конкретных целей требует хорошего понимания того, от каких факторов зависят свойства материалов, в какой мере и какими технологическими способами можно ими управлять. Поэтому разработка конструкционных материалов базируется на анализе условий работы материала в создаваемой конструкции, знании достижений в соответствующей области материаловедения, на требованиях к основным и вспомогательным свойствам разрабатываемого материала. Сложность вопроса, по мнению профессора С.С. Горелика, связана с тем, что свойства материалов, особенно структурно чувствительные, зависят от большого числа факторов, включая химический состав, тип межатомной связи, фазовое состояние, тип, концентрацию и распределение дефектов структуры.

Хорошо известно, что большинство используемых материалов находится в термодинамически неравновесном состоянии, которое возникает при переделах материала, при использовании различных технологий обработки материалов. Это открывает значительные резервы улучшения свойств материалов путем применения новых технологий воздействия на них. Поэтому основной задачей материаловедения как науки, изучающей закономерности и механизмы образования фаз в равновесных и неравновесных условиях, является выявление зависимости свойств материалов от их структурно-фазового состояния и структурных дефектов, определение принципиально новых путей создания материалов с заданным комплексом свойств.

Здесь будут рассмотрены основные этапы процесса разработки новых материалов, выбор материалов с учетом будущих условий эксплуатации материала в тех или иных изделиях. Значительное внимание будет уделено достижениям физико-химического анализа и физики твердого тела в области выбора состава материалов.

16.1. Основные этапы выбора или создания материала

Процессы разработки новой техники и создания новых материалов – независимые направления научно-технической деятельности. Создаются новые материалы, а затем анализируются области их эффективного использования. Однако чаще всего разработка новой техники ведется с ориентацией на существующие материалы или на перспективные разработки материаловедов. При проектировании сверхновой техники может быть поставлена задача по улучшению существующих материалов и (или) разработке новых.

Необходимыми этапами создания или выбора материала являются: анализ параметров и режимов работы конструктивных элементов (КЭ) или изделия; анализ конструкции (устройства) и совместного действия узлов; анализ возможной технологии изготовления изделия (или КЭ); изучение существующих или применяемых материалов в данной области техники; формулирование требований к материалу и его свойствам; собственно выбор материала.

16.1.1. Анализ условий работы изделия

Любой КЭ создаваемой техники должен быть изготовлен из такого материала, структурно-фазовое состояние и, следовательно, свойства которого, как и размеры (форма) этого КЭ, будут сохраняться в течение срока эксплуатации. В этой связи при рассмотрении режимов работы КЭ необходимо анализировать, прежде всего, те параметры режима, которые могут повлиять на СФС материала. Вся совокупность воздействия эксплуатационных факторов сводится к анализу воздействия *физических полей* (теплового, радиационного, силового, электромагнитного, акустического и др.) и *химически активной среды* во времени. Например, действие полей и среды может быть стационарным, циклическим, импульсно-периодическим и т.п.

Для оценки воздействия того или иного физического поля на состояние материала КЭ целесообразно использовать факторы *интенсивности* поля (давление, плотность тока, поток энергии или мощность и др.) и время экспозиции (воздействия) для определения

флюенса, т.е. интегрального потока поля. Анализ воздействия сводится к задаче оценки путем расчетов (или экспериментов) нарушений кристаллической структуры (концентрации дефектов), температуры и напряженного состояния и их влияния на структурно-фазовое состояние материала.

Химическая активность среды, включая контактирующее твердое тело, по отношению к выбираемому материалу определяется *склонностью (сродством)* контактирующих атомов к взаимодействию, т.е. к обмену электронами с образованием соединений, растворов или смесей. Из термодинамики известно[1], что мерой сродства служит *изменение свободной энергии Гиббса*: чем больше это изменение, тем сильнее взаимодействие. Кинетика взаимодействия материала зависит от агрегатного состояния среды (газообразного или жидкого), температуры, наличия внешних физических полей и СФС поверхностных слоев конструкционного материала. Анализ воздействия среды сводится к оценке скорости и выхода химических или электрохимических реакций.

Рассмотрим несколько примеров анализа параметров и режимов работы конкретных, наиболее нагруженных КЭ современной техники. Интерес представляет анализ условий работы, например, *оболочки твэла* ядерного энергетического реактора или *первой стенки* термоядерных (плазменных) установок. Общим для этих КЭ является наличие радиационного воздействия (Φ_i), тепловых потоков (q_s), механических нагрузок (P_i) и контакта с агрессивной средой (G_i), а также характер работы (τ) – циклический (или импульсный). В то же время в условиях эксплуатации твэла и первой стенки имеются и существенные отличия, на которых остановимся по ходу изложения текста.

Радиационное воздействие. Все объекты на Земле испытывают *естественное* радиационное воздействие в виде γ-квантов и частиц (p^+) из космоса (что существенно, например, для космической техники), а также γ-квантов и нейтронов (^1n) из Земли. Обычно на поверхности земли естественное радиационное воздействие опреде-

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. Гл. 4.

ляет так называемый радиационный фон и не представляет интереса с точки зрения последствий воздействия на конструкционные материалы.

Искусственное радиационное воздействие в виде фотонов (γ-квантов), электронов, заряженных частиц и нейтронов генерируют ядерные реакторы, ускорители, плазменные установки, радиационные (изотопные) источники и специальные устройства (например, лазеры). Мощные потоки частиц и излучения генерируют ядерные реакторы, наиболее напряженными конструктивными элементами которых являются твэлы и их сборки – *тепловыделяющие сборки* (ТВС). Конструктивное исполнение твэлов зависит от типа ядерного реактора. Для конкретности рассмотрим природу радиационного воздействия на материал оболочки твэла энергетического реактора, источником которого является деление тяжелых ядер урана (или плутония). Твэл представляет собой трубку из конструкционного материала (сплав циркония в реакторах на тепловых нейтронах и коррозионно-стойкие стали в реакторах на быстрых нейтронах), заглушенную с обоих концов. Трубка заполнена ядерным топливом (таблетки из UO_2) и инертным газом (например, гелием) для лучшей теплопередачи от топлива к оболочке.

Для анализа радиационного воздействия на материалы твэла рассмотрим простейшую реакцию деления ядерного топлива. Например, под действием тепловых нейтронов (энергия менее 1 эВ) подвержены делению ядра с нечетным числом нуклонов: ^{235}U, ^{233}U, ^{239}Pu. Реакцию деления ^{235}U можно написать в виде:

$$^{235}\mathrm{U} + {}^{1}n \rightarrow X_1 + X_2 + a\,{}^{1}n + 200\ \text{МэВ}. \qquad (16.1)$$

Мы видим, что в результате *захвата* теплового нейтрона ядро урана делится на два осколка (новые ядра) X_1 и X_2. При этом образуется a новых нейтронов (^1n). Суммарная кинетическая энергия осколков и нейтронов равна 200 МэВ. В результате последующих ядерных превращений осколков и захвата нейтронов ядрами возникает *вторичная радиация* в виде γ-излучения, электронов (β), протонов (p^+) и α-частиц. Таким образом, ядерное топливо и материал оболочки твэла подвергаются интенсивным потокам нейтронов, γ-излучения и частиц. Для оценки результатов радиационного воздействия необходимо знать энергию (точнее – распределение по

энергии), сечение взаимодействия с ядрами материала, удельный поток (флакс) и интегральный поток (флюенс) каждой составляющей радиационного поля.

Рассмотрим радиационное воздействие на материалы компонентов *реакций синтеза* легких ядер. Напомним, что такие реакции реализованы в природе (на Солнце), в термоядерной бомбе (неуправляемый синтез) и как управляемый синтез будут осуществлены в термоядерном реакторе будущего. Наиболее приемлемой, с точки зрения сечения взаимодействия легких ядер и температуры, является реакция синтеза ядер дейтерия и трития:

$$^{2}\mathrm{D} + {}^{3}\mathrm{T} \rightarrow {}^{4}\mathrm{He} + {}^{1}n + 17{,}58\ \text{МэВ}. \qquad (16.2)$$

Эта реакция возможна при температуре плазмы более 10 кэВ. Кинетическая энергия образующихся ионов гелия составляет 3,5 МэВ, «термоядерных» нейтронов – 14,08 МэВ, а суммарная энергия (энергетический выход реакции) – 17,58 МэВ. Учитывая, что в процессе синтеза прореагируют далеко не все ядра топлива (дейтерия и трития), то на материалы, окружающие плазму, будут действовать потоки ионов He^{+}, D^{+}, T^{+}, Me^{+}, нейтронов, электронов, γ-излучения и нейтральных частиц (He^{0}, D^{0}, T^{0}, Me^{0}), образуемых за счет процессов перезарядки ионов в плазме; здесь Me^{+} и Me^{0} – ионы и атомы примесных элементов соответственно.

Для оценки результатов радиационного воздействия плазмы на окружающие материалы необходимо знать энергию (точнее – распределение по энергии), сечения взаимодействия с ядрами материала, удельные потоки (флаксы) и интегральные потоки (флюенсы) каждой из компонентов плазмы.

Радиационное воздействие приводит к существенным изменениям СФС исходных материалов. Нейтроны рассеиваются и поглощаются атомами материала, вызывая их *смещение* из позиций в кристаллической решетке, происходит *изменение изотопного состава* вследствие радиационного захвата нейтронов (n,γ) и других ядерных реакций типа (n,α), (n,n^{1},γ), (n,p), (n,n^{1},p), (n,d), (n,t), $(n,2n)$, $(n,3n)$, имеющих пороговый характер, т.е. протекающих при энергии нейтронов более некоторого значения (порога). Учитывая высокую проникающую способность нейтронов в материал, они за счет упругого и неупругого соударения с ядрами создают большое

число смещенных (*первично-выбитых*) атомов в *объеме* твердых тел, в том числе в виде *каскадов* повреждений. Смещение атомов сопровождается накоплением в материале *дефектов*: межузельных атомов и вакансий. Вследствие разной подвижности этих дефектов, взаимодействия их между собой (рекомбинация) и с элементами структуры (стоки) конструкционные материалы *распухают*, испытывают *радиационно-ускоренную ползучесть, упрочнение, охрупчивание* и структурно-фазовые изменения. Все это может привести к искажению форм и размеров КЭ и, что особенно важно, серьезно изменить свойства и эксплуатационные характеристики облученных материалов. Кроме этого, накопление радиоактивных изотопов и их распад вызывают *остаточное энерговыделение*. Источниками тепла в основном являются изотопы, испытывающие γ- и β-распады, причем значительное энерговыделение наблюдается в первые 50–100 суток после остановки реактора, что может привести к серьезным последствиям в случае отказа системы охлаждения облученных материалов.

Особенность радиационного воздействия заряженных частиц и других компонентов плазмы состоит в том, что они имеют много меньший пробег в материалах по сравнению с нейтронами и, следовательно, создают радиационные повреждения и изменения состояния материала в *приповерхностных слоях*. Взаимодействие плазмы с поверхностью приводит к *эрозии* (и утонению стенки) вследствие *распыления, испарения, шелушения и скалывания*.

Таким образом, радиационная составляющая в комплексе воздействия на материалы физических полей, требует тщательного рассмотрения с целью последующего всестороннего анализа последствий этого воздействия на СФС и, следовательно, на свойства материала и эксплуатационные характеристики КЭ. Для этого необходимо знать энергетическое распределение частиц (излучения), флаксы и флюенсы – как основные *параметры* радиационного воздействия.

Тепловое воздействие. Тепловое воздействие на материалы можно условно разделить на два вида: *поверхностное*, в виде теплового потока (q_s) от внешнего источника тепла к поверхности, и *объемное* энерговыделение от внутреннего источника тепла (q_v) по

объему материала. Любой из этих потоков вызывает повышение температуры материала, возникновение градиентов температуры по сечению КЭ. В результате теплового воздействия изменяются размеры (и объем) и возникают внутренние термические напряжения в материале, а при значительных изменениях температуры, и состояние материала. При наличии q_s и q_v термические напряжения в бесконечном цилиндре с толщиной стенки t можно оценить по формуле:

$$\sigma_{TT} = \frac{\alpha E}{2(1-\nu)\lambda}\left(q_s t + \frac{q_v t^2}{2}\right), \qquad (16.3)$$

где α – коэффициент термического расширения; λ – коэффициент теплопроводности; ν – коэффициент Пуассона материала.

Как видно из формулы (16.3) при ненулевой толщине t всегда возникает градиент температур, а при градиенте температур всегда возникают *термические напряжения.*

Термические напряжения могут возникнуть при нагревании материала и в случае, если КЭ жестко закреплен так, что сдерживает термическое расширение, как это показано на рис. 16.1.

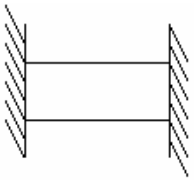


Рис. 16.1. Схема закрепления конструктивного элемента

В этом случае термические напряжения будут пропорциональны коэффициенту термического расширения α, исходной длине l_0 и величине нагревания ΔT КЭ, т.е. $\sigma_{TT} = \alpha l_0 \Delta T$.

Из изложенного выше видно, что для оценки теплового воздействия на материалы необходимо знать величины плотности мощности тепловых потоков и мощность объемного энерговыделения. Результат теплового воздействия на материалы будет определяться их теплофизическими свойствами, в частности, α и λ.

Электромагнитное воздействие. Электромагнитные поля и электрические токи могут оказать заметное влияние на СФС материалов тех конструктивных элементов устройств, в которых используются высокие мощности электромагнитных потоков. Прежде чем рассматривать параметры электромагнитного воздействия, на-

помним основные сведения о природе электромагнитных полей и электрических и магнитных свойствах материалов.

Электрический ток – это направленное движение зарядов в веществе и вакууме. Носителем заряда в металлах являются свободные (валентные) электроны – электроны проводимости. Силой, создающей упорядоченное (направленное) движение электронов в проводнике, является электрическое поле внутри проводника, зависящее от напряжения на его концах. Электрический ток измеряют силой и плотностью тока, причем *плотность есть сила тока, деленная на сечение проводника* (А/м^2). Плотность тока в металлических проводниках может достигать высоких значений. В мощных линиях передачи электричества (ЛЭП) транспортируется ток порядка 10^4 А, что соответствует плотности 10^7 А/м^2. Кстати, такие же плотности тока в молниях. Критическая (максимально допустимая) плотность тока в классических сверхпроводниках (например, Nb_3Sn) при отсутствии внешнего магнитного поля и при температуре 4,2 К находится в пределах 10^9–10^{10} А/м^2.

Протекая по проводнику, электрический ток *нагревает* металл (согласно закону Джоуля–Ленца выделяется тепло $Q = I^2R$, где I – сила тока, R – сопротивление току) и создает вокруг проводника *магнитное поле*. На расстоянии r от оси прямолинейного проводника с током *напряженность* магнитного поля $H = I/2r$. Магнитное поле в среде характеризуется *магнитной индукцией*, связанной с напряженностью соотношением $B = \mu H$, где μ – магнитная проницаемость среды. Известно, что изменение магнитного поля, т.е. магнитной индукции поля вызывает в проводнике (проводящей среде) электрический ток. Одним словом, электрическое и магнитное поля *взаимосвязаны*, т.е. являются неотъемлемыми компонентами электромагнитного поля. Однако отметим, что постоянное магнитное поле может рассматриваться и независимо от электрического.

Предметами практического использования являются электромагнитные явления, электрический ток и магнитные поля. Диапазон получаемых полей охватывает значения напряженности (индукции) 10^{-5}–10^9 А/м. Средние поля электромагнитов с сердечниками порядка $(1–5)\cdot10^6$ А/м, сверхпроводящих магнитов до $12\cdot10^6$

А/м, сверхпроводящих криогенных магнитов до $40 \cdot 10^6$ А/м. Более сильные поля можно получить в короткоимпульсных режимах за время импульса в пределах (10^{-3}–10^{-6}) с. Учитывая, что плотность энергии магнитного поля пропорциональна квадрату напряженности, в сильных и сверхсильных полях концентрируются очень большие плотности энергии, и поэтому проводники в таких полях испытывают действие *высоких температур и давлений.* Например, при напряженности $32 \cdot 10^6$ А/м *давление магнитного поля превышает предел текучести большинства металлов.*

Действие магнитных полей зависит от природы материалов, т.е. того, являются ли они диамагнетиками, парамагнетиками или ферромагнетиками. Хорошо известно, что ферромагнитные сплавы способны многократно усиливать магнитное поле. При намагничивании ферромагнитных металлов и сплавов возникает явление магнитострикции – обратимого *изменения линейных размеров*. Под действием внешнего магнитного поля изменяется *электросопротивление* (как правило, увеличивается), *теплофизические свойства* (теплопроводность снижается). Импульсное магнитное поле напряженностью более $5 \cdot 10^7$ А/м приводит к значительному повышению *предела прочности* некоторых коррозионностойких сталей.

Значительные изменения свойств вызывают *электрические токи*. Напомним, что при пропускании тока по проводнику вокруг него возникает магнитное поле, силовые линии которого лежат в плоскости, перпендикулярной оси проводника. Магнитное поле оказывает давление на поверхность проводника (стержня), величину которого можно оценить по формуле:

$$p_p = 0{,}5\mu H^2. \qquad (16.4)$$

Анализ опубликованных данных свидетельствует о том, что пропускание тока (подчеркнем, что эффект джоулевого нагрева и теплового воздействия исключается тем или иным способом охлаждения проводника) сопровождается рядом изменений в металлических материалах. При пропускании постоянного тока уменьшается модуль упругости (Ag, Cu, Au, Fe) на величины до 15 %, увеличивается предел выносливости материалов, изменяется скорость ползучести, прочность и твердость. С понижением температуры ниже комнатной эффект электромагнитного воздействия на свойст-

ва, зависящие от состояния электронной подсистемы металлов, усиливается.

Из-за разности магнитных полей, наведенных током, текущим по стержню, в центре и вблизи поверхности ток будет оттесняться к поверхности образца. Это – так называемый *скин-эффект*. Толщина скин-слоя δ (δ – это расстояние от поверхности проводника, на котором амплитуда плотности тока падает в *e* (2,72) раз) пропорциональна удельному электросопротивлению $\rho^{1/2}$ и коэффициенту теплопроводности $\lambda^{-1/2}$. Неравномерное распределение электрического тока может вызвать неравномерность температурного поля по сечению стержня, т.е. можно говорить о термическом скин-слое, в результате которого может возникнуть градиент термических напряжений. Этот градиент будет тем больше, чем сильнее скин-эффект (меньше толщина скин-слоя δ).

Влияние импульсного магнитного поля на поведение металлического стержня обусловлено диссипацией (рассеянием) энергии поля, проникшего в материал. Эта диссипированная энергия магнитного поля проявляется в двух эффектах: *пондеромоторном* (магнитное давление) и термическом (нагревание). Степень проявления этих эффектов зависит от амплитуды напряженности и глубины проникновения магнитного поля. Давление $p(r,t)$ импульсного магнитного поля напряженностью H на глубине r равно

$$p(r,t) = p_p - 0{,}5\ \mu H^2(r,t). \qquad (16.5)$$

Видно, что пондеромоторный эффект зависит от степени затухания волны магнитного поля $H(r,t)$. Более того, магнитное давление действует на глубинах, равных (0,78–0,37)δ, где δ – толщина скин-слоя. В случае сильного скин-эффекта возможно появление градиента напряжений по сечению стержня в результате неравномерного температурного поля.

Из сказанного выше очевидно, что электромагнитное воздействие может вызывать деформацию металлов и сплавов. Воздействуя на электронную подсистему металла, электромагнитное поле создает по меньшей степени два канала влияния на механические свойства: во-первых, нагрев материала со всеми вытекающими отсюда последствиями; во-вторых, возбужденная электронная под-

система может оказывать влияние (и это показано теоретически) на дислокации, ускоряя их движение. Это возможно в случае, когда скорость движения электронов превышает скорость дислокаций.

Рассмотрим кратко действие электрического тока и внешнего магнитного поля на механические свойства металлов и сплавов. Экспериментально показано, что воздействие импульсного электрического тока в процессе *упругопластического* деформирования металла приводит к значительному увеличению пластичности и снижению сопротивления деформированию. Внешнее механическое воздействие необходимо как стартовое напряжение для дислокаций. Явление увеличения пластичности металлов, вызванное пропусканием тока, получило название эффекта *электропластичности* (ЭПЭ). В специальной литературе по ЭПЭ описаны многие предполагаемые механизмы эффекта. Здесь же отметим, что прямое физическое действие тока (помимо теплового и пондеромоторного) является самостоятельным эффектом. В основе его лежит электрон-дислокационное взаимодействие, приводящее к срыву дислокаций со стопоров (препятствий) и увлечению их движущимися электронами проводимости. В пользу этой трактовки ЭПЭ свидетельствуют данные о том, что величина деформации, стимулированной импульсом электрического тока, на порядок больше деформации, вызванной эквивалентным нагревом. Направленное движение электронов затрудняет локализацию деформации при циклическом механическом нагружении, что в итоге проявляется в увеличении выносливости (сопротивления усталости) материала.

Наложение *постоянного* внешнего магнитного поля на исследуемый образец может вызвать возмущение электронной подсистемы металлов и последующее изменение, например, механических свойств вследствие возрастания торможения движения дислокаций со стороны электронов проводимости, фононов и магнонов. Обычно эти эффекты проявляются в очень чистых металлах при достаточно сильных магнитных полях (напряженностью 8 МА/м и более) и низких температурах.

С другой стороны, известны экспериментальные данные о снижении напряжения течения ферромагнетиков (например, никеля) в результате воздействия *переменных* магнитных полей напряженно-

стью до 64 кА/м. Это явление известно как *магнитопластический* эффект (МПЭ). В основе механизма МПЭ лежит предположение о роли *границ магнитных доменов* как мест концентрации атомов примесей и стопоров движению дислокаций, которые при наложении переменного магнитного поля осциллируют, при этом снижается энергия активации движению дислокаций. В неферромагнетиках МПЭ может быть обусловлен повышением температуры материала под действием переменного магнитного поля.

Влияние *импульсного* магнитного поля на механические свойства материала носит пороговый характер. В режиме активного растяжения, например меди и алюминия, при комнатной температуре импульс магнитного поля вызывает скачкообразный прирост деформации, при этом заметно снижается величина напряжения.

В заключение отметим, что последствием воздействия на материалы электромагнитных полей являются изменение свойств и разрушение материала. Рассмотрим основные параметры, необходимые для анализа результатов воздействия импульсных электрических токов (ИЭТ) и сильных магнитных полей (СМП). При воздействии ИЭТ изменения свойств материалов зависят от режимов (сила тока, плотность тока) и параметров импульса (амплитуда тока, длительность импульса, число импульсов). Оценку воздействия ИЭТ целесообразно проводить по результатам испытаний или литературным данным, полученным при режимах и параметрах импульса, соответствующих эксплуатационным условиям. При воздействии СМП могут наблюдаться изменения свойств и происходить разрушение материалов в результате теплового и пондеромоторного эффектов. Влияние последнего максимально при воздействии импульсным магнитным полем. Основными параметрами воздействия являются напряженность магнитного поля (магнитная индукция) и параметры импульса (амплитуда поля, длительность импульса, число импульсов).

Силовое воздействие. На конструктивные элементы в реальных конструкциях могут действовать различные силы, создающие в материале *напряженное состояние*. Источниками напряжений могут быть механические нагрузки (контактное давление, давление среды или теплоносителя, вес конструкции, вибрационные колебания и

др.), тепловые потоки (температурное расширение заневоленных КЭ, градиенты температуры в толстых КЭ), изменения электромагнитных полей (пондеромоторные силы) и радиационное формоизменение (распухание, радиационный рост) КЭ.

В качестве справки приведем данные о достижимых величинах силового давления на твердое тело. Механическое нагружение позволяет достигать давлений до 10^9 Па, взрыв химических веществ – до 10^{12} Па, давление лазерного луча – до 10^{13} Па, а в режиме абляции вещества (интенсивного испарения–выброса) при имплозии (т.е. всестороннем воздействии) – до 10^{18} Па. Это необходимо иметь в виду при анализе параметров силового воздействия на КЭ и оценке величин напряжений, возникающих в материале КЭ. Важную роль играет степень равномерности (по площади) приложения нагрузки и характер нагружения (во времени): постоянный, переменный, периодический и т.д. При оценке напряженного состояния, особенно при механическом нагружении, важно знать вид нагружения (деформации): растяжение, сжатие, изгиб или кручение.

Воздействие окружающей среды. Конструктивные элементы любой техники постоянно находятся в контакте с окружающей средой. Среда оказывает влияние на СФС поверхностного слоя, а при длительном контакте и на СФС в объеме материала. При анализе воздействия среды необходимо установить основной механизм взаимодействия атомов материала с компонентами среды. Это может быть химическое, электрохимическое или металлургическое взаимодействие (растворение, образование соединений) или их комбинация. Поэтому важно оценить физико-химическую активность среды. Результатом взаимодействия среды с материалами является их коррозия, разновидности которой рассматриваются в специальной литературе. В потоках движущейся жидкости или воздуха возможны явления эрозии материала или *кавитационного* износа. При трении важно оценить степень возможного износа КЭ. Необходимо учитывать и то, что в результате воздействия окружающей среды могут измениться как геометрические размеры, так и свойства материала. Наиболее важными параметрами воздействия среды, по-видимому, являются температура, давление, время

контакта и временной режим (стационарность, периодичность и др.).

16.1.2. Анализ поэлементного и совместного действия конструктивных составляющих

Анализ конструкции проводится с целью выявления наиболее напряженных мест в наиболее нагруженных или энергонапряженных конструктивных элементах и устройстве в целом. При этом оценивается рациональность компоновки устройства, уточняются агрегатные состояния контактирующих веществ с выбираемым материалом в эксплуатационных условиях. Важным элементом анализа конструкции является выявление характера сопряжения контактирующих КЭ, уточнение вида контакта (давление, трение, постоянство контактирования), оценка продолжительности контакта.

16.1.3. Определение технологии изготовления отдельных деталей и конструкции в целом

Технология изготовления КЭ в значительной степени зависит от природы материала, его механических и теплофизических свойств, так как предполагает то или иное формоизменение исходных заготовок путем обработки давлением (ковки, прессования, вытяжки, прокатки и т.д.), резанием, стабилизирующей термической (или термохимической) обработки и финишной обработки (шлифование, полировка и т.д.). Следовательно, выбор материала тесно связан с выбором технологии изготовления и обработки КЭ. Поэтому важными для анализа являются форма и размеры (габариты) КЭ, особенности конструкции и, в частности, места концентрации напряжений (переходы от одной толщины к другой, наличие отверстий, ребер жесткости и т.д.). При выборе технологической цепочки (технологического маршрута) обработки КЭ, включая получение заготовок, обработку до окончательного вида, сборку (при необходимости) необходимо минимизировать материалоемкость и стоимость КЭ. Этот этап анализа должен заканчиваться разработкой полного технологического маршрута создания КЭ и выбором наиболее технологичных материалов.

16.1.4. Классификация существующих материалов

В каждой технической области (отрасли) накоплен колоссальный опыт применения различных материалов. Поэтому на стадии выбора материалов для вновь разрабатываемого устройства необходимо знать *основные* материалы данной области техники, иметь представление о наличии, стоимости, свойствах и, что особенно важно, опыте применения данных материалов. Важно знать потенциальные *заменители* основных материалов, например, из числа более дорогих композитов, пластиков, керамик и др. Только после этого можно ставить вопрос о разработке *новых* материалов.

Классификация любых объектов есть процедура субъективная. При классификации материалов важны три направления: межатомная связь, структура и назначение. В рамках такого подхода при необходимости можно рассмотреть и некоторые свойства материалов.

Межатомная связь. Современные представления о природе сил связи в твердых телах основаны на квантово-механическом рассмотрении взаимодействия между электронами и ядрами атомов вещества. В целом характер межатомного взаимодействия определяется строением внешних электронных оболочек атомов. Это взаимодействие носит характер непрерывного обмена электронами между атомами, в результате которого атомы занимают наиболее энергетически выгодные позиции, как правило, соответствующие наиболее плотной упаковке атомов в твердом теле и минимуму свободной энергии Гиббса. В физике твердого тела[1] известны несколько вариантов взаимодействия электронов с атомами, определяющих межатомную связь: молекулярная, ионная, ковалентная и металлическая. В подавляющем большинстве материалов важными являются три вида межатомной связи: ионная, ковалентная и металлическая.

Ионная связь характерна для кристаллов, в узлах которых располагаются ионы с положительным и отрицательным зарядами. Между ионами действует кулоновское притяжение, определяющее

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.1.5.

силу межатомной связи. Ионная связь реализуется в кристаллах, содержащих металлические и неметаллические ионы, например NaCl (Na^+ и Cl^-). Координационное число ионных кристаллов определяется соотношением их радиусов. Металлы в ионных кристаллах имеют радиус меньше ионов неметаллов и занимают позиции между последними. Расположение атомов в кристалле NaCl показано на рис. 16.2.

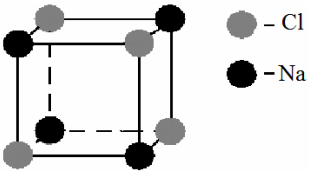


Рис. 16.2. Кристаллическая решетка NaCl

Ковалентная связь реализуется между атомами с незаполненными (электронами) внешними электронными оболочками примерно наполовину. При такой связи внешние электроны двух соседних атомов (с разными антипараллельными спинами) объединяются в пары, образуя общие орбиты вокруг обоих атомов. Энергия ковалентной связи возрастает по мере увеличения числа электронов в оболочке атома и составляет несколько электронвольт. Ковалентная связь возникает при малых расстояниях между атомами, поэтому она относится к короткодействующей связи атомов. Ковалентные связи – это направленные связи, так как они возникают при определенных взаимных ориентациях атомов, при которых области движения электронов должны пересекаться. Короткодействующие и направленного действия связи определяют высокую твердость и низкую пластичность материалов. Ковалентная связь превалирует в алмазе, кремнии и карбиде кремния, в германии и других кристаллах. Элементы ковалентной связи присутствуют в ОЦК и ГПУ металлах. Во многих неметаллических кристаллах имеет место *смешанная* химическая связь – *ионно-ковалентная* связь, которая представляет собой результат *резонанса* между ионной и ковалентной конфигурациями заряда.

В металлах преобладает *металлическая связь.* Атомы металлов имеют ограниченное число электронов на внешних валентных орбитах, которых недостаточно для образования ковалентных связей. Между атомами металла не может образоваться и полномасштабная ионная связь, так как металлические атомы обладают одинаковым сродством к электронам. Поэтому в металлах происходит

обобществление всех валентных электронов. На языке квантовой механики это означает перекрытие волновых функций (и электронных оболочек) многих электронов при сближении атомов. Металлический кристалл можно представить в виде некоторого объема положительно заряженных ионов, погруженных в газ коллективизированных электронов. Связь между атомами возникает благодаря постоянному взаимодействию положительных ионов с коллективизиронными электронами. Поэтому металлическая связь у *простых металлов* не имеет направленного характера взаимодействия, что проявляется в способности металлов пластически деформироваться на большие величины без разрушения связей, иметь высокие электро- и теплопроводность. Однако у *переходных* металлов вследствие незаполненности внутренних оболочек (например, *d*- и *f*-оболочек) имеет место так называемое обменное взаимодействие оболочек (электронов). Это проявляется в том, что возникает ортогонально направленные связи между атомами, т.е. признаки ковалентной связи. Рассмотрим возникновение признаков ковалентной связи на примере ОЦК металлов. Сближение ионов (в кристалле) в результате взаимодействия с коллективизированным электронным газом приводит к перекрытию внешних частей их ортогональных p^6-оболочек, и к появлению дополнительных обменных связей. Это ведет к организации таких ионов в неплотную ОЦК решетку с координационным числом, равным восьми, имеющую определенные признаки ковалентных кристаллов, например хрупкость, возникающую ниже температуры хрупко-вязкого перехода.

Таким образом, в металлах основным типом межатомной связи является металлическая. Однако в результате взаимодействия внутренних электронов возникают элементы направленных ковалентных связей. При определенных условиях в сплавах могут возникать элементы ионной связи.

По межатомным связям все материалы можно разбить на две группы: *металлы и неметаллы*. Металлы обладают хорошей электро- и теплопроводностью. По магнитным свойствам в зависимости от строения атома металлы могут быть диамагнетиками, парамагнетиками и ферромагнетиками.

Неметаллы – это вещества с ковалентной или ионной связью. По проводимости – это или полупроводники, или изоляторы. По магнитным характеристикам неметаллы охватывают все магнитные состояния: диамагнетики, парамагнетики, ферримагнетики и антиферримагнетики.

Структура материалов. По порядку расположения атомов материалы можно классифицировать на *кристаллические, аморфные* и *мезоморфические*. В кристаллах расположение атомов организовано в определенном порядке, который периодически повторяется в трех измерениях. В аморфных веществах расположение атомов лишено порядка в каком-либо измерении на больших расстояниях, хотя и наблюдается ближний порядок, о чем будет описано далее (см. гл. 20).

Углерод и некоторые другие вещества могут находиться в «полукристаллических» состояниях, характеризующихся периодичностью в одном или двух направлениях. Такое состояние называют мезоморфическим. В эту группу относят вещества со структурой в виде длинных цепочек (например, жидкие кристаллы) или различные двухмерные структуры (например, некоторые разновидности слюды).

Кристаллические материалы при рассмотрении дисперсности (измельчения) их структурных элементов (зерен) могут классифицироваться как монокристаллические, поликристаллические, микрокристаллические (с размером зерен доли микрометров) и нанокристаллические или ультрадисперсные (с размером зерен от долей микрометра до нескольких нанометров). Фазовое состояние кристаллических материалов, как известно из металловедения, формируется из твердых растворов, промежуточных соединений и смеси фаз.

Аморфные материалы или стекла делятся на два класса: металлы и неметаллы. Металлические аморфные материалы получают быстрым охлаждением расплава, и поэтому их фазовое состояние – это пересыщенные твердые растворы. Аморфные неметаллы – это широкий круг материалов в виде керамики (керметы, глины, цементы, бетоны и др.), высокополимеры (пластики, термопластики, синтетика, краски и др.), стекла и эластомеры (резины и др.).

Назначение материалов. Многие материалы современной техники, по сути, являются многофункциональными. Однако чисто субъективно всю совокупность материалов *по назначению* можно весьма условно разбить на две группы: конструкционные и функциональные.

Конструкционными называют материалы, обеспечивающие целостность и несущую способность конструкции тех или иных изделий. Для таких материалов важными, как правило, являются физико-механические свойства: предел прочности, предел текучести, предел длительной прочности (ползучести), предел выносливости (усталости), относительное удлинение, модули сдвига и упругости и другие свойства. В ряде случаев конструкционные материалы одновременно выполняют и другие функции. Например, материал оболочки твэла ядерного реактора, прежде всего, обеспечивает целостность и работоспособность твэла и является конструкционным материалом. Одновременно оболочка твэла изолирует ядерное топливо от контакта с теплоносителем и, по сути, выполняет функции защитной оболочки, является защитным материалом.

Функциональными называют материалы, характеризующиеся ярко выраженным свойством и предназначенные для создания специализированных изделий и устройств. Это могут быть материалы с особыми физическими свойствами, например электрическими (проводники, сверхпроводники, полупроводники, изоляторы), магнитными (магнитомягкие, магнитотвердые), тепловыми (теплоносители, теплопроводники, теплоизоляторы, термоэлектрики, материалы с аномальным формоизменением при нагреве, термохромные и др.), ядерными (ядерное топливо, замедлители и поглотители нейтронов и других видов излучения, выгорающие поглотители, размножители нейтронов и др.), оптическими, физико-химическими и другими свойствами. К функциональным материалам относятся аккумуляторы энергии, накопители водорода, катализаторы, сенсорные материалы – преобразователи того или иного внешнего воздействия в электрические сигналы или изменяющие свои размеры (электрохимические, газо-чувствительные, сцинтилляционные, термо(пиро)чувствительные, барочувствительные, фотоэлектрические, пьезоэлектрические и др.), материалы с эффектом памяти формы, припои, краски, мастики и другие материалы.

Конструкционные материалы. Классификация конструкционных металлических и неметаллических материалов дается во многих справочниках. Поэтому здесь кратко рассмотрим некоторые классы из них.

- *Материалы с повышенной и высокой прочностью*. В машиностроении в эту группу материалов входят в основном стали, которые по уровню легирования делятся на углеродистые ($\sigma_{0,2} \cong 500$ МПа), малолегированные ($\sigma_{0,2} \cong 1600$ МПа), среднелегированные ($\sigma_{0,2} <$ < 1750 МПа) и высоколегированные ($\sigma_{0,2} < 3400$ МПа).

- *Стали и сплавы для высоких температур*, к которым относятся теплостойкие и жаропрочные стали и сплавы: углеродистые стали (рабочая температура до 450 °С); низколегированные стали феррито-перлитного, перлитного и бейнитного классов (до 580 °С); релаксационно-стойкие стали (сплавы) мартенситного и перлитного классов (для работы в интервале 0,25–0,5 $T_{пл}$); высоколегированные стали мартенситного, мартенситно-ферритного и ферритного классов (до 630–700 °С); аустенитные стали с карбидным упрочнением (до 600 °С); высоколегированные стали аустенитного класса с карбидно-интерметаллидным упрочнением (до 800 °С); жаростойкие стали и сплавы на основе железа и никеля аустенитного, ферритного и феррито-мартенситного классов (до 800 °С); жаропрочные никелевые сплавы (до 800 °С) с широкими и ограниченными технологическими возможностями (обрабатываемостью); деформируемые сплавы на основе титана (до 350–550 °С); деформируемые сплавы на основе алюминия (до 300 °С); деформируемые сплавы на основе магния (до 150 °С); *литейные* стали и сплавы, включая никелевые (до 800 °С), титановые (до 500 °С), алюминиевые (до 350 °С), магниевые (до 150 °С) сплавы.

- Материалы с повышенными *технологическими* свойствами, включая чугуны, латуни (**Cu–Zn**+Al, Fe, Mn, Sn, Pb), бронзы (**Cu–Sn**+Al, Ni, Mn, Fe, Mg, Be, Si, Pb, P, Cr, Zr) и медно-никелевые сплавы (например, мельхиор).

- *Материалы триботехнического назначения*, включая износостойкие *твердые* (алмаз, керметы и керамики) и *мягкие* (например, баббиты: Sn+12Sb+6Cu).

- *Материалы с высокими упругими свойствами*, включая углеродистые стали ($\sigma_в \cong 2000$ МПа), специальные коррозионно-стойкие стали (с содержанием Cr > 13 %), бериллиевые бронзы (Cu–Sn–Be), аморфные сплавы на основе титана и никеля.

- *Материалы с малой плотностью и высокой удельной прочностью*, включая алюминиевые, магниевые, титановые и бериллиевые сплавы, полимерные материалы, дисперсно-упрочненные и эвтектические композиты, волокнистые композиционные материалы с неметаллической (полимерной, углеродной) матрицей.

- *Материалы, устойчивые к воздействию температуры и внешней рабочей среды*, включая коррозионно-стойкие материалы (и специальные покрытия), тепло- и жаростойкие сплавы, радиационно-стойкие сплавы, сплавы с малым газовыделением (газоотделением), материалы криогенной техники и другие.

Функциональные материалы. Номенклатура и количество функциональных материалов расширяется весьма интенсивно. Их классификацию по назначению проведем в следующей последовательности.

- *Инструментальные материалы* охватывают круг материалов для обработки резанием (стали, легированные вольфрамом и другими элементами, керметы с кобальтовой матрицей и карбидом WC, керамики типа SiC, Si_mN_n и др.), штамповые стали для холодного и горячего деформирования и рассчитанные на ударные нагрузки, другие материалы.

- *Материалы с особыми физическими свойствами*, включая:

- *электрические свойства*: *проводники* – сплавы Ag, Cu, Au, Al, Fe; *сверхпроводники* – Nb_3Sn, NbTi; *высокотемпературные сверхпроводники* (ВТСП) – керамики 4-х типов: $La_{2-x}M_xCuO_4$ (рабочая температура порядка 45 К); $Y(La)Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (100 К); $Bi_2(Sr,Ca)_3O_{8+\delta}$ (120 К) и $Tl_{1-2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ (160 К); *полупроводники* – Si, Ge, GaAs, CdS, $CuInSe_{21,}$ SiC, алмаз, $Si+B+P+Ta_mO_n$, аморфный Si для электроники, инфракрасной техники, оптоэлектроники и волоконной оптики, фотоэлектронных преобразователей, детекторов и сенсоров; *изоляторы* – керамики, стекло, полимеры, соединения.

- *магнитные свойства*: магнитомягкие материалы для электротехнических устройств (трансформаторов, преобразователей и др.),

основным из которых является сплав Fe–3Si и быстрозакаленные сплавы на основе железа; магнитотвердые материалы для постоянных магнитов на основе сплавов Nd–Fe–B, РЗМ–Fe–B+(Cu, Co, Zr);

- *тепловые свойства: термоэлектрические материалы* (термопары) на основе металлов и сплавов, используемых попарно в следующих комбинациях: Pt/Pt–Rh; Cu/константан (40Ni–60Cu); хромель (90Ni–10Cu)/алюмель (94,5Ni–2Al–2Mn–1Si–0,5Co); *теплопроводники* в виде металлов с максимальной теплопроводностью: Cu, Ag, Au, Al, Be, Mg; *сплавы с аномальными зависимостями тепловых свойств (термического расширения)* от температуры на основе железа и никеля: инвар (Fe–35Ni), сплавов Fe–Pt, Fe–Pd, Ni–Pt, Ni–Al;

- *теплоносители* в виде газов (He, CO_2), легкой и тяжелой воды, жидких металлов и их сплавов: Na, Na–K, Li, Pb, Pb–Bi, Pb–Li, расплавов солей металлов, например, Li–Be–F;

- *малая плотность* (высокая удельная прочность) – такие металлы, как Be, Al, Mg, полимеры, керамики, углеродные материалы, углепластики;

- *ядерные свойства*: способность к делению тяжелых ядер – *ядерное топливо* с использованием изотопов U^{235}, Pu^{239}, U^{233} на основе металлического урана и его сплавов (например, U–Mo, U–Zr и др.), на основе керамик UO_2, UC, UN и др., в виде дисперсных материалов (например, Al+UO_2) и микротвэлов в составе UO_2+C, UC+C; *замедлители нейтронов*, т.е. материалы с малой массой ядра – D_2O, H_2O, графит, Be, BeO и гидриды металлов; *поглотители ядерного излучения,* создаваемые для поглощения избытка нейтронов (B, B_4C, Gd, Sm, Eu, Hf, Cd и их соединения), нейтронов и γ-излучения (Pb, Eu_2O_3 и Dy_2O_3 в металлах, специальный бетон); выгорающие поглотители ($Cr_{10}B_2$, Gd_2O_3, Gd–Zr–Nb, Eu_2O_3); размножители нейтронов на реакциях (n,2n), (n,3n) – это сплавы на основе U, Be, Mo, Nb и др. металлов;

- *оптические свойства* – ключевые для *волоконно-оптических* материалов, включая стеклообразующие оксиды (P_2O_5+GeO_2+Ga_2O_3, SiO_2+GeO_2+Al_2O_3+NaO+As_2O_3), монокристаллы (CsBr, CsI), поликристаллы (AgCl, AgBr+AgCl, ZnSe) и др., *специальных (оптических) пленок* (просветляющих – Na_2O–BrO_3–SiO_2, отражающих –

Iu_2O_3–SnO_2, изменяющих цвет – TiO_2–SiO_2, SiO_2–R_xO_y (R – это Fe, Co, Cr) и *специальных стекол* (селективно поглощающих свет – As–Se–Ge (P, Tl, S), для инфракрасного излучения – ZrF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_4–LiF) и других материалов.

- Материалы с особыми *физико-химическими* свойствами, включая *аккумуляторы энергии* (накопители энергии в виде твердых электролитов: $PbAgI_5$, Ag/$PbAgI_5$/C; *материалы для накачки лазеров*: InGaP/GaAs/InGaAs; *аккумуляторы*: Li–SO_2 и др.; *накопители водорода*: интерметаллиды La, Ni), *катализаторы* химических реакций в виде керамики (Pt/SiO_2), фехралевой ленты (Pt/Fe–Cr–Al) и ультрадисперсных порошков (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3); *фотокатализаторы*, например из TiO_2.
- Материалы с «интеллектом», включая различные сенсоры, т.е. преобразователи внешнего воздействия в изменение свойств и размеров, в частности электрохимические, газочувствительные, сцинтилляционные (BiGe, BaF, CaF+Eu), термочувствительные (GeAs, MgO–Al_2O_3–SiO_2), фотоэлектрические (Si(B, P), SiC, PbS и др.), пьезоэлектрические (ZnO на GaAs), барочувствительные (GeAlAs) и другие, сплавы с эффектом памяти формы на основе никелида титана, меди и др. металлов.

16.1.5. Требования к свойствам материалов

Характеристика материала. Проведя анализы параметров и режимов работы КЭ (изделия), конструкции (устройства) и совместного действия узлов, возможной технологии изготовления изделия (КЭ), и изучив существующие (или применяемые) материалы в данной области техники, можем приступить к формулированию требований к тем свойствам, которыми должен обладать материал каждого КЭ. Однако целесообразно выделить те основные факторы, которые в условиях эксплуатации будут определять работоспособность и ресурс КЭ. При этом заданное обработкой исходное СФС материала не должно претерпевать изменения в течение всего срока эксплуатации. Такими основными факторами являются: рабочая *температура, напряжения*, окружающая среда и физические поля.

Для конкретного КЭ обычно можно выделить один основной фактор, например температуру, и несколько дополнительных, которые могут в наибольшей степени влиять на изменение СФС. Задача – создать (выбрать) материал, СФС которого не чувствительно (слабо чувствительно) к этим факторам. Если это так, то материал должен иметь некую основную характеристику, подчеркивающую стабильность его СФС в условиях эксплуатации. Такие *эксплуатационные характеристики* (часто называют "эксплуатационные свойства") имеет большинство материалов. Эти характеристики использовались, как показано выше, для классификации *конструкционных* материалов: жаропрочные, высокопрочные, коррозионностойкие и т.д. Поэтому, прежде чем формулировать требования к свойствам материалов, необходимо определить характеристику будущего материала и фактически определить его тип или, точнее, класс.

Основой эксплуатационных характеристик, указывающих на главное назначение конструкционных материалов, может быть степень *сопротивления*: *разрушению* (прочность, длительная прочность, выносливость, трещиностойкость), *трению* и *износу* (износостойкость), *эрозии* и *коррозии* (коррозионная, эрозионная стойкость), накоплению радиационных *повреждений* (радиационная стойкость) и др. Соответственно, материал, обладающий высокой степенью сопротивления, будет *прочным*, *высокопрочным*, *жаропрочным*, *термостойким*, *выносливым*, *износостойким*, *коррозионно-стойким*, *эрозионно-стойким*, *радиационно-стойким* и т.д.

На стадии выбора (разработки) материала необходимо дать и технико-экономическую характеристику, отразив в ней технологическую и стоимостную составляющие. Например, очевидно, что материал должен быть *технологичен* (и это следует конкретизировать с учетом технологии изготовления КЭ) и иметь минимальную (оптимальную) стоимость. В ряде случаев в характеристике нужно указать *физические* или *физико-химические* особенности. Например, конструкционный материал для оболочки твэла реакторов на тепловых нейтронах должен быть жаропрочным, радиационностойким, коррозионно-стойким и иметь *минимальный захват тепловых нейтронов*. Конструкционный материал рабочей камеры

термоядерного реактора тоже должен быть жаропрочным, радиационно-стойким, коррозионно-стойким и иметь *минимальное газовыделение* для поддержания глубокого вакуума в камере.

Таким образом, анализ условий работы завершают ***характеристикой*** выбираемого (разрабатываемого) материала, на основании которой формируют требование к свойствам материала, необходимым для обеспечения каждой эксплуатационной характеристики.

Свойства материалов. Понятие «свойство» – это философская категория, выражающая такую сторону рассматриваемого предмета, которая обусловливает его различие или общность с другим предметом (или предметами) и обнаруживается в его отношении с ним (с ними). Следовательно, свойство есть присущая данному материалу характеристика, определяемая в результате определенного тестирования (испытания, измерения) материала. Вся совокупность свойств материала в зависимости от природы (типа межатомной связи) и структуры делится на группы. Применительно к физическому материаловедению выделим наиболее значимые группы, а именно: физические, механические (физико-механические), физико-химические (термодинамические) и технико-экономические.

Совокупность физических, механических и физико-химических свойств материалов можно условно разбить на две группы: структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные свойства. Физические и физико-химические свойства материалов определяются в основном их природой, т.е. электронным строением атомов и их взаимодействием, и практически слабо зависят или вовсе не зависят от *микроструктуры*. Исключение составляют ферромагнетики, доменная структура которых связана с микроструктурой. В этой связи для изменения физических и физико-химических свойств необходимо провести действие на уровне электронных состояний материала. Это можно осуществить, например, путем легирования, причем наиболее чувствительными к изменению электронного состояния являются полупроводники и изоляторы и менее чувствительны – металлы.

Механические свойства, за исключением упругих констант (см. далее), являются *структурно-чувствительными* и, следовательно, изменение микроструктуры сопровождается изменением всего

комплекса механических свойств. Поэтому при создании нового материала важным, наряду с выбором заданного состава, является формирование оптимального (необходимого) СФС материала.

Физические свойства. Физические свойства проявляются при тестировании как результат процессов, протекающих в электронной подсистеме, и ее взаимодействия с атомами (ионами) и зависят от строения атома (числа электронов в атоме) вещества. Существует определенное классифицирование физических свойств веществ на тепловые (теплофизические), электрические, магнитные, ядерные, оптические и другие, причем необходимо подчеркнуть тесную взаимосвязь тепловых и термодинамических свойств.

Тепловые свойства. Наиболее важными тепловыми (и термодинамическими) свойствами материалов являются теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность, термическое расширение, теплоты (энтальпия) и температуры фазовых превращений, внутренняя энергия, энтропия, энергии активации тех или иных процессов переноса и др.

Напомним, что удельная *теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г вещества на 1 К.* Для каждого вещества существуют две характерные величины удельной теплоемкости – C_p и C_v, т.е. теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме, причем $C_p > C_v$. Обычно используют C_p (Дж/кг·К). По сути, теплоемкость характеризует отношение количества теплоты, сообщенного телу, к соответствующему повышению температуры. Физический параметр, характеризующий способность вещества проводить теплоту от нагретой части к холодной, называют *коэффициентом теплопроводности* λ (Вт/м К), который численно равен *количеству тепла, прошедшему через единицу площади в единицу времени при единичном градиенте температуры*. Параметр, характеризующий способность тела изменять линейные размеры при нагревании на 1 градус, называют температурным *коэффициентом линейного расширения* (средним в интервале температуры) α (1/К). Температуропроводность есть параметр *a*, связывающий теплоемкость, теплопроводность и плотность материала ρ (кг/м^3) следующим выражением:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}. \qquad (16.6)$$

Если рассматривать твердое тело как термодинамическую систему, то его состояние можно описать *функциями* (*параметрами*) *состояния*, т.е. такими физическими характеристиками системы, изменение которых при переходе системы из одного термодинамического состояния в другое целиком определяется значениями параметров *начального* и *конечного состояний* и не зависит от вида процесса этого перехода. Напомним, что к числу функций состояния относят[1] внутреннюю энергию U, энтропию S, энтальпию H, свободную энергию Гельмгольца F, свободную энергию Гиббса G. Абсолютные значения внутренней энергии и других функций состояния определить нельзя, и поэтому используют только величину разности количества внутренней энергии (энтальпии, свободной энергии и др.) двух состояний системы – ΔU, ΔH, ΔF, ΔG (Дж/кг или Дж/моль).

Внутренняя энергия (изохорно-изоэнтропийный потенциал) – это энергия, заключенная в твердом теле и имеющая своей причиной движение молекул, атомов и их составных частей; она равна полной энергии тела за вычетом кинетической и потенциальной энергий системы (тела) как целого и зависит от объема тела V, давления p и температуры T. Энтальпия (изобарно-изоэнтропийный потенциал) – это теплота процесса, протекающего при постоянном давлении, равная сумме $H = U + pV$. Энтропия – это функция состояния системы, полный дифференциал которой определяется как отношение бесконечно малого количества теплоты, сообщенной системе, к температуре системы, т.е. $dS = \delta Q/T$ (Дж/К). Свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермный потенциал) равна разности $F = U - TS$. Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермный потенциал) равна разности $G = H - TS$. Взаимосвязь функций состояния можно представить в виде схемы, представленной на рис. 16.3.

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 4.1.

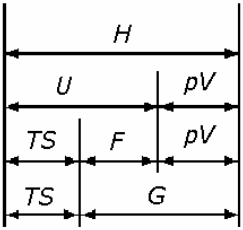


Рис. 16.3. Графическое представление функций состояния

К числу теплофизических свойств материалов отнесем и температуры: плавления, фазового превращения, кипения, испарения и др. *Температура – это термодинамическая величина, характеризующая состояние вещества при термодинамическом равновесии, причем абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии частиц вещества.*

Среди многих физических свойств, необходимых для выбора и/или разработки конструкционного материала, рассмотрим только некоторые, а именно ядерные, электрические и магнитные свойства.

Ядерные свойства. В соответствии с принятой терминологией атомы вещества с данным числом протонов и нейтронов в ядре принято называть *нуклидами*. Нуклиды с одинаковым числом протонов (т.е. принадлежащие одному химическому элементу) называют *изотопами*. Изотопы могут быть стабильными и радиоактивными. Для характеристики нуклидов используют: зарядовое число Z (число протонов в ядре), массовое число (атомный вес) A, период полураспада (для радиоактивных) изотопов $T_{1/2}$ (с), изотопный состав атома и тип распада для радиоактивных изотопов. Применительно к взаимодействию с различными видами излучения важными характеристиками являются сечения взаимодействия ядер (атомов) с излучением. Применительно к прохождению нейтронов через вещество различают сечения захвата нейтронов с указанием типа последующей после захвата реакции: $\sigma(n,\gamma)$ – радиационный захват, $\sigma(n,p)$, $\sigma(n,\alpha)$ и др., сечение упругого (и неупругого) рассеяния нейтронов $\sigma(n,n)$ или среднее сечение рассеяния нейтронов $\sigma_{рас}$, сечение поглощения нейтронов $\sigma_{пог}$ – как некая сумма сечений реакций взаимодействия нейтрона с ядрами в веществе. Все виды сечений измеряются в барнах, причем 1 б = 10^{-28} м^2. Поэтому величины *сечений захвата, рассеяния* и *поглощения нейтронов* являются константами заданного материала, характеризующими его ядерно-физические свойства, необходимые для выбора материалов конструктивных элементов, работающих в условиях радиационного воздействия.

Электрические и *магнитные* свойства материалов являются важной характеристикой специальных функциональных материалов. Применительно к конструкционным материалам важно знать такие характеристики, как электропроводность, магнитная восприимчивость и проницаемость, коэрцитивная сила, играющие определенную роль при эксплуатации конструкционных материалов в электромагнитных полях.

Электропроводность или обратная ей величина – *удельное электросопротивление* характеризуют степень взаимодействия электронов с ионами кристаллической решетки и зависят от сингонии (вида) кристалла, состава конкретного сплава и температуры. Поэтому величина, например, удельного электросопротивления является важной характеристикой состояния (чистоты) материала, его магнитной структуры.

Электросопротивление – это характеристика проводника, численно равная отношению электрического напряжения на концах проводника к силе тока через проводник. Удельное электросопротивление – это электрическое сопротивление проводника единичной длины при единичной площади поперечного сечения и измеряется в единицах Ом·м.

Дефекты кристаллической структуры (дислокации, вакансии, примеси и др.) обычно увеличивают удельное электросопротивление материала. При фазовых превращениях, процессах упорядочения и разупорядочения удельное электросопротивление изменяется существенно, что позволяет по этим изменениям судить о характере превращений в материалах. Электросопротивление чувствительно к внешнему воздействию на материал. Например, при гидростатическом давлении электросопротивление материалов изменяется вследствие ряда процессов, влияющих как на состояние электронной подсистемы, так и на состояние кристаллической решетки. В результате электросопротивление может как уменьшаться, так и увеличиваться. Упругая и пластическая деформация обычно увеличивают удельное электросопротивление вследствие искажения решетки и накопления деформационных дефектов.

Магнитная восприимчивость характеризует способность вещества (магнетика) намагничиваться в магнитном поле. Интенсив-

ность намагничивания (I) в не слишком сильных полях с напряженностью магнитного поля (H) связаны между собой следующей зависимостью:

$$I = \chi H, \tag{16.7}$$

где χ – *магнитная восприимчивость* – величина безразмерная, так как I и H измеряются в одинаковых единицах – А/м.

При внесении магнетика во внешнее магнитное поле с индукцией B_0 внутри него возникает собственное поле с индукцией $B_{вн}$, причем

$$B_{вн} = \mu_0 I, \tag{16.8}$$

где μ_0 – магнитная постоянная, равная $4 \cdot 10^{-7}$ Гн/м.

Вектор индукции результирующего магнитного поля в неферромагнетиках $B = \mu_0(H+I)$. Для однородного и изотропного вещества $B = \mu_0 \mu H$, где μ – относительная магнитная проницаемость магнетика, показывающая, во сколько раз магнитная индукция в рассматриваемой точке поля в данном веществе больше, чем в вакууме. Отсюда видно, что связь магнитной восприимчивости с относительной магнитной проницаемостью следующая: $\chi = \mu - 1$.

Все магнетики в зависимости от знака и значения модуля молярной магнитной восприимчивости делятся на три группы: диамагнетики, у которых $\chi < 0$ (порядка 10^{-8}–10^{-7} м^3/кмоль); парамагнетики, у которых $\chi > 0$ (порядка 10^{-7}–10^{-6} м^3/кмоль); ферромагнетики, у которых $\chi >> 0$ (порядка 10^3 м^3/кмоль). Кроме этого, нужно знать, что в отличие от диа- и парамагнетиков, у которых магнитная восприимчивость постоянная, у ферромагнетиков она является функцией напряженности магнитного поля. В технике легко намагничиваемые материалы (магнитомягкие) характеризуются относительной магнитной проницаемостью – $\mu = B/H$.

Таким образом, при выборе или разработке нового материала для эксплуатации изделия в магнитных полях, например, материала корпуса и первой стенки термоядерного реактора с магнитным удержанием плазмы, необходимо учитывать такие свойства, как магнитная восприимчивость или проницаемость материала.

Механические свойства. В зависимости от вида нагружения (растяжение, сжатие, изгиб, кручение, срез) и условий воздействия

(температура, скорость, периодичность, время нагружения) материалы принято характеризовать различными мерами сопротивления деформации и разрушению – характеристиками механических свойств. Механические свойства используют для описания поведения материала в нагруженном состоянии, его работоспособности, расчета размеров деталей. В качестве величин, описывающих механические свойства, применяют ряд следующих понятий.

Напряжение σ *– мера внутренних сил, возникающих в деформируемом теле под влиянием внешнего или внутреннего воздействия,* т.е. это сила F, отнесенная к единице исходной площади нагружения (деформирования) S_0 ($\sigma = F/S_0$), и измеряется в паскалях (Па = Н/м^2).

Деформация – это характеристика изменения размеров и формы тела. Относительная деформация при растяжении $\varepsilon = \Delta l/l_0$, где Δl – прирост исходной длины образца l_0 при деформации. Так же определяется и относительное удлинение δ**.** Относительное уменьшение поперечного сечения после разрыва называют относительным сужением поперечного сечения $\Psi = (S_0 - S_k)/S_0$.

Всю совокупность механических свойств условно можно разделить на три группы.

Первая группа содержит комплекс характеристик, определяемых при *однократном кратковременном* нагружении выбранного образца материала. К ним относятся упругие свойства: модуль нормальной упругости E (коэффициент пропорциональности между нормальным напряжением и относительным удлинением, т.е. $\sigma = E\varepsilon$, измеряется в ГПа)**,** модуль сдвига G (коэффициент пропорциональности между касательным напряжением и относительным сдвигом) и коэффициент Пуассона ν (абсолютное значение отношения поперечной деформации к продольной). Сопротивление малым упругопластическим деформациям определяется *пределами упругости* $\sigma_{упр}$ (*напряжение, при нагружении выше которого начинается пластическая деформация* – МПа), пропорциональности $\sigma_{пц}$ (*напряжение, при нагружении до которого деформации возрастают пропорционально напряжениям* – МПа) и текучести (условный) $\sigma_{0,2}$ (*напряжение, при котором остаточная деформация*

после снятия нагрузки составляет 0,2 % – МПа). Временное сопротивление (предел прочности) $\sigma_в$ (*напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, выдерживаемой образцом при нагрузке* – МПа), сопротивление срезу $\tau_{ср}$ (МПа) и сдвигу $\tau_{сдв}$ (МПа), твердость вдавливанием индентора (например, стального шарика – по Бринеллю) *НВ* (МПа), царапаньем (по шкале Мооса) являются характеристиками материала в области больших деформаций вплоть до разрушения.

Микротвердость $H_ц$ (МПа) – это *сопротивление вдавливанию алмазного индентора при очень маленьких нагрузках с получением малых глубин и размеров отпечатка.*

Степень деформируемости характеризуется относительным удлинением δ (общим δ_0 или равномерным $\delta_р$, которые определяются отношением абсолютного остаточного удлинения образца после разрыва к его начальной длине и измеряются в %) и относительным сужением сечения деформируемого образца ψ после разрыва (отношение уменьшения площади поперечного сечения образца после разрыва к начальной площади, измеряемое в %).

Вторая группа включает свойства и параметры, оценивающие сопротивление материалов *переменным и длительным статическим* нагрузкам. При многократном нагружении определяется *предел выносливости материала* $\sigma_{1,N}$. Различают многоцикловую и малоцикловую усталость по числу циклов (базе) нагружения материала. База многоцикловой усталости $N = 10^7–2\cdot10^7$ циклов, а малоцикловой – $N < 5\cdot10^4$. Испытания на малоцикловую усталость обычно проводят при пониженных частотах нагружения (ν = 0,1–5 Гц). Критериями сопротивления материала длительным статическим нагрузкам при повышенных температурах являются *предел ползучести* $\sigma_{пол}$ или *предел длительной прочности* $\sigma_{дл}$. Базой при данном испытании является время. *Пределом ползучести называют максимальное напряжение, которое при рабочей температуре вызывает заданную деформацию (обычно до 1 %) на определенной базе, например 10^4 ч*, т.е. $\sigma_{пол}$ необходимо записывать как $\sigma_{1\%}^{T_р}$. *Пределом длительной прочности называют максимальное напряжение, которое при заданной температуре вызывает разрушение материа-*

ла на базе определенного времени, например 10^4 ч, т.е. $\sigma_{дл}$ необходимо записывать как $\sigma^{T_р}_{10^4\,ч}$.

Третью группу составляют характеристики разрушения, которые обычно определяются на образцах с заранее выращенной начальной трещиной и оцениваются следующими основными параметрами: K_{1C} – *вязкость разрушения* ($МПа \cdot \sqrt{м}$), или критический коэффициент интенсивности напряжений при плоской деформации; K_C – вязкость разрушения ($МПа \cdot \sqrt{м}$), или критический коэффициент интенсивности напряжений при плосконапряженном состоянии; $a_к$ – *работа разрушения*, или удельная ударная вязкость (Дж/м^2), причем для образца с трещиной удельную работу разрушения характеризуют коэффициентом КСТ (ударная вязкость, определенная на образце с трещиной, Дж/м^2), а образца с кольцевым надрезом – KCU (ударная вязкость, определенная на образце с концентратором напряжений типа U, Дж/м^2); при усталостных испытаниях для характеристики разрушения используют параметр СРТУ – *скорость роста трещины усталости* при заданном размахе интенсивности напряжений ΔK.

Как было сказано выше, среди механических свойств только упругие свойства металлических материалов являются структурно нечувствительными характеристиками, связанными с параметрами кристаллической решетки (энергией межатомной связи) и практически не зависящими от режимов термомеханической обработки, если последние не вызывают аллотропических превращений. Для практически изотропных металлических поликристаллов упругие константы связаны соотношением $E = 2G(1+\nu)$. Упругие свойства определяют двумя способами: при статических испытаниях ($E_{ст}$, $G_{ст}$) или динамическим методом ($E_{дин}$, $G_{дин}$) по резонансной частоте колебаний тонкого стержня под действием малых напряжений. Значения упругих констант, определенных обоими методами, совпадают при комнатной температуре, но с ростом температуры измерений при статических испытаниях сказывается влияние деформации ползучести (заниженные значения упругих характеристик).

Все другие механические свойства в большей или меньшей степени структурно чувствительны и анизотропны. Обычно уровень

прочности, пластичности, выносливости и характеристик разрушения в продольном направлении (относительно оси деформации) полуфабриката выше, чем в поперечном. Однако возможна и «обратная» анизотропия, например, для некоторых титановых сплавов. Важно подчеркнуть, что между некоторыми характеристиками механических свойств экспериментально установлены зависимости, позволяющие с достаточной степенью точности *оценивать* предел прочности материала по значениям твердости, а сопротивление срезу – по пределу текучести и др. Существуют корреляционные связи между пределом выносливости и пределом прочности, а также между различными характеристиками разрушения.

Механические свойства определяют термомеханическое поведение элементов различных конструкций, конструктивную прочность и в значительной степени работоспособность и живучесть материалов, долговечность и надежность элементов конструкции.

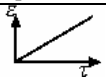
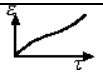
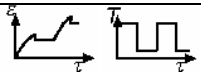
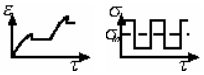
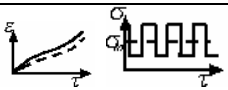
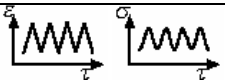
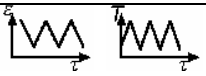
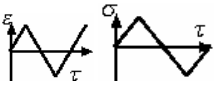
Конструктивная прочность – это прочности конкретной конструкции.

Надежность изделий – свойство изделия выполнить заданные функции, сохраняя свои эксплуатационные показатели в заданных пределах в течение требуемого промежутка времени или требуемой наработки, а *долговечность* — свойство изделия сохранять работоспособность до предельного состояния (невозможности его дальнейшей эксплуатации). Таким предельным состоянием материала может быть разрушение, потеря формы или размера, потеря устойчивости, износ, накопление внутренних дефектов. Понятие долговечности отличается от *живучести,* под которой понимают способность материала работать в поврежденном состоянии после образования трещины.

Работоспособность конструктивных элементов энергонапряженной техники в значительной степени определяется эксплуатационными условиями, а именно: временными зависимостями и значениями напряжений, деформаций и температур, наличием агрессивной среды, а в ряде случаев – радиационного излучения. Возможные виды деформирования конструктивных элементов ЯЭУ представлены в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Возможные виды деформирования конструкционных элементов ЯЭУ

Вид деформирования	Зависимости деформации, напряжения и температуры от времени	Измеряемая характеристика	Примечание
Растяжение (сжатие)	 p = const, T = const	$\sigma_{в}^{T_п}$, $\sigma_{0,2}^{T_р}$, $\delta^{T_р}$, $\Psi^{T_р}$	p – нагрузка
Ползучесть	 σ = const, T = const	$\sigma_{\%,ч}^{T_р}$, $\sigma_{ч}^{T_р}$	σ – постоянное напряжение
Ползучесть неизотермическая	 σ = const	$\sigma_{\%,ч}^{T_р}$, $\sigma_{ч}^{T_р}$	
Ползучесть при циклических напряжениях	 T = const	$\sigma_{\%,ч}^{T_р}$, $\sigma_{ч}^{T_р}$	σ_m – среднее напряжение
Ползучесть динамическая	 T = const	$\sigma_{\%,ч}^{T_п}$, $\sigma_{ч}^{T_р}$	
Усталость (высокотемпературная)	 T = const	$\sigma_{-1,N}^{T_п}$	
Термоусталость	 σ = 0	$\sigma_{-1,T}$	
Усталость малоцикловая		$\sigma_{-1,T}$	$N_{ц} \le 10^4$

В случае растягивающих (сжимающих) нагрузок работоспособность материала в части зависимости от его свойств будет определяться пределом прочности на разрыв и запасом пластичности. При длительной эксплуатации при достаточно высоких температурах например, выше 200 °С для сплавов циркония, 360 °С для углеродистой стали и 450 °С для коррозионно-стойкой стали материал

будет деформироваться при напряжениях, меньших предела текучести (вследствие ползучести). В данном случае важными ограничивающими характеристиками материала являются предел ползучести и предел длительной прочности.

Однако часто явление ползучести материалов протекает в условиях циклирования температуры, напряжений и при наличии вибрации и поэтому интерес представляют данные о характеристиках неизотермической, нестационарной и динамической ползучести.

При режимах эксплуатации материала, связанных с цикличностью механических нагрузок, работоспособность будет зависеть от циклической прочности, важной характеристикой которой является предел выносливости материала.

Напомним, что в зависимости от числа циклов нагружения, необходимого для достижения предела выносливости материала, различают явление усталости (число циклов $N > 10^5$, суммарная деформация незначительная), малоцикловой усталости ($N < 10^4$) и повторно-статического разрушения *(*$N < 10^2$*,* значительные деформации).

Основной характеристикой материала, описывающей его сопротивление усталости, является *предел выносливости* $\sigma_{-1,N}$, представляющий собой *наибольшее циклическое напряжение, выдерживаемое материалом неограниченное число раз* (обычно более 10^7 раз*)*. Предел выносливости при симметричном цикле нагружения обозначают σ_{-1}, при несимметричном – σ_R. Для материалов, при испытании которых кривая усталости непрерывно понижается с увеличением числа циклов, устанавливают предел ограниченной выносливости. В этом случае обязательно указывают число циклов N (базу испытаний) – $\sigma_{-1,N}$ или $\sigma_{R,N}$. При циклическом изменении тепловых потоков, вызывающих соответствующее изменение температуры, необходимо знать величины предела выносливости материала в условиях термической усталости ($\sigma_{-1,T}$).

Таким образом, работоспособность материала и, следовательно, КЭ будет определяться рядом его механических характеристик, полученных при испытании в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным.

Основными методами оценки работоспособности конструкций или КЭ являются стендовые, натурные и эксплуатационные испытания. Однако в ряде случаев, например из-за высокой трудоемкости или больших материальных затрат, эти испытания нельзя осуществлять полностью или частично. В таком случае, а также при разработке или проектировании, например, оптимальной заданной конструкции, проводят расчетное обоснование прочности элементов установок. При этом по соответствующим нормам с учетом эксплуатационных условий проводят оценки прочности по таким предельным состояниям, как вязкое и хрупкое разрушение, пластическая деформация, потеря устойчивости, изменение формы и размеров, появление макротрещины, например, при циклическом нагружении.

Обоснование прочности конструкции проводят в два этапа. Сначала выбирают основные размеры конструкции, а затем осуществляют поверочный расчет. При выборе размеров изделия в качестве основных используют такие механические характеристики, как пределы прочности и текучести, ползучести и длительной прочности с учетом соответствующих запасов.

При поверочном расчете, служащем обоснованием прочности проектируемого элемента конструкции, учитывают все нагрузки и эксплуатационные условия и, по существу, проверяют допустимость возникающих напряжений и деформаций. В процессе расчета необходимо учесть изменение механических характеристик вследствие взаимодействия (совместимости) материалов, их коррозионно-эрозионного поведения, неоднородности полей излучения и температур, возможных структурных превращений в процессе эксплуатации. Поверочный расчет должен четко коррелировать с функциональным назначением конструктивного элемента, его формой (размерами), характером и величиной прикладываемых нагрузок и температурных воздействий, определяющих предельное состояние элемента. Исходя из этого расчет может быть проведен на статическую прочность (например, корпуса ВВЭР), устойчивость (например, корпуса ТЯР, оболочки твэла), циклическую прочность (например, корпуса ИТЯР), длительную прочность (например, канальных труб, оболочек твэла) и др. Во всех случаях

удовлетворение условий прочности проверяется для наиболее напряженных участков элементов конструкции путем вычисления *приведенных* напряжений и их сравнения с *допускаемыми*. Например, критерий прочности при расчете конструкции в условиях статического нагружения можно представить в виде $\sigma_{пр} < [\sigma]$, где $\sigma_{пр}$ – приведенное напряжение; $[\sigma]$ – допускаемое напряжение. Допускаемое (номинальное) напряжение, например, для корпуса реактора, работающего под давлением (ВВЭР), принимают наименьшим из следующих значений:

$$[\sigma] = \min [\sigma_в/n_в; \sigma_{0,2}/n_{0,2}; \sigma_п/n_п; \sigma_{дл}/n_{дл}]^{T_р}, \qquad (16.9)$$

где $T_р$ – рабочая температура; $n_в$, – запас прочности ($n_в$, = 2,5); $n_{0,2}$ – запас по пределу текучести ($n_{0,2}$ = 1,5); $n_п$ – запас по пределу ползучести ($n_п$ = 1,2); $n_{дп}$ – запас по пределу длительной прочности ($n_{дп}$ = 2,0).

При расчете на статическую прочность при высокой рабочей температуре важно определить факторы, лимитирующие работоспособность материала: или деформация, или разрушение. Если ограничение накладывается на величину допускаемой деформации, то в формуле (16.9) определяющей характеристикой будет предел ползучести с указанием допустимой деформации.

Если ограничивающим фактором является разрушение, то определяющей характеристикой будет предел длительной прочности. Расчет изделий на устойчивость требует знания модуля нормальной упругости материала (E). При расчетах на прочность при длительной эксплуатации в условиях высоких температур необходимо знать пределы ползучести и длительной прочности материала в условиях, близких к эксплуатационным.

В общем случае для характеристики или расчета сопротивления материалов пластическим деформациям и разрушению с позиций статической прочности требуется знание минимум четырех механических характеристик материала: пределов прочности, текучести, ползучести и длительной прочности. В этом случае определяют эквивалентное (максимально допустимое) напряжение как минимальную величину указанных выше пределов, т.е. $\sigma_{э\,max} \le \min[\sigma_i]$, а также определяют возможные механизмы деформации.

При определении механизмов деформации материала в процессе эксплуатации важными являются величины максимально допустимого *приведенного* напряжения (определяемого отношениями σ/E или τ/G, где σ – нормальное, а τ – сдвиговое напряжения, E – модуль Юнга, G – модуль сдвига) и *приведенной* рабочей температуры (определяемой отношением рабочей температуры к температуре плавления материала – $T_р/T_{пл}$). Зная приведенные напряжения и температуры, по известным в литературе *картам деформации*, которые строятся для материалов в координатах: приведенные напряжения – приведенные температуры, т.е. $\sigma/E = f(T_р/T_{пл})$ или $\tau/G = f(T_р/T_{пл})$, определяют основной механизм деформации материала (рис 16.4).

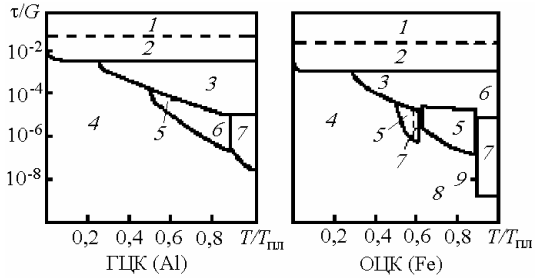


Рис. 16.4. Типичные карты деформации для ОЦК и ГЦК металлов:
1 – теоретическая прочность при сдвиге (τ/G): (ГЦК – 0,033–0,045; ОЦК – 0,100–0,125); *2* – дислокационное скольжение; *3* – дислокационная ползучесть; *4* – область упругости; *5* – зернограничная ползучесть (Кобла); *6* – диффузионная ползучесть (переползание дислокаций, миграция атомов); *7* – диффузионная ползучесть (образование и миграция вакансий); *8* – превращение $ОЦК_{\alpha-Fe} – ГЦК_{\gamma-Fe}$; *9* – превращение $ГЦК_{\gamma-Fe} – ОЦК_{\delta-Fe}$

Если рабочая температура относительно низкая ($T_р < 0{,}3 \cdot T_{пл}$), то выбираемый материал должен отвечать критериям прочности. Если же $T_р > 0{,}3$–$0{,}4$, то выбираемый материал должен отвечать критериям длительной прочности, т.е. быть жаропрочным. Если возможны циклические изменения температуры, то материал должен быть термостойким и так далее.

Механические свойства позволяют определить долговечность конструктивных элементов в условиях циклирования механической

нагрузки, при этом используют значения предела выносливости материала. Для конструктивных элементов, работающих под действием больших давлений, необходимо проводить оценку надежности материалов, их сопротивления хрупкому разрушению. Это важно в том случае, если материал склонен к охрупчиванию в процессе эксплуатации вследствие старения, накопления радиационных дефектов, коррозионного взаимодействия со средой (водородное охрупчивание, межкристаллитная коррозия), действия остаточных напряжений, статических и динамических перегрузок и других причин. В качестве критериев определения *надежности материала*, т.е. его сопротивления внезапному хрупкому разрушению, могут быть использованы температурный запас вязкости ΔT, критическая длина трещины $l_{кр}$ или удельная работа зарождения и роста трещины a_k, коэффициент интенсивности напряжений K_{1C}.

Температурный запас вязкости определяется по формуле $\Delta T = T_р - T_{хр}$, где $T_р$ – рабочая температура, $T_{хр}$ – критическая температура хрупкости, соответствующая переходу металла из пластичного в хрупкое состояние. Поэтому для применяемых материалов важно знать $T_{хр}$, значение которой в общем случае может быть найдено по следующей формуле:

$$T_{хр} = T^0_{хр} + \Delta T_N + \Delta T_{ст} + \Delta T_{рад} + \Delta T_{кор}, \qquad (16.10)$$

где $T^0_{хр}$ – критическая температура хрупкости материала в исходном состоянии; ΔT_N – сдвиг критической температуры вследствие накопления усталостных повреждений; $\Delta T_{ст}$ – сдвиг вследствие старения материала в процессе эксплуатации; $\Delta T_{рад}$ – сдвиг вследствие накопления радиационных повреждений; $\Delta T_{кор}$ – сдвиг вследствие коррозионного взаимодействия со средой. Удельная работа зарождения и роста трещины

$$a_k = a_з + a_р, \qquad (16.11)$$

где $a_з$ – работа зарождения трещины; $a_р$ – работа роста трещины. Представление удельной работы зарождения и роста трещины в виде двух слагаемых позволяет лучше оценить сопротивление материала хрупкому разрушению. Высокопрочные материалы имеют высокие значения $a_з$ и низкие $a_р$, а пластичные материалы – низкие

значения $a_з$ и высокие $a_р$. Высокой конструктивной прочностью обладают материалы, имеющие наибольшие значения a_k, $a_з$ и $a_р$.

Коэффициент интенсивности напряжений K_1 характеризует локальное повышение уровня растягивающих напряжений у вершины трещины. При длине трещины, равной $2l$, $K_1 = \sigma\sqrt{\pi l}$. Коэффициент K_1, можно рассматривать как напряжение, действующее впереди вершины трещины вдоль направления ее распространения на заданном расстоянии от вершины. Тогда критическое значение коэффициента интенсивности напряжений в случае плоского деформированного состояния называют *вязкостью разрушения* и обозначают K_{1C}, причем $K_{1C} \sim \sqrt{EG_{1C}}$, где G_{1C} – работа образования новой поверхности раздела, а E – модуль нормальной упругости.

С позиций оценки интенсивности напряжений в вершине трещины считают, что эксплуатация конструктивного элемента (например, корпуса реактора) безопасна, если

$$K_{1C} \le [K_{1C}], \qquad (16.12)$$

где $[K_{1C}]$ — допускаемое значение вязкости разрушения K_{1C}. Допускаемые значения K_{1C} могут быть получены экспериментально.

Рассмотренные критерии работоспособности важны для сталей, используемых для изготовления корпусов реакторов и других сосудов давления, так как они относятся к классу хладноломких материалов. При достаточно низкой температуре, например, в процессе гидравлических испытаний корпуса (20–100 °С) и расхолаживания реактора опасность хрупкого разрушения возрастает, и оно должно быть предотвращено соответствующим выбором состава стали, обеспечивающим необходимое сочетание величин $T_{хр}$, $a_к$, K_{1C}.

Таким образом, с точки зрения надежности и работоспособности конструктивных элементов (и материалов) ЯЭУ среди механических характеристик материала важное значение имеют пределы прочности, текучести, ползучести, длительной прочности и выносливости, модуль нормальной упругости, относительные удлинение и сужение сечения, удельная работа разрушения и вязкость разрушения, а также критическая температура хрупкости материала. Значения этих характеристик материалов в общем случае должны отвечать комплексу оптимальных требований.

Материал при рабочей температуре должен иметь максимально достижимые значения следующих параметров: кратковременной прочности, пластичности, длительной прочности, нестационарной и неизотермической ползучести, обеспечивающие непревышение предельно допустимого значения деформации ползучести, сопротивления усталости (выносливости), в том числе неизотермической, мало- и многоцикловой, сопротивления термической усталости и других механических свойств.

Физико-химические свойства. Физико-химические свойства конструкционных материалов – это *совокупность свойств, характеризующих степень химического взаимодействия материалов с окружающей технической средой,* например с теплоносителями (водой, газами, жидкими металлами, солями металлов и др.), с газами (остаточным или нарабатываемым газом), с контактирующими материалами. Практический интерес представляет *совместимость* материалов, т.е. степень химического взаимодействия конструкционного материала со всеми его окружающими материалами.

Материалы считают *совместимыми* в конкретных температурно-временных условиях, если химическое взаимодействие между ними отсутствует или настолько мало, что не изменяет заметно состав, структуру и свойства конструкционного материала. Обычно задача обеспечения совместимости материалов является комплексной, так как зависит не только от вида материалов, но и от конструкторского решения тех или иных элементов (узлов) установки, их назначения и режимов работы. Например, материал оболочки твэла ВВЭР снаружи омывается смесью воды и пара, а изнутри контактирует с ядерным топливом и продуктами деления топлива. Материал корпуса рабочей камеры ТЯР с одной стороны контактирует с разряженной средой (остаточное давление водорода 10^{-8}–10^{-1} Па) и плазмой, а с другой стороны омывается теплоносителем.

Особо внимательно необходимо изучать систему «металл–водород» с позиций *поглощения* водорода, его *проницаемости* и *влияния на свойства* металлов. Водород в металлах образует твердые растворы, химические соединения (гидриды), комплексы «дефект–водород», сегрегации в микропустотах, и поэтому поглоще-

ние и захват водорода – это многофакторный процесс. Применительно к ТЯР большое значение с точки зрения получения вакуума и загрязнения плазмы «холодным» газом играет реэмиссия (рециклинг) водорода, определяемая десорбцией водорода под действием излучения плазмы, протекающей одновременно с захватом, диффузией и молекулярной рекомбинацией водорода, его отражением от стенки рабочей камеры.

По поглощению и захвату водорода металлы делятся на группы по степени растворимости и характеру изменения теплоты растворения: 1) металлы с экзотермической реакцией растворения, имеющие высокую растворимость при относительно низкой температуре (Ti, V, Zr, Nb и др.); 2) металлы с эндотермической реакцией растворения, имеющие низкую растворимость водорода, возрастающую с ростом температуры (Mo, Al, Ni, Cu и др.). Практически все металлы поглощают, а при облучении захватывают водород.

Процесс поглощения водорода определяется его адсорбцией на поверхности и диффузией в объеме металла, зависит от температуры и степени радиационного повреждения, дислокационной структуры и других структурных особенностей металлов. Механизмами, контролирующими выход водорода из металла, наряду с термодесорбцией, могут быть рекомбинация хемосорбированных молекул на поверхности, разрушение комплексов типа H–*V*, H_2–*V* и др. (здесь *V* – вакансия).

Проницаемость водорода через конструкционные материалы зависит от его растворимости и коэффициента диффузии. Увеличению проницаемости способствуют механические напряжения в упругой и пластической областях деформирования, повышение чистоты поверхности, воздействие на материал плазмы тлеющего разряда и облучения, увеличение температуры материала, его СФС. Эффективным барьером для проницаемости водорода являются многослойные покрытия. С точки зрения требований к материалам ТЯР важно иметь минимальные значения водородопроницаемости (на уровне 10^{-15}–10^{-13} $м^2с^{-1}Па^{1/2}$), что позволит получать высокий вакуум за реальное время.

Высокие химическая активность и диффузионная подвижность изотопов водорода могут вызывать значительные изменения

свойств конструкционных материалов. В инженерной практике хорошо известно водородное охрупчивание металлов и сплавов, работающих длительное время в водородсодержащих средах. Представляет интерес анализ влияния водорода на охрупчивание конструкционных материалов при так называемой *водородной коррозии*. Водородная коррозия как результат химического взаимодействия водорода с материалами, особенно сталями, может привести к нежелательным явлениям: *обезуглероживанию* сталей в результате образования углеводородов (типа CH_4) при температуре $T > 450–500$ °С; *разложению* карбидов, нитридов, оксидов; *понижению энергии образования* дефекта упаковки и *поверхностной энергии*, что приводит к увеличению плотности дефектов упаковки и объема пустот, резкому снижению пластичности и охрупчиванию материалов.

Взаимодействие водорода с карбидами, например, по реакции $Fe_3C + 2H_2 \rightarrow 3Fe + CH_4$ при $T \sim 450$ °С идет с образованием метана, накопление которого из-за большого молекулярного объема (по сравнению с атомарным объемом железа) происходит в микропустотах и является одной из причин обезуглероживания и охрупчивания, может быть причиной образования блистеров при облучении ионами водорода углеродсодержащих материалов.

Охрупчивание материалов существенно зависит от температуры и растворимости водорода: чем выше растворимость, тем больше охрупчивание при снижении температуры. Вследствие этого охрупчивание ферритных сталей в несколько раз меньше, чем аустенитных. Растворимость водорода и охрупчивание сталей уменьшаются при легировании алюминием, кремнием и марганцем. Положительно влияют на водородную коррозию стали металлы V, Ti, Mo, Cr, т.е. карбидообразующие элементы. В целом, водородное охрупчивание материалов зависит от внешних (среда, температура, напряжения, скорость и характер деформации) и внутренних (структура, состав, растворимость водорода, присутствующие примеси) факторов, определяется количеством водорода в материале.

Для предотвращения водородного охрупчивания накладывают определенные ограничения на концентрацию водорода в материалах (табл. 16.2).

Таблица 16.2

Предельно допустимая концентрация водорода в металлах для предотвращения водородного охрупчивания

Материал	Минимально допустимая рабочая температура, °С	Предельно допустимая концентрация $C_{н2}$ / $C_{ме}$, %
Тугоплавкие металлы:		
Mo	600	10^{-6}
Nb, V	600	10^{-3}
Коррозионно-стойкие стали	–20 – +20	$2 \cdot 10^{-3}$

При оценке степени взаимодействия материала с изотопами водорода необходимо контролировать:

1) влияние изотопов водорода на изменение температуры хрупко-вязкого перехода ($\Delta T_{хр} > 0$);

2) степень проницаемости изотопов водорода ($J \sim 10^{-15}$–10^{-13} $м^2 \cdot с^{-1} \cdot Па^{1/2}$);

3) поглощение изотопов водорода материалом (минимальное);

4) удельную скорость *газовыделения* ($J \sim 10^{-8}$–10^{-6} $м \cdot Па \cdot с^{-1}$).

Комплекс физико-химических свойств, определяющий совместимость конструкционных материалов с окружающими материалами, включает энергию межатомной связи, электродный потенциал металла (относительно водородного электрода), сродство металла к кислороду и другим активным элементам среды, выраженное через изменение свободней энергии, например Гиббса, при образовании соединений. Стандартный электродный потенциал элементов таблицы Менделеева изменяется в широких пределах от лития ($E^0_Н$ = –3,045 В) до золота ($E^0_Н$ = +1,68 В). Чем отрицательнее $E^0_Н$, тем он активнее взаимодействует с кислородом, отдавая e^-, т.е. является химически активным элементом, склонным к взаимодействию.

Склонность элемента к *пассивации*, т.е. способность элемента создавать прочный оксид, можно оценить по величине свободной энергии Гиббса. Чем больше (по абсолютному значению) отрицательная величина энергии Гиббса, приходящаяся на один атом в

оксиде, тем он прочнее[1]. Увеличение склонности металлов к пассивации нарастает в ряду: Cu–Fe–Ni–Mo–Be–Nb–Zr–Ti. По величинам свободной энергии Гиббса можно определить и устойчивость других соединений элементов, включая интерметаллиды. Действует то же правило: чем больше (по абсолютному значению) отрицательная величина энергии Гиббса, приходящаяся на один атом в соединении, тем прочнее соединение элементов.

В качестве фактора для оценки устойчивости фаз и соединений используют *элетроотрицательность,* определение которой дано ранее[2]. Напомним, что электроотрицательность по Полингу – это способность атома в молекуле (хим. соединении) «притягивать» к себе и удерживать электроны. Поэтому электроотрицательность есть средняя величина энергии ионизации ($R \rightarrow R^+ + e^-$) – J и сродства атома к электрону ($R + e^- \rightarrow R^-$) – A, т.е. элетроотрицательность $\chi = (A + J)/2$**.** В литературе имеются различные варианты расчета величины χ (см. п. 16.2.3).

При оценке совместимости конструкционного материала с теплоносителем и газообразными средами необходимо контролировать скорость продвижения коррозионного фронта ($v_{кор}$ должна быть не более $(1–5)\cdot10^{-2}$ мм/год), глубину поврежденного коррозией слоя ($h_{кор}$ должна быть менее 1 мм), величину слоя конструкционного материала, растворенного, например, в теплоносителе ($t_{кор} < 1$ мм).

В качестве критериев совместимости материалов можно рассматривать отсутствие образования легкоплавких эвтектик, интерметаллидов и химических соединений и заметной растворимости, ухудшающих физико-механические свойства материалов.

При формулировании требований к физико-химическим свойствам конструкционного материала необходимо помнить, что облучение материалов ускоряет коррозию, и поэтому так называемая радиационная коррозия несколько выше коррозии окислительной (растворительной). Необходимо знать, что в ряде случаев может происходить резкое повышение скорости коррозии – коррозионный срыв –

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 6.2.4.
[2] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.1.5.

вследствие изменения ее механизма. Например, такое возможно при изменении окислительного механизма на гидридообразующий при взаимодействии, например, циркония с водой (T > 360 °С), коррозионно-стойкой стали с натрием при повышенном содержании в теплоносителе и (стали) кислорода (при $T_р$ > 650 °С).

Для термоядерных установок и реакторов с магнитным удержанием плазмы для получения качественного вакуума важными являются *газосодержание* и *сорбирующая способность* материала. Мерами их оценки служат: скорость газовыделения, газопроницаемость (см. выше) и скорость десорбции, которая не должна превышать 10^{-2} частиц на бомбардирующую частицу в секунду.

Технико-экономические характеристики. К числу технико-экономических характеристик относятся доступность, стоимость и технологичность материалов.

Под *доступностью* понимается обобщенный показатель, характеризующий распространенность основных химических элементов материала в природе и объем его производства. Химические элементы по степени распространенности в земной коре можно разделить на ряд классов, представленных в табл. 16.3, причем объем их производства существенно определяет цену элементов. С этой позиции показатели доступности и стоимости связаны между собой через цену химических элементов, входящих в состав материала, и их распространенность. Стоимость материала определяется затратами ресурсов (времени, энергии) на его получение, включая способы производства и технологию обработки для придания материалу товарного вида.

Под *технологичностью* материалов следует понимать их способность поддаваться различным методам горячей и холодной обработки: легко плавиться и заполнять форму, обрабатываться давлением (коваться) и резанием (обрабатывающим инструментом), паяться, свариваться и т.д. *Литейные свойства* материалов характеризуются *жидкотекучестью* (способностью заполнять заданные литейные формы), склонностью к усадке (к сокращению объема при затвердевании и последующем охлаждении) и ликвации (образованию неоднородностей химического состава твердого сплава в различных частях заготовки).

Таблица 16.3

Распространенность химических элементов в земной коре

Класс	Предел массового содержания, %	Элемент	Число в классе	Суммарная масса элементов, %
Преобладающие	Более 1	O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H	9	99,34
Распространенные	0,01–1	Ti, P, Mn, F, Ba, Sr, S, C, Zr, V, Cl, Cr, Rb	13	1,115
Редкие	10^{-5}–10^{-2}	Ni, Zn, Ce, Cu, Y, La, Nd, Co, Sc, N, Li, Nb, Ga, Pb, B, Th, Pr, Sm, Gd, Ar, Hf, Dy, Cs, Be, Er, U, Br, Ta, Sn, As, W, Ho, Eu, Tb, Lu, I, Tu, Tl, Yb, Sb, Cd, Pt, Bi, Ge, Mo	45	0,0652
Редчайшие	10^{-15}–10^{-5}	In, Hg, Ag, Se, Po, Os, Ru, Rd, Ir, Rh, He, Ne, Au, Te, Re, Kr, Xe, Ra, Pa, Rn,Ac	21	0,00005
Искусственные	–	Tc, Pm, At, Fr, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ku	16	–

Понятие *ковкости* относится обычно к металлам и сплавам и характеризует их способность при наименьшем сопротивлении деформироваться и принимать новую форму под влиянием внешних усилий без нарушения целостности. Металлы и сплавы могут обладать ковкостью как в холодном, так и в нагретом состоянии. Например, хорошей ковкостью обладают стали в нагретом состоянии, а алюминиевые сплавы – и в холодном. Под *свариваемостью* материалов понимается способность создавать прочные соединения путем их местного нагрева до расплавления или пластического состояния. Например, хорошей свариваемостью обладают углеродистые стали, худшей свариваемостью – медные и алюминиевые сплавы, сплавы тугоплавких металлов.

Технологичность материалов в значительной степени определяет технологичность изделий или узлов, основными критериями

оценки которой являются *трудоемкость* и *себестоимость* изготовления, оптимальность сборки, упрощение изготовления заготовок и т.д.

Общую технологичность конструкции изделия можно оценить следующими показателями: 1) трудоемкость конструкции (в часах); 2) коэффициент использования металла (материала); 3) степень использования стандартных и нормализованных деталей и сборочных единиц; 4) доля деталей оригинальной и сложной конструкции; 5) доля использования деталей в ранее существующих конструкциях; 6) коэффициент повторяемости одноименных деталей; 7) себестоимость деталей, сборки изделия; 8) ремонтопригодность изделия.

Технико-экономические свойства материалов ЯЭУ должны отвечать следующим требованиям: 1) широкая распространенность в природе (земной коре) химических элементов, входящих в состав материала; 2) минимальная стоимость материала, т.е. простота и освоенность добычи руды и металлургии материала, широкая практика применения; 3) технологичность материала, включая достаточное сопротивление окислению и необходимую жидкотекучесть при получении отливок, малую склонность к усадочным пустотам, горячим и холодным трещинам при отливке, хорошую деформируемость при обработке давлением, свариваемость в требуемых сечениях и в простых условиях (например, без предварительного подогрева и последующего отпуска) и обрабатываемость резанием.

Основные и ограничивающие свойства. Разработка и выбор конструкционных материалов для наиболее напряженных конструктивных элементов современной техники сложная и всегда компромиссная задача. Для ее решения необходимо выявить *основные* факторы (свойства), определяющие работоспособность и надежность конструктивного элемента, и *ограничивающие* факторы, определяющие технико-экономические показатели работы устройства (например, реактора). При этом необходимо решить, какими из ограничивающих факторов можно пренебречь.

Основные факторы определяются условиями эксплуатации конструктивного элемента и обусловливают главные или рабочие свойства конструкционного материала заданного элемента конструкции. Например, основные свойства нагруженной конструкции –

это всегда прочностные свойства, т.е. комплекс механических свойств, характеризующих конструктивную прочность в конкретных временных, температурных и силовых условиях. Чаще всего такими свойствами являются длительная прочность (ползучесть) и пластичность в неизотермических и нестационарных условиях, сохраняющие свои значения на допустимом уровне в условиях облучения и коррозионного взаимодействия. Для реактора на тепловых нейтронах одним из основных свойств является сечение захвата тепловых нейтронов, т.е. ядерно-физическое свойство материала. В большинстве случаев физические и физико-химические свойства относятся к основным при выборе материалов. Тем не менее, целесообразно соблюдать иерархию среди основных свойств материала.

Ограничивающие факторы определяют те свойства, которые влияют на технико-экономические показатели устройства, например ЯЭУ, но не являются определяющими работоспособность материала. К числу таких свойств следует отнести технологичность, стоимость, удельную прочность, вакуумно-технологические свойства, в ряде случаев совместимость материалов и другие свойства. Поясним это примером. Так, необходимо выбрать металл для длительной работы изделия при температуре 800 °С. Основным свойством, определяющим работоспособность, будет длительная прочность (жаропрочность). Этому свойству может удовлетворять треть элементов таблицы Д.И. Менделеева, но необходимо учесть стоимость, технологичность и т.д., т.е. ограничивающие факторы. Из оставшихся элементов после учета совокупности ограничивающих факторов можно выбрать наиболее подходящий химический элемент (металл).

Требования к свойствам материалов. Выше, при рассмотрении свойств материалов, была сделана попытка сформулировать требования к тем или иным свойствам материалов. Фактически, при формулировании требований к свойствам разрабатываемого (выбираемого) материала, возможны два подхода.

Во-первых, *качественный* подход, когда формулируется скорее тенденция, чем конкретная величина свойства. Рассматриваемое свойство должно иметь максимально или минимально возможные величины среди достижимых. В качестве исходной величины

обычно принимаются свойства основы будущего сплава. Например, теплопроводность сплава должна быть не менее теплопроводности основы.

Во-вторых, и это предпочтительнее первого подхода, формулируется требование получения заданной величины того или иного свойства. Например, предел длительной прочности при заданной температуре и времени работы должен быть не менее конкретной величины предела длительной прочности.

Требования к свойствам материала формулируются обычно под *заданную характеристику* материала, т.е. когда на основе проведенного анализа параметров и режимов работы КЭ (изделия), конструкции (устройства) и совместного действия узлов, возможной технологии изготовления изделия (КЭ) и изучения существующих (или применяемых) материалов в данной области техники, можно составить характеристику будущего материала. Допустим, материал должен быть жаропрочным. Жаропрочный материал должен иметь комплекс физических, механических и физико-химических свойств. Например, при рабочей температуре среди физических свойств сплав должен иметь теплопроводность не ниже основы, высокие температуры плавления и фазового превращения. В области механических свойств – иметь высокие значения предела ползучести и длительной прочности, заданный уровень относительного удлинения и относительного сужения сечения образца. Жаропрочность означает и жаростойкость, следовательно, материал должен иметь высокое сопротивление окислению или коррозии в данной среде, т.е. электродный потенциал сплава $E^0_{\text{Н сплава}} \geq E^0_{\text{Н основы}}$ и т.д.

Разрабатываемый материал, конечно, должен иметь и необходимые технико-экономические свойства, тем более, что легирование основы практически всегда ухудшает технологические свойства и не уменьшает стоимостные величины.

В целом еще раз подчеркнем, что практически *каждая характеристика* материала требует формулирования требований по всему комплексу свойств, включая физические, механические, физико-химические и технико-экономические. Пример формулирования требований к свойствам материала под конкретные характеристики представлен в табл. 16.4. Требования к свойствам материала

должно быть (как правило) более высокое, чем свойства выбранной основы. При этом необходимо помнить, что $\sigma_{дл}$, $\sigma_{пол}$, σ_{-1}, – определяют долговечность материала. Работоспособность материала (той или иной детали) в условиях эксплуатации характеризуют следующие критерии конструктивной прочности: $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, σ_{-1}. Они же определяют допустимые рабочие напряжения, массу и размеры детали (при заданном $\sigma_р$ и запасе прочности n_i). Надежность материала в эксплуатации определяется величинами $a_к$, K_{1C}, $T_{хр}$. Жесткость деталей, величина их упругой деформации зависит от величин модуля нормальной упругости E.

Таблица 16.4

Соответствие свойств характеристике материала

Характеристика материала (сплава)	Свойства материала	Количественная оценка свойства
Прочность	**Механические**	
	E – модуль упругости, ГПа	$E \geq E_{осн} = A_1$
	$\sigma_в$ – предел прочности, МПа	$\sigma_в^{Tр} > n_в \sigma_р^{Tр} = A_2$
	$\sigma_{0,2}$ – предел текучести, МПа	$\sigma_{0,2}^{Tр} > n_{0,2} \sigma_р^{Tр} = A_3$
	δ – относительное удлинение, %	$\delta \geq \delta_{техн} = A_4$
		$\delta_{техн}$ – треб. по технологии
Жаропрочность (прочность, жаростойкость)	**Физические**	
	$T_{пл}$ – температура плавления, К	$T_{пл} \sim T_{пл\,осн} = A_5$
	λ – теплопроводность, Вт/(м·К)	$\lambda \sim \lambda_{осн} = A_6$
	D – коэффициент диффузии легирующего элемента, $м^2/с$	$D < D_{сд} = A_7$
		$D_{сд}$ – коэффициент самодиффузии
	Механические	
	E – модуль упругости, ГПа	$E \geq E_{осн} = A_1$
	$\sigma_в$ – предел прочности, МПа	$\sigma_в^{Tр} > n_в \sigma_р^{Tр} = A_2$
	$\sigma_{0,2}$ – предел текучести, МПа	$\sigma_{0,2}^{Tр} > n_{0,2} \sigma_р^{Tр} = A_3$
	$\sigma_\tau^{Tр}$ – предел длительной прочности, МПа	$\sigma_\tau^{Tр} > n_{дл} \sigma_р^{Tр} = A_8$

Характеристика материала (сплава)	Свойства материала	Количественная оценка свойства
	$\sigma^{T_р}_{1\%,\tau}$ – предел ползучести, МПа	$\sigma^{T_р}_{1\%,\tau} > n_п \sigma^{T_р}_{р} = A_9$
	δ – относительное удлинение, %	$\delta \geq \delta_{техн} = A_4$
	Физико-химические (для обеспечения жаростойкости)	
	$\Delta H^0_{M_mO_n}$ – теплота образования оксида металла M_mO_n, кДж/моль	$\Delta H^0_{M_mO_n} < \Delta H^0_{M_mO_n осн}$
	E^0_H – электродный потенциал, В	$E^0_H > E^0_{H_{осн}}$
Термостойкость	**Физические**	
	α – коэффициент линейного расширения, $К^{-1}$	$\alpha \to \min$, $\alpha < \alpha_{осн}$
	λ – коэффициент теплопроводности, Дж/(м·К)	$\lambda \to \max$, $\lambda \sim \lambda_{осн}$
	E – модуль упругости, ГПа	$E \to \min$, $E < E_{осн}$
	Механические	
	$\sigma_в$ – предел прочности, МПа	$\sigma_в \to \max$, $\sigma_в > n_в \sigma_р$
	$\sigma_{0,2}$ – предел текучести, МПа	$\sigma_{0,2} \to \max$, $\sigma_{0,2} > n_{0,2} \sigma_р$
	δ – остаточное удлинение, %	$\delta \to \max$, $\delta \approx \delta_{осн}$
Выносливость (сопротивление усталости)	**Механические**	
	E – модуль упругости, ГПа	$E \to \max$, $E > E_{осн}$
	$\sigma_{-1,N}$ – предел прочности, МПа	$\sigma_{-1,N} \to \max$, $\sigma_{-1,N} > n_{-1,N} \sigma_р$
	δ – остаточное удлинение, %	$\delta \to \max$, $\delta \approx \delta_{осн}$

16.2. Принципы выбора состава металлических материалов

Создание структурно-стабильных материалов для наиболее напряженных конструктивных элементов сводится к разработке жаропрочных, выносливых, коррозионно- и радиационно-стойких сталей и сплавов различных химических элементов, обеспечивающих заданные работоспособность, надежность и безопасность, например, ЯЭУ.

Разрабатываемый материал должен обладать заданным набором свойств, удовлетворяющим основным и ограничивающим требованиям, сформулированным в результате анализа эксплуатационных

условий заданного конструктивного элемента. Зная иерархию требований к свойствам материала, необходимо выбрать основной химический элемент или сплав элементов (чаще металлов), максимально удовлетворяющих основному рабочему требованию, т.е. необходимо выбрать *основу сплава.*

Дальнейшее действие в рамках традиционного метода разработки материалов с заданными структурой и свойствами основано на широком применении легирования основы сплава, использовании методов термической обработки, термопластического воздействия, включая механико-термическую, многократную механико-термическую, высокотемпературную термомеханическую обработки, упрочнение с программным нагружением, химико-термическую и другие виды обработки материалов и их поверхности, направленные на удовлетворение всего ряда требований к свойствам материала.

16.2.1. Синтез сплавов

Существует три подхода для выбора состава будущего материала. Во-первых, широко известный «*метод проб и ошибок*», в основе которого заложена практика *экспериментального* выбора лучшего по свойствам сплава из большого массива заранее приготовленных и испытанных сплавов. При выборе массива образцов могут быть заложены различные соображения разработчика материалов, его теоретические знания и существующий опыт. Конечным результатом этого дорогостоящего и длительного метода является выбор состава или ряда составов в наибольшей степени удовлетворяющих требованиям к свойствам материала.

Во-вторых, альтернативный метод – *теоретическая* разработка состава материала на основе аналитических зависимостей свойств материалов от их структурно-фазового состояния. Однако в настоящее время достижения теоретических исследований связи СФС и свойств материалов достаточно скромные и фрагментарные. По-видимому, теоретическая разработка материалов или достоверное прогнозирование связи СФС и свойств материалов – удел будущего.

Третий подход является комбинацией первых двух методов разработки материалов и по определению Б.Б. Гуляева назван «*синтезом сплавов*». Это, по сути, определенная *методология разработки материалов*, учитывающая существующие теоретические представления физики и химии твердого тела, теоретического и прикладного материаловедения (металловедения) и практический опыт получения и применения материалов, включающая исходные данные, основную задачу и этапы ее решения.

Исходными данными для синтеза сплавов служат: условия работы техники, опыт по разработке материалов, свойства химических элементов (по таблице Д.И. Менделеева), требования к материалу (основные и ограничивающие).

Основной задачей синтеза сплавов является определение состава сплава, технологии его обработки для создания структурно-стабильного материала.

Основой методологии синтеза сплавов, т.е. *рабочими инструментами* являются:

- физико-химический анализ;
- технико-экономические оценки;
- вычислительный эксперимент, включающий последовательность действий: модель – алгоритм – программа – анализ результатов – решение.

Синтез сплавов предусматривает следующие основные этапы:

- выбор *основы* сплава, состояние которого соответствуют основным требованиям к его свойствам;
- выбор *легирующих элементов*, выявление вредных примесей;
- выбор *легирующего комплекса* и состава с учетом всех требований к свойствам сплава;
- *получение* (выплавка) сплава;
- *стабилизация* СФС методами термомеханической и термической обработок, модифицированием СФС приповерхностных слоев и другими методами.

Заложенные в системе возможности позволяют выявить предельные изменения свойств материалов за счет легирования, термической и других видов обработки.

Система синтеза материалов предполагает использование теорий фазовых равновесий и фазовых превращений, теоретических представлений и интерпретаций эффектов комплексного легирования, в основе которого лежит химическое взаимодействие атомов между собой. Для описания межатомного взаимодействия оперируют набором количественных критериев, включающим потенциалы взаимодействия, атомные и ионные радиусы, элетроотрицательность, валентность и потенциалы ионизации, которые характеризуют электронное строение, размеры, энергетику атомов и их ионов.

При синтезе сплава важной является корреляция структуры и состава материала с его свойствами. Поэтому необходима разработка количественной теории, объясняющей изменение свойств веществ в зависимости от их химического состава и структуры. Это возможно сделать на основе периодической системы элементов Д.И. Менделеева, дальнейшей разработки периодического закона с привлечением квантовой механики и физики твердого тела.

При синтезе материалов необходимо учитывать, что создаваемые структуры не являются термодинамически стабильными. Практически всем металлическим сплавам свойственна нестабильность структуры, проявляемая при повышении температуры и обусловленная: неравномерным распределением в матрице растворенных элементов; процессами зарождения, роста и растворения выделений второй фазы; быстрым охлаждением сплава; накоплением в материале энергии за счет упругой деформации, дислокаций, точечных и плоских дефектов; наличием поверхностей раздела между фазами; миграцией включений второй фазы под действием градиентов температуры и напряжения, термодиффузии и электропереноса атомов; наличием радиационных дефектов и другими процессами.

Основным механизмом изменения микроструктуры является активированная миграция атомов, контролируемая объемной и зернограничной диффузией, процессами на когерентных поверхностях раздела, на двойниковых границах, В случае мартенситного превращения изменение микроструктуры контролируется координированным перемещением многих атомов.

Борьба с нестабильностью микроструктуры – это замедление кинетики процесса перехода структуры в более стабильное состояние (сопровождаемое ухудшением свойств) путем комбинирования термической обработки и деформации. Однако возможности такой стабилизации ограничены сравнительно низкими температурами эксплуатации материала.

16.2.2. Выбор основы сплава

Выбор основы сплава – одна из относительно простых задач в цепи разработки материала, так как ее решение в большинстве случаев связано с анализом осуществленных в практике разработок и достижений материаловедения. Выбор (разработка) нового материала – это всегда компромисс: желаемого и возможного, основных и ограничивающих факторов (стоимость, технологичность), опыта применения и возможности замены. Материал должен иметь максимально простой состав и низкую стоимость. Известно, что чем сложнее состав, тем ниже технологичность и выше стоимость. Базовой основой при синтезе материалов являются металлические многокомпонентные системы с граничными растворами переменной концентрации компонентов и промежуточными фазами разной природы. Такие системы давно служили (и сейчас в большинстве случаев являются) базой для модификации существующих и разработки новых разнообразных конструкционных материалов – от обычных деформируемых или фасонно-литейных сплавов, подвергаемых упрочняющей термической обработке, и до направленно закристаллизованных эвтектик. Важным методом в разработке новых сплавов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами является изучение фазовых равновесий в многокомпонентных металлических системах и построение их диаграмм состояния.

Основой сплава может быть чистый (базовый) металл, по концентрации составляющий не менее 50 % состава сплава, но чаще – это сплав из двух (хромистые стали) или более (хромоникелевые стали) базовых компонентов. Основа в перспективе должна позволить создать сплав, удовлетворяющий основным требованиям к

свойствам. При этом необходимо помнить, что свойства зависят от состава, фазового состояния, микроструктуры. Чаще всего в качестве основы рассматривают существующие сплавы, т.е. учитывается опыт применения материалов в том или ином техническом направлении новой техники, их стоимость и технологичность.

Существует, по меньшей мере, три технологические схемы получения новых материалов. Как было показано на рис. 6.1[1], первая схема (левая) основана на классическом подходе, включающем плавление и затвердевание расплава с последующими термомеханическими обработками (МТМО) литого материала и, при необходимости, дополнительной финишной технологией модифицирования поверхностных слоев материала (изделия) путем химико-термической обработки (при традиционном подходе) или радиационным воздействием. Вторая технологическая схема (в центре рисунка) основана на смешении веществ (порошков, нанокристаллов и др.) с последующим силовым и термическим воздействием для их компактизации и стабилизации структуры. В этом случае тоже часто применяют финишное модифицирование поверхностных слоев. Третья технологическая схема (правая) показывает примеры реализации принципа *одновременного создания* (конструирования) материала и изделия. Это можно осуществить путем поатомной сборки материала методами нанотехнологии, нанесения покрытий, включая многослойные, и при изготовлении композитов.

Рассмотрим некоторые примеры выбора основы сплава.

Материал оболочки ТВЭЛа реактора на тепловых нейтронах типа ВВЭР. Материал оболочки ТВЭЛа должен удовлетворять ряду требований к основным рабочим свойствам. Но наиболее важным или главным с позиций физики реактора является сечение захвата тепловых нейтронов – оно должно быть минимальным при прочих равных условиях, что позволяет использовать менее обогащенное делящимся элементом ядерное топливо. Этому требованию, как видно в табл. 16.5, могут удовлетворять Be, Mg, Zr, графит.

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 339.

Таблица 16.5

Сечения поглощения нейтронов, мбарн

Элемент	Энергия нейтронов			
	E = 1 кэВ	E = 0,1 МэВ	E = 14 МэВ	Тепловая
C	–	0,5	–	4,5
N	0,25	0,1	–	1780
O	–	0,1	–	0,2
Na	7–125	1,0	0,2	490
Mg	0,5	10p	0,2	59
Al	1,0	8	1,0	215
Si	–	2	0,7	130
K	0,7	0,7	–	1970
Ca	–	5,0	0,2	430
Sc	10^2	15	1-5	24000
V	50	12	1-3	4700
Ti	–	5	–	5600
Cr	10^2	30–40	1,0	2900
Mn	$1{,}5\cdot10^2$	12	0,1	12600
Fe	$2\cdot10^2$	12	0,8	2430
Ni	25	14	3	4500
Nb	$1{,}1\cdot10^3$	10^2	0,8	1100
Y	60	40	0,3	1380
Zr	40	30	1,0	180
Mo	$8\cdot10^2$	10^2	–	2400
Hf	$8\cdot10^3$	$6\cdot10^2$	10	115000
Ta	10^4	$3\cdot10^2$	5	21300
W	$3\cdot10^3$	$2\cdot10^2$	11	19200
Li	–	–	–	67000
Be	–	–	–	9
B	–	–	–	754000
Kr	–	–	–	31000
Cd	–	–	–	2537000
Xe	–	–	–	35000
Sm	–	–	–	5828000
Eu	–	–	–	4406000
Gd	–	–	–	4660000
Dy	–	–	–	936000

Бериллий относится к группе дорогостоящих металлов, Zr – относительно недорогих, а графит, Al и Mg – дешевых, т.е. лучшие по стоимости – это Al, Mg, графит. Действительно, конструктивные элементы активной зоны многих исследовательских и ряда энергетических реакторов (так как рабочие температуры не превышают 100 °С) изготовлены из материалов, созданных на основе алюминия и магния. С позиций жаропрочности лучшие Zr и графит, а с учетом технологичности в ВВЭР (и РБМК), работающих при относительно высоких (около 300 °С) температурах теплоносителя, для оболочек твэлов применяют сплавы циркония. Графит (в качестве замедлителя нейтронов) используют в реакторах типа РБМК.

Применительно к конструктивным элементам ядерно-энергетических стационарных и транспортных установок (и ТЯР) перспективными для основы сплава или компонентов основы могут быть и такие элементы, как Ti, Fe, Ni, Cr, Nb, V, Mo, W и ряд других.

Оболочка ТВЭЛа реактора на быстрых нейтронах. Одной из основных характеристик материала оболочки, работающей при температурах до 600–650 °С, является *жаропрочность*. Это значит, что материал должен иметь высокие $T_{пл}$ и $T_{рекр}$, пределы ползучести и длительной прочности при относительно высоких характеристиках пластичности и вязкости разрушения. Обычно максимальную рабочую температуру выбирают на 100 °С ниже температуры рекристаллизации или фазового превращения ($T_{раб} \leq 0{,}4T_{пл}$ или $T_{ф.п}$). Для примера можно привести максимальные рабочие температуры для сплавов на основе ряда металлов: Mg – 90 °С, Al – 100 °С, α-Ti – 300 °С (имеет фазовое превращение), α-Zr – 300 °С (имеет фазовое превращение), V – 600 °С, Cr – 590°С, α-Fe – 450 °С (имеет фазовое превращение), Ni – 400 °С, Nb – 800 °С, Be – 350 °С.

С учетом совокупности свойств для оболочек твэлов быстрых реакторов используют обычно сплавы на основе железа, т.е. хромоникелевые и хромистые стали.

Выбор элементов для основы сплава — это начало сложного процесса разработки материала. Последующие этапы разработки включают выбор легирующих элементов и всего легирующего комплекса.

16.2.3. Выбор легирующих элементов

Процесс выбора легирующих элементов основан на знаниях, накопленных в областях физики и химии твердого тела, теоретического металловедения (материаловедения) и физикохимии. Необходимо использовать достижения науки для прогнозирования поведения и влияния на свойства каждого легирующего элемента в основе будущего сплава. В этой связи важно знать предельные возможности легирования и обработки сплавов с точки зрения изменения свойств исходного материала (основы).

Прежде чем рассматривать этапы выбора легирующих элементов, необходимо сделать одно важное замечание. Часто малые количества легирующих элементов называют примесями. В металловедении это не принято. Независимо от количества, легирующим элементом называют химический элемент, *специально вводимый* в основу с той или иной целью. В случае малых концентраций (около 0,1 %) специально вводимых в сплав химических элементов процесс называют *микролегированием. Примесью* является химический элемент, оказавшийся в основе сплава (в легирующем элементе) в силу определенных обстоятельств, к числу которых отнесем попадание нежелательных элементов:

- из руды (*сопутствующие* примеси, например S и P в сталях, или *постоянные* примеси, близкие по химическим свойствам элементы, например Hf в Zr);

- *скрытые* примеси (O, N, H, C), попадающие в сплав при его переделах;

- различные *случайные* примеси, попадающие в сплав при нарушениях технологии получения или обработки материала.

Основной принцип выбора легирующих элементов состоит в том, чтобы в конечном итоге легирующий элемент влиял на свойства основы, изменяя их в направлении приближения к требованиям (основным или ограничивающим), сформулированным к свойствам материала.

Последовательность выбора легирующих элементов обычно начинается с анализа теоретических разработок физики и химии твердого тела и теоретического материаловедения по легированию.

Важное место при этом необходимо уделить изучению результатов физико-химического анализа различных систем химических элементов таблицы Д.И. Менделеева (диаграммам состояния систем).

Анализ теоретических представлений по легированию. При выборе легирующих элементов можно использовать несколько подходов. Во-первых, применить традиционный метод проб и ошибок, т.е. эмпирический метод подбора наиболее удачного состава материала. Однако это весьма длительный способ разработки материала.

Во-вторых, опираясь на достижения физики и химии твердого тела и металлов[1], попытаться предсказать наиболее вероятные составы материала. Однако в настоящее время отсутствует физическая теория сплавов. Электронная теория металлов, основанная на представлениях о кристаллической структуре и электронном строении атомов, может дать весьма ограниченные рекомендации и только для простейших металлических систем. В частности, на основе представлений о соотношении атомных размеров (атомных объемов) можно с вероятностью около 50 % предсказать оценку взаимной растворимости элементов. Опираясь на представления об электронной концентрации, можно предсказать возможность образования фаз Юм–Розери (электронных соединений). Используя представления об электроотрицательности элементов, удается оценить склонность элементов к образованию химических соединений.

В-третьих, обобщая опыт физико-химического анализа соотношений между составом материалов и измеренными свойствами равновесных систем элементов, можно предсказать направления поиска необходимых легирующих элементов. Для этого необходимо знать двух-, трех- и многокомпонентные диаграммы состояния систем основного химического элемента с легирующими. Строго говоря, достаточно иметь участки диаграмм состояния, примыкающие к основному элементу сплава (*метасистемы*). При этом важно знать растворимость элемента, температуру фазовых превращений, возможные фазы (соединения) в системе. Наибольшую

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. Гл. 3.

ценность для выбора легирующего элемента представляет наличие диаграмм «состав–свойство».

При легировании принципиально возможны три варианта получения кристаллической структуры: – если легирующий элемент растворим (имеет полную или ограниченную растворимость) в основе сплава, то в области растворимости сплав будет иметь кристаллическую решетку *основы*; – если легирующий элемент и основа образуют соединения, то в результате легирования создается *новая* кристаллическая решетка; – если легирующий элемент не растворим в основе, то, как правило, образует с элементом основы эвтектику. В этом случае в бинарных системах легирующий элемент *сохраняет свою* кристаллическую решетку в сплаве.

Нерастворимость компонентов или их механическая смесь (расслоение в твердом состоянии) образуется в случае неспособности элементов к взаимному растворению в твердом состоянии или при отсутствии химического взаимодействия с образованием промежуточной фазы. Типичное расслоение в твердом состоянии – образование *эвтектоида*. В отличие от механической смеси фаз твердый раствор является однофазным и существует в определенном интервале концентраций компонентов. Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. При определенных условиях компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов, т.е. такое состояние сплава, в котором взаимная растворимость между компонентами возможна при любых соотношениях их концентрации.

Напомним известные в металловедении *необходимые* условия образования непрерывных рядов твердых растворов: 1) радиусы атомов легирующего элемента и основы отличаются не более чем на 10–15 % (есть исключения: Ni, Fe, Cr имеют приблизительно одинаковые атомные радиусы, но если Cu–Ni образуют непрерывные ряды твердых растворов, то Cu–Fe имеют неполное смешение в жидком состоянии); 2) элементы имеют изоморфные кристаллические решетки; 3) атомы имеют близкие электрохимические свойства, т.е. близкие значения электроотрицательности.

Твердый раствор называют *неограниченным*, если у него в области между линиями солидуса и ликвидуса отсутствуют особые точки. В отличие от неограниченных *ограниченные* твердые рас-

творы характеризуются определенной растворимостью одного компонента в другом. Промежуточные фазы, интерметаллические и химические соединения – различные названия структурного состояния (новой фазы) взаимодействующих элементов, образующих кристаллическую структуру, отличную от структуры взаимодействующих компонентов. В отечественной литературе различают два понятия: *интерметаллические соединения* – соединения металлов (не всегда имеющие металлическую связь) и *металлические соединения*, характеризующиеся металлической связью (не всегда содержащие металлические элементы, например ZrH_2). Для простоты все виды промежуточных фаз будем называть химическими соединениями и приведем их известную классификацию[1].

1. Химические соединения с нормальной валентностью. Эти соединения образуются между металлами с резко выраженными металлическими свойствами и элементами, обладающими свойствами как металлов, так и металлоидов. Примеры: соединения магния с элементами IV и V групп Периодической системы – Mg_2Si, Mg_3Sb_2.

2. «Электронные» соединения (фазы Юм–Розери), характеризующиеся определенным отношением числа валентных электронов к числу атомов образующих их металлов, т.е. электронной концентрацией. Эти отношения равны 2/3 (для фазы с ОЦК решеткой в системе Cu–Zn), 21/13 (γ-фаза со сложной кубической решеткой в той же системе) и 7/4 (ε-фаза с гексагональной решеткой в той же системе). Напомним[2], что при этих отношениях концентраций поверхность Ферми касается границы первой зоны Бриллюэна (1,48 для ОЦК металлов, плоскость первого касания <110>, и 1,362 для ГЦК металлов, плоскость первого касания <111>) и образуются соединения. При значениях электронных концентраций ниже этих значений элементы взаимно растворимы.

3. *Фазы Лавеса* типа AB_2 с гранецентрированной (типа $MgCu_2$) или гексагональной (типа $MgZn_2$, $MgNi_2$) решетками. Эти соединения образуются при определенном отношении атомных радиусов металлов A и B (r_A/r_B = 1,09–1,34). Примеры: Cu_2Be, W_2Zr, $CoMg_2$.

---

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.3.

[2] Там же, п. 3.2.2.

4. Фазы со структурой никель-арсенида NiAs (гексагональная решетка). Обычно образуются между переходными металлами и другими элементами, обладающими свойствами металлов и металлоидов. Примеры: FeSb, NiSb.

5. *Фазы внедрения*, образующиеся при взаимодействии переходных металлов с углеродом, азотом, водородом и другими элементами. Структура карбидов, нитридов и гидридов зависит от соотношения атомных размеров металла и металлоида. Если отношение $r_{\text{металлоида}}/r_{\text{металла}} < 0{,}59$, то фазы внедрения имеют простые решетки (ОЦК, ГЦК, а иногда ГПУ). В этих фазах атомы металлоида занимают пустоты кристаллической решетки металла. Если отношение атомных радиусов больше 0,59, то образуются фазы со сложной кристаллической решеткой.

6. *Сигма-фаза* (σ-фаза) встречается в сплавах переходных металлов и имеет тетрагональную решетку. Примеры: FeCr, FeV.

7. Упорядоченные твердые растворы на основе решетки одного из компонентов – так называемые *сверхструктуры*. Эти твердые растворы занимают промежуточное положение между обычными твердыми растворами и интерметаллическими соединениями. Примеры: CuAu, Cu_3Au.

8. Оставшиеся химические соединения типа Fe_3C, Fe_3Al, Fe_7W_6. Оценка устойчивости химических соединений, как указано выше, производится по величинам ΔH или ΔG, то есть по величинам изменения энтальпии или свободной энергии образования соединения. Если, например, изменение свободной энергии образования соединения в расчете на один атом соединения $\left|\Delta G_{\text{Me}^2_m\text{O}_n}\right| > \left|\Delta G_{\text{Me}^1_m\text{O}_n}\right|$, то соединение Me^2_mO_n более стабильно при данной температуре.

По предложению Н.С. Курнакова химические соединения делят на дальтониды и бертоллиды. Если *дальтониды* характеризуются стехиометрическим соотношением компонентов, максимумом свойств при стехиометрическом составе и обычным отсутствием заметной области растворимости компонентов в соединении, то *бертоллиды* не имеют точно выраженного состава и максимума свойств и обычно имеют широкую концентрационную область растворимости компонентов в химическом соединении.

Подчеркнем, что наличие растворимости одних химических элементов в других и возможность их взаимодействия с образованием различных химических соединений в твердом состоянии открывают перед материаловедами широкие возможности по формированию заданного фазового состояния материала.

Электроотрицательность. Величины электроотрицательности элементов, их сравнение или разности позволяют предсказать тенденции взаимодействия атомов основы и легирующего элемента. Разность электроотрицательностей основы и легирующего элемента по Полингу равна $\Delta\chi = 0{,}208\cdot\delta^{0,5}$, где δ – разность между энергией диссоциации соединения AB – двух химических элементов (основы – A и легирующего элемента – B) и полусуммой энергий диссоциации молекул AA и BB в отдельности, т.е.

$$\delta = D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB})/2,$$

где D_{ij} – соответствующие энергии диссоциации.

Полинг составил шкалу электроотрицательностей разных элементов. Если выражать значения электроотрицательностей в относительных единицах, то металлы имеют значения χ от 0,8 (K) до 2,6 (Pd); металлоиды и полупроводники от 1,9 (Si) до 2,9 (Br); газы от 2,15 (H) до 3,9 (F).

Установлено, что чем дальше в таблице электроотрицательностей отстоят элементы друг от друга (и тем больше разница электроотрицательности), тем прочнее связь между ними. На основании этого по разности электроотрицательностей элементов можно судить о температурной устойчивости фаз, образованных элементами. Кроме этого установлено, что большим разностям электроотрицательностей обычно соответствуют низкие значения взаимной растворимости обычных металлов. Исключение составляет, например, система Au–Mg, для которой существует относительно большая разность электроотрицательностей ($\Delta\chi = 1{,}3$), а растворимость тоже большая (25 %). Тем не менее, *разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ является количественной характеристикой электрохимического взаимодействия элементов основы и легирующих элементов*. Для образования твердых растворов необходимо, чтобы эта разность была малой.

Состояние сплава теоретически можно описать уравнениями Шредингера, составленными для каждого атома с учетом окружения из всех атомов. Но в настоящий момент реально применить такой подход невозможно из-за слишком большого порядка системы уравнений математической физики, которую необходимо решить хотя бы численно. Поэтому используют усредненные методы, и, прежде всего методы термодинамики. Обычно учитывается, что атомы имеют конечные размеры и обмениваются электронами, т.е. принимаются во внимание механические эффекты (деформация), кулоновское и химическое взаимодействие. Для упрощения подхода часто применяют *квазихимическое* приближение[1]: межатомные связи устанавливаются только между атомами, находящимися в первой координационной сфере. Поэтому квазихимический подход не дает абсолютно точных результатов, но позволяет оценить тенденции, понять процесс формирования структуры сплава.

Например, используя методы термодинамики и квазихимический подход, можно провести оценку устойчивости твердого раствора по знаку и величине параметра взаимодействия[2] Ω, однозначно связанного с энергией парного взаимодействия атомов:

$$\Omega = z \cdot N_A \cdot [\varepsilon_{AB} - {}^1/_2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})],$$

где z – координационное число, N_A – число Авогадро, ε_{ij} – энергия, приходящаяся на одну связь атомов типа i и j, отрицательная по термодинамическому правилу знаков.

Если $|\varepsilon_{AB}| > |{}^1/_2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})|$, то взаимодействие разнородных атомов сильнее, параметр взаимодействия отрицателен. В этом случае образуется устойчивый твердый раствор или раствор, склонный к упорядочению[3].

Если $|\varepsilon_{AB}| < |{}^1/_2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})|$, то взаимодействие однородных атомов сильнее, параметр взаимодействия положителен. Такие твердые растворы при охлаждении подвержены распаду на двухфазную смесь[4]. В случае, если жидкий раствор близок к идеальному – па-

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. Пп. 4.6.3, 4.9.4.
[2] Там же, п. 4.6.3.
[3] Там же, п. 4.9.
[4] Там же, п. 4.8.

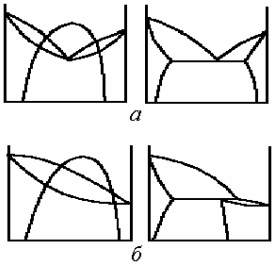


Рис. 16.5. Возможные виды расслоения растворов

раметр взаимодействия в жидкой фазе мал – то образование двухфазной системы происходит по эвтектическому механизму (рис. 16.5,*а*). Если жидкий раствор не идеален, а его параметр взаимодействия по величине близок к таковому для твердой фазы, то расслоение идет по перитектической реакции (рис. 16.5,*б*).

Кроме этого необходимо учитывать роль упругих напряжений и сжимаемость атомов. Чем больше различие в атомных радиусах и чем больше модуль сдвига, тем выше температура распада и меньше растворимость. Максимум кривой распада смещается к элементу с меньшей сжимаемостью.

Физико-химический анализ и легирование основы. Характер физико-химического взаимодействия компонентов в сплаве описывают диаграммами состояния взаимодействующих систем (ДСС). Большим опытом физико-химических исследований доказано, что ДСС, описывая равновесные фазовые состояния и структуры сплавов, позволяют качественно описать *изменения ряда свойств сплава при изменении состава*. Это обусловлено существенным влиянием СФС сплавов на свойства. В работах Н.С. Курнакова, А.А. Бочвара и других исследователей показано, что ряд механических и физических свойств изменяется при изменении состава (и, следовательно, СФС) по определенным для каждого *типа диаграмм* состояния закономерностям.

Примеры таких *качественных* закономерностей показаны на рис. 16.6, на котором изображены различные типы двойных ДСС, а под ними – качественные изменения, например, предела прочности от состава. Аналогичную качественную зависимость от состава имеет и удельное электросопротивление. Например, сопротивление пластической деформации непрерывного ряда твердых растворов при низких (комнатных) температурах изменяется по кривой второго порядка с максимумом, лежащим обычно вблизи 50 % (ат.) второго (легирующего) компонента, что отвечает наибольшему искажению решетки твердого раствора. Однако необходимо подчеркнуть, что при комнатной температуре малые добавки вызыва-

ют наибольшее искажение решетки растворителя; влияние последующих добавок тем слабее, чем выше концентрация легирующего элемента. Подчеркнем, что с повышением температуры характер кривой изменения прочности от состава будет изменяться.

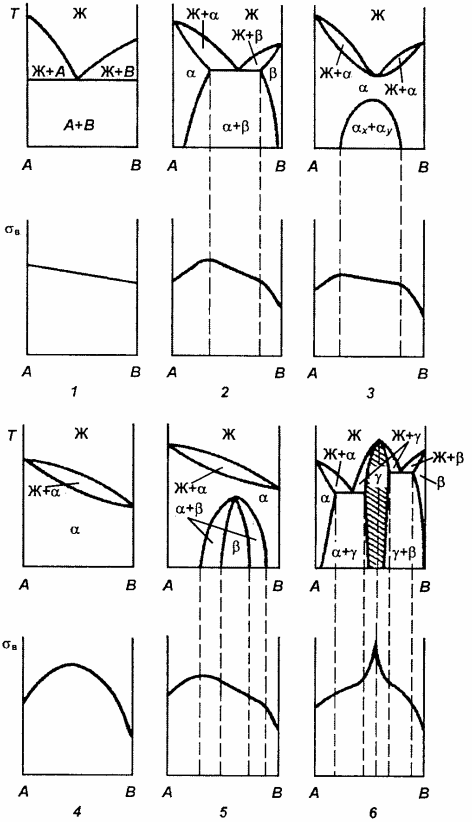


Рис. 16.6. Качественные изменения предела прочности $\sigma_в$ от состава бинарного сплава *A–B*

Таким образом, имея диаграммы состав–свойства для ДСС основы с различными легирующими элементами, можно выбрать и вид легирующего элемента, и приблизительную его концентрацию для получения необходимого эффекта. При этом чаще всего необходимо знать начальные участки таких диаграмм (относительно основы) и, прежде всего, величины растворимости, температуры

фазовых превращений, фазовое состояние. На рис. 16.6 видно, что максимальную прочность дают химические соединения. При образовании эвтектик наблюдается практически линейная зависимость предела прочности от состава.

Кстати, следует отметить, что, во-первых, данные на рис. 16.6 свидетельствуют о том, что одним из важных факторов упрочнения основы (*A*) при легировании (*B*) является искажение ее решетки – решетки твердого раствора. Возникающие при этом упругие искажения (упругие поля) создают препятствия для движения дислокаций, имеющих собственные упругие поля (взаимодействие упругих полей).

Во-вторых, необходимо учитывать сильное влияние на прочностные характеристики сплавов структурных факторов (дисперсности избыточных фаз, величины зерна и блоков мозаичности (субзерен), текстуры и др.), формируемых в процессе обработки (механической, термической) литых сплавов.

В работах профессора В.К. Григоровича убедительно показано, что, зная фазовые равновесия в различных ДСС, можно прогнозировать *жаропрочные* свойства сплавов, включая предел длительной прочности и предел ползучести. На рис. 16.7 показаны изотермы пределов длительной прочности сплавов для четырех типов бинарных ДСС.

В системах с непрерывным рядом твердых растворов по мере роста температуры и приближения ее к температуре перехода в жидкое состояние (начиная с температуры рекристаллизации) доминирующим с точки зрения прочности становится не искажение решетки твердого раствора, а активация атомов и развитие диффузионных процессов. Из-за этого с ростом температуры концентрационная зависимость изотерм жаропрочности изменяется таким образом, что максимум жаропрочности смещается в область более тугоплавкого компонента. При наличии минимума на кривой солидуса (это частое явление при близкой $T_{пл}$ компонентов и их изоморфных решетках) происходит раздвоение максимума свойств. В этом случае более жаропрочными являются малолегированные сплавы. Раздвоение максимума на кривых изотермической жаропрочности по мере повышения температуры наблюдается в эвтектических системах.

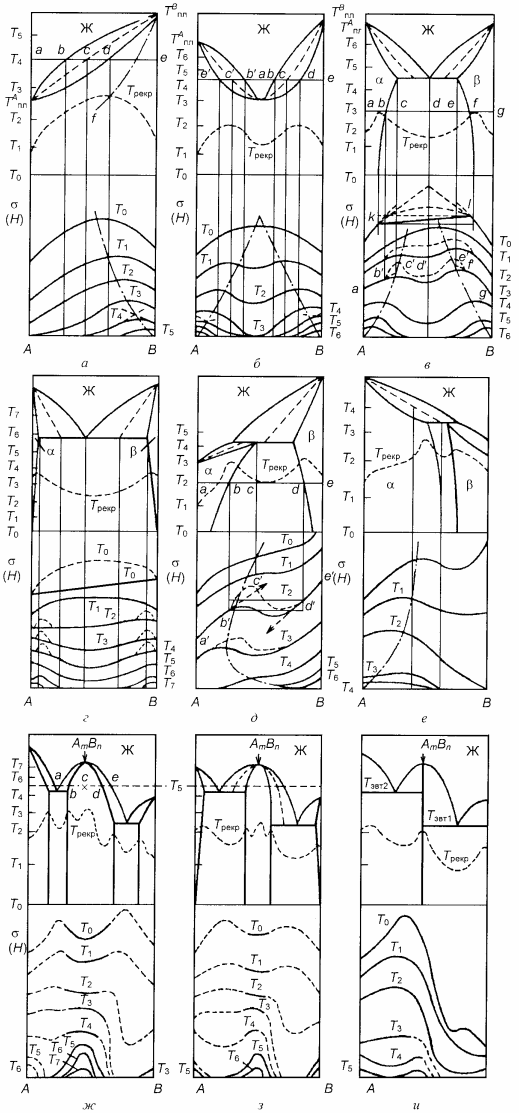


Рис. 16.7. Изотермы жаропрочности бинарных сплавов:
с непрерывными рядами твердых растворов (*а*, *б*); с эвтектиками со значительной (*в*) и малой (*г*) растворимостью в твердом состоянии;
с перитектиками (*д*, *е*); с промежуточными конгруэнтными соединениями с широкой (*ж*), узкой (*з*) и очень узкой (*и*) областью гомогенности
(сплошные линии – отжиг, пунктир – закалка)

В случае перитектики, по мере роста температуры, наблюдается смещение максимума жаропрочности в сторону более тугоплавкого компонента. В системах, содержащих химические соединения, с ростом температуры максимум жаропрочности локализуется вблизи состава, отвечающего химическому соединению.

Из анализа графиков на рис. 16.7 можно сделать вывод о том, что легирование усиливает жаропрочность, при этом необходимо оптимальное легирование, обеспечивающее максимальную жаропрочность.

Растворимость и распределение легирующих элементов, их влияние на свойства. Хорошо известно, что любой конструкционный материал является сплавом, обладающим определенными, часто основными механическими свойствами. При создании нового материала приходится решать задачу о соотношении его прочности, пластичности и стоимости. Постоянно стоит вопрос об экономно легированных сплавах, т.е. сплавах, обладающих минимальной стоимостью при заданных прочности и пластичности. Механические свойства существенно зависят от количества введенных легирующих элементов и от соотношения количества введенного элемента к его равновесной растворимости в основе. Выше было показано, как изменяются прочность и жаропрочность в зависимости от состава бинарных сплавов. Во всех случаях важную роль играет величина равновесной растворимости легирующего элемента. Более того, важны величины растворимости легирующего элемента в твердой и жидкой фазах и соотношение этих растворимостей. Если обозначим через α предельную растворимость B в A в твердой фазе при температуре фазового превращения (или фиксированной температуре), а через β – предельную растворимость B в A в жидкой фазе при той же температуре, то величина $k_r = \frac{\alpha}{\beta}$ описывает соотношения растворимостей и называется *коэффициентом распределения легирующего элемента в твердой фазе.* Как будет показано ниже, величины α и k_r можно использовать для оценки влияния легирующих элементов на механические свойства разрабатываемого сплава.

С точки зрения оценки коэффициента распределения k_r большинство известных бинарных систем сплавов (рис. 16.8) можно разбить на две группы: $k_r < 1$ (эвтектики, твердые растворы с ниспадающей линией солидуса при легировании) и $k_r > 1$ (перитектики, твердые растворы с возрастающей линией солидуса при легировании).

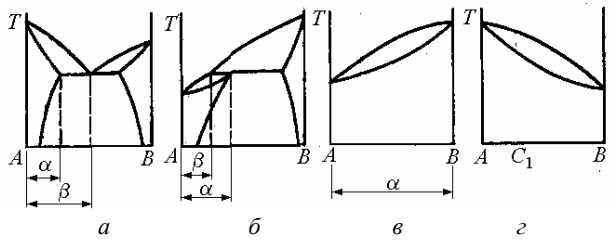


Рис. 16.8. Соотношения растворимостей α и β в различных бинарных системах: *а* – эвтектика, *б* – перитектика, *в, г* – непрерывные твердые растворы

Рассмотрим характер распределения легирующей добавки в основе при затвердевании сплавов для случая $k_r < 1$ на примере эвтектической системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Характер изменения концентрации растворенного компонента *B* в жидкой и твердой фазах при охлаждении расплава показан на рис. 16.9, *а*. Концентрация *B* в жидкой фазе при охлаждении возрастает (линия ликвидуса) в большей степени, чем в твердой (линия солидуса) и, следовательно, при реальном (неравновесном) затвердевании периферийная часть кристаллитов (зерен) будет обогащена элементом *B*.

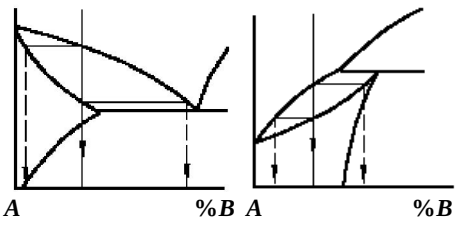


Рис. 16.9. Изменение концентрации легирующего элемента *B* при затвердевании сплавов

Наоборот, в случае $k_r > 1$, как видно на рис.16.9, *б*, при реальном затвердевании перитектики, компонентом *B* будет обогащена центральная, а не периферийная часть кристаллитов – зерен.

Аналогичное распределение легирующего компонента будет происходить и в сплавах с непрерывной растворимостью компонентов в твердом растворе, диаграммы которых приведены на рис.16.8, *б* и *в*.

Характер распределения легирующего элемента, т.е. величина коэффициента распределения k_r определяет уровень механических свойств сплавов. Например, при $k_r << 1$ компонент *B* распределяется в основном вблизи границ. При этом зерно слабо упрочняется, но сплав в целом из-за сегрегации *B* вблизи границ может охрупчиваться. В данном случае компонент *B* – скорее вредная примесь, нежели легирующий элемент. Наоборот, при $k_r > 1$ компонент *B* распределен в основном в теле зерна. При этом зерно значительно упрочняется и даже возможно некоторое улучшение пластичности или ее сохранение на уровне пластичности основы из-за отсутствия сегрегаций на границах зерна.

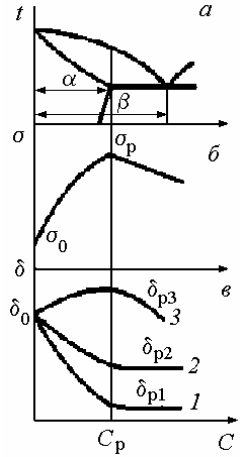


Рис. 16.10. Влияние состава на диаграмму состояния (*а*), прочность (*б*) и пластичность (*в*): *1* – $k_r \to 0$; *2* – $k_r = 0{,}01$–$0{,}1$; *3* – $k_r \to 1$

Таким образом, тенденции изменения механических свойств основы при легировании можно спрогнозировать на основе значений α и k_r в данной бинарной системе элементов. Многочисленные исследования, обобщенные Б.Б. Гуляевым, показали, что для двойных систем, имеющих схожие начальные участки (углы) диаграмм состояния, можно сделать некоторые обобщающие построения в координатах «пределы растворимости в основе – α и механические свойства на пределе растворимости», показанные на примере диаграммы состояния эвтектического типа (рис. 16.10,*а*) с ограниченной растворимостью компонента *B* в основе *A*.

На рис.16.10, *б* временное сопротивление (предел прочности) основы – σ_0, а

временное сопротивление на пределе растворимости B в A – $\sigma_р$.Отметим, что направление изменения прочности эвтектической области может быть и нисходящим, и восходящим.

Более сложной является зависимость пластичности основы сплава от величины легирующей добавки (рис. 16.10,*в*). В большинстве случаев при увеличении концентрации пластичность резко падает – $\delta_{р1}$, в других случаях это падение менее резкое – $\delta_{р2}$, в третьих, пластичность даже увеличивается – $\delta_{р3}$.

Важно подчеркнуть, что решающую роль играет не природа легирующих элементов, а величина их предельной растворимости (в атомных процентах). При малых растворимостях ($\alpha < 0{,}01$ ат.%) прочность на пределе растворимости не отличается от прочности основы. При $\alpha > 0{,}1$ ат.% прочность сплава на пределе растворимости прогрессивно возрастает и достигает максимума в районе $\alpha = 50$ ат.%.

Как видно на рис. 16.11,*а*, пластичность сплава зависит как от величины предельной растворимости α, так и коэффициента распределения k_r. Подчеркнем еще раз, что k_r определяет характер распределения вносимого в основу элемента (добавки) в структуре сплава. Чем меньше k_r, тем в большей степени добавка концентрируется (для выбранной нами ДСС) по границам зерен при затвердевании сплава. При $k_r = 1$ легирующий элемент распределен в сплаве достаточно равномерно.

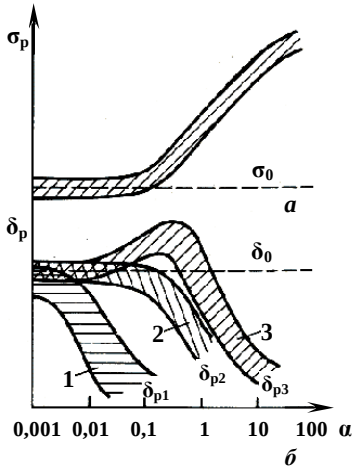


Рис. 16.11. Зависимость пластичности (*а*) и прочности (*б*) сплава на пределе растворимости от α и k_r:
1 – $k_r \to 0$; *2* – $k_r = 0{,}01$–$0{,}1$; *3* – $k_r \to 1$

На рис. 16.11,*б* видно, что резкое снижение пластичности наблюдается при $k_r \to 0$. Поэтому добавки с $k_r < 0{,}01$ считают *вредными* примесями для заданной основы сплава. Весьма интересным

является сочетание высокого значения k_r (около единицы) с небольшим α (от 0,1 до 1,0). При этом, как видно на рис. 16.11,*б*, пластичность сплава возрастает. Дальнейшее увеличение α даже при высоких значениях k_r (кривая *3* на рис. 16.11,*б*) ведет к снижению пластичности.

Таким образом, с позиций физико-химического анализа ДСС и, в частности, зная предельные растворимости различных добавок в основе и вычисляя коэффициенты распределения добавки в твердой основе, можно предсказать качественные изменения прочностных свойств будущего сплава и построить для него диаграммы, представленные на рис. 16.11. Для построения таких диаграмм необходимо выбрать легирующие элементы, которые образуют с основой данную *метасистему,* и знать начальные участки бинарных ДСС. Даже для неизученных элементов можно составить количественные представления об их влиянии на свойства основы. Поясним, что под метасистемой понимается совокупность ДСС, объединенных неким общим признаком, например, имеющих твердые растворы с одинаковой температурной зависимостью хода кривых солидуса и ликвидуса.

По воздействию на механические свойства основы вводимые химические элементы с учетом значений α и k_r удобно разбить на четыре разряда.

1. Основные легирующие элементы: $\alpha \geq 1$ %, $k_r \geq k_{r\text{кр}} \cong 0{,}01$, т.е. k_r ограничивается величиной, ниже которой элементы становятся вредными примесями. Основные легирующие элементы являются главными *упрочнителями,* и их можно вводить в основу в единственном числе.

2. Вспомогательные легирующие элементы: α = (0,01–1,0) %, $k_r \geq k_{r\text{кр}}$. В эту группу входят элементы, повышающие пластичность (пластификаторы, модификаторы) и сопутствующие основным легирующим элементам, усиливающие их действие.

3. Вредные примеси: элементы, имеющие $k_r < k_{r\text{кр}}$, при любой, но не слишком малой растворимости.

4. Малорастворимые примеси: элементы с $\alpha < 0{,}01$ %. При такой малой растворимости k_r не имеет значения. Реального влияния на механические свойства такие элементы не оказывают.

В заключение необходимо отметить, что применительно к конкретной основе будущего сплава величины предельной растворимости (α) основных и вспомогательных легирующих элементов могут иметь более высокие значения. Например, для алюминия как основы сплава к разряду основных можно отнести восемь элементов со следующими значениями α: Zn – 49 %, Ag – 23 %, Mg – 18,9 %, Li – 16 %, Ga – 8,5 %, Ge – 2,8 %, Cu – 2,5 %, Si – 1,59 %.

Растворимость и термическая обработка. Основной задачей термической обработки сплавов является формирование заранее заданного СФС, возможного в данной термодинамической системе химических элементов, обеспечивающего необходимый комплекс свойств, в первую очередь, механических. Термическая обработка (ТО) часто применяется как упрочняющая операция на финишной стадии получения изделия (детали) и является по сути операцией, усиливающей упрочняющий эффект легирования. Обязательным условием для упрочняющей ТО является регулирование растворимости легирующих элементов в основе с понижением температуры. Другими словами, термической обработке (например, закалке и старению) целесообразно подвергать сплавы, в основе которых легирующие элементы имеют достаточную растворимость в твердом состоянии, уменьшающуюся с понижением температуры, или, как хорошо известно из курсов по термической обработке, в которых возможны полиморфные превращения с участием фаз с разной растворимостью легирующих элементов.

Рассмотрим *эффективность* применения ТО для упрочнения исходного сплава на двух системах: системе сплавов с переменной ограниченной растворимостью компонента *B* в основе *A*; системе сплавов *A–B* с полиморфным превращением.

Ограниченная растворимость. Начальный участок диаграммы состояния с ограниченной растворимостью легирующего элемента в основе показан на рис. 16.12,*а*. Из хода кривой растворимости *c′c* видно, что чем больше предельная растворимость по сравнению с растворимостью при комнатной температуре, тем больше эффект упрочнения при закалке (рис. 16.12,*б*). Это заключение можно сформулировать по-другому: чем больше отрезок *c′d′* отрезка *cd*, тем эффективнее термическая обработка (с позиций упрочнения).

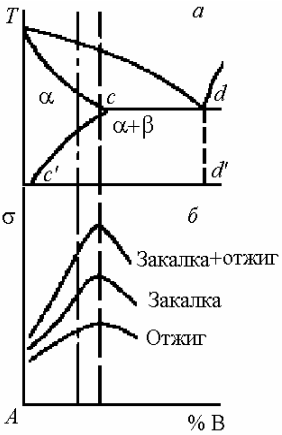


Рис. 16.12. Влияние термической обработки на прочность сплавов: *а* – диаграмма состояния; *б* – прочность на пределе растворимости

Другими словами, можно ввести *критерий γ эффективности термической обработки* (при закалке и старении), равный отношению *cd* к *c′d′*, причем это отношение должно быть минимальным, т.е.:

$$\gamma = \frac{cd}{c'd'} \to \min. \qquad (16.13)$$

Из теории ТО также известно, что важна и кривизна линии *cc′*. Чем больше кривизна этой линии, тем более эффективна термообработка сплавов системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

Полиморфное превращение. В случае системы с полиморфным превращением, например в системе Fe–C (рис. 16.13), эффективность термической обработки тоже будет определяться величинами растворимостей легирующего компонента в α- и γ-фазах, а точнее – отношением предельной растворимости низкотемпературной фазы к предельной растворимости высокотемпературной фазы. Поэтому *критерий эффективности термической обработки* (при закалке и старении) – γ′ в случае полиморфного превращения – можно записать как отношение предельных растворимостей в фазах при температуре *фазового превращения*, т.е. отношение *bc* к *cd*, которое должно быть минимальным, т.е.:

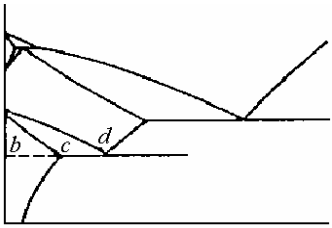


Рис. 16.13. Участок диаграммы состояния системы с полиморфным превращением

$$\gamma' = \frac{bc}{bd} \to \min. \qquad (16.14)$$

Растворимость и технологические характеристики сплавов. Технологическими характеристиками (или свойствами) сплавов называют те, которые проявляются в процессе *получения и обработки* собственно материала и изделий. Таких характеристик

большое количество. Здесь мы рассмотрим некоторые из них, в основном те, которые зависят от величин растворимости легирующих компонентов в сплавах: жидкотекучесть, склонность к усадочным трещинам, деформируемость при обработке давлением, свариваемость.

Введение в основу легирующих добавок, повышающих свойства материала, часто приводит к ухудшению технологических характеристик основы. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе легирующих элементов. Здесь нельзя не отметить, что легирование может быть направлено и на улучшение технологических характеристик сплава. Примером такого легирования является введение раскисляющих добавок при плавке, устраняющих образование газовых раковин, оксидов, которые могут понижать в итоге механические свойства сплава. Рассмотрим критерии изменения технологических характеристик с позиций анализа предельной растворимости вводимого в основу *A* компонента *B* по схеме ДСС, представленной на рис. 16.14.

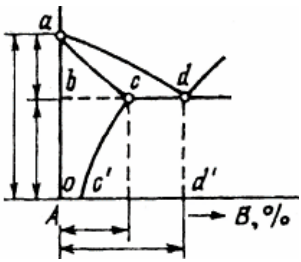


Рис. 16.14. Схематическая ДСС для определения технологических критериев легирования

Жидкотекучесть – это технологическая характеристика литейных сплавов, определяющая *способность сплава заполнять литейную форму*. При недостаточной жидкотекучести в отливках, особенно тонкостенных, возникают недоливы расплава и другие дефекты. Максимальной жидкотекучестью обладают эвтектические сплавы, а минимальной – сплавы, кристаллизующиеся в широком интервале температур; промежуточное положение занимают чистые металлы и химические соединения.

Наибольшее значение для технических сплавов имеет практическая жидкотекучесть, которая зависит от величины предельной растворимости легирующего элемента α и склонности сплава к окислению (образованию плен), т.е. критерий жидкотекучести $\lambda = f(\alpha,\Delta H)$, где ΔH – энтальпия образования оксида на поверхности расплава.

Влияние на жидкотекучесть легирующих добавок определяется интенсивностью снижения температуры ликвидуса. Это согласно рис. 16.14 можно выразить через критерий жидкотекучести λ, равный:

$$\lambda = \frac{ab}{bd} \rightarrow \min. \qquad (16.15)$$

Окисление сплавов происходит в процессе плавки и разливки, а интенсивность окисления определяется величиной (и знаком) энтальпии образования оксида. Кроме того, что оксиды вызывают потери металлов, они могут проникать в объем изделий, нарушая их сплошность, вызывая появление плен, загрязнений, снижая жидкотекучесть при получении отливок. Влияние степени окисления (или склонности к окислению) на жидкотекучесть сплава оценивают по значениям энтальпии образования оксидов следующим образом:

- ΔH^0_{298} < 400 кДж/моль – плены не образуются и окисление не оказывает заметного влияния на жидкотекучесть. К этой группе сплавов относятся сплавы на основе меди, кобальта, никеля, железа, цинка, марганца;
- 400 < ΔH^0_{298} < 800 кДж/моль – среднее сопротивление образованию плен и влияние на жидкотекучесть. К этой группе сплавов относятся сплавы на основе молибдена, вольфрама, бериллия, олова, лития, магния. При плавке и разливке этих расплавов требуется защитная атмосфера или вакуумная плавка;
- ΔH^0_{298} > 800 кДж/моль – сильное образование плен, и поэтому необходима вакуумная плавка. К этой группе сплавов относятся сплавы на основе кремния, титана, хрома, ванадия, алюминия, ниобия и целого ряда других химических элементов.

Совокупное влияние α и ΔH^0_{298} на критерий жидкотекучести сплавов по данным Б.Б. Гуляева показано на рис. 16.15. Верхние ветви *I* и *II* выражают повышение жидкотекучести, связанное со снижением температуры ликвидуса сплава. Нижняя ветвь *III* характеризует понижение жидкотекучести из-за сильного окисления добавки в расплаве. Следует подчеркнуть, что речь идет о наинизшей жидкотекучести в данной системе. Она будет повышаться при при-

ближении состава сплава к эвтектике и к составу нелегированной основы *A*.

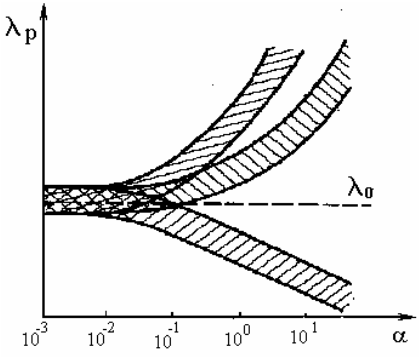


Рис. 16.15. Зависимость практической жидкотекучести λ сплавов на пределе растворимости от α и ΔH^0_{298}:
I – λ > 5, ΔH^0_{298} < 600 кДж/моль;
II – λ < 5; *III* – ΔH^0_{298} > 600 кДж/моль;
λ_0 – жидкотекучесть основы сплава

Усадочные пустоты образуются при затвердевании сплавов в слитках или отливках. Существуют две разновидности усадочных пустот: *усадочные раковины* – крупные, концентрированные пустоты, образующиеся в верхних частях отливок; *усадочная пористость* – зоны, пронизанные большим количеством мелких, микроскопических пустот, которые образуются в осевых частях отливок и в местных утолщениях. Первые совершенно недопустимы в изделиях. Вторые неизбежно остаются в литых изделиях, снижают их механические характеристики. При последующем деформировании литых сплавов эта пористость может быть снижена. Часто усадочная пористость развивается совместно с газовой, причем газы, как известно, стабилизируют усадочную пористость.

При введении любых добавок в основу суммарный объем усадочных пустот возрастает. В чистых металлах и химических соединениях, кристаллизующихся при постоянной температуре, объем пористости минимален. По мере роста температурного интервала кристаллизации (в результате легирования) пористость возрастает. В целом, критерий пористости (δ) сплава целиком зависит от величины α и, в соответствии с рис.16.14, его можно представить в виде формулы

$$\delta = \frac{ab}{bc} \to \min. \qquad (16.16)$$

Схема изменения объема пористости (П) на пределе растворимости от величин α и δ представлена на рис. 16.16.

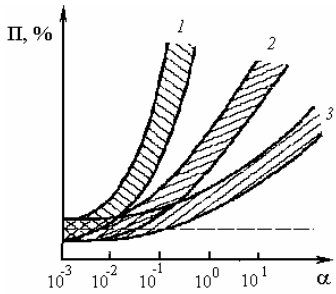


Рис. 16.16. Зависимость относительной пористости П на пределе растворимости от α и δ:
1 – δ > 100; *2* – δ = 10–100; *3* – δ < 10

Отметим, что критерий δ является косвенным показателем величины температурного интервала кристаллизации.

Сопротивление сплава трещинообразованию. Устойчивость против трещин имеет значение при литье (получении отливок), обработке литых сплавов давлением и сварке сплавов. Различают «горячие» трещины, образующиеся при литье и классической сварке в период сосуществования жидкой и твердой фаз, и «холодные» трещины, образующиеся под действием больших остаточных термонапряжений при охлаждении заготовок. Первые более распространены и опасны, чем вторые. Наличие трещин в изделиях недопустимо, но их предотвращение, устранение и контроль вызывают большие трудности. *Технологические трещины* предопределяют, по сути, разрушение заготовки в процессе ее обработки.

В двойных системах наибольшей склонностью к развитию горячих трещин обладают сплавы, состав которых находится в области предельной растворимости легирующей добавки. Чистые металлы мало склонны образованию трещин, а эвтектические еще меньше. Трещинообразованию способствуют сегрегации (эвтектические) на границах зерен. Поэтому важным фактором, влияющим на образование трещин, является распределение легирующей добавки в основе, т.е. коэффициент распределения k_r. Критерий склонности сплавов к образованию трещин (τ) согласно схеме, представленной на рис. 16.14, можно представить в виде следующих выражений:

$$\tau = \frac{ob}{oa} \to \min \quad \text{или} \quad \frac{bc}{bd} \to \min . \qquad (16.17)$$

Схема зависимости склонности к горячим трещинам (Г) сплавов на пределе растворимости от величин α и k_r по данным Б.Б. Гуляе-

ва представлена на рис. 16.17. Из рисунка видно, что склонность к образованию трещин возрастает с ростом предела растворимости, т.е. чем выше предел растворимости и ниже коэффициент распределения, тем больше склонность к образованию трещин при введении данного легирующего элемента.

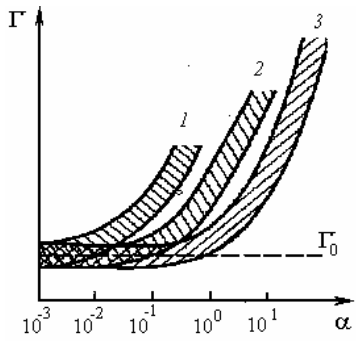


Рис. 16.17. Схема зависимости склонности к горячим трещинам (Г) сплавов на пределе растворимости от величин α и k_r: $1 - k_r < 0{,}01$; $2 - k_r < 0{,}5$; $3 - k_r > 0{,}5$

Деформируемость сплавов при обработке давлением. Деформируемость при обработке давлением определяется сопротивлением деформации и зависит не только от СФС сплава, но и от условий деформирования (уровня напряжений, скорости деформации, температуры и др.). Важнейшим фактором, определяющим деформируемость того или иного сплава, является относительное удлинение, которое зависит от кристаллической структуры сплава и его фазового состояния. Учитывая много параметрическую зависимость относительного удлинения (пластичности) от природы материала и условий испытания, сложно ожидать относительно простой связи этой характеристики с растворимостью легирующей добавки в основе, как это имеет место с прочностными свойствами. Тем не менее, можно с достаточной степенью достоверности считать, что относительное удлинение возрастает с уменьшением прочности сплава. Кроме того, известно, что структуры с ГЦК решеткой имеют больше систем скольжения, чем структуры с ОЦК решеткой. Поэтому при состоявшемся выборе основы сплавов с ГЦК решеткой количество легирующих элементов лучше брать такое, чтобы не менять кристаллическую структуру. В любом случае обработать сплав давлением можно, варьируя температуру деформации.

Свариваемость сплавов. Сварка – это технологическая операция, зависящая от комплекса состояний материала (сплава), определяющих пригодность сплава к образованию сварных соединений. При сварке плавлением в металле сварного соединения происходит

ряд процессов: нагрев, плавление, кристаллизация, фазовые превращения, структурные изменения, упругая и пластическая деформация, диффузионное перераспределение компонентов и др. Эти процессы приводят к получению сварного соединения, в той или иной степени отличающегося от основного металла по химическому составу, структуре и, следовательно, механическим свойствам, сопротивлению хрупкому разрушению, коррозионной стойкости и другим характеристикам. С позиции металлургии сварить можно любые материалы. Однако прочность сварного соединения материалов в значительной степени определяется их склонностью к образованию трещин в процессе сварки из-за отсутствия других механизмов релаксации высокого уровня остаточных термонапряжений, кроме разрушения. Поэтому под *свариваемостью* понимают сопротивляемость металла шва и околошовной зоны образованию трещин и степень соответствия свойств сварных соединений одноименным свойствам основного металла. С точки зрения физико-химического подхода можно утверждать, что критерием свариваемости материалов может быть критерий трещиностойкости (16.17).

Обрабатываемость сплава. Обрабатываемость сплава – это комплекс характеристик, определяющих степень сложности и затрат на механическую обработку различных сплавов. Осуществимость обработки давлением определяется склонностью материалов к деформированию. Чем выше относительное удлинение сплава, тем меньше энергетические затраты на обработку. Обработка материалов резанием – это принципиально другая операция, требующая в ряде случаев специального ввода добавок, облегчающих резание, например, облегчающих скол стружки при резании. Для улучшения обрабатываемости в сталь вводят добавки P, S, Pb, Se, Te и др. элементов. Например, имплантация в приповерхностный слой гелия облегчает скол стружки при резании. Здесь необходимо подчеркнуть, что рассматриваемый выше подход, объясняющий связь ряда технологических свойств с растворимостью легирующих элементов в основе сплава, не в состоянии дать некую зависимость связи обрабатываемости сплава с характеристиками ДСС.

В заключение отметим, что использование диаграмм состояния систем при выборе легирующих элементов является чрезвычайно

продуктивным для оценки влияния легирования на изменение механических свойств основы, для оценки возможных эффектов термической обработки, для предсказания эволюции некоторых технологических характеристик будущего сплава. Ключевыми параметрами этих оценок являются растворимость легирующей добавки α и коэффициент распределения легирующего элемента в твердой фазе сплава k_r.

16.2.4. Выбор легирующего комплекса

Большинство промышленных конструкционных материалов представляет собой сложнолегированные сплавы. При выборе состава таких сплавов решающим моментом является определение концентрации каждого компонента, включая основные и вспомогательные элементы. В зависимости от предназначения сплава концентрация каждой добавки должна быть оптимальной. Обоснованность этого тезиса иллюстрирует рис. 16.18, на котором показана зависимость $\sigma_р$ – прочности сплава на пределе растворимости всех добавок от концентрации C, а C_i – предельные растворимости трех добавок в основе. Из рисунка видно, что чем меньше предельная растворимость легирующей добавки, тем интенсивнее она влияет на прочность, так как в области малых концентраций кривая круто поднимается, но тем меньше ее эффективность на пределе растворимости (т.е. малый вклад). Отсюда следует, что в бинарных сплавах нет смысла применять малорастворимые добавки, дающие σ_1. Высоко растворимые добавки (σ_3) дают лишь незначительный прирост прочности вблизи предела растворимости на каждую единицу увеличения концентрации. Действительно, на рис. 16.18 видно, что добавка C_1 увеличивает предел прочности основы σ_0 на величину до σ_1. Добавка C_2 может увеличить прочность основы до σ_2, но ее концентрация больше C_1 в два раза. Добавка C_3 дает еще большее увеличение прочности, но ее концентрация в три раза больше, чем C_1.

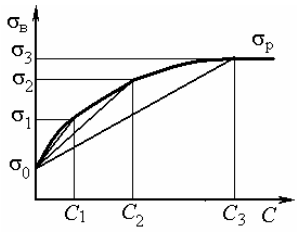


Рис. 16.18. Зависимость временного сопротивления трех сплавов от концентрации добавки

Прирост предела прочности можно представить в виде:

$$\sigma_i = \sigma_0 + b_i \cdot C_i, \qquad (16.18)$$

где коэффициент b_i характеризует эффективность влияния добавки на предел прочности. Из сказанного ясно, что для достижении высокой прочности основы нет смысла увеличивать количество одного химического элемента до концентрации C_3, а целесообразно вводить оптимальные количества (концентрации) нескольких добавок типа C_1 с высокими значениями b_i.

Из анализа характера упрочнения основы, представленного на рис. 16.18, можно сделать несколько выводов. Во-первых, добавки со средней растворимостью (C_2) в большинстве случаев окажут наиболее эффективное действие в бинарных (монолегированных) сплавах. Во-вторых, в многокомпонентных сплавах для получения максимального эффекта упрочнения целесообразно использовать несколько добавок, при этом, однако, необходимо учитывать экономические факторы.

Использование нескольких легирующих добавок – это *комплексное* легирование, т.е. одновременное введение в сплав нескольких легирующих элементов, представляющих собой некий *комплекс элементов*.

Целесообразность и необходимость комплексного легирования и введения тех или иных элементов в комплекс определяется:

1) требованием одновременного обеспечения определенного уровня нескольких свойств. Некоторые элементы, повышая одно из нужных свойств, могут снижать уровень других, что недопустимо и устраняется комплексным легированием. В качестве примеров выбора комплекса легирующих добавок можно привести обеспечение прочности сплава при заданном уровне пластичности и вязкости разрушения с сохранением минимальной стоимости сплава; повышение технологических характеристик сплава при сохранении заданного уровня механических свойств и др.;

2) необходимостью снижения отрицательного влияния на свойства сплава вредных примесей, которые трудно удалить металлургическими способами. Влияние вредных примесей проявляется часто через образование зернограничных сегрегаций, включений, например хрупких химических (интерметаллических) соединений,

легкоплавких эвтектик и др. Одним из способов подавления вредного влияния примесей является введение специальных добавок, образующих с примесями устойчивые, тугоплавкие соединения не растворимые (малорастворимые) в матрице сплава. Так, для связывания кислорода (для раскисления) в железные сплавы вводят кремний, марганец, алюминий, в медные сплавы – фосфор, в никелевые – кремний, марганец, магний, бор. Для связывания серы в железные сплавы вводят марганец и редкоземельные (РЗМ) элементы (например, лантан), в никелевые – цирконий, бор, РЗМ. Для связывания водорода в медь вводят литий и др. элементы;

3) снижением отрицательных эффектов от введения некоторых легирующих добавок. Для устранения межкристаллитной коррозии, обусловленной избытком углерода и образованием карбидов хрома на границах зерен, в аустенитные стали с высокой концентрацией хрома вводят карбидообразующие элементы: титан, ванадий ниобий. Эти элементы связывают избыток углерода, образуя устойчивые карбиды в теле зерна;

4) созданием жаропрочных сплавов, обладающих высоким сопротивлением деформации длительное время при высокой температуре, высокой энергией активации ползучести и высокой жаростойкостью. Обеспечение этих требований возможно только при комплексном легировании;

5) изменением свойств сплава благодаря взаимодействию между собой и основой двух и более легирующих элементов, дающих синергетический эффект усиления свойств. Этот вид комплексного легирования наиболее важен. Рассмотрим его по данным Б.Б. Гуляева на примере анализа некого функционала, описывающего свойство сплава. Например, свойство сплава σ связано с концентрациями двух легирующих элементов X_1 и X_2 следующим полиномом:

$$\sigma = \sigma_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1X_2, \qquad (16.19)$$

где σ_0 – свойство основы сплава; b_1 и b_2 – коэффициенты вклада в свойство легирующих элементов с концентрациями X_1 и X_2 соответственно; b_3 – коэффициент совместного влияния добавок на свойство σ.

Рассмотрим возможные варианты влияния легирующих добавок на свойство:

а) b_1, b_2, $b_3 = 0$. Добавки не влияют на свойство основы и их введение нецелесообразно;

б) $b_3 = 0$; b_1 и $b_2 > 0$. Каждый из двух элементов воздействует на свойство пропорционально концентрации независимо друг от друга, т.е. аддитивно. В этом случае целесообразно вводить в сплав только одну из добавок, обладающую большей эффективностью (большим b_i) и дешевизной;

в) $b_3 < 0$; b_1 и $b_2 > 0$. Одновременное введение обеих добавок взаимно ослабляют их действие на свойство. Совместное использование для легирования нецелесообразно;

г) $b_1 >> b_2 > b_3$. Первая добавка действует значительно сильнее второй и третьей. Эффект совместного действия добавок мал, поэтому вторую добавку вводить нецелесообразно;

д) b_1 или $b_2 < 0$, $b_3 < b_1$ и b_2. Добавку, имеющую отрицательное значение b вводить нецелесообразно;

е) $b_3 >> b_1$ и b_2. Наиболее важный вариант. Эффект от совместного влияния добавок больше, чем сумма эффектов от введения каждой добавки по отдельности. Эти добавки взаимно усиливают свое воздействие на свойство. Именно такие комбинации добавок необходимо искать и применять для легирования основы. Вполне очевидно, что такие добавки взаимно увеличивают растворимость в основе сплава.

Наблюдения показывают, что при введении третьего компонента в раствор основы с первым, основным компонентом, он оказывается эффективным в том случае, когда обладает высокой взаимной растворимостью в первой добавке, усиливая устойчивость твердого раствора основы и повышая прочность.

16.2.5. Окончательный выбор состава сплава

Комплексное легирование – это всегда компромиссная задача, направленная на оптимизацию целого ряда параметров, включая достижения максимума заданных свойств сплава, его технологичности и стоимости. При окончательном выборе состава сплава часто приходится решать альтернативные задачи, выбирая оптимальное сочетание, например, прочности и пластичности, прочности и

технологичности, прочности и необходимого комплекса физических свойств и так далее.

Оптимизация состава сплава. После того, как выбран легирующий комплекс и на основе известных ДСС установлены допустимые пределы варьирования концентраций входящих в него элементов, необходимо определить окончательный и оптимальный состав сплава. Этот этап наиболее доступный для компьютерного эксперимента. Если имеется физическая модель сплава, то предстоит построить математическую модель сплава, выработать алгоритм и программу решения задачи, провести необходимые расчеты и получить результат. На основе анализа результатов принимается окончательное решение о составе сплава.

Для компьютерного эксперимента необходима база данных, прежде всего, для основы сплава, включающая данные по растворимости, коэффициентам распределения потенциальных легирующих элементов в основе, термодинамическим и физико-химическим свойствам. Пример составления такой базы показан в табл. 16.6.

Таблица 16.6

Свойства для системы «основа - легирующий элемент»
(*A* – основа сплава)

Свойства	Легирующие элементы				Примеси
	B	*C*	*D*	*E*	
α	+	+	+	+	+
k_r	+	+	+	+	+
$\Delta\chi$	*B–A*	*C–A*	*D–A*	*E–A*	–
ΔH	*A+B*	*A+C*	*A+D*	*A+E*	
ΔU	*A+B*	*A+C*	*A+D*	*A+E*	

В таблицу могут быть включены технологические критерии: $\lambda = f(\alpha,\Delta H)$, $\gamma = f(\alpha,k_r)$, $\delta = f(\alpha,k_r)$, $\tau = f(\alpha,k_r)$ и другие.

В качестве математической модели для описания зависимости того или иного свойства от концентрации химических элементов (компонентов) сплава можно использовать функционалы следующих видов:

$$CB = k_1X_A + k_2X_B + k_3X_C + k_4X_D + \ldots + k_nX_N,$$

где X_i – мольные доли (или концентрации) компонентов *B, C, D,…, N* в основе *A* сплава; *CB* – заданные свойства сплава: механические (предел прочности $\sigma_в$, длительной прочности $\sigma_{дл}$, относительное удлинение δ и др.), технологические характеристики (λ, γ, δ, τ и др.) и т.д.

Оптимизируя уровень заданных свойств и выбирая компоненты (*B, C, D…N*) для основы *A*, определяем состав сплава

$$M = A + n_1B + n_2C + n_3D + \ldots + n_NN.$$

Заключительные этапы разработки материала содержат практические мероприятия, составными элементами которых являются: опытные плавки сплавов, их механико-термическая обработка, отработка технологии получения конкретных изделий. На всех этих этапах проводятся испытания образцов (сплава) и определяются свойства. При получении заданного комплекса свойств на образцах и изделиях, целесообразно перейти к исследованию работоспособности изделий. В зависимости от технического задания на сплав и изделие последнее испытывают на прочность, жаропрочность, выносливость, термостойкость, формоизменение и др. Пройдя испытания на работоспособность в лабораторных условиях, партия изделий проходит испытания в качестве опытных образцов в реальных условиях эксплуатации, после успешного завершения которых и согласования с надзорными органами новый сплав может быть внедрен для производства конкретных изделий.

Таким образом, разработка нового материала занимает продолжительный период времени и требует значительных материальных и интеллектуальных ресурсов. Весьма важно, чтобы в распоряжении материаловедов находились химические элементы, используемые в качестве компонентов сплава, требуемого уровня чистоты.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные этапы выбора материалов.
2. Дайте анализ параметров и режимов работы материалов в реакторе.
3. В чем состоит анализ конструкции, технологии изготовления и обработки деталей?
4. Дайте классификацию материалов по энергии межатомной связи и по структуре.

5. Зачем нужна классификация материалов по назначению?
6. Что такое конструкционные материалы?
7. Что такое функциональные материалы?
8. Каковы требования к свойствам материалов?
9. Каковы основные характеристики материалов?
10. Как классифицируются свойства материалов?
11. Перечислите основные механические свойства материалов и их единицы измерения.
12. Перечислите физические свойства материалов и их единицы измерения.
13. Дайте определение механизма деформации в материале изделия.
14. Что такое «карта деформации»?
15. Перечислите основные физико-химические и технико-экономические свойства материалов.
16. Приведите пример формулирования требований к свойствам жаропрочного материала.
17. В чем состоит синтез сплавов?
18. Дайте общую постановку задачи синтеза.
19. Чем определяется выбор основы сплава?
20. Какие существуют теоретические представления о выборе легирующих элементов?
21. В чем состоит физико-химический подход к выбору легирующих элементов?
22. Как можно использовать термодинамические величины при выборе легирующих элементов?
23. Что такое растворимость и коэффициент распределения легирующего элемента в основе? Дайте интервалы их значений.
24. Как пластичность и прочность сплава связаны с величинами растворимости и коэффициентом распределения?
25. Дайте классификацию легирующих элементов по α и k_r.
26. Определите понятие жидкотекучести сплава.
27. Что такое трещинообразование и порообразование в сплавах?
28. Оцените эффективность термообработки для изменения свойств сплава.
29. Сформулируйте принципы выбора легирующего комплекса. Почему необходимо комплексное легирование?
30. Как проводить выбор состава, изготовление и апробацию сплава?

Список использованной литературы

1. Конструкционные материалы ядерных реакторов: Учебник для вузов / Бескоровайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. –М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.

2. Прочность сплавов криогенной техники при электромагнитных воздействиях / Стрижало В.А., Новогрудский Л.С., Воробьев Е.В.; Отв. ред. Писаренко Г.С.; АН УССР. Ин-т проблем прочности. – Киев: Наукова думка, 1990. – 160 с.

3. Трушин Ю.В. Физическое материаловедение. – СПб.: Наука, 2000. – 286 с.

4. Конструкционные материалы: Справочник / Арзамасов Б.Н., Брострем В.А., Буше Н.А. и др./ Под общей ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.

5. Стали и сплавы для высоких температур: Справ. изд. В 2-х кн./ Масленков С.Б., Масленкова Е.А. – М.: Металлургия, 1991. 832 с

6. Марочник сталей и сплавов/ Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др./ Под общей ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

7. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов. В 2-х т. М.: Металлургия, 1995. – Т. 1. – 480 с., Т. 2. – 320 с.

8. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов: Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.

9. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник/ Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. Тепловые свойства металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438 с.

10. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник/ Л.В. Тихонов, В.А. Кононенко, Г.И. Прокопенко, В.А. Рафаловский Механические свойства металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1986. – 568 с.

11. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник/ О.А. Шматко, Ю.В. Усов Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов. Киев, Наукова думка, 1987. – 583 с.

12. Физические величины: Справочник/ А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкин, А.М. Братковский и др./Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

13. Григорович В.К. Жаропрочность и диаграммы состояния. – М.: Металлургия, 1969. – 324 с.

14. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов (Основные принципы. Выбор компонентов.). – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.

Глава 17. ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТАЛЛЫ И МОНОКРИСТАЛЛЫ

Чистые вещества всегда привлекали внимание исследователей. Действительно, качества материалов определяются не только их теоретической атомно-кристаллической и электронной структурой, но и наличием в них примесей. Поэтому истинные механические, физические и физико-химические свойства веществ полностью проявляются и могут быть изучены только в состоянии материала высокой степени химической чистоты и, более того, в состоянии монокристалла. Например, редкие тугоплавкие металлы (Ti, Zr, Hf, W, Ta, Nb и др.) долго считались принципиально хрупкими. И только их очистка от примесей внедрения – кислорода, азота, водорода и углерода – до уровня менее 0,01 % показала, что они пластичны.

Металлы высокой чистоты демонстрируют и уникальные свойства. Например, железо чистоты 99,99 % обладает высоким сопротивлением коррозии во влажной среде. Цинк (99,99999 %) не растворим в кислотах. Алюминий с чистотой 99,999 % имеет температуру рекристаллизации всего 300 ºС и является прекрасным антикоррозионным покрытием.

Чистота веществ измеряется обычно в относительных единицах. Единицами измерения чистоты для обычных веществ чаще всего используют процентное содержание (атомные – ат. %, массовые – просто знак %, без обозначения размерности); отношения масс (г/кг). Для более чистых веществ используют количество единиц примеси на миллион: атомные – appm, массовые – ppm (part per million). Следовательно, 1 appm = $1 \cdot 10^{-6}$ = $1 \cdot 10^{-4}$ ат.%. Для особо чистых веществ используют единицы ppb – количество примеси на миллиард (billion в англо-американском варианте): 1 appb = $1 \cdot 10^{-9}$ = = $1 \cdot 10^{-7}$ ат.%. Чистоту полупроводников часто выражают по количеству примесей на число атомов в кубическом сантиметре материала ($см^{-3}$).

В случае оценки степени чистоты по присутствующим в материале посторонним, примесным атомам, говорят о химической

чистоте. Под технически чистым обычно понимают материал с концентрацией основного вещества на уровне 99,0–99,9 %. Для химических реактивов, выпускаемых промышленностью в массовом масштабе, определены следующие категории веществ:

- чистые вещества, обозначаемые буквой Ч (содержание примесей порядка 10^{-2} %);
- чистые для анализа – ЧДА (содержание примесей 10^{-2}–10^{-3} %);
- высокочистые – ВЧ или ХЧ (содержание примесей 10^{-3}–10^{-4} %);
- особо чистые – ОСЧ (содержание примесей лимитируется на уровне 10^{-6}–10^{-8} %).

Но, к сожалению, совершенно четких определений степени чистоты материалов нет и, скорее всего, быть не может. Чувствительность различных свойств вещества к содержанию отдельных химических примесей в образце, а также к характеру его микроструктуры неодинакова. Примеси различных химических элементов при одном и том же уровне их содержания в образце неодинаково влияют на данное свойство. Каждая отрасль промышленности имеет свою меру требуемой чистоты.

Граница высокой степени чистоты, да и само понятие чистоты изменяется по мере развития науки и техники. Прежде всего, оно смещается в сторону все более низких концентраций химических примесей. Так, рождение ядерной отрасли потребовало выпуска в значительных количествах чистых редких металлов с содержанием примесей на уровне 10^{-2}–10^{-4} % (100–1 ppm). Свойства полупроводников чувствительны к примесям на уровне 10^{-9}–10^{-10} % (10^{11}–10^{10} $см^{-3}$).

Номенклатура материалов ядерной техники определилась из ядерно-физических свойств элементов: способности ядер к делению, сечения захвата нейтронов и способности материала к замедлению нейтронов. Повышенные требования к химической чистоте, прежде всего, проявились в связи с высокой чувствительностью их пластичности к примесям внедрения. Однако конструкционные материалы ядерной энергетики потребовали особой чистоты дополнительно по примесям, не оказывающим влияния на химические и механические свойства, но имеющим высокое сечение захвата нейтронов или сильно активирующимися долгоживущими изотопами. Например, природный минерал циркон (циркониевая

руда) всегда содержит несколько процентов гафния. Химические свойства этих металлов настолько близки, что ученые 40 лет после открытия циркония не замечали в нем присутствия еще одного неизвестного элемента. В то же время эти металлы резко различаются по сечению захвата тепловых нейтронов. У циркония это 0,18 барн, у гафния – 115 барн. Поэтому природный цирконий надо очистить примерно в 1000 раз от унаследованного из руды гафния, чтобы ядерные свойства сплава стали равными чистому цирконию. Современные требования к чистоте металлов (урана, плутония, лития, бериллия, циркония и др.) и других веществ (графита, воды, реактивов) находятся на уровне 10^{-5}–10^{-6} % по примесям B, Cd, Hf, Co, Gd, оказывающим влияние на нейтронофизические свойства, начиная с этих концентраций. Следовательно, у ядерной техники появилось качественно новое требование – чистота веществ по изотопному составу для удовлетворения ядерных свойств делящихся и конструкционных материалов. Чистота по изотопному составу материала является разновидностью химической чистоты.

Влияние химически чужеродных примесей на свойства веществ сказывается, в конечном счете, через внесение ими дефектов в кристаллическую и электронную структуру. Но вещества всегда имеют и собственные дефекты: вакансии, междоузельные атомы, дислокации. Они также влияют на химические и особенно физические свойства. Так, бездислокационные материалы имеют высокую прочность. Но особенно велико влияние собственных дефектов в полупроводниках. Дислокации в твердотельных электронных приборах обычных микронных размеров приводят к их повышенному нагреву или высокому уровню шумов. В современных микросхемах с наноразмерными активными элементами (20–30 атомов на транзистор) наличие дислокаций вызывает их выход из строя. Вакансии, являясь электрически активными компонентами в полупроводниковых соединениях, во многих случаях оказывают основное влияние на их электрофизические свойства. Например, чистый нитрид галлия (GaN) – материал для оптоэлектронных приборов синего свечения – невозможно получить *n*-типа проводимости из-за наличия большого количества термодинамически равновесных вакансий азота.

Методы глубокой очистки металлов являются конечной стадией в технологии их получения и, как правило, совмещаются с изготовлением поликристаллических, а часто и монокристаллических изделий различного назначения. При наличии в монокристаллах дефектов кристаллической структуры (точечных, линейных), говорят о физической чистоте.

Проблемы получения совершенных кристаллов и глубокой химической очистки веществ неразрывно связаны. С одной стороны, существует прямая зависимость между степенью совершенства кристалла и уровнем содержащихся в нем примесей. В свою очередь, физическая чистота кристаллов в значительной степени зависит от химической чистоты, так как чем больше в материале примесных элементов, тем больше искажений в кристаллической решетке. Вещества, полученные в состоянии наибольшей химической чистоты, одновременно являются и совершенными монокристаллами. Все они выращены методом бестигельной зонной плавки.

17.1. Свойства сверхчистых материалов

17.1.1. Требования к чистоте материалов

Чувствительность различных свойств вещества к содержанию отдельных химических примесей в образце, а также к дефектам его микроструктуры неодинакова. Поэтому, как отмечалось выше, в различных отраслях науки и техники существуют свои сложившиеся подходы к оценкам уровня требуемой чистоты и не существует единой классификации веществ по степени их чистоты.

С позиций материаловедения чистым следует считать такое вещество, которое находится в состоянии, когда его свойства определяются собственными дефектами, а роль химических примесей несущественна. С этой точки зрения граница чистоты какого-либо вещества, отвечающая определенному уровню концентрации отдельных химических примесей в образце, относительна. Граница эта связывается с конкретным свойством данного образца и имеет свои значения для каждого отдельного свойства, причем уровень содержания химических примесей, отвечающий этой границе, зависит также и от структурного состояния исследуемого образца.

Понятие «чистое вещество», с точки зрения материаловеда, может относиться к образцам с существенно различными уровнями концентрации химических примесей и изотопов, в зависимости от назначения материала и/или изделия из него.

Необычно высокие требования к чистоте материалов были сформулированы в полупроводниковой промышленности (10^{-8}–10^{-12} %). Для обеспечения работоспособности полупроводникового прибора концентрация неконтролируемых примесных атомов в материале должна быть на уровне концентрации собственных носителей тока (электронов, дырок). Концентрация собственных носителей при комнатной температуре в германии составляет $1{,}95 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$, а в кремнии – $1{,}27 \cdot 10^{10}$ см$^{-3}$. Учитывая, что плотность атомов в германии и кремнии составляет ~$5{,}0 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, то допустимая концентрация электрически активных неконтролируемых примесей должна быть для германия порядка 10^{13} см$^{-3}$, а для кремния 10^{10} см$^{-3}$.

По ряду примесей, не оказывающих заметного влияния на проводимость полупроводников (кислороду, углероду, азоту), допускается концентрация примесей выше указанных. В конкретных изделиях из полупроводниковых материалов требования по чистоте материала несколько различаются. В рядовых кремниевых интегральных схемах они находятся в интервале от 10^{18} см$^{-3}$ по кислороду до 10^{16} см$^{-3}$ по углероду. Однако в прецизионных микросхемах, например в приборах с зарядовой связью, сегодня широко используемых для производства съемных носителей информации для цифровой техники, требования к содержанию и нейтральных (кислород), и изовалентных (углерод) примесей значительно выше. Связано это с тем, что любая примесь вносит дефекты структуры, вокруг которой образуется облако (кластер) уже из электрически активных примесей с концентрацией примерно на два порядка выше средней химической по объему.

Высокие требования по чистоте предъявляются при разработке материалов с заранее заданными свойствами для оптоэлектроники, твердотельной и обычной электроники, лазеров, сверхпроводниковой техники, в биотехнологии, при создании жаропрочных материалов космической и авиапромышленности, топлива и материалов для электрохимических элементов и др.

Важную роль играет чистота компонентов при производстве сплавов редких металлов. Использование компонентов повышенной чистоты расширяет возможности легирования, увеличивая допускаемые предельные концентрации вводимых элементов. Например, при образовании твердых растворов замещения и внедрения на основе таких тугоплавких металлов, как молибден и вольфрам, одновременно с упрочнением основы снижается пластичность. Это накладывает ограничение на концентрации легирующих элементов. При заданном уровне концентрации легирующего элемента (например, рения в вольфраме) повышение степени чистоты основы по примесям внедрения позволяет существенно повысить пластичность сплава при одновременном повышении сопротивления деформации и ползучести. Кроме того, использование более чистых компонентов сплавов делает их прецизионными, с меньшим разбросом физико-механических свойств. При дальнейших термомеханических обработках и переделах (закалке, отпуске, волочении, прокатке и др.) это повышает воспроизведение структурно-фазового состава изделий и существенно снижает процент брака. Хорошо известно и то, что использование высокочистых компонентов повышает коррозионную стойкость сплавов.

17.1.2. Примесно-чувствительные свойства сверхчистых металлов

В общем случае высокочистого вещества следы примесей влияют в основном на такие свойства, как полигонизация и электрическое сопротивление. Например, несколько десятитысячных массового процента углерода в железе влияет на его пластичность, меди в алюминии – на температуру и скорость рекристаллизации. Метод измерения электросопротивления металлов при низких температурах, хотя и не прямой, широко используется для качественной регистрации очень малой суммы примесей.

Наибольшую чувствительность к микропримесям проявляют электрофизические свойства полупроводниковых материалов. Далее по чувствительности идут конструкционные и топливные материалы ядерной техники к чужеродным примесям и изотопам, сильно поглощающим нейтроны или сильно активирующимся с образо-

ванием долгоживущих изотопов. Об этом уже говорилось во введении к данной главе.

Ниже будут рассмотрены те физико-механические свойства важных для ядерной техники тугоплавких редких металлов, которые особенно чувствительны к примесям внедрения.

Ниобий, как и его сплавы, является одним из самых распространенных жаропрочных и химически стойких конструкционных материалов в ядерной энергетике, а также в авиационной и космической технике, в химической промышленности. Слитки ниобия технической чистоты (0,02% O; 0,03% N; 0,02% C) с твердостью по Бринелю 100–120 МПа хрупко разрушаются по границам зерен при ковке ниже 1000ºС. При уменьшении содержания кислорода до 0,001–0,002% и азота до 0,004–0,005% (после электронно-лучевой плавки) ниобий пластичен, хорошо поддается обработке давлением, выдерживает 90 % обжатие в холодном состоянии. Слитки такого ниобия можно проковывать или прокатывать из них фольгу толщиной 10–15 мкм при 20°С без промежуточных отжигов.

Ванадий привлекает внимание технологов в связи с высокой коррозионной стойкостью в жидких металлах и других агрессивных средах, малым сечением захвата тепловых нейтронов, низкой плотностью, относительно высокой прочностью и пластичностью при умеренных температурах и, конечно, сравнительно большой распространенностью в земной коре.

Однако ванадий активно взаимодействует с газами, а его свойства сильно зависят от содержания газовых и других примесей. Так, содержание кислорода, азота и углерода в количествах выше 0,1 % каждого приводит к полной потере ванадием пластических свойств. Некоторая хрупкость ванадия наблюдается уже при 0,05 % кислорода; при содержании его более 0,15 % ванадий разрушается при холодной деформации, а при 0,5 % кислорода холодная деформация невозможна. Пластичный ванадий должен содержать не более 0,015 % N.

При понижении температуры прочность ванадия возрастает, пластичность уменьшается, особенно у загрязненного ванадия. Это свойство иллюстрирует рис. 17.1.

Вольфрам и молибден являются одними из важнейших металлов новой техники. Высокие температуры плавления, прочностные

и упругие свойства, малые коэффициенты расширения и ряд других замечательных свойств вольфрама и молибдена наряду со сравнительно невысокой стоимостью производства обусловили их широкое применение. Молибден – достаточно технологичный материал и при технической степени чистоты. А вот вольфрам для получения возможности обработки давлением должен быть высокой или даже сверхвысокой чистоты.

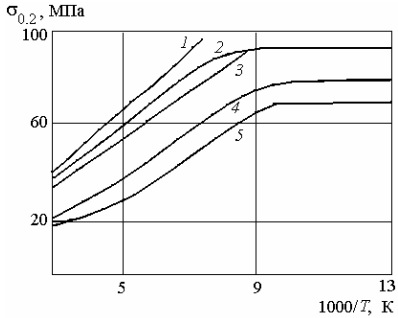


Рис. 17.1. Влияние температуры и содержания кислорода (ат. %) на предел текучести ванадия: *1* – 0,185 %; *2* – 0,170 %; *3* – 0,132 %; *4* – 0,084 %; *5* – 0,049 %

Примеси кислорода, углерода, азота, серы, фосфора и кремния снижают пластичность вольфрама и повышают порог хладноломкости. Например, наличие в вольфраме 0,005–0,010 % кислорода приводит к образованию межкристаллитных оксидов, слабо связанных с матрицей. Это дает температуру хладноломкости на уровне 400–600 ºС. Присутствие более чем 0,005 % углерода вызывает образование хрупких карбидов по границам зерен, также ослабляющих прочность и приводящих к хрупкости при температуре ниже 300 – 500 °С.

Монокристаллы вольфрама диаметром 20–25 мм, содержащие тысячные доли процента углерода и кислорода и десятитысячные – азота и водорода, имеющие при 20 °С σ_B = 980 МПа и ψ = 100 %, можно прокатывать при 300–400°С с суммарной степенью деформации до 85 % и обжатии за один проход в 30 %; образцы на сжатие выдерживают осадку в 35 % при 20 °С. Такой монокристалл вольфрама может быть изогнут на 180° даже при температуре жидкого азота. Дальнейшее повышение чистоты монокристаллического вольфрама приводит к ослаблению зависимости предела текучести от температуры и даже к независимости его в области от –253 до –269 °С.

17.1.3. Методы анализа высокочистых веществ

Методы анализа высокочистых веществ разрабатывались в условиях непрерывного повышения требований к чистоте материалов. Поэтому в настоящее время существует много сверхчувствительных методов химического и физического анализа элементного состава материалов. Они обеспечивают определение количества и идентификацию вида примеси (ион, молекула, комплекс, микрокристалл и т.д.), определяют атомный состав и фазовое состояние, место предпочтительного расположения примеси в структуре (тело зерна, граница зерна, дефекты структуры и др.).

Для определения с большой точностью $1 \cdot 10^{-4}$ % общего содержания примесей необходимо определять все примесные элементы с точностью порядка $1 \cdot 10^{-6}$ %. Необходимой чувствительностью обладают такие химические и физические методы, как колориметрия, флюорометрия и оптическая спектрометрия. Для очень многих элементов пригодна полярография и почти для всех элементов пригодны радиоактивационный и масс-спектрометрический методы анализа.

Кратко рассмотрим чувствительность некоторых методов:

химический анализ позволяет определить концентрацию элемента в материале на уровне $(10^{-3}–10^{-4})$ %;

спектральный – $(10^{-3}–10^{-5})$ %;

химико-спектральный – $(10^{-4}–10^{-6})$ %;

хроматография – до 10^{-6} %;

масс-спектрометрия вторичных ионов – $(10^{-5}–10^{-7})$ %;

масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – 10^{-8} %;

атомно-абсорбционная спектроскопия – 10^{-8} %;

лазерная флуоресценция – $(10^{-7}–10^{-10})$ %.

Когда чувствительности существующих методов элементного анализа недостаточно, или требуется экспрессность аналитического контроля, проводят интегральную оценку чистоты. Чаще всего это осуществляют, изучая отношение электросопротивления образцов при комнатной температуре к их электросопротивлению при температуре жидкого гелия $\gamma = \rho_{298\,K}/\rho_{4,2\,K}$. При этом методе анализа учитывается не только общее содержание примесей, но и влияние собственных дефектов.

17.2. Методы получения высокочистых веществ

17.2.1. Стадии получения высокочистых веществ

Как отмечалось выше, чистые вещества всегда производились в небольших количествах для научных целей. Становление и развитие ядерной отрасли промышленности впервые потребовало производства чистых металлов и прецизионных сплавов уже в крупнотоннажном масштабе. Задача была решена за счет появления тонких, специфических металлургических процессов, названных в последствии ядерными технологиями. Последующее совершенствование созданной технологии чистых редких и рассеянных элементов позволило металлургам перейти к созданию промышленного производства материалов авиационной и космической техники, твердотельной электроники.

Очистка представляет собой результат намеренного перераспределения примеси в одну фазу, а очищаемого материала – в другую, с последующим механическим разделением этих двух фаз. Для получения такого перераспределения необходимо, чтобы атомы очищаемого элемента и примеси по-разному взаимодействовали с окружающими их атомами в одной или двух фазах. Производя изменения в связях атомов, ионов или молекул – изменяя среду, фазовое состояние, химические соединения – можно усилить это взаимодействие, чтобы распределение элементов изменилось в благоприятную сторону.

Согласно классификации Г. Г. Девятых все используемые в настоящее время методы глубокой очистки веществ по природе эффекта, лежащего в их основе, можно разделить на две группы: химические и физико-химические.

В химических методах разделение основано на различии в химическом взаимодействии вещества основы и примеси с каким-либо дополнительным компонентом системы.

К химическим методам относят: кристаллизацию из водных растворов, в том числе с применением соосадителей или комплексообразователей; сорбцию, ионный обмен, экстракцию; синтез металлоорганических соединений, избирательное окисление – восстановление примесей, электролиз расплавленных солей, химиче-

ские транспортные реакции с применением транспортирующего газа и т. п.

Химические методы глубокой очистки веществ основаны на различии в константах равновесия или скоростей реакций основного компонента и примеси с химически активным реагентом. При этом примесь переводится в растворимые или, наоборот, нерастворимые соединения избирательным окислением, образованием галогенидов или металлоорганических соединений. Полученная более чистая фракция отделяется и затем восстанавливается до чистого элемента. Наибольшее распространение химические методы находят на стадии очистки исходных веществ.

Однако только химические методы не дают максимальных результатов по глубине очистки. Поэтому продукты химических реакций приходится разделять дополнительно на основании различия физических свойств этих продуктов. Физические операции, дополняющие процесс химической очистки, обычно основаны на различии в распределении элементов между несмешивающимися фазами или в скоростях диффузии частиц, образовавшихся после химической обработки смеси очищаемого элемента и его примесей. В физических методах разделение основано на различии физико-химических свойств основы и примеси. К ним относятся: кристаллизация из расплавов, дистилляционные методы, ректификация, кристаллизация из паровой фазы, термодиффузия, отжиг в глубоком вакууме и т. п.

Очистка вещества в виде химического соединения дает большую свободу действий, чем очистка уже полученного металла. В металлическом состоянии все атомы фактически окружены атомами металла, что создает мало возможностей для изменения взаимодействия атомов примеси с атомами очищаемого элемента, например, путем введения малых количеств других элементов. Поэтому получение особо чистых материалов осуществляется в несколько стадий: сначала проводится глубокая очистка промежуточных соединений, получаемых из концентратов руды, на финише – окончательная очистка (рафинирование) восстановленных из этих чистых соединений химических элементов.

Применительно к металлам борьба с примесями начинается уже на стадии обогащения рудного сырья и получения концентратов.

Для цветных металлов содержание основного элемента доводится до 50–90 %. Для редких металлов это могут быть единицы процентов и менее. Эффективными методами предварительного обогащения в металлургии являются: сортировка по крупности и/или форме кристаллов; гравитационное обогащение (промывка); флотационное обогащение; магнитное или электростатическое обогащение.

Затем на стадии разложения (вскрытия) концентратов методами гидро- и пирометаллургии идет дальнейшее отделение примесных элементов через образование соединений (оксидов, галогенидов) извлекаемого металла со специально вводимыми элементами. Выбор метода вскрытия зависит от прочности минералов. Для мало прочных минералов применяют гидрометаллургические методы вскрытия – растворение концентратов в кислотах или щелочах. Более прочные концентраты вскрываются пирометаллургическими методами – сплавлением с активными флюсами при высокой температуре с последующим выщелачиванием водой.

Далее приступают к более глубокой очистке. Сначала – химических соединений, затем – индивидуальных химических элементов. Совокупность методов такой очистки делится на следующие типы.

1. Методы, основанные на разной растворимости химических соединений, включающие кристаллизацию солей из растворов, жидкостную экстракцию (извлечение) с применением органических экстрагентов, направленную и зонную перекристаллизацию из расплавов, селективное осаждение.

2. Сорбционные методы, включающие адсорбцию, ионный обмен, хроматографию.

3. Методы восстановления соединений (окислов, галогенидов) до металлов, включающие водородное восстановление, карбо- и металлотермию, электролиз.

4. Методы, основанные на различной летучести соединений или самих элементов, включающие дистилляцию (испарение жидкости + конденсация), сублимацию (испарение твердого тела + конденсация), ректификацию (разгонка жидких веществ).

5. Методы, основанные на различной термостойкости соединений, – химические транспортные реакции, использующие или термическую диссоциацию соединений, или диспропорционирование субсоединений (соединений пониженной валентности).

6. Методы финишного рафинирования собственно химических элементов, включающие: дистилляцию, зонную перекристаллизацию, многократную переплавку (например, дуговую, электронно-лучевую, лазерную) в глубоком вакууме, выращивание монокристаллов.

Ниже будут рассмотрены важнейшие из этих методов, нашедшие широкое распространение в промышленности.

17.2.2. Жидкостная экстракция

Для разделения соединений и получения особо чистых веществ в крупномасштабных объемах одним из первых стал использоваться процесс жидкостной экстракции (от латинского extra-ctio – извлечение). Он основан на эффекте различия растворимости веществ в контактирующих фазах, объясняющемся неидеальностью реальных растворов. Исходной фазой обычно служит водный раствор минеральных солей. Извлекающими веществами (экстрагентами) являются какие-либо органические кислоты и/или основания. Например, в качестве органической фазы в промышленности широко используется раствор трибутилфосфата (ТБФ) в керосине.

Сущность экстракционного процесса состоит в том, что исходный водный раствор веществ *A* и *B* приводится в контакт с органической жидкостью – экстрагентом, и оба вещества по-разному перераспределяются между этими жидкими фазами. Процесс экстракции включает три последовательные стадии: смешение исходного раствора с экстрагентом; механическое разделение (расслаивание) двух образовавшихся фаз; удаление экстрагента и его регенерацию с целью повторного использования. После разделения получают раствор извлекаемого вещества в экстрагенте (экстракт) и остаток исходного раствора (рафинат). Выделение экстрагированного вещества из экстракта и одновременно регенерация экстрагента производится выпариванием, кристаллизацией, высаливанием и т. п. Достоинствами экстракции являются низкие рабочие температуры, возможность извлечения веществ из разбавленных растворов, способность эффективного разделения смесей близкокипящих компонентов и азеотропных смесей, простота аппаратуры. Недостатком экстракции является трудность в ряде случаев полного удаления экстрагента из экстрагированных веществ.

Экстракция оказалась весьма продуктивным процессом по разделению (очистке) для веществ, мало различающихся между собой по поведению в обоих растворах. Действенность жидкостной экстракции как средства для разделения металлов, близких по химическим свойствам, была открыта на примере разделения гафния и циркония. До 1923 г. гафний, который присутствует во всех естественных соединениях циркония, был совершенно не изученным элементом, поскольку обычные химические методы не давали возможности разделить эти два металла. Только после рентгеновских исследований, проведенных в 1923 г. и доказавших, что гафний действительно присутствует в цирконии, с трудом было осуществлено заметное их разделение фракционной кристаллизацией. А в 1947 г. определили, что растворы сульфата гафния могут быть эффективно отделены от сульфата циркония при применении эфира и воды в качестве несмешивающихся жидких фаз. Здесь исходный сульфат циркония, содержащий 2–3 % гафния, разделяется на водный раствор, содержащий менее 10^{-2} % гафния, и органический раствор гафния с единицами процентов циркония.

В настоящее время такие химически подобные элементы, как цирконий и гафний, ниобий и тантал, стронций и барий, редкоземельные элементы, их аналоги – скандий и иттрий, многие другие металлы, встречающиеся в рудах только совместно, разделяются с помощью жидкостной экстракции их соединений в промышленных масштабах.

Методы жидкостной экстракции, конечно, оказались очень полезны и для глубокой очистки веществ и металлов от примесей. В больших масштабах жидкостную экстракцию используют для очистки тория в виде нитрата, урана в виде раствора уранилнитрата.

В промышленности для повышения эффективности процесса экстракции две несмешивающиеся фазы приводят в контакт в экстракторах – устройствах, состоящих из серии дискретных (или непрерывных) экстракционных ступеней.

На рис. 17.2 схематически показаны наиболее распространненые типы вертикальных экстракторов. В них водный раствор (тяжелая фракция), содержащий интересующее нас растворенное вещество, поступает в экстрактор с одного конца устройства. Органическая фаза (легкая фракция – экстрагент), поступает с противоположного

конца экстрактора и протекает в колонне в направлении, противоположном движению водной фазы.

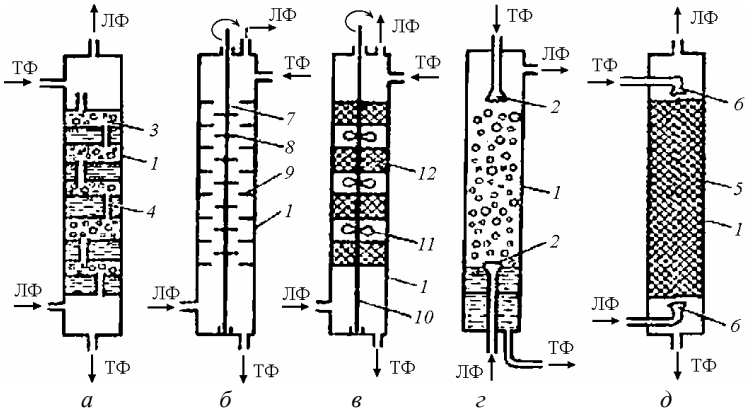


Рис. 17.2. Принципиальные схемы экстракционных колонн:
1 – колонна; *2, 6* – распылители; *3* –тарелка; *4* – переливная трубка;
5, 12 – насадка; *7, 10* – валы; *8* – плоский ротор; *9* – кольцевые перегородки;
11 – мешалки; ЛФ – легкая фракция; ТФ – тяжелая фракция

Многоступенчатые экстракторы (рис. 17.2, *а–в*) обычно представляют собой вертикальные колонны, разделенные на ступени (секции) поперечными перфорированными тарелками, вращающимися дисками, мешалками и т. п. В каждой ступени происходит перемешивание взаимодействующих фаз и их расслаивание. Таким образом, в колонне исходный раствор и экстрагент многократно перемешиваются и расслаиваются.

Значительное распространение получили экстракторы ситчатые и с механическим перемешиванием. В ситчатых экстракторах (рис. 17.2, *а*) ступени разграничены перфорированными горизонтальными тарелками и сообщаются между собой переливными трубками. Одна из контактирующих жидкостей, проходя через отверстия тарелок, диспергируется, чем создается большая поверхность контакта с встречной жидкостью, протекающей по переливным трубкам в виде сплошной фазы.

Экстракторы с механическим перемешиванием делятся на роторно-дисковые (рис. 17.2, *б*) и с чередующимися смесительными и отстойными насадочными секциями (рис. 17.2, *в*). В роторно-дисковых экстракторах вращающиеся диски перемешивают и дис-

пергируют жидкости, после чего они расслаиваются. В экстракторах со смесительными и насадочными секциями лопастные или турбинные мешалки размещены на общем вертикальном валу попеременно со слоями неподвижной насадки (кольца, спирали, пакеты сеток и пр.). Перемешанные жидкости, пройдя через слои насадки, расслаиваются.

Применяются также экстракторы с непрерывным контактом взаимодействующих фаз (распылительные, насадочные), не разделенные на отдельные ступени. Распылительные экстракторы (рис. 17.2, *г*) снабжены соплами, инжекторами и т. п. для диспергирования взаимодействующих жидкостей. Такие аппараты отличаются простотой и высокой производительностью, но сравнительно невысокой эффективностью. Более эффективны, но менее производительны насадочные экстракторы (рис. 17.2, *д*), наполненные насадкой в виде колец.

Ранее в качестве экстрагентов использовали только или органические кислоты, или основания раздельно. В настоящее время установлена высокая эффективность их нейтральных смесей, в которых образуются термодинамически устойчивые ионные пары из органических катионов и анионов металлов, распределяющиеся практически полностью в органическую фазу. В таких системах также существенно облегчается процесс реэкстракции, сокращается расход щелочей, минеральных кислот и комплексообразователей. Поскольку число бинарных сочетаний известных катионообменных и анионообменных экстрагентов велико, исследования в данном направлении являются весьма перспективными.

17.2.3. Дистилляционные методы

Экстракция основана на различном распределении компонентов смеси между двумя жидкими фазами; эффективность и глубина экстракции определяется различием в характеристиках неидеальности этих двух жидких растворов. Термодинамически более эффективными являются процессы очистки, основанные на различном распределении компонентов смеси между жидкой и паровой фазами. Здесь продуктивность разделения и очистки определяется величинами давления насыщенных паров компонентов, напрямую

связанных со значениями химических потенциалов самих индивидуальных веществ. Таким процессам можно дать название дистилляционных методов. Остановимся подробнее на важнейших схемах их технической реализации.

Собственно дистилляцией называется технологический процесс разделения компонентов жидкого раствора однократным его испарением с последующей конденсацией. Для твердых тел аналогом является сублимация – процесс разделения компонентов твердого вещества однократной возгонкой (испарением из твердой фазы).

Процесс однократной дистилляции или сублимации часто позволяет достигнуть хорошей очистки. При повторном проведении операции дистилляции результаты улучшаются, однако в таком виде этот процесс становится нетехнологичным и экономически неэффективным.

Разделение или очистка веществ через паровую фазу становятся более удобными в аппаратурном исполнении, если перегонку жидкостей проводить в форме непрерывного противоточного процесса, аналогично процессу экстракции. Процесс, в котором операции испарения и конденсации отдельных фракций многократно повторяются, носит название ректификации, а аппарат, в котором осуществляется процесс, называется ректификационной колонной.

При ректификации потоки пара и жидкости, перемещаясь в противоположных направлениях (противотоком), многократно контактируют друг с другом. Восходящие потоки пара непрерывно обогащаются более летучими компонентами, а стекающая жидкость – менее летучими. Для повышения степени очистки часть выходящей из аппарата жидкости возвращается обратно после конденсации. При затрате того же количества тепла, что и при дистилляции, ректификация позволяет достигнуть большего извлечения и обогащения.

Ректификация является одним из наиболее производительных и эффективных процессов глубокой очистки вобще, а не только среди дистилляционных методов. Она сравнительно несложна в аппаратурном оформлении, допускает непрерывное протекание процесса при практическом отсутствии потерь. Поэтому ректификация стала широко применяться в различных областях промышленности, в том числе при разделении изотопов и получения сверхчистых металлов и полупроводниковых материалов.

Ректификационные колонны (рис. 17.3) состоят из собственно колонны, где осуществляется противоточное контактирование пара и жидкости, и устройств, в которых происходит испарение жидкости и конденсация пара – соответственно куба и дефлегматора.

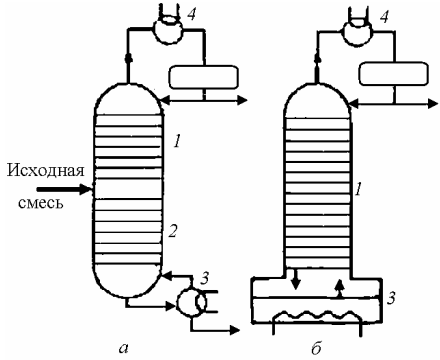


Рис. 17.3. Схемы потоков ректификационных колонн при непрерывной (*а*) и периодической (*б*) ректификации: *1* – укрепляющая секция; *2* – исчерпывающая секция; *3* – куб колонны; *4* – дефлегматор

Колонна представляет собой вертикально стоящий полый цилиндр, внутри которого или установлены так называемые тарелки (дискретные контактные устройства различных конструкций), или помещен дисперсный фигурный кусковой материал – насадка. Назначение тарелок и насадки – развитие межфазной поверхности и улучшение контакта между жидкостью и паром. Куб и дефлегматор – это обычно кожухотрубные теплообменники; находят применение также трубчатые печи и роторные испарители.

По способу проведения различают непрерывную и периодическую ректификацию. В первом случае разделяемая смесь непрерывно подается в среднюю часть ректификационнуой колонны, а из концов колонны непрерывно отводятся две фракции, обогащенные одним компонентом и обедненных другим. Схема потоков типичного аппарата для непрерывной ректификации показана на рис. 17.3, *а*. Колонна состоит из двух секций – укрепляющей и исчерпывающей. Исходная смесь подается в колонну, где стекает по контактным устройствам (тарелкам или насадке) исчерпывающей секции противотоком к поднимающемуся потоку пара.

Достигнув низа колонны, жидкостный поток, обогащенный тяжелолетучими компонентами, подается в куб колонны. Здесь жидкость частично испаряется, и пар снова поступает в исчерпывающую секцию. Выходящий из этой секции пар (так называемый от-

гонный) поступает в укрепляющую секцию. Пройдя ее, обогащенный легколетучими компонентами пар поступает в дефлегматор, где конденсируется хладагентом. Полученная здесь жидкость делится на два потока: *дистиллят* и *флегму*. Дистиллят является продуктовым потоком и выводится из колонны, а флегма возвращается в нее на орошение пара в укрепляющей секции. Отношение скорости орошения и скорости отбора продукта называется флегмовым числом. Чем выше флегмовое число, тем больше степень очистки, но меньше производительность.

При периодической ректификации (рис. 17.3, *б*) исходная жидкая смесь единовременно загружается в куб колонны, емкость которого соответствует желаемой производительности. Пары из куба поступают в колонну и поднимаются к дефлегматору, где происходит их конденсация. В начальный период весь конденсат возвращается в колонну, что отвечает так называемому режиму полного орошения. Затем конденсат делится на флегму и дистиллят. По мере отбора дистиллята (либо при постоянном флегмовом числе, либо с его изменением) из колонны выводятся сначала легколетучие компоненты, затем среднелетучие и т. д. Нужную фракцию (или фракции) отбирают в соответствующий сборник. Операция продолжается до полной переработки первоначально загруженной смеси.

Некоторые легкоплавкие элементы (например, ртуть, щелочные металлы, цинк, кадмий, йод, бром и др.) можно подвергать ректификационному разделению и очистке непосредственно. Однако в большинстве случаев этот процесс может быть осуществлен лишь с использованием летучих соединений нелетучих элементов; наиболее часто для этой цели применяют галогениды, карбонилы, гидриды или металлоорганические соединения. В настоящее время ректификация широко применяется в промышленности для очистки треххлористого мышьяка, тетрахлорида титана, тетрахлоридов германия и кремния, трихлорсилана, для разделения хлоридов циркония и гафния, а также для глубокой очистки металлоорганических соединений галлия, индия, алюминия, никеля, железа. Список можно продолжить практически неограниченно.

17.3. Получение сверхчистых металлов

17.3.1. Восстановление химических соединений

Высокочистые химические соединения находят свое самостоятельное применение в науке и промышленности. Однако наибольшее приложение на практике все же находят конструкционные материалы. Таковыми чаще всего являются сплавы металлов. Поэтому в технологии чистых веществ важнейшим направлением является получение свободных сверхчистых металлов, да и других элементов таблицы Д.И. Менделеева.

Любой метод получения элементарного металла из его соединения требует проведения некоторой химической реакции. Это может быть термическое разложение, электроосаждение или химическое восстановление. При термическом разложении летучего соединения оно разлагается с выделением свободного металла и другого газа. Этот метод дает хорошие результаты по чистоте, но не всегда экономически эффективен и экологически чист. Электроосаждение металла – результат электрохимической реакции между ионами металла и электронами, поступающими из нерасходуемого электрода. Метод нашел широчайшее распространение, но часто не обеспечивает сверхвысокую степень чистоты.

Химическое восстановление – процесс, в котором соединение металла реагирует с материалом (восстановителем) с образованием свободного металла и другого химического соединения. Метод очень широко применяется для получения сверхчистых металлов. Для обеспечения общей чистоты в ходе всего процесса необходимо использование высокочистых реагентов, защита получаемого металла от загрязнений, вносимых тиглем или реакционным сосудом. Эффективное использование химического восстановления при приготовлении высокочистых металлов требует, чтобы полученные в результате реакции металл и соединение находились в различных фазах.

При приготовлении металлов высокой чистоты наиболее часто в качестве восстановителей применяют водород, углерод, алюминий, натрий, магний, кальций, цинк, редкоземельные элементы.

Водород имеет много преимуществ перед другими восстановителями, так как легко доводится до очень высокой степени чистоты. Получаемый электролизом технический газ до глубокого уровня очищают, пропуская через нагретую до 400 °С мембрану из палладия.

Углерод высокой чистоты получают термическим разложением или неполным сжиганием предварительно очищенных газообразных углеводородов. Благодаря доступности углерод играет значительную роль в получении многих чистых металлов.

Такие металлы, как натрий, кальций и магний, могут быть получены электролизом расплавленных солей, а затем дополнительно глубоко очищены дистилляционными методами.

Так как практическое применение химических процессов восстановления очень обширно, то роль их на стадии приготовления высокочистых металлов будет иллюстрирована несколькими примерами.

Водородное восстановление. Из большого числа примеров восстановления различных соединений водородом можно привести промышленные процессы производства элементарных германия и кремния полупроводниковой чистоты.

Металлические германий и кремний приобретают свои полезные свойства, только находясь в состоянии высокой чистоты. Полупроводниковый германий получают восстановлением его твердого диоксида чистым водородом; до этого двуокись германия получается гидролизом дважды дистиллированной водой очищенного ректификацией тетрахлорида германия. Полученный таким путем металл не обладает максимальной чистотой, но он может быть дополнительно очищен *зонной плавкой* (см. п. 17.4).

Кремний был, есть и будет в обозримом будущем основным материалом микроэлектроники. Практически все интегральные микросхемы изготавливаются из эпитаксиальных структур на монокристаллических пластинах кремния. Пластины нарезают из монокристаллов кремния, выращиваемых в основном по *методу Чохральского*, или, для особо ответственных изделий или приборов специального назначения – методом бестигельной зонной плавки (БЗП). Описание методов выращивания крупных монокристаллов будет дано в п. 17.4.

Исходным материалом для получения монокристаллов служит особо чистый поликристаллический кремний, который должен иметь плотную мелкокристаллическую структуру, без больших пор и с прочным сцеплением кристаллитов. Для БЗП исходным материалом служат круглые калиброванные стержни поликристаллического кремния с максимально гладкой поверхностью. Потребность мировой промышленности в поликристаллическом кремнии с указанными требованиями (а это десятки тысяч тонн в год), на 90% обеспечивает метод водородного восстановления трихлорсилана $SiHCL_3$, предварительно глубоко очищаемого ректификацией.

Восстановление магнием и кальцием. Применимость как кальция, так и магния для получения многих других металлов из их соединений была установлена много лет тому назад. Высокая реакционная способность этих металлов, высокая степень чистоты, с которой они могут быть получены, легкость обращения с этими металлами обусловили их применение при промышленном производстве большого числа редких металлов. Например, металлический уран высокой чистоты получают восстановлением его тетрафторида. Тетрафторид урана смешивают с гранулированным металлическим магнием и загружают в металлический цилиндр – *химическую бомбу*, футерованную изнутри огнеупорным материалом. Загрузку в бомбе также накрывают слоем огнеупора, а саму бомбу закрывают металлической крышкой – фланцем, привинчивающимся болтами. Полностью собранная бомба схематически изображена на рис. 17.4.

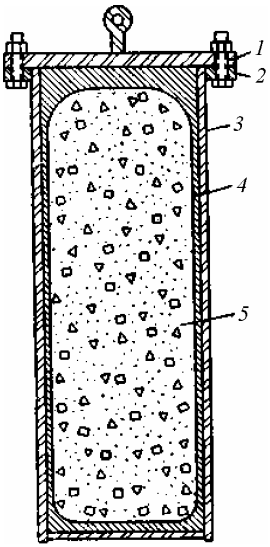


Рис. 17.4. Поперечное сечение бомбы для магниетермического восстановления тетрафторида урана:
1 – крышка; *2* – фланец; *3* – стенка бомбы (стальная труба); *4* – огнеупорная футеровка; *5* – шихта (смесь UF_4 и Mg)

Бомбу устанавливают по верхний фланец в печь и нагревают. При нагреве начинается экзотермическая реакция с образованием металлического урана и шлака – фторида магния. При стехиометрическом составе шихты металл и шлак получаются в жидком состоянии. Так как жидкие металл и шлак не смешиваются и обладают большой разницей удельных весов, то они расслаиваются. После охлаждения слиток чистого металла извлекают из бомбы и направляют на дальнейшую обработку. Металлический уран, полученный восстановлением в бомбе, имеет чистоту порядка 99,98.

Восстановление соединений металлов натрием. Натрий использовали для приготовления металлов с момента получения его в металлическом состоянии, т. е. уже около 200 лет тому назад. Натрий может быть получен в очень чистом виде дистилляцией. Однако высокая химическая активность натрия сильно усложняет сохранение его чистоты.

Сегодня основным промышленным способом производства высокочистого тантала является восстановление натрием фтортанталата калия. При этом тантал получается в виде тонкого порошка – сферических гранул диаметром от 1 до 100 мкм. Порошок легко отмывается от водорастворимых продуктов реакции – KF и NaF. Далее порошок тантала разделяют на фракции (классифицируют) по крупности частиц и пускают в основном на производство конденсаторов большой удельной емкости. Оставшийся металл прессуют методами *порошковой металлургии*[1] для образования компактного продукта, пригодного для изготовления объемных изделий и выплавки слитков.

Восстановление натрием тетрахлоридов гафния и циркония позволяет в настоящее время выпускать эти металлы в промышленном масштабе с чистотой, допускающей обработку давлением и применение в атомной энергетике.

Алюминотермия. Под этим термином понимают восстановление соединений металлов алюминием. Процесс очень широко используется на практике. Для ядерной энергетики этим методом получают ниобий и ванадий из их пентоксидов в вакуумной бомбе с конструкцией, аналогичной описанной для магниетермии урана. Осо-

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2008. Т. 5. П. 18.6.

бенностью процесса здесь является то, что, по предложению А.В. Елютина количество алюминия берется с 10 %-ным избытком против стехиометрии реакции получения чистого металла:

$$3Nb_2O_{5(тв)} + 10Al_{(ж)} = 6Nb_{(тв)} + 5Al_2O_{3(ж)}.$$

Связано это с тем, что энтальпии стехиометрической реакции не хватает для расплавления металлических ниобия или ванадия. Получающиеся смеси порошков металлов и оксида алюминия разделять очень трудно. Введение алюминия с избытком 10% приводит к тому, что восстановление пентоксидов идет до более легкоплавкого, чем чистый металл, интерметаллида Nb_3Al по реакции:

$$3Nb_2O_{5(тв)} + 12Al_{(ж)} = 2Nb_3Al_{(ж)} + 5Al_2O_{3(ж)}.$$

После охлаждения из бомбы извлекается слиток интерметаллида, не только свободный от частиц оксида алюминия, но и более чистый по кислороду, чем металл, получаемый по стехиометрической реакции. Объясняется это явление тем, что при высоких температурах, наряду с реакцией образования твердой трехокиси алюминия, идет образование парообразного монооксида Al_2O, что и приводит к дополнительной очистке от кислорода. Окончательно высокочистый металл получают электронно-лучевой переплавкой интерметаллида в глубоком вакууме, где отгоняется избыток алюминия и остатки кислорода.

17.3.2. Химические транспортные реакции (CVD-технология)

Если необходимо, можно провести дальнейшее рафинирование металлов и полупроводников, полученных уже в виде свободных химических элементов. Выбор того или иного метода более глубокой очистки диктуется физико-химическими свойствами каждой группы металлов и элементов. Например, легкие металлы первой, второй и третьей групп периодической системы (литий, натрий, калий, кальций, магний, бериллий, скандий и др.), имеющие относительно высокую упругость пара, рафинируют методом вакуумной дистилляции или ректификации. Полупроводники (кремний, германий), а также тугоплавкие молибден, вольфрам, рений наиболее глубоко рафинируют методом бестигельной зонной плавки, который позволяет одновременно получать их в монокристалличе-

ском состоянии. Тугоплавкие и более химически активные металлы V_A подгруппы (ниобий, тантал, ванадий) очищают также дуговой, индукционной, электронно-лучевой плавкой в глубоком безмасляном вакууме.

Химически весьма активные металлы IV_A подгруппы (цирконий, титан, гафний) очень хорошо очищаются от примесей внедрения (кислорода, азота, углерода) йодидным методом – химическими транспортными реакциями. В настоящее время к таким процессам также применяют термин CVD (Chemical Vapor Deposition).

Сущность химических транспортных реакций заключается в том, что твердое вещество реагирует с газовой фазой по обратимой химической реакции с образованием легколетучих и не очень прочных соединений, которые, поступая в зону с другими условиями химического равновесия, разлагаются с выделением исходного вещества. Внешне химические транспортные реакции напоминают сублимацию. Однако принципиальное различие этих процессов в том, что при протекании химической транспортной реакции в газовой фазе находится не само кристаллизуемое вещество, а его летучие соединения с газовым растворителем, который называют транспортирующим агентом (обычно это йод, хлор, бром). Использование летучих соединений позволяет проводить перегонку вещества при более низких температурах по сравнению с обычной дистилляцией.

Движущей силой транспортных реакций является наличие в системе разных условий равновесия в зонах растворения (на исходном металле) и осаждения (на подложке). На практике различие в условиях равновесия достигают поддерживанием перепада температуры. Неизотермический транспорт может происходить как в зону с более высокой температурой, так и в противоположном направлени. Направление транспорта можно определить по знаку изменения энтальпии реакции, так как согласно принципу Ле-Шателье в холодной зоне будут идти экзотермические процессы, а в горячей – эндотермические. Перенос в горячую зону осуществляется по реакциям термической диссоциации высших соединений, например:

$$HfI_{4(газ)} = Hf_{(тв)} + 4I_{(газ)}.$$

Перенос в холодную зону происходит по реакциям диспропорционирования соединений пониженной валентности, например:

$$3GaCl_{(газ)} = 2Ga_{(ж)} + GaCl_{3(газ)}.$$

Очистка (рафинирование) во время переноса происходит по нескольким причинам:

1) химические соединения металла и примеси не взаимодействуют с транспортирующим агентом;

2) примеси образуют с транспортирующим агентом нелетучие соединения;

3) образующиеся летучие соединения примесей устойчивы при условиях осаждения рафинируемого вещества;

4) сама примесь весьма летуча и сублимирует из осадка.

Специфической особенностью транспортных реакций является весьма эффективная очистка металлов от примесей внедрения – кислорода, азота, водорода и углерода.

Так как йодиды термически значительно менее стабильны, чем бромиды и хлориды, то первые используются чаще, а полученный металл, как и сам метод, называют йодидным. Йодидные процессы использовались при очистке многих металлов, в том числе циркония, тория, ванадия, титана, ниобия и др. По существу йодидный процесс состоит в нагреве чернового металла в присутствии йода до температур, при которых происходит образование летучих йодидов. Затем приводят молекулы пара йодида в контакт с металлической поверхностью, нагретой до соответствующей высокой температуры, что приводит к декомпозиции соединения. В результате этого йод освобождается, а на горячей поверхности выделятся металл.

Йодидный процесс проводится в закрытом аппарате периодического действия, показанном на рис. 17.5.

Контейнер, в котором проводится процесс, представляет собой установленный вертикально цилиндр. Черновой металл в виде мелких кусков загружается в кольцевое пространство между наружными стенками сосуда и внутренним коаксиальным экраном. Горячая поверхность для осаждения представляет собой металлическую нить, нагреваемую электрическим током и свободно висящую внутри цилиндрического экрана. После дегазации и вакууми-

рования реакционной камеры в нее вводится йод в элементарном виде или в виде йодида металла.

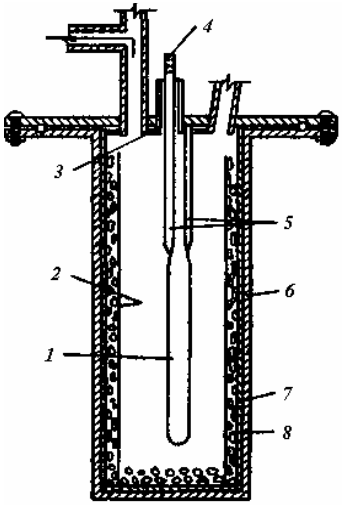


Рис. 17.5. Схема аппарата для йодидного рафинирования: *1* – раскаленная нить; *2* – молибденовый цилиндрический экран для сырья; *3* – молибденовый теплоотражающий экран; *4* – изолированный токоподвод; *5* – молибденовые электроды; *6* – корпус аппарата (инконель); *7* – внутренняя облицовка аппарата (молибден); *8* – черновой металл

На скорость осаждения и качество металла, получаемого йодидным процессом, влияет много факторов, главными из которых являются индивидуальные свойства очищаемого металла и примесей. Для различных металлов температура чернового металла и нити для успешного проведения процесса должна быть различной. Для эффективности процесса также важны: выбор конструкционного материала реакционного сосуда, устранение вредных газов, количества йода и чернового металла, загруженного в реактор данного размера.

По свойствам йодидный металл после дуговой переплавки пластичнее и легче в обработке, чем металл, полученный после переплавки металлотермической губки. Особенно это относится к йодидному титану. Йодидный цирконий обладает лучшей коррозионной стойкостью в атмосфере паров воды по сравнению с металлом, полученным дуговой переплавкой хлоридной губки. Но необходимо отметить, что иодидный процесс не дает очистки от многих примесей, и прежде всего металлических. К их числу относятся никель, железо, алюминий и, конечно, гафний, очень похожий по своим химическим свойствам на цирконий.

17.3.3. Вакуумная металлургия

Плавка металлов – необходимый технологический передел для получения компактного и монолитного объекта, допускающего обработку давлением с целью изготовления изделий различных сортаментов: труб, прутков, полос, фольг и т.п. Плавка в вакууме обеспечивает защиту активных металлов от окисления и загрязнения через газовую среду. Более того, она приводит к дополнительной очистке за счет процессов испарения многих примесей. Выбор степени разрежения, необходимой для осуществления рафинировочного процесса, определяется химической активностью металла и его чувствительностью к содержанию примесей. Практически установлено, что загрязнения расплава не происходит, если выплавку качественных сталей осуществлять в вакууме не хуже 0,1–1,0 Па. Для вольфрама и молибдена остаточное давление должно быть не более 10^{-2} Па, а для активных металлов, таких, как ниобий, тантал, цирконий и титан, – 10^{-3} Па и менее.

Иногда выбор степени разрежения определяется не свойствами металла, а особенностями плавильной камеры печи. Например, в электронно-лучевых печах все металлы выплавляются в высоком вакууме (не хуже 10^{-3}–10^{-4} Па), который необходим для обеспечения стабильной и длительной работоспособности электронной пушки. Отжиг металов в «безмасляном» вакууме с целью их обезгаживания производится в вакуумных печах с разрежением 10^{-5}–10^{-8} Па, который дают сорбционные насосы.

В настоящее время вакуумная металлургия применяется для производства сталей и специальных сплавов для ядерных реакторов, ракетных и авиационных двигателей. Вакуумные индукционная и дуговая плавки, электрошлаковый переплав и электронно-лучевая плавка позволяют получать чистые редкие металлы и их сплавы строго заданного состава с незначительным содержанием неметаллических примесей.

Для вакуумной плавки применяют печи специальных конструкций, с различными способами нагрева. Индукционные печи обеспечивают быстрое расплавление металла и хорошее перемешивание, что важно для получения однородных слитков. Вакуумные дуговые и электрошлаковые печи более просты, экономически

выгоднее и позволяют получать, например, слитки стали массой до 40 т, тугоплавких металлов – массой до 10 т.

Остановимся подробней на динамической вакуумной плавке – плавке с перемещением небольшого расплавленного участка по длине слитка. Эта методика была разработана во многом специально для получения слитков редких тугоплавких металлов. Рафинировка здесь происходит часто не столько за счет перекристаллизации, сколько из-за испарения примесей. Другие преимущества динамической плавки проистекают из малой величины расплавленной зоны. Некоторые вещества становятся при расплавлении настолько активными в химическом отношении, что для них не существует тигельных материалов, которые не взаимодействовали бы с ними и не загрязняли бы их. Примерами таких материалов могут служить кремний, вольфрам, цирконий и в меньшей степени железо. Динамическая плавка позволила разработать ряд способов бестигельной (бесконтейнерной) очистки подобных материалов. Такая возможность создается тем, что расплавленная небольшая доля очищаемого материала удерживается на твердой поверхности силами поверхностного натяжения.

Разновидностями динамической вакуумной плавки являются: дуговая плавка с расходуемым электродом в гарнисаж (водоохлаждаемый медный тигель); горизонтальная и вертикальная гарнисажная электронно-лучевая плавки; зонные тигельная и бестигельная плавки с различными методами нагрева. Наиболее важным из них является зонная плавка. Отметим, что именно с помощью бестигельной зонной плавки получены все наиболее чистые вещества.

Общее понятие "зонная плавка" включает в себя совокупность методов[1], для которых характерно медленное перемещение узкой расплавленной зоны через относительно длинный твердый образец, в результате чего достигается необходимое перераспределение примесей – очистка материала.

Сверхглубокая очистка в методе зонной плавки основана на том, что концентрация примеси в затвердевающей фазе отличается от ее концентрации в жидкой фазе. Это различие отражает природу равновесия между жидкой и твердой фазами двойной системы[2] рас-

[1] Физическое материаловедение. М.: МИФИ, 2007. Т. 2. П. 6.3.1.

[2] Там же, пп. 4.5.4, 4.7.3, 5.2.1.

творенное вещество – растворитель. Равновесный коэффициент распределения k_0 можно определить из диаграммы состояния. Эффективный коэффициент распределения $k_{эф}$ зависит от условий затвердевания и определенных свойств материала[1].

Преимущества зонной очистки выявляются тогда, когда становится целесообразной многократная кристаллизация. Используя ряд близко расположенных нагревателя, за одну операцию можно одновременно перемещать несколько расплавленных зон и, тем самым, сэкономить время.

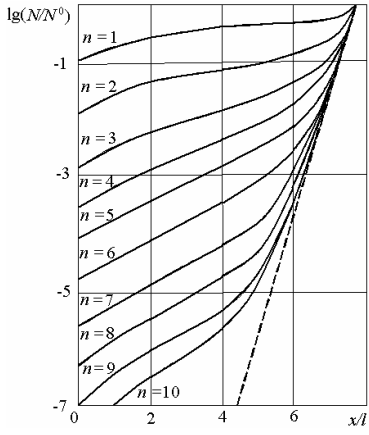


Рис. 17.6. Распределение примеси в слитке по его длине x при разном числе n проходов зоны длиной l при $k_0 = 10$

На рис 17.6 приведены распределения примеси вдоль слитка, получающиеся как результат от одного до десяти проходов расплавленной зоны.

Зонной очистке было подвергнуто большинство металлов Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева в виде простых веществ и их соединений. При этом полученные образцы чаще всего превосходят по своему качеству образцы, очищенные другими методами. Остаточное содержание многих микропримесей в зонно-очищенных металлах исчезающе мало и лежит за пределами чувствительности самых совершенных методов анализа.

В этом случае прибегают к физическим измерениям, которые дают лишь интегральную информацию о повышении чистоты обработанного вещества, но не о поведении отдельных микропримесей. Хотя такие сведения были бы чрезвычайно полезными при корректировке параметров процесса зонной плавки.

Особый интерес представляет получение высокочистых тугоплавких металлов, поскольку их чистота во многом определяет ме-

[1] Физическое материаловедение. М.: МИФИ, 2007. Т. 2. П. 6.3.1.

ханические свойства. Наибольшие трудности вызывает сверхглубокая очистка наиболее химически активных тугоплавких металлов – Ti, Zr, Hf – от примесей внедрения (азота, водорода, кислорода и углерода). Для них основное внимание уделяется сверхвысоковакуумным методам очистки. Это может быть не только зонная плавка в высоком вакууме, но и рафинировочная электронно-лучевая плавка, вакуумная плавка с раскислителем, а также длительный отжиг (дегазация) в сверхвысоком вакууме.

17.4. Методы выращивания монокристаллов

17.4.1. Основные положения

Успехи физики твердого тела в решающей степени основываются на использовании кристаллов вообще и больших монокристаллов в особенности. Два крупнейших открытия XX века в физике – транзисторный эффект и стимулированное (лазерное) излучение – были сделаны на монокристаллах соответственно германия и рубина.

Выращивание кристаллов за последние годы сделало большой шаг вперед: современные промышленные установки позволяют, например, получать бездислокационные кристаллы кремния диаметром 500 мм и длинной до 6 м или выращивать в одном процессе тысячи эпитаксиальных структур с разбросом по толщине и другим параметрам не более 1%.

Отрасли, в которых монокристаллы играют существенную роль, весьма многообразны: от электроники и космической техники до ювелирной промышленности – этот перечень можно продолжать почти неограниченно. Однако, хотя общие принципы выращивания кристаллов могут быть использованы практически в любых случаях, оказалось, что каждый конкретный способ, посредством которого удается вырастить наиболее совершенный кристалл, существенно изменяется от материала к материалу.

Что касается размеров монокристаллов, то широкое применение находят в настоящее время самые различные кристаллы: от крошечных «усов», пригодных для лабораторных исследований, где требуются пусть маленькие, но очень чистые монокристаллические образцы, до массивных деталей специальной формы, вроде монокристаллических лопаток газотурбинных двигателей.

Наиболее широко применяемым методом получения монокристаллов металлов, а также осидных монокристаллов, является выращивание из расплава в различных его вариантах. Основное достоинство метода в том, что он позволяет контролировать процесс затвердевания и получать кристаллы с необходимой ориентацией, хотя часто ограниченных размеров и формы. Кроме того, при получении кристалла из жидкой фазы одновременно с ростом кристалла происходит его очистка, так как коэффициенты разделения большинства примесей при этом оказываются меньше единицы, и примесь оттесняется в расплав. Заметим, что самые чистые вещества получаются именно в виде монокристаллов.

Особые проблемы, возникающие при выращивании кристаллов тугоплавких материалов, являются следствием высоких температур, которые приходится при этом использовать. В частности, технические проблемы связаны с необходимостью иметь тигли (контейнеры), способные противостоять воздействию расплавленного металла при высоких температурах, и с предотвращением загрязнения выращиваемого кристалла примесями, переходящими из материала тигля и других частей установки для выращивания. Взаимодействие тигля с расплавом приводит к тому, что при многократной переплавке наступает некоторая предельная степень очистки – рафинировочное действие плавки сравнивается с поступлением примеси из окружающей среды. Одним из путей борьбы с этим явлением, называемым «эффектом контейнера», является полный отказ от использования тигля. Поэтому методы выращивания кристаллов из расплава можно разбить на две группы: методы с применением различного рода контейнеров для расплава и бесконтейнерные методы.

17.4.2. Контейнерные методы выращивания кристаллов

Наиболее простой способ, с помощью которого можно вырастить монокристалл, заключается в том, чтобы нагреть материал до температуры выше точки плавления и позволить расплаву остывать, обеспечив тем или иным способом зарождение твердой фазы в каком-либо одном месте на конце тигля. Тогда позади границы раздела расплав–кристалл будет распространяться одно единствен-

ное зерно, и, когда граница раздела пройдет через весь объем расплава, получится монокристалл. Этот способ называется методом Бриджмена. Он дает возможность получать кристаллы практически любого размера – от тонких стержней до слитков диаметром в десятки сантиметров.

Различные модификации метода Бриджмена разделяются на два варианта: с вертикальным расположением тигля в соответствии с оригинальным решением и с горизонтальным расположением контейнера, предложенным П.Л. Капицей.

Вертикальный вариант метода Бриджмена. В этом варианте расплавленный материал заставляют затвердевать с нижнего конца тигля тремя способами: опусканием тигля; перемещением вверх источника тепла (печи); постепенным понижением температуры печи. Как правило, тигель представляет собой трубку с заостренным запаянным концом (рис. 17.7). Отверстие трубки может быть одинакового диаметра по всей длине или слегка суживаться по направлению к запаянному концу для облегчения извлечения получившегося монокристаллического слитка.

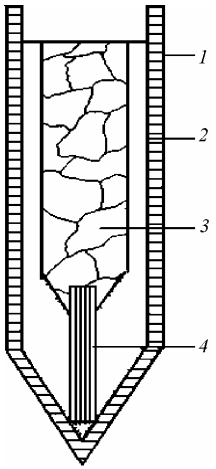


Рис. 17.7. Схема загрузки тигля при выращивании кристалла методом Бриджмена с применением затравки:
1 – стандартный тигель;
2 – тугоплавкий порошок;
3 – заготовка исходного материала;
4 – затравочный кристалл

В принципе, тигель не обязательно должен иметь острый конец. Однако эта особенность конструкции увеличивает вероятность зарождения твердой фазы в одной точке. Когда заостренный конец проходит через область температурного градиента, обеспечивающую эффективность процесса превращения жидкости в твердую фазу, именно здесь происходит зарождение твердой фазы и формирование в малом объеме того единственного зерна, которое впоследствии распространяется через остальной материал по мере затвердевания расплава.

В качестве меры, помогающей исключить возникновение нежелательных зерен, иногда используют тигли специальной формы с перетяжкой вблизи запаянного конца, которая снижает вероятность прорастания нескольких кристаллов в основную массу расплава. Для освобождения кристалла из таких тиглей приходится либо разбивать последние по окончанию процесса роста, либо делать их разъемными, состоящими из двух половин.

Необходимо заметить, что на появление или подавление паразитных кристаллов заметное влияние оказывает форма поверхности раздела кристалл–расплав. Если граница обращена выпуклостью в расплав, паразитные кристаллы будут выклиниваться; если граница становится вогнутой по отношению к расплаву, то паразитные кристаллы, зародившиеся на стенках тигля, смогут прорастать внутрь слитка. На практике во избежание этого обычно используют тигли с низкой теплопроводностью и индукционный нагрев. Тогда большая часть мощности поглощается в поверхностном слое расплава, он перегревается и фронт кристаллизации становится выпуклым.

Еще одно достоинство метода Бриджмена заключается в том, что с его помощью можно выращивать монокристаллы не только цилиндрической формы, но, например, стержни квадратного сечения, сферические кристаллы, образцы специальной формы для испытаний на растяжение, кристаллы, имеющие форму гантели.

К недостаткам метода Бриджмена относится то обстоятельство, что он не позволяет контролировать ориентацию получаемых кристаллов. Правда, во многих случаях размер выращенного кристалла оказывается достаточно большим, чтобы из него можно было вырезать образец нужной ориентации. Однако, если требуется, чтобы весь кристалл имел определенную кристаллографическую ориентацию, необходимо прибегать к «затравлению» расплава. Затравление можно осуществить, используя специальные тигли, имеющие удлиненный «хвост», в который вставляется затравочный кристалл, или стандартные тигли и футеровку из тугоплавкого порошка, как показано на рис. 17.7. В последнем случае из исходного материала делается заготовка, имеющая с одного конца сверление, в которое входит конец монокристаллической затравки. Заготовка и затравка удерживаются в тигле с помощью футеровочного порошка, например оксида алюминия Al_2O_3.

В большинстве практических установок для выращивания кристаллов по Бриджмену применяется движение тигля или печи, а не программированное изменение температуры, причем вопрос о том, что перемещать – тигель или печь – это вопрос главным образом удобства. Применяемые условия роста изменяются в очень широком интервале, но в типичном случае используются температурный градиент 5–10 °С/см и скорость роста ~2 см/ч.

Горизонтальный вариант метода Бриджмена. Другое его название – метод направленной кристаллизации. В этом случае для обеспечения температурных условий, гарантирующих рост кристалла с одного конца загрузки, можно перемещать либо тигель, либо нагреватель, или же по определенной программе изменять подвод мощности к секционированному нагревателю. Как и в вертикальном варианте, здесь обычно прибегают к перемещению печи, когда нагрев осуществляется с помощью печи сопротивления, и к перемещению тигля, если используется индукционный нагрев. Данный метод находит очень широкое применение при выращивании кристаллов полупроводниковых соединений и многих легкоплавких материалов.

В вертикальных вариантах метода Бриджмена загрузка симметрична относительно вертикальной оси. Существенным недостатком горизонтальных вариантов является то обстоятельство, что в них такая симметрия отсутствует; кроме того, расплав в них имеет большую свободную поверхность, в результате чего тепловое поле в жидкости оказывается неоднородным, и в расплаве могут возникать значительные конвекционные эффекты.

Основное достоинство этого метода как контейнерного процесса выращивания кристаллов из расплава заключается в простоте оборудования и в относительной легкости осуществления процессов затравления и роста. Кроме того, при данном способе выращивания можно наблюдать за состоянием кристалла в тигле после того, как он выйдет из печи, и определять, насколько успешным было затравление.

Метод Чохральского. Этот метод (рис. 17.8) обеспечивает наивысшую скорость выращивания совершенных кристаллов и наибольший их размер. Истоки метода можно найти во многих работах, однако широкую известность он получил именно как метод Чохральского.

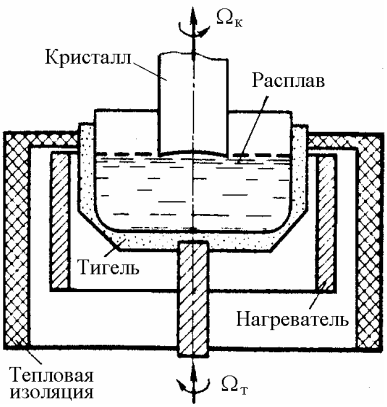


Рис. 17.8. Основной узел установки для выращивания монокристаллов по методу Чохральского

Он аналогичен методу Бриджмена в том отношении, что перед началом выращивания кристалла весь исходный материал расплавляется в тигле. Но если в методе Бриджмена следующий шаг собственно получения монокристалла заключается в перемещении расплава через температурную зону кристаллизации, то в методе Чохральского в тигель с полученным расплавом погружают на некоторую глубину вертикально расположенную монокристаллическую затравку. Позволив нижней части затравки расплавиться, ее начинают медленно поднимать, «вытягивая» кристалл из жидкости. Тигель при этом остается на месте относительно температурного поля.

Метод вытягивания имеет важное отличие от других контейнерных процессов выращивания кристаллов из расплава – здесь граница раздела расплав – кристалл не находится в контакте с тиглем и, следовательно, тигель не служит в качестве формы для кристалла. Отсутствие каких бы то ни было механических ограничений со стороны контейнера – очень важное преимущество данного метода, позволяющее получать кристаллы, имеющие высокую степень кристаллического совершенства. В настоящее время он является основным промышленным методом получения бездислокационных кристаллов легкоплавких металлов, германия, кремния и полупроводниковых соединений. По методу Чохральского выращивают также качественные кристаллы сапфира, рубина, шпинелей, сегнетоэлектриков и других материалов.

Кристаллы, вытянутые по методу Чохральского, имеют приблизительно круглое поперечное сечение. Диаметр кристалла зависит, в первую очередь, от температуры расплава и скорости вытягивания. При данной температуре расплава диаметр кристалла уменьшается с увеличением скорости вытягивания, а при фиксиро-

ванной скорости вытягивания диаметр кристалла уменьшается с увеличением температуры расплава. Поэтому метод Чохральского требует прецизионного контроля скорости вытягивания и особенно постоянства поля температуры вблизи фронта кристаллизации.

Первую проблему обычно удается решить более или менее удовлетворительно; большинство промышленных установок снабжено механизмами, обеспечивающими достаточную стабильность скорости вытягивания кристалла.

Небольшие флуктуации температуры в подкристалльной области приводят к появлению на поверхности кристалла неровностей (винтообразной «нарезки»). Поэтому точное поддержание температуры печи имеет очень важное значение. Однако температурные колебания возникают также под влиянием термической конвекции в расплаве. Величина таких термоконвекционных колебаний возрастает с повышением температуры выращивания и/или с увеличением температурных градиентов не только в расплаве, но и в среде над расплавом.

Затравление в методе Чохральского не представляет проблемы. Если нет подходящей затравки, монокристалл можно вырастить, используя в качестве затравки и поликристаллический стержень. Конкурентный характер роста кристаллитов, прорастающих в вытягиваемый кристалл из такого стержня, приводит к тому, что многие из них выклиниваются (исчезают) после вытягивания на небольшую длину начальной конической части слитка.

Сразу после того, как установился рост кристалла необходимого диаметра, изменением режима на слитке делают перетяжку («шейку»), сначала уменьшив диаметр кристалла, а затем возвратив его к номиналу. Осуществляется это вариацией либо температуры расплава, либо скорости вытягивания, либо тем и другим одновременно. Процедура выполняется для того, чтобы уменьшить плотность дислокаций, прорастающих в вытягиваемый кристалл из затравки.

По мере того, как растущий кристалл становится длиннее, изменяется и режим теплопередачи через кристалл; одновременно понижается уровень расплава в тигле. Это значит, что температурные условия в расплаве и на границе расплав – кристалл непрерывно меняются в процессе роста. Чтобы диаметр растущего кристалла оставался постоянным во времени, изменения тепловых условий

должны непрерывно компенсироваться изменением температурной программы нагрева расплава.

Наиболее сильное влияние на форму слитка оказывает радиальное распределение температуры внутри расплава; отсутствие радиальной однородности будет проявляться также в нарушении круговой симметрии поперечного сечения растущего кристалла. Влияние асимметрии теплового поля ослабляется вращением вытягиваемого кристалла.

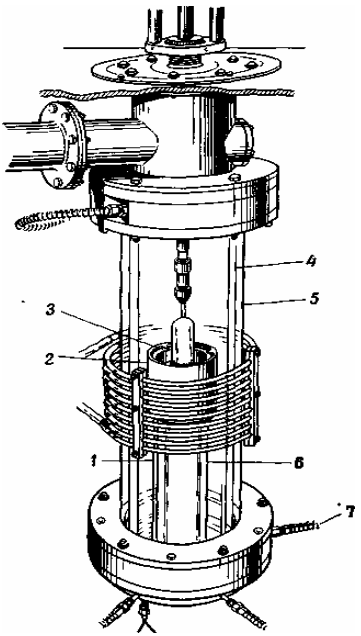


Рис. 17.9. Схема вакуумной установки с индукционным нагревом для вытягивания кристаллов по Чохральскому: *1* – термопара; *2* – прозрачный кварцевый экран; *3* – графитовый тигель; *4* – кварцевая труба; *5* – труба из пирекса; *6* – кварцевая подставка; *7* – патрубок водяного охлаждения

Вращение кристалла способствует также лучшему перемешиванию расплава и повышению чистоты кристалла. Однако одновременно оно приводит к циклическому изменению скорости роста из-за появления колебаний температуры в подкристалльной области и, следовательно, также вызывает винтообразную структуру кристалла. Для уменьшения флуктуаций температуры, вызываемых конвективными потоками в расплаве, используется вращение тигля.

Как и в случае метода Бриджмена, вытягивание кристалла часто производится не на воздухе, а в герметичных системах в инертной среде или в вакууме. Типичная камера установки для вытягивания показана на рис. 17.9.

Необходимо признать, что метод Чохральского пока не нашел широкого применения для выращивания кристаллов тугоплавких металлов. В тех же случаях, когда он все-таки используется, нагрев обычно осуществляется индукционными методами.

Неудобство применения данного метода к высокотемпературным материалам заключается в отсутствии подходящих тиглей. Однако в последние несколько лет был разработан целый ряд мер, помогающих преодолеть затруднения, связанные с загрязнением расплава материалом тигля. Вполне можно ожидать, что со временем метод вытягивания будет находить все большее применение для выращивания кристаллов тугоплавких металлов.

17.4.3. Бесконтейнерные методы

Сегодня известно свыше ста различных методов получения монокристаллов из газообразной, жидкой и твердой фаз. Наибольшее распространение среди способов бесконтейнерного выращивания кристаллов получили бестигельная зонная плавка и метод Вернейля. Общим в этих методах является то, что слиток располагается вертикально, а объем расплава настолько мал, что удерживается на твердой фазе силами поверхностного натяжения.

При получении монокристаллов из-за стремления использовать максимальные скорости роста кристалла очистка в этих методах идет в основном за счет испарения примесей. Но если ставить задачу сверхглубокого рафинирования материала, то абсолютно лучшие результаты получены именно при выращивании монокристаллов бесконтейнерной зонной плавкой за счет перераспределения примесей между твердой и жидкой фазами.

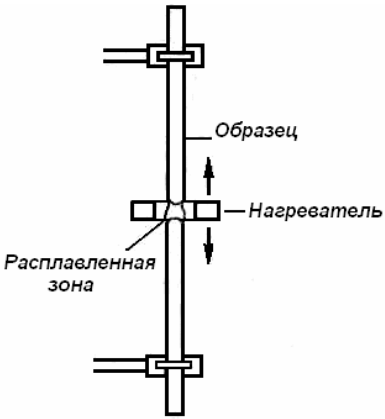


Рис. 17.10. Схема, иллюстрирующая принцип вертикальной бестигельной зонной плавки

Основная идея метода вертикальной бестигельной зонной плавки иллюстрируется рис. 17.10.

Поликристаллическая заготовка, имеющая форму цилиндрического прутка или трубки, устанавливается вертикально и закрепляется с обоих концов. Вокруг стержня размещается источник тепла, обеспечивающий образование узкой расплавленной зоны, удерживаемой между «половинками» твердого стержня поверхностным

натяжением. Эксперимент показывает, что в случае прутков диаметром до ~6 мм длина расплавленной зоны должна быть приблизительно равна диаметру прутка. Монокристалл здесь образуется автоматически, как в методе Бриджмена. Но можно использовать и небольшую монокристаллическую затравку для обеспечения требуемой ориентации большого кристалла.

Среди способов нагрева, используемых для получения расплавленной зоны, в настоящее время наиболее широкое распространение получили электронная бомбардировка и индукционный нагрев.

Конкретные детали устройства для электронно-лучевого нагрева бывают самыми различными. Основное требование состоит в том, чтобы можно было перемещать эмиттер электронов относительно неподвижного стержня (исходного образца). Зажимы (кристаллодержатели) должны независимо перемещаться в вертикальном направлении. Это позволяет использовать исходные стержни разной длины, а также облегчает тонкую регулировку движения, необходимую для обеспечения хорошего контакта расплавленной зоны с кристаллом. Иногда бывает необходимо вращать или растущий кристалл, или исходный стержень (или и тот и другой) для дополнительного перемешивания расплавленной зоны и повышения эффективности очистки. Чтобы избежать появления механических напряжений в кристалле во время охлаждения расплава после окончания зонной плавки, жидкую зону разывают резким подъемом верхнего держателя с остатком стержня.

Процесс электронной бомбардировки может проводится только в вакууме. Желательно, чтобы вакуумная система была оборудована диффузионным насосом со специальными сорбционными ловушками или ионным насосом для обеспечения безмасляного вакуума и наибольшей степени очистки.

Метод Вернейля отличается от бестигельной зонной плавки отсутствием предварительно созданной цельной заготовки из исходного материала. Длинный кристалл растет за счет поступления жидких капель сырья на верхний подплавленный торец монокристаллической заготовки. Метод Вернейля вначале использовался для получения монокристаллов оксидов и других неметаллических материалов. В классическом варианте метода разогрев и расплавление поступающего порошкообразного сырья производились

электрической дугой. Затем стали использовать электронно-лучевой, лазерный и другие виды нагрева.

В области производства монокристаллов тугоплавких металлов наиболее существенным толчком к использованию метода Вернейля явилось применение плазменно-дугового нагрева (рис. 17.11).

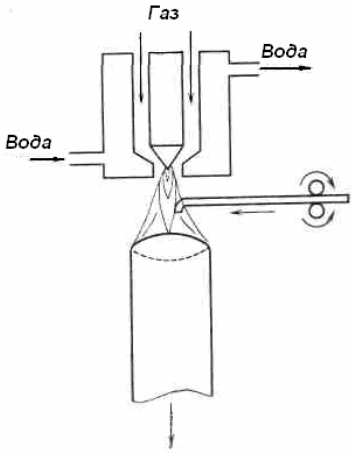


Рис. 17.11. Схема метода выращивания монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменно-дугового нагрева

Выращивание кристалла начинается с оплавления торцевой поверхности затравки плазменной струей. Непрерывная подпитка жидкой ванны осуществляется путем подачи тонкого прутка материала сбоку в плазменную струю, где он и плавится. Одновременно монокристаллическую затравку, расположенную на штоке, перемещают вниз, поддерживая границу жидкой и твердой фаз на постоянном уровне. Получается своего рода вытягивание кристалла вниз с непрерывным поступлением материала сверху.

Так как температура низкотемпературной плазмы может достигать 15000–20000 °С, удалось решить сразу несколько технических задач: интенсифицировать процесс, получить крупные и профилированные кристаллы, упростить обслуживание аппаратуры.

Применение плазменного нагрева позволяет расплавлять сравнительно большой объем тугоплавкого металла, а также при необходимости значительно перегревать его. Одновременно струя плазмообразующего газа создает защитную атмосферу вокруг расплава, и более того, часто обеспечивает дополнительную очистку металла за счет химического взаимодействия расплава с плазменной струей из активного газа. Часто это обстоятельство позволяет отказаться от вакуумной системы. Возможность регулирования и контроля состава плазмообразующего газа открывает также перспективы для легирования монокристаллов компонентами газа.

Диаметр исходной монокристаллической затравки может быть значительно меньше диаметра окончательно выращиваемого кристалла. По мере подпитки ванны и перемещения затравки вниз увеличивается подаваемая тепловая мощность и, соответственно, растет диаметр вытягиваемого кристалла. Удается выращивать монокристаллы вольфрама и молибдена диаметром более 100 мм (рис. 17.12).

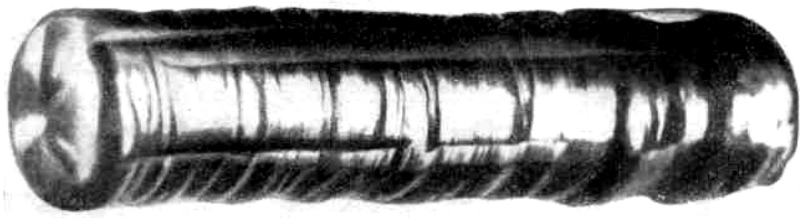


Рис. 17.12. Внешний вид монокристалла вольфрама, полученного методом плазменно-дуговой плавки

Практически это уже крупный слиток тугоплавкого металла с монокристаллической структурой, который может быть использован не только для изготовления деталей определенной формы, но и как исходная заготовка для переработки путем пластической деформации на различные изделия тонких сечений (лента, проволока, плющенка и т. д.).

Производительность метода плазменной плавки в несколько раз выше, чем электронно-лучевой зонной плавки. По экономическим показателям он конкурентен вакуумной дуговой плавке. По совершенству структуры монокристаллы тугоплавких металлов, полученные с применением плазменного нагрева, примерно соответствуют монокристаллам электронной зонной плавки. Средняя плотность дислокаций составляет 10^6–10^7 $см^{-2}$ (рис. 17.13), а разориентировка субзерен 30–60 мин.

Химическая чистота монокристаллического плазменного вольфрама выше, чем поликристаллического металла дуговой плавки. При выращивании монокристаллов вольфрама и молибдена содержание азота, кислорода и водорода находится на уровне зонно плавленных, а содержание углерода значительно ниже и не превышает 0,002–0,005 % по массе. Очистка от примесей, помимо их

взаимодействия с кислородом и водородом, дозируемо подаваемых в плазменную струю, происходит также путем прямого испарения (особенно легколетучих примесей) в результате сильного перегрева жидкого металла. Металл рафинируется не только в ванне, но и во время падения капель в плазменной струе.

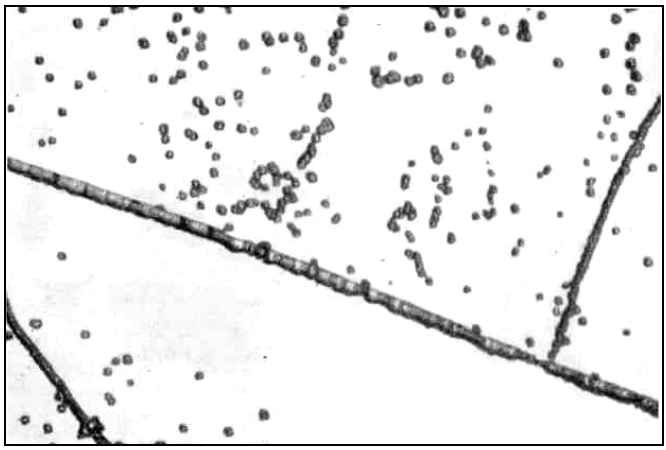


Рис. 17.13. Субструктура монокристалла вольфрама, полученного методом плазменно-дуговой плавки

Применение плазменной технологии значительно облегчает также задачу получения монокристаллов заданного профиля. С помощью сканирующей системы подачи исходного материала удается выращивать монокристаллы вольфрама и молибдена в виде пластин, труб и изделий более сложной формы.

Контрольные вопросы

1. Зачем чистые вещества нужны в науке и технике?
2. Приведите единицы измерения чистоты сверхчистых материалов.
3. Существует ли физическая граница понятия «высокая степень чистоты»? Почему?
4. Что вкладывается в понятия «химическая» и «физическая» чистота? К какому понятию относится чистота веществ по изотопному составу?
5. Какое вещество следует считать «чистым» с позиций материаловедения?

6. Перечислите основные методы анализа высокочистых веществ.

7. Когда следует использовать отношение электросопротивлений при разных температурах как меру чистоты?

8. Перечислите примесночувствительные свойства сверхчистых металлов.

9. Какие методы глубокой очистки веществ относят к химическим методам?

10. На какие группы делится совокупность методов химической очистки?

11. Перечислите методы финишного рафинирования собственно химических элементов.

12. В чем заключается сущность экстракционного процесса?

13. В чем заключается сущность дистилляционных методов?

14. Дайте принципиальную схему и опишите принцип работы ректификационных методов рафинирования.

15. Перечислите и дайте краткое описание методов получения сверхчистых металлов из их соединений.

16. В чем основные преимущества метода водородного восстановления химических соединений?

17. Опишите основные стадии получения сверхчистого ниобия из пентоксида Nb_2O_5.

18. Какие металлы чаще всего используются в промышленности в качестве восстановителей при металлотермии?

17. Перечислите основные методы глубокой очистки металлов в элементарном состоянии.

20. Опишите сущность метода химических транспортных реакций и укажите механизмы рафинирования металлов в этом методе.

21. Перечислите основные методы глубокой очистки металлов переплавкой в вакууме.

22. Какие разновидности динамической вакуумной плавки Вы знаете?

23. Перечислите основные достоинства метода зонной плавки.

24. Каков основной принцип выращивания монокристаллов большого размера?

25. Дайте принципиальную схему и укажите основные достоинства и недостатки метода Бриджмена.

26. Дайте принципиальную схему и укажите основные достоинства и недостатки метода Чохральского.

27. Перечислите особые проблемы, возникающие при выращивании кристаллов тугоплавких материалов и укажите пути их устранения.

28. В чем заключается основное достоинство бесконтейнерных методов выращивания монокристаллов?

29. Дайте принципиальную схему и укажите основные достоинства и недостатки метода Вернейля.

30. Каким методом получено самое чистое вещество в мире?

Список использованной литературы

1. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ: Учебное пособие для вузов. –2-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1990. – 192 с.

2. Девятых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. – М.: Наука, 1993. – 224 с.

3. Конструкционные материалы ядерных реакторов: Учебник для вузов. /Н.М. Бескоровайный, Б.А. Калин, П.А. Платонов, И.И. Чернов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704с.

4. Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г. Межфазовые коэффициенты распределения. Равновесия кристалл – жидкость и кристалл – пар. – М.: Наука, 1992. – 390 с.

5. Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов: Учебное пособие для вузов. /В.С. Емельянов, А.И. Евстюхин, В.А. Шулов.– М.: Энергоатомиздат, 1983. – 144 с.

6. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов. В 2 т. – М.: Металлургия, 1995. Т.1. – 480 с., Т.2. – 320 с.

Глава 18. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Существует, по меньшей мере, три технологические схемы получения новых материалов. Как видно на рис. 18.1, первая схема (*а*) основана на классическом подходе, включающем плавление и затвердевание расплава с последующими термомеханическими обработками (ТМО) литого материала и, при необходимости, дополнительной финишной технологией модифицирования поверхностных слоев материала (изделия) путем химико-термической обработки (при традиционном подходе) или радиационным воздействием. Вторая технологическая схема (*б*) основана на смешении веществ (порошков, нанокристаллов и др.) с последующим силовым и термическим воздействием для их компактизации и стабилизации структуры. В этом случае тоже часто применяют финишное модифицирование поверхностных слоев. Третья технологическая схема (*в*) показывает примеры реализации принципа *одновременного создания* (конструирования) материала и изделия. Это можно осуществить путем по-атомной сборки материала методами нанотехнологии, нанесения покрытий, включая многослойные, и при изготовлении композитов.

Настоящая глава учебника посвящена рассмотрению методов получения в основном металлических сплавов по первым двум технологическим схемам их получения. Эти схемы (см. рис.18.1) являются достаточно сложными и содержащими такие обязательные технологические операции как добыча и переработка руды и выплавка слитков. В этой связи значительный интерес представляет рассмотрение основ металлургии металлов и, прежде всего, самых применяемых сплавов – сталей.

18.1. Основы металлургии стали

Массовое производство стали в современной металлургии базируется на использовании в качестве исходных материалов передельного чугуна и стального скрапа (лома). Около 80 % всего чугу-

на используют для передела в сталь. При выплавке легированных сталей в их состав вводят легирующие элементы, обеспечивающие формирование заданного структурно-фазового состояния и соответствующего уровня служебных характеристик. Для обеспечения высокого качества стали необходимо возможно более полное удаление из металла вредных примесей – серы и фосфора, кислорода, азота, неметаллических включений, что частично осуществляется уже при выплавке чугуна.

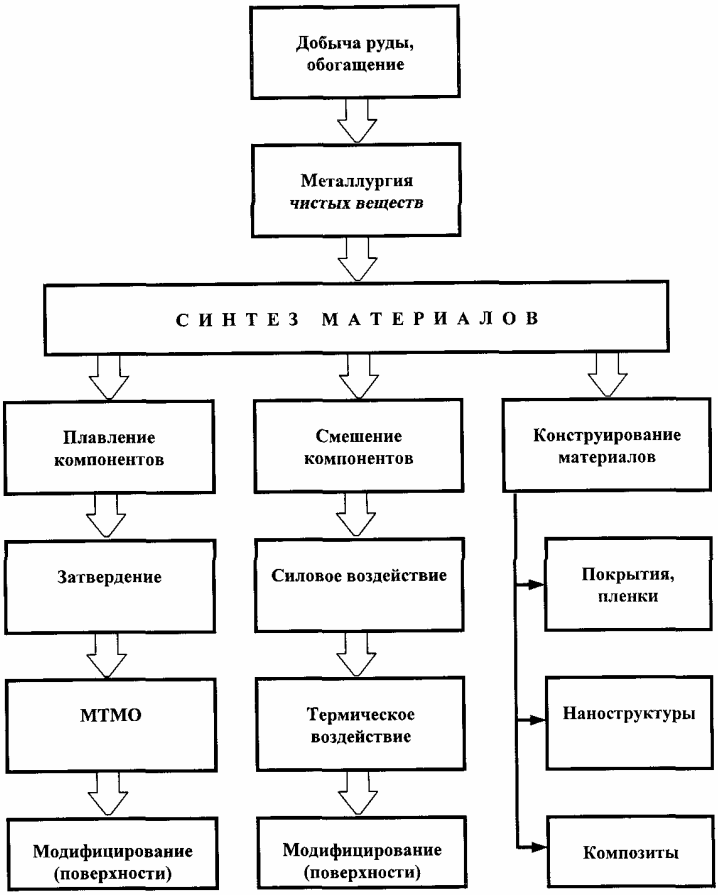


Рис. 18.1. Схема возможных путей создания материалов

18.1.1. Производство чугуна

Чугун[1] – железоуглеродистый сплав, содержащий более 2 % углерода. Кроме углерода, в нем обычно присутствуют кремний (до 4 %), марганец (до 2 %), а также фосфор и сера. Чугун (передельный) является основным исходным материалом для получения стали (передел чугуна). Вместе с тем чугун – наиболее распространенный литейный сплав. В легированных чугунах дополнительно содержатся хром, никель и другие элементы.

Руды, флюсы, топливо. В *железных* рудных минералах обычно содержатся оксиды железа, а пустая порода состоит из кварца и песчаников с примесью глины. В рудах всегда присутствуют вредные примеси – сера и фосфор, иногда мышьяк, цинк и др.

Доменные флюсы – это вещества, необходимые для удаления из доменной печи тугоплавкой пустой породы руды и золы топлива. При их сплавлении с флюсом образуется относительно легкоплавкий сплав – доменный шлак, который в расплавленном состоянии удаляют через шлаковую летку. Кроме того, флюс должен обеспечить получение шлака с необходимым химическим составом и физическими свойствами, что в значительной мере определяет нормальный ход плавки, состав и качество чугуна. В отечественных железных рудах пустая порода обычно кислая, с избытком SiO_2. Поэтому в качестве флюса используют сильноосновные материалы, главным образом известняк ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

Топливо в доменной печи служит не только источником тепла и необходимой высокой температуры, но и реагентом, обеспечивающим восстановление железа из его оксидов. В результате науглероживания восстановленного железа при доменной плавке образуется чугун. Главный вид доменного топлива – кокс. Широко применяют также природный газ.

Кокс – кусковое, прочное и высокопористое топливо – получают путем спекания коксующихся углей, удаляя из них летучие вещества. Теплота сгорания кокса 27–29 МДж/кг. При его сгорании в доменной печи развивается температура 1800–2000 °С.

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2007. Т. 2. П. 5.3.

Коксование проводят в специальных печах (камерах, объединенных в батареи), прокаливая измельченный уголь (~ 23 мм) без доступа воздуха при 950–1100 °С в течение 15–18 ч. Ценное качество кокса как доменного топлива – его достаточно высокая прочность и термостойкость. Он сохраняется в кусках без образования мелочи (раздавливания) и спекания до сгорания в нижней части. Высокая пористость кусков кокса (45–50 %) обеспечивает очень хорошую его реакционную способность при горении. Прочные куски пористого кокса разрыхляют проплавляемую шихту, улучшают ее газопроницаемость. Это позволяет строить крупные доменные печи (с полезной высотой до 30–35 м, объемом 3000–5000 $м^3$). Кокс содержит 9–13% тугоплавкой золы (SiO_2, $A1_2O_3$ и др.); с увеличением зольности растет расход кокса и понижается производительность доменных печей. Постоянная примесь каменного угля – сера – при коксовании удаляется лишь на 18–20%. Высококачественный кокс содержит 0,4–0,6% S. Применение высокосернистого кокса усложняет выплавку чугуна, приводит к снижению производительности печей, увеличению расхода кокса. Кокс – дорогое и дефицитное топливо. Стоимость кокса составляет 45–55 % себестоимости чугуна.

Технология доменной плавки с использованием природного газа впервые в мировой практике разработана и широко внедрена в отечественной металлургии. При удельном расходе газа 100–120 $м^3$ на тонну чугуна значительно уменьшается расход кокса, повышается производительность доменных печей. Наиболее эффективно применение газа в сочетании с высокотемпературным дутьем, обогащенным кислородом.

Доменные печи. Чугун выплавляют в доменных печах, которые являются шахтными печами. Стенки печи выкладывают из огнеупорных материалов, преимущественно из шамотного кирпича, нейтрального по химическим свойствам (50–60 % SiO_2, 30–45 % $A1_2O_3$). Толщина шамотной кладки в шахте до 700 мм. Кладка печи снаружи заключена в стальной кожух толщиной до 40 мм. Нижнюю часть печи – горн – выкладывают из особоогнеупорных материалов – графитизированных блоков и др. с толщиной стенок до 1500 мм. Для повышения стойкости огнеупорной кладки в ней устанавливают металлические водяные холодильники (примерно на 3/4 высоты печи).

Современные крупные доменные печи имеют полезный объем примерно 2000–3000 м^3. Доменная печь работает непрерывно (до ремонта) 5–10 лет. Печь объемом 3000 м^3 расходует в сутки примерно 8500 т шихтовых материалов и выплавляет около 5000 т чугуна в сутки. В печь загружают шихтовые материалы по мере необходимости, непрерывно подают воздушное дутье и удаляют доменные газы; периодически выпускают чугун и шлак. Шихтовые материалы загружают сверху при помощи засыпного (загрузочного) аппарата; шихту задают отдельными порциями (колошами) по мере опускания уровня проплавляемых материалов.

Расплавленный чугун выпускают по мере его накопления в горне через чугунную летку. Расплавленный шлак выпускают через две (иногда одну) шлаковые летки; они расположены выше оси чугунных леток на 1,5–2 м. Доменный (колошниковый) газ непрерывно удаляется через специальные газоотводы.

Значительным усовершенствованием явилось обогащение воздуха кислородом и повышение температуры дутья. Повышение содержания кислорода в дутье на 1% увеличивает производительность печи на 21–25 %.

Доменный процесс. Доменная печь работает по принципу противотока. Шихтовые материалы постепенно опускаются вниз. Навстречу – снизу вверх – движется поток горячих газов, образующихся при сгорании топлива.

Горение топлива. В районе воздушных фурм (верхняя часть горна) происходит полное сгорание кокса: $C + O_2 = CO_2 + Q$ и природного газа: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{(пар)} + Q$. При этом выделяется большое количество тепла и в фокусе горения развивается температура 1800–2000 °С. Эти продукты сгорания не являются конечными. Они взаимодействуют с раскаленным коксом по реакциям: $CO_2 + C_{(кокс)} = 2CO - Q$; $H_2O_{(пар)} + C_{(кокс)} = H_2 + CO - Q$. Образуется смесь восстановительных газов, в которой CO является главным восстановителем железа из его оксидов.

Восстановление железа в доменной печи происходит последовательно – от высших оксидов к низшим: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO + Fe_{(мет)}$. Восстановителями являются оксид углерода CO, твердый углерод и водород. Восстановление твердым углеродом принято называть прямым, газами – косвенным восстановлением.

Косвенное восстановление происходит в основном за счет углерода по реакциям: $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 + Q$; $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 - Q$; $FeO + CO = Fe + CO_2 + Q$. Эти реакции протекают в шахте доменной печи.

Значение косвенного восстановления очень велико. За счет CO и H_2 восстанавливаются все высшие оксиды железа до низшего и 40–60 % металлического железа. Остальная часть железа восстанавливается твердым углеродом.

Прямое восстановление твердым углеродом происходит при температурах выше 950–1000 °C в зоне распара печи по итоговой реакции: $FeO + C_{тв} = Fe + CO - Q$.

Оптимальное соотношение между прямым и косвенным восстановлением (определяющее минимальный расход кокса) зависит от конкретных условий доменного процесса: температуры воздушного дутья, количества природного газа и других факторов.

В доменной печи железо восстанавливается почти полностью. Потери со шлаком составляют 0,2–1 %.

Науглероживание железа. Образование металлического железа начинается при 400–500 °C (в верхней части шахты печи) и заканчивается при 1300–1400 °C (в распаре). При этих температурах восстановленное железо с $T_{пл}$ = 1539 °C находится в твердом состоянии в виде губчатой массы. Однако уже в шахте печи наряду с восстановлением железа происходит и его науглероживание по реакции: $3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2 + Q$ и образуется сплав железа с углеродом.

Эта реакция итоговая; процесс протекает в две стадии: $2CO \rightarrow$ $\rightarrow C_{(сажа)} + CO_2$; $3Fe + C_{(сажа)} \rightarrow Fe_3C$ и получает развитие при 400–700 °C; содержание углерода в сплаве достигает 0,8–1 %. При температуре выше 900 °C науглероживание может происходить и по другому механизму: $C_{(сажа)}$ растворяется в высокотемпературной модификации γ-Fe, образуя твердый раствор углерода в железе – аустенит.

С повышением содержания углерода температура плавления сплава значительно понижается. При 1,8–2 % C она составляет 1200–1150 °C, и примерно в зоне распара начинается плавление сплава. Стекая каплями в горн, расплав омывает куски раскаленного кокса и дополнительно интенсивно науглероживается.

Образование чугуна. При стекании жидкого сплава в горн и в самом горне в нем растворяются восстановленные Mn, Si и другие примеси и образуется сложный по составу железоуглеродистый сплав – чугун (3,7–4 % C). Его конечный состав устанавливается в горне и в значительной мере зависит от состава, свойств и количества шлака. В составе чугуна всегда есть постоянные примеси: полезные – Mn и Si и вредные – P и S. В чугуне могут быть и другие полезные примеси – никель, хром, ванадий и др. Они попадают в доменную печь в виде соответствующих примесей используемой железной руды.

Марганец поступает в доменную печь как постоянная примесь железной руды и агломерата. Для выплавки чугуна с повышенным содержанием марганца в печь загружается марганцевая руда. Высшие оксиды марганца восстанавливаются в шахте CO аналогично оксидам железа: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_4O_3 \rightarrow MnO$. Закись марганца MnO восстанавливается только прямым путем – твердым углеродом при температуре не ниже 1100 °C, по реакции $MnO + C = Mn + CO - Q$.

Кремний находится в пустой породе руды, агломерате и золе топлива в виде SiO_2 или силикатов – $2SiO_2 \cdot FeO$ и др. Восстановление кремния происходит из SiO_2 по реакции $SiO_2 + 2C = Si + 2CO - Q$, которая протекает с большой затратой тепла при температуре не ниже 1450 °C. Степень восстановления кремния составляет 3–30 %. Для выплавки чугунов с повышенным содержанием Si требуется значительно увеличивать расход кокса и применять высокотемпературное дутье.

Фосфор – вредная примесь железных руд находится в них главным образом в виде $P_2O_8 \cdot 3CaO$. Фосфор восстанавливается CO, водородом, а также твердым углеродом. Весь фосфор, внесенный шихтой, восстанавливается и переходит в чугун практически полностью.

Сера – особенно вредная примесь в чугуне и стали. Для литейного производства и для выплавки стали нужен чугун с низким ее содержанием. Основное количество серы вносит кокс, содержащий от 0,5–0,7 до 1,3–2 % S в виде органических соединений, в агломерате до 0,02–0,04 % S. При доменной плавке 10–20 % серы удаля-

ется с газами в виде SO_2, H_2S и др. Остальная часть в виде сульфидов FeS, CaS и др. соединений переходит в чугун и в шлак. Наиболее опасен сульфид железа FeS, хорошо растворяющийся в расплавленном чугуне. Основным способом десульфурации является образование сульфида кальция CaS по реакции: FeS + CaO = = CaS + FeO + *Q*. Сульфид CaS нерастворим в чугуне, но хорошо растворяется в шлаке. Наиболее интенсивно сера удаляется при прохождении капель чугуна через слой шлака; коэффициент перехода серы в шлак составляет 0,9–0,99.

Шлакообразование. Значение шлака очень велико: его состав и свойства определяют конечный состав чугуна. Примерно в средней по высоте печи области образуется первичный шлак. Происходит плавление относительно легкоплавких соединений $T_{пл}$ = 1150–1250 °С, входящих в состав агломерата и окатышей, а также образующихся при сплавлении флюсов и окислов пустой породы руды. При стекании вниз и накоплении в горне шлак существенно изменяет свой состав. В результате взаимодействия с остатками несгоревшего кокса и расплавленным чугуном в шлаке растворяются SiO_2, $A1_2O_3$, из золы кокса сульфиды FeS и MnS, частично восстанавливаются оксиды железа и т. д. В сложных физико-химических процессах взаимодействия системы «чугун – кокс – шлак» большое значение имеет не только состав шлака, но и его количество, вязкость и др. свойства, температура горна и т. п.

Продукты доменной плавки. Основным продуктом доменного производства является чугун, а шлак и доменный газ – побочными продуктами.

В доменных печах выплавляют передельные и литейные чугуны, а также некоторые ферросплавы.

Передельный чугун предназначается для дальнейшего передела в сталь. На его долю приходится около 90 % общего производства чугуна. Обычно такой чугун содержит 3,8–4,4 % С, 0,3–1,2 % Si, 0,2–1 % Mn, 0,15–2 °/о Р и 0,02–0,07 % S.

Литейный чугун применяется после переплава в плавильных цехах для отливки чугунных изделий. Чугуны с низким содержанием фосфора (0,1–0,3 %) используют для изготовления высокопрочных литых изделий.

В зависимости от размеров доменной печи выпуск чугуна проводят по 10–18 раз в сутки. При выпуске плавки расплавленный чугун в ковшах-чугуновозах вместимостью 80–100 т по железнодорожным путям подают в сталеплавильный цех завода для передела в сталь или на разливочную машину. В первом случае чугун сливают в миксеры (копильники) вместимостью до 2000 т, отапливаемые газом. При выдержке в миксере выравниваются химический состав и температура чугуна, происходит дополнительное удаление серы. Разливочная машина представляет собой конвейер с укрепленными на нем формами (мульдами); в них получают небольшие слитки – чугунные чушки массой до 55 кг, которые направляют на другие заводы.

Доменные ферросплавы. Эти сплавы используют при выплавке сталей для раскисления и легирования. Ферромарганец содержит 70–75 % Mn, доменный ферросилиций 9–13 % Si (иногда больше) и до 3 % Mn. В доменных печах из руд некоторых месторождений выплавляют также природнолегированные чугуны, содержащие хром, ванадий, никель и т. п.

Доменный шлак по мере его накопления выпускают в расплавленном состоянии через шлаковые летки в ковши-шлаковозы вместимостью около 30 т, транспортируемые по железнодорожным путям. В настоящее время почти весь шлак используют для получения строительных материалов.

Доменный или колошниковый газ выделяется в больших количествах и непрерывно удаляется из доменной печи через газоотводы в колошнике. При сгорании 1 т кокса образуется около 5000 $м^3$ газа. Таким образом, в крупных печах (объемом 3000–3200 $м^3$) в сутки выделяется примерно 15–17 млн. $м^3$ газа. Он содержит значительное количество горючих составляющих (26–32 % CO, до 4 % H_2), его теплота сгорания около 3,6–4,0 кДж/$м^3$. После очистки от пыли (частиц руды, топлива, флюсов) доменный газ используют как топливо для нагрева воздухонагревателей доменных печей, водяных и паровых котлов, а в смеси с более высококалорийными коксовым или природным газами – для отопления мартеновских и нагревательных печей. Колошниковая пыль содержит 45–50 % Fe .

18.1.2. Производство стали

Стали – железоуглеродистые сплавы, содержащие практически до 1,5 % углерода (теоретически до 2,14 % углерода)[1]. Кроме углерода, сталь всегда содержит в небольших количествах постоянные химические элементы-раскислители: марганец (до 0,8 %) и кремний (до 0,4 %), а также примеси: фосфор (до 0,07 %), серу (до 0,06 %) и др., что связано с особенностями технологии ее выплавки. Кроме углеродистых сталей, в технике широко применяют легированные стали, в состав которых входят хром, никель и другие элементы. Существуют свыше 1500 марок углеродистых и легированных сталей – конструкционных, инструментальных, коррозионностойких и др.

Современные способы производства стали. Для массового производства стали в современной металлургии основными исходными материалами являются передельный чугун и стальной скрап (см. п.18.1.1). Выплавка стали сводится к проведению окислительной плавки для удаления избытка углерода и других элементов. Для выплавки легированных сталей в их состав вводят соответствующие элементы. Для обеспечения качества стали при плавке необходимо как можно полнее удалять из металла вредные примеси – серу и фосфор, кислород, азот, неметаллические включения.

Первыми массовыми способами получения стали явились бессемеровский (1855–1856 гг., Франция) и томасовский (1878 г., Англия) процессы. Подробную информацию о технологических процессах и металлургическом оборудовании (конверторах) при реализации этих процессов можно найти в специальной металлургичесой литературе.

Недостатками указанных процессов являются невысокое качество стали и ограниченность сырьевой базы из-за ограничений по составу чугунов.

В 1864–1865 гг. во Франции был разработан мартеновский процесс, менее производительный, но позволяющий выплавлять более качественную сталь, названную мартеновской сталью. Для выплавки мартеновской стали используется наиболее распространенный

[1] Физическое материаловедение. М.: МИФИ, 2007. Т. 2. П. 5.3.

чугун (непригодный для бессемеровского и томасовского передела) и огромное количество вторичного металла – стального скрапа. В период 1910–1970 гг. мартеновский процесс был главным при выплавки стали.

Новый современный этап в металлургии стали связан с широким использованием кислорода. Были разработаны новые кислородные процессы: кислородно-конвертерный, плавка в двухванных печах. Кислородно-конвертерный процесс – главный способ массового производства стали. Выплавляемая сталь по качеству практически равноценна мартеновской стали.

Следует отметить, что кислород широко применяют также для интенсификации мартеновского и электросталеплавильного процессов.

Легированную сталь выплавляют в основном в электрических дуговых и индукционных печах. Сталь особо высокого качества выплавляют в вакуумных электрических печах, путем электрошлакового, плазменного переплава и другими новейшими способами (рис. 18.2).

Внедоменные способы производства железа (стали) – одно из перспективных направлений в металлургии, например, по двухстадийной технологии: руда → чугун → сталь.

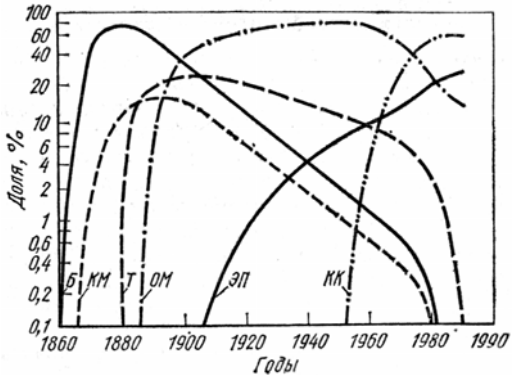


Рис. 18.2. Диаграмма, показывающая изменение доли отдельных процессов в мировом производстве литой стали:
Б – бессемеровский процесс; КМ – кислый мартеновский; Т – томасовский; ОМ – основной мартеновский; ЭП – электросталеплавильный; КК – кислородно-конвертерный

Кислородно-конвертерный процесс. Сущность процесса состоит в том, что в плавильный агрегат – конвертер – загружают стальной скрап, заливают расплавленный чугун (более 70% по массе плавки) и продувают струей кислорода сверху. В металлической шихте C, Si, Mn и другие примеси энергично окисляются, и оксиды выводятся из объема расплава – продукта плавки, т.е. стали заданного состава.

Устройство конвертера. Конвертор представляет агрегат, корпус (кожух) которого сварен из листовой стали толщиной до 100 мм. Внутренняя футеровка корпуса – двух или трехслойная, общей толщиной 700–1000 мм, – изготовлена из основных огнеупорных материалов, преимущественно из магнезита и доломита. Внутренний – рабочий – слой обычно делают из высокоогнеупорного доломитового кирпича; его стойкость до ремонта 400–800 плавок.

Благодаря наличию основной футеровки в конвертер при плавке загружается известь и образуется основной шлак, который обеспечивает достаточно полное удаление из металла вредных примесей – серы и фосфора. Вместимость современных конвертеров 70–350 т.

Кислородное дутье. Кислород под давлением подается по водоохлаждаемой трубе (фурме), которую вводят по оси конвертера через горловину. Режим кислородного дутья (давление, расход и т.п.) оказывает очень большое влияние на производительность конвертера и качество стали. Давление кислорода примерно 1–1,5 МПа на выходе из фурмы должно обеспечивать достаточную кинетическую энергию струи и требуемое ее углубление в металл для «усвоения» кислорода и перемешивания ванны – циркуляции металла и шлака.

Чистота технического кислорода должна быть 99,5–99,7%, что обеспечивает в готовой стали низкое содержание вредной примеси – азота 0,002–0,004%. Значительно более дешевый технологический кислород 98–99% можно применять при выплавке стали, в которой содержание азота жестко не регламентируется.

Шихтовые материалы. Основная масса металлической шихты – передельный расплавленный чугун – более 70%; стальной лом добавляют до 25–30%. В кислородных конвертерах можно переработать чугун различного химического состава: с пониженным и повышенным содержанием Mn, Si, высокофосфористые и т. д. Наиболее выгоден для передела чугун с оптимальным составом:

3,8–4 % C; 0,5–1,5 % Si, 0,5–1,5 % Mn, 0,15–0,3 % P, 0,02–0,06 % S. При его переделе проводят наиболее простой технологический вариант – обыкновенный кислородно-конвертерный процесс. Плавку ведут с одним шлаком, обеспечивая нужную степень удаления фосфора и серы. При содержании в чугуне P > 0,3 % плавку необходимо проводить с остановкой продувки для слива промежуточного высокофосфористого шлака и его обновления для завершающей части плавки.

Технология плавки. Последовательность основных операций и рабочие положения конвертера приведены на рис. 18.3.

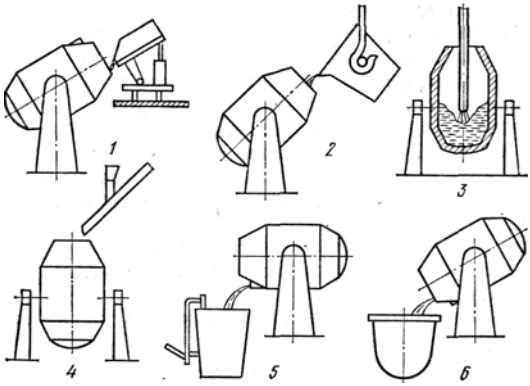


Рис. 18.3. Технологические операции кислородно-конвертерной плавки: *1* – загрузка стального скрапа; *2* – заливка расплавленного чугуна; *3* – продувка кислородом; *4* – загрузка извести и железной руды с началом продувки и по ходу плавки; *5* – выпуск металла; *6* – выпуск шлака

В конвертер загружают стальной лом и заливают расплавленный чугун. С началом продувки загружают примерно 2/3 по массе шлакообразующих: извести, боксита (плавикового шпата), железной руды; остальную их часть вводят отдельными порциями по ходу продувки. Конец продувки определяют по времени, количеству израсходованного кислорода, виду пламени из горловины. Затем отбирают контрольные пробы металла и шлака для экспресс-анализа, измеряют температуру.

При выпуске стали проводят ее раскисление и легирование. Готовую сталь направляют на разливку. Шлак сливают в шлаковый ковш через горловину.

Окисление при продувке. Окисление железа, углерода и других примесей при продувке происходит за счет: газообразного кислорода {O}; кислорода, растворенного в металле [O]; закиси железа (FeO). Здесь приняты стандартные обозначения: [C], [Si] и т. д. – компонент растворен в металле: (FeO), (CaO) и т. д. – в шлаке; {O}, {CO} и т. д. – находится в газовой фазе.

Основные реакции непосредственного окисления кислородом: $[C] + 1/2\{O_2\} = \{CO\} + Q$; $[Si] + \{O_2\} = (SiO_2) + Q$; кислородом, растворенным в металле: $[Mn] + [O] = MnO + Q$; $[C] + [O] = \{CO\}$. При продувке кислородом в большом количестве образуется оксид железа, который хорошо растворяется и в металле [FeO], и в шлаке (FeO). При растворении в металле $[FeO] \rightarrow [Fe] + [O]$ металл обогащается растворенным кислородом. В шлаке (FeO) окисляет примеси: $[Si] + 2(FeO) = (SiO_2) + 2Fe$ и т. д.

Изменение химического состава металла по ходу плавки показано на рис. 18.4. Окисление углерода имеет наиболее важное значение для регулирования его концентрации в стали и достижения его заданного содержания и определяет продолжительность продувки. Так как окисление углерода можно проводить с большой скоростью, то конверторная плавка стали является высоко производительной.

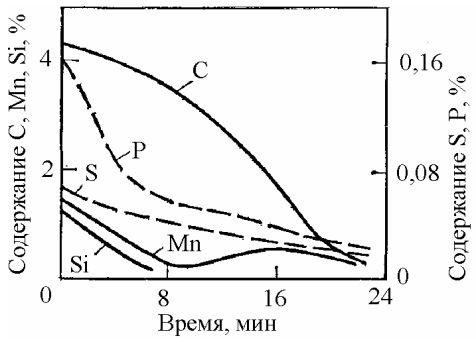


Рис. 18.4. Изменение химического состава металла по ходу плавки

В начальный период кислород расходуется преимущественно на окисление Si, Mn и др. и скорость окисления углерода невелика – 0,1–0,15 %/мин. Затем скорость обезуглероживания достигает 0,5 % С/мин, что примерно на два порядка выше, чем в мартеновском процессе. Замедление окисления углерода к концу продувки

облегчает выплавку стали заданного состава. Выделяющиеся при окислении углерода пузырьки CO удаляют из металла азот; интенсивно перемешивая металл и шлак, они способствуют также удалению фосфора и серы.

Кремний окисляется практически полностью, марганец примерно на 70 % уже в начале продувки. Это объясняется их высоким сродством к кислороду при невысокой температуре (реакции – экзотермические).

Фосфор удаляется путем ошлакования (перехода в шлак) по реакции: $2\,[P] + 5\,(FeO) + 3\,(CaO) = (P_2O_5 \cdot 3CaO) + 5[Fe] + Q$ (эта реакция суммарная и протекает в несколько стадий). Интенсивное удаление фосфора происходит с началом продувки, чему способствует раннее образование шлака с достаточным содержанием CaO и FeO и относительно невысокая температура (реакция – экзотермическая). За всю плавку в шлак переходит до 95–98 % фосфора шихты; готовая сталь содержит < 0,04 % P.

До 90 % всей удаляемой серы ошлаковывается известью по реакции: $[FeS] + (CaO) = (CaS) + (FeO)$; до 10 % удаляется при прямом окислении дутьем в виде $\{SO_2\}$. Основная причина невысокой степени удаления серы – значительное содержание FeO в шлаке, что препятствует ошлакованию серы. Основная часть серы поступает с чугуном. Для выплавки стали с 0,04 % S в чугуне должно быть не более 0,06–0,07 % S.

Окисление и испарение железа. При продувке металла кислородом неизбежно происходит окисление железа с образованием FeO: потери составляют до 2% Fe. Характерной особенностью является испарение железа – до 1,5 % при контакте струи кислорода с металлом, где развивается температура 2000–2500 °C.

Шлаковый режим является существенным параметром плавки. Наиболее важная характеристика состава шлака – его основность: $Q_{шл}$ = % CaO/% SiO_2. В начале продувки $Q_{шл} \cong 1$ (около 30 % CaO, 30 % SiO_2); по ходу плавки она непрерывно повышается до $Q_{шл} \cong$ $\cong$ 2–2,5 (40–50 % CaO, до 20 % SiO_2) перед выпуском стали. При такой основности обеспечивается дефосфорация и десульфурация металла. Состав шлака – его основность, содержание FeO, температура и другие особенности шлакового режима существенно влияют на ход плавки и качество стали.

При обычном одношлаковом процессе масса шлака составляет 12–16 % от массы металла. При переработке фосфористых чугунов с промежуточным удалением шлака его масса составляет 20–30 %.

Раскисление стали. Все способы выплавки стали из чугуна и скрапа – окислительные процессы. В конце плавки сталь всегда содержит кислород: [O], [FeO] и т. п.; в затвердевшей стали присутствует твердый раствор кислорода в железе, FeO и другие оксиды. Кислород снижает прочность, и в особенности пластичность и вязкость стали. Поэтому обязательной завершающей операцией при выплавке является раскисление стали, т. е. уменьшение содержания кислорода до допустимых норм.

Существует несколько способов раскисления стали: *глубинное, диффузионное* и др. Для кислородно-конвертерной стали применяют глубинное раскисление – наиболее распространенный и дешевый способ. Глубинное раскисление состоит в том, что в глубину металлической ванны вводят раскислители – элементы, имеющие большое сродство к кислороду. Вещества, образующиеся при их окислении, имеют меньшую плотность, чем сталь; они всплывают «осаждаясь» в слой шлака.

Наиболее часто сталь раскисляют марганцем (ферромарганцем), кремнием (ферросилицием) и алюминием по реакциям:

$$[Mn] + [O] = (MnO) + Q;\ [Si] + 2\,[O] = (SiO_2) + Q;$$

$$2\,[Al] + 3\,[O] = (Al_2O_3) + Q.$$

Кипящая сталь – наименее раскисленная – может быть получена при раскислении только одним ферромарганцем. В такой стали реакция [C] + [O] = CO не прекращается, и металл продолжает «кипеть» из-за выделяющихся пузырей CO. Эти газовые пузыри остаются в большом количестве в теле слитка и устраняются при последующей горячей прокатке. Такая сталь наиболее дешевая. При ее производстве получается наибольший выход годного металла.

Спокойная сталь – наиболее раскисленная – получается при последовательном раскислении металла ферромарганцем, ферросилицием и алюминием. После введения раскислителей выделение пузырей CO прекращается, и металл «успокаивается». Эта сталь наиболее качественная, но и наиболее дорогая. В верхней части слитка образуется усадочная раковина, что значительно уменьшает выход годного металла.

Полуспокойная сталь получается при раскислении ферромарганцем и уменьшенным количеством ферросилиция (иногда и алюминия). По качеству и по стоимости она является промежуточной между спокойной и кипящей сталью.

Кислородно-конвертерным способом выплавляют спокойную, полуспокойную и кипящую стали. Выплавка легированных сталей в конвертерах затруднена; в них выплавляют в основном низколегированные стали. Неокисляющиеся элементы, например никель, можно вводить во время плавки. Большинство легирующих элементов (хром, марганец и др.) легко окисляются. При их введении во время продувки происходит большой угар. Один из способов легирования – при выпуске плавки в ковше, куда загружают или заливают в расплавленном состоянии соответствующие ферросплавы.

Производство стали в мартеновских печах. Мартеновская печь по устройству и принципу работы является пламенной регенеративной печью. В ее плавильном пространстве сжигается газообразное топливо или мазут. Высокая температура для получения стали в расплавленном состоянии обеспечивается регенерацией тепла печных газов.

Рабочее плавильное пространство печи ограничено снизу ванной, образованной подом и откосами; сверху – сводом; с боков – передней и задней стенками; с торцов – головками. В передней стенке расположены окна, через которые в печь загружают исходную шихту и дополнительные материалы (по ходу плавки), а также берут пробы металла и шлака, удаляют шлак при дефосфорации. Окна закрыты заслонками со смотровыми отверстиями. Готовую плавку выпускают через отверстие, расположенное в задней стенке на нижнем уровне пода. Отверстие плотно забивают малоспекающимися огнеупорными материалами, которые для выпуска плавки выбивают. В качестве топлива для мартеновских печей на отечественных заводах используют смесь доменного, коксового и природного газов, мазут или природный газ.

Масса плавки мартеновских печей колеблется в очень широких пределах. Для выплавки небольших количеств стали применяют (30–80)-тонные печи. На больших металлургических заводах наиболее распространены (250–500)-тонные печи с площадью пода до 115 м^2.

Продолжительность плавки в малых и средних печах составляет от 3 до 6 ч, в наиболее крупных – до 12 ч. Мартеновские печи работают непрерывно до остановки на капитальный ремонт через 400–600 плавок (кампания печи).

Основными материалами для выплавки стали являются передельный чугун и стальной скрап. Чугун используют в виде чушек массой 45–55 кг или в жидком состоянии (из миксера). Стальной скрап – отходы при прокатке до 10–12 % от массы слитка, при ковке и штамповке, стружка – при обработке на металлорежущих станках. При выплавке стали используют известняк $CaCO_3$ в качестве флюса, железную руду и другие добавки. Для раскисления и легирования применяют ферромарганец и другие сплавы.

Мартеновские печи и, соответственно, процессы плавки в них могут быть основными или кислыми.

Мартеновскую сталь выплавляют главным образом основным процессом.

Мартеновский основной процесс. Основной скрап-процесс применяют обычно в печах емкостью до 100 т для выплавки более качественной стали на машиностроительных и небольших металлургических заводах, где нет производства чугуна. Шихта состоит из стального скрапа 55–75 % и чугуна в чушках 45–25 %. Флюсом при плавке служит известняк $CaCO_8$ (5–6 % от массы металла).

В период плавления очень важное значение имеет процесс шлакообразования. Химический состав, свойства, количество и температура шлака определяют ход плавки. При плавлении чугуна и скрапа входящие в их состав кремний и марганец окисляются почти полностью избыточным кислородом печных газов, а также FeO, образующимся в результате его окисления и загрузки железной руды. Из оксидов SiO_2, MnO, FeO, CaO (флюс) и др. образуется основной железистый шлак, содержащий до 45% CaO и до 15% FeO. Слой шлака покрывает поверхность расплавленного металла и его непосредственное окисление кислородом печных газов прекращается. В дальнейшем взаимодействие атмосферы печи с металлом происходит через шлак.

Образующийся FeO частично переходит в шлак и частично в металл, обеспечивая дальнейшее окисление углерода, кремния, марганца и других элементов.

Для дефосфорации стали по реакции 2 [P] + 5 (FeO) + 4 (CaO) = = $(CaO)_4 \cdot (P_2O_5)$ + 5 [Fe] в период плавления создаются благоприятные условия (высокая основность шлака, невысокая температура, достаточное количество FeO, которое обеспечивают дополнительной присадкой железной руды). Во избежание обратного перехода фосфора из шлака в металл большую часть шлака скачивают.

В период кипения (или доводки) тепловой режим печи форсируют. В печь периодически небольшими порциями загружают железную руду или продувают ванну кислородом через фурмы в своде. Это создает благоприятные условия для окисления углерода растворенным в металле кислородом по реакции [C] + [O] = CO. Пузырьки CO, выделяющиеся в очень большом количестве на поде печи, вызывают энергичное перемешивание – кипение металла.

Рафинирование металла наиболее хорошо обеспечивается во второй половине периода – при так называемом чистом кипении, когда загрузку руды (продувку кислородом) прекращают, и металл продолжает кипеть за счет имеющегося в ванне растворенного кислорода. При этом скорость выгорания углерода постепенно уменьшается, что облегчает доводку, т. е. выплавку стали с заданным содержанием углерода.

Удаление серы из металла в шлак в виде CaS по реакции FeS + + CaO = FeO + CaS наиболее хорошо происходит в конце периода кипения. Этому способствует высокая основность шлака с содержанием 45–50 % CaO, уменьшение количества FeO в шлаке, нагрев металла до высокой температуры. Так как и к концу плавки в шлаке еще содержится значительное количество FeO, сера удаляется лишь частично – до 50 % от ее содержания в шихте.

Раскисление стали начинается еще при «чистом кипении» по мере расходования кислорода. Окончательное раскисление проводят глубинным способом, как и кислородно-конвертерной стали.

Кроме углеродистых сталей, основным скрап-процессом выплавляют многие легированные стали. При выплавке сталей, содержащих никель и молибден, не окисляющихся при плавке, в качестве скрапа обычно используют отходы никель- и молибденсодержащих сталей. Недостающее количество этих элементов вводят в виде никеля и ферромолибдена в период кипения. Легко

окисляющиеся элементы (хром, ванадий и др.) вводят в сталь после раскисления в виде ферросплавов.

Плавку считают готовой, когда сталь (и шлак) имеет заданный состав и температуру, обеспечивающую ее разливку. После взятия контрольных проб разделывают выпускное отверстие печи и выпускают плавку по желобу в сталеразливочный ковш для последующей разливки.

Кислый мартеновский процесс позволяет выплавлять сталь более высокого качества, чем основная мартеновская сталь. В кислых печах, однако, нельзя использовать известь, а следовательно, и удалять из металла серу и фосфор. Поэтому в качестве шихты применяют особо чистый по сере и фосфору высококачественный чугун и стальной скрап.

Для изготовления особо ответственных изделий – шариковых подшипников, роторов крупных турбин применяют дуплекс-процесс: сначала проводят плавку в основной печи на обычной шихте, удаляя серу и фосфор, а затем металл переливают в кислую печь, где завершают плавку.

Производство стали в дуговых электропечах. Электросталеплавильный процесс, появившийся в конце XIX – начале XX вв., – более совершенный способ выплавки, чем кислородно-конвертерный и мартеновский способы. В электродуговой печи легко регулировать тепловой процесс, изменяя параметры тока; можно создавать окислительную, восстановительную, нейтральную атмосферу или вакуум, легче легировать сталь легкоокисляющимися элементами. Электросталь содержит минимальное количество серы и фосфора, неметаллических включений, хорошо раскислена и по качеству превосходит кислородно-конвертерную и мартеновскую сталь. В дуговых печах выплавляют наиболее качественные конструкционные, высоколегированные, коррозионностойкие, жаропрочные и другие стали. Вместимость дуговых печей составляет от 0,5 до 200 т.

Электросталь выплавляют главным образом в основных печах.

Плавка методом окисления имеет много общего с основным мартеновским скрап-процессом. Большую часть шихты (до 90% и более) составляет стальной скрап. Передельный чугун (до 10 %) добавляют в таком количестве, чтобы после расплавления углерода

было больше на 0,4–0,6 %, чем в готовой стали, что необходимо для обеспечения нормального кипения. В качестве флюса применяют известь. При плавке используют также железную руду, ферросплавы и другие материалы. Все используемые материалы должны быть чистыми по сере и фосфору, так как удаление этих примесей увеличивает время плавки и расход электроэнергии.

При плавлении кремний, марганец и другие элементы окисляются и образуют шлак (как и при мартеновском процессе). В дальнейшем различают два периода плавки: окислительный и восстановительный.

Окислительный период характеризуется наличием окислительного шлака, содержащего до 15–20 % FeO и до 50 % CaO. Одна из основных задач периода – возможно более полное удаление фосфора путем перевода его в шлак в виде $P_2O_5(CaO)_4$. Дефосфорацию начинают сразу же после расплавления шихты, сливая первичный шлак путем наклона печи в сторону рабочего окна. Затем наводят новый известковый шлак и периодическими добавками руды и извести при непрерывном сливе шлака обеспечивают очень хорошее удаление фосфора до 0,01–0,015 %. Второй важнейший процесс окислительного периода – окисление углерода, вызывающее кипение ванны. Скорость кипения при достаточно прогретом металле регулируется добавками железной руды.

Задачами восстановительного периода являются: раскисление металла, удаление серы, доведение состава металла до заданного.

Раскисление электростали в отличие от мартеновской и конвертерной стали проводят комбинированным способом – глубинным (осаждающим) и диффузионным.

Его сущность состоит в том, что раскисляют непосредственно не металл, а шлак, восстанавливая в нем FeO. В соответствии с законом распределения уменьшение содержания FeO в шлаке вызывает ее интенсивный диффузионный переход из металла в шлак, чем и обеспечивается раскисление металла.

Удаление серы в виде CaS обеспечивается значительно лучше, чем в мартеновских печах – до 0,01% S в готовой стали; это объясняется высокой основностью шлака, его хорошей раскис-ленностью, нагревом металла и шлака до высокой температуры. Кроме ошлако-

вания известью, при наличии карбида кальция сера удаляется по реакции $3[FeS] + (CaC_2) + 2(CaO) = 3(CaS) + 3[Fe] + 2CO$.

Легирование проводят аналогично легированию мартеновской стали. Никель, вольфрам и другие элементы, не окисляющиеся при плавке, вводят с шихтой или в процессе ее плавления, а легкоокисляющийся хром и ванадий (в виде феррохрома и феррованадия) – после раскисления, титан (ферротитан) – перед самым выпуском плавки.

Разливка стали. Из плавильных печей сталь выпускают в ковши, которые мостовым краном переносят к месту разливки металла. Сталеразливочный ковш имеет стальной сварной кожух с цапфами для захвата его крюками мостового крана. Внутри он футерован шамотным кирпичом. В днище ковша вставлен стакан из магнезита или шамота с отверстием для разливки стали по изложницам. Ковши обычно вмещают всю плавку стали и имеют вместимость до 400 т (диаметр – около 5,5 м, высота – около 6 м).

Большие по массе плавки выпускают в два–три ковша. Сталь в ковшах выдерживают некоторое время для выравнивания химического состава, дегазации и всплывания неметаллических включений.

Изложницы представляют собой чугунные (реже стальные) толстостенные формы для получения стальных слитков. Поперечное сечение изложницы выбирают в зависимости от последующей обработки давлением получаемого слитка. Для сортовой прокатки удобнее слитки квадратного сечения, для листовой прокатки – слитки прямоугольного сечения; для ковки получают слитки многогранного или круглого сечения. Наиболее часто масса слитков составляет от 1 до 12 т. Максимальная их масса достигает 300 т.

Существуют два способа разливки стали в изложницы: разливка сверху и разливка сифоном (снизу).

При *разливке сверху* каждую изложницу заполняют отдельно, для чего устанавливают отверстие стакана ковша по центру изложницы (прибыльной надставки). В утепленной надставке сталь более продолжительно сохраняется в жидком состоянии и питает металлом тело слитка при усадке, уменьшая тем самым глубину распространения усадочной раковины.

При *разливке сифоном* сталь из ковша поступает в центровой *литник* (стояк), футерованный шамотными трубками, протекает по

каналам, составленным из пустотелых шамотных кирпичей, и снизу поступает в изложницы, установленные на чугунном поддоне. При этом одновременно отливается до нескольких десятков слитков.

Оба способа разливки получили широкое применение. Преимущества разливки сверху – более простое разливочное оборудование, меньшая стоимость, отсутствие потерь металла на литники. Ее недостатки: большая длительность, менее качественная поверхность слитков – наличие *плен оксидов* от брызг металла, затвердевающих на стенках изложницы.

При разливке сифоном производительность значительно выше, поверхность слитка более чистая. Ее недостатки: сложность сборки поддонов и центровых литников, потери металла на литники, возможность загрязнения стали неметаллическими включениями при ее протекании по центровому литнику и литниковым каналам.

Выбор способа разливки зависит от массы слитка, марки стали и других условий.

Непрерывная разливка стали. Наиболее распространены установки непрерывной разливки стали вертикального типа. Сталь из ковша поступает в промежуточное устройство и далее в водоохлаждаемый кристаллизатор из медных пластин. В начале разливки «дном» кристаллизатора служит затравка – стальная штанга со сменной головкой, имеющей паз в виде «ласточкиного хвоста». Вследствие интенсивного охлаждения жидкий металл у стенок кристаллизатора движется вниз, постепенно вытягивая затвердевающий слиток из кристаллизатора. После прохождения тяговых роликов затравку отделяют.

Окончательное затвердевание жидкой стали в сердцевине слитка происходит в результате вторичного охлаждения водой из форсунок. По мере вытягивания слитка в кристаллизатор заливается жидкая сталь в таком количестве, чтобы происходило образование непрерывного слитка. В нижней части установки непрерывный слиток разрезается на заготовки мерной длины.

Скорость вытягивания слитков зависит от сечения слитков и составляет от 0,5 до 10 м/мин. Производительность одноручьевой установки от 100 до 150 т/ч. Слитки квадратного (до 300×300 мм) или прямоугольного (до 500×2000 мм) сечения направляют на прокатку.

Непрерывная разливка имеет ряд существенных технико-экономических преимуществ. Исключена необходимость иметь большое количество изложниц, поддонов и другого оборудования. Металл имеет плотную, мелкозернистую структуру, лучшее качество поверхности слитков. Полученные слитки не нужно прокатывать на крупных обжимных станах (блюмингах, слябингах). Применение непрерывной разливки стали быстро увеличивается. Перспективной является организация единого технологического процесса: непрерывная разливка – прокатка стали.

Получение стали и сплавов особо высокого качества. Качество сталей и сплавов в значительной мере определяется их чистотой, т. е. содержанием вредных примесей, неметаллических включений, растворенных газов. Даже наиболее качественная сталь, выплавляемая в открытых электрических дуговых и индукционных печах, по своей чистоте уже не всегда может полностью удовлетворять непрерывно возрастающим требованиям. Для получения сталей и сплавов особо высокого качества и наиболее ответственного назначения применяют плавку в вакуумных дуговых и индукционных печах, а также электрошлаковый и другие методы переплава.

Электрошлаковый переплав. Переплавляемый (рафинируемый) металл подается в установку в виде расходуемого электрода и плавится в слое шлака, нагретого до 2000 °С. Проходя через слой шлака, мелкие капли металла рафинируются. Под слоем шлака накапливается жидкий металл, постепенно заполняя весь кристаллизатор-изложницу. Затвердевший слиток опускают вместе с поддоном и устанавливают новый поддон для последующей плавки.

Флюс для возбуждения дуги, состоящий из смеси алюминиево-магниевого порошка с калиевой селитрой и добавок, обладает высокой электропроводностью в твердом состоянии. Рабочий флюс представляет собой смесь CaF_3, Al_2O_3, CaO. При его расплавлении образуется шлак, являющийся электрическим сопротивлением. В шлаке генерируется тепло, обеспечивающее расплавление металла, и протекают процессы рафинирования.

Получению высококачественного бездефектного металла во многом способствуют также чрезвычайно благоприятные условия

кристаллизации. В водоохлаждаемом кристаллизаторе происходит довольно быстрая кристаллизация металла, направленная в основном снизу вверх. При этом металл затвердевает по всему сечению слитка, что сопровождается непрерывным пополнением ванны каплями металла, поступающими из слоя шлака. Это приводит к получению плотного слитка с однородным строением, без усадочной пористости, зональной ликвации и других дефектов структуры, присущих обычным слиткам. Электрошлаковый переплав является значительно более простым способом по сравнению с другими способами получения высококачественных сталей.

Плавка в вакуумной дуговой печи по существу представляет собой переплав стали, выплавленной в открытой печи. Переплавляемый электрод в виде катаной или литой штанги закрепляют на водоохлаждаемом штоке и вводят в водоохлаждаемый кристалллизатор (изложницу). В начале процесса дуга горит между электродом (катодом) и затравкой – диском из той же стали, а затем между электродом и расплавленным металлом. Длина дуги регулируется автоматически. Плавку проводят в вакууме около 13,33 Па.

При переплаве металл хорошо очищается от газов и неметаллических включений, а в результате направленной кристаллизации в водоохлаждаемом кристаллизаторе (снизу вверх) слиток не имеет усадочной раковины и других дефектов. Этим способом можно получать крупные слитки (до 50 т) с высокой однородностью по химическому составу и структуре. Расход электроэнергии на переплав относительно небольшой до 300–450 кВт·ч/т.

Электронно-лучевой переплав (ЭЛП). Плавление металла происходит под действием потока электронов в виде пучка, формируемого высоковольтной катодной пушкой. В плавильном пространстве создается глубокий вакуум. Обычно электронно-лучевая печь снабжена набором электронных пушек. Образующийся слиток вытягивается из кристаллизатора. Глубокий вакуум и выгодные условия затвердевания в водоохлаждаемом кристаллизаторе обеспечивают получение особо чистого металла.

Электронно-лучевую плавку применяют для выплавки сталей особо высокой чистоты, а также вольфрамовых, молибденовых и других сплавов.

18.1.3. Производство некоторых цветных металлов

Производство меди. Медь по электропроводности несколько уступает лишь серебру и является главным электропроводниковым материалом в электро- и радиотехнике. Почти во всех областях машиностроения используются медные сплавы – латуни и бронзы. Медь как легирующий элемент входит в состав многих алюминиевых и других сплавов.

Медные руды. Все медные руды являются бедными и обычно содержат 1–2, иногда меньше 1% меди. Медь встречается в природе главным образом в виде сернистых соединений CuS, Cu_2S в составе сульфидных руд, реже в виде соединений $Cu(OH)_2$, Cu_2O, углекислых соединений $CuCO_3$ и самородной металлической меди.

Многие руды являются комплексными – полиметаллическими и, кроме меди, содержат никель, цинк, свинец и другие ценные элементы в виде оксидов и соединений.

Примерно 90 % первичной меди получают пирометаллургическим способом; около 10 % – гидрометаллургическим способом.

Гидрометаллургический способ состоит в извлечении меди путем ее выщелачивания (например, слабыми растворами серной кислоты) и последующего выделения металлической меди из раствора. Этот способ, применяемый для переработки бедных окисленных руд, не получил широкого распространения в нашей промышленности.

Пирометаллургический способ состоит в получении меди путем ее выплавки из медных руд. Он включает обогащение руды, ее обжиг, плавку на полупродукт – *штейн*, выплавку из штейна черной меди, ее рафинирование, т. е. очистку от примесей.

Обогащение медных руд. Бедные медные руды подвергают обогащению для получения концентрата, содержащего от 10 до 35% меди. При обогащении комплексных руд возможно извлечение из них также других элементов.

Наиболее широко для обогащения медных руд применяется метод флотации. Флотация основана на различном смачивании водой металлсодержащих частиц и частиц пустой породы.

В ванну флотационной машины подают пульпу – суспензию из воды, тонкоизмельченной руды (менее 0,5 мм) и специальных реа-

гентов, образующих на поверхности металлсодержащих частиц пленки, не смачиваемые водой. В результате энергичного перемешивания и аэрации вокруг этих частиц возникают пузырьки воздуха. Они всплывают, извлекая с собой металлсодержащие частицы, и образуют на поверхности ванны слой пены. Частицы пустой породы, смачиваемые водой, не всплывают и оседают на дно ванны.

Из пены фильтруют частицы руды, сушат их и получают рудный концентрат, содержащий от 10 до 35% меди. При обработке комплексных руд применяют *селективную флотацию*, последовательно выделяя металлсодержащие частицы различных металлов. Для этого подбирают соответствующие флотационные реагенты.

Обжиг. Рудные концентраты, достаточно богатые медью, плавят на штейн «сырыми» – без предварительного обжига. При обжиге более бедных концентратов удаляется избыток серы в виде SO_2. При плавке получают достаточно богатый медью штейн, производительность плавильных печей увеличивается до двух раз.

Обжиг проводят в вертикальных многоподовых цилиндрических печах (диаметр 6,5–7,5 м, высота 9–11 м), в которых измельченные материалы постепенно перемещаются механическими гребками с верхнего первого пода на второй – ниже расположенный, затем на третий и т. д. Необходимая температура (850 °С) обеспечивается в результате горения серы (CuS, Cu_2S и др.). Образующийся сернистый газ SO_2 направляется для производства серной кислоты.

Производительность печей – до 300 т шихты в сутки, безвозвратный унос меди с пылью около 0,5 %.

Новым, прогрессивным способом является обжиг в кипящем слое. Сущность этого способа состоит в том, что мелкоизмельченные частицы сульфидов окисляются при 600–700 °С кислородом воздуха, поступающего через отверстия в поде печи. Под давлением воздуха частицы обжигаемого материала находятся во взвешенном состоянии, совершая непрерывное движение и образуя «кипящий» («псевдоожиженный») слой. Обожженный материал «переливается» через порог печи. Отходящие сернистые газы очищают от пыли и направляют в сернокислотное производство. При таком обжиге резко повышается интенсивность окисления; производительность в несколько раз больше, чем в многоподовых печах.

Плавка на штейн. Плавку на штейн концентрата наиболее часто проводят в пламенных печах, работающих на пылевидном, жидком или газообразном топливе. Такие печи имеют длину до 40 м, ширину до 10 м, площадь пода до 250 м^2 и вмещают 100 т и более переплавляемых материалов. В рабочем пространстве печей развивается температура до 1600 °С.

При плавке на поде печи постепенно скапливается расплавленный штейн – сплав, состоящий в основном из сульфида меди Cu_2S и сульфида железа FeS. Он обычно содержит (20–60)% Cu, (10–60) % Fe и (20–25)% S. В расплавленном состоянии ($t_{пл}$ = 950–1050 °С) штейн поступает на переработку в черновую медь.

Черновую медь выплавляют путем продувки расплавленного штейна воздухом в горизонтальных цилиндрических конвертерах с основной футеровкой (магнезит) с массой плавки до 100 т. Воздушное дутье продолжается до 30 ч.

Процесс выплавки черновой меди из штейна делится на два периода.

В первом периоде происходит окисление FeS кислородом воздушного дутья по реакции

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2 + Q.$$

Образующийся оксид FeO ошлаковывается кремнеземом SiO_2 флюса:

$$2FeO + SiO_2 = SiO_2 + 2FeO + Q.$$

По мере необходимости образующийся железистый шлак сливают через горловину (поворачивая конвертер), доливают новые порции штейна, загружают флюс и продолжают продувку. К концу первого периода железо удаляется почти полностью. Штейн состоит в основном из Cu_2S и содержит до 80% меди.

Полученный шлак содержит до 3% Cu, и его используют при плавке на штейн.

Во втором периоде создаются благоприятные условия для протекания реакций приводящих к восстановлению меди:

$$2CuS + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2 + Q,$$

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2 – Q.$$

В результате плавки в конвертере получается черновая медь. Она содержит 1,5–2 % примесей (железа, никеля, свинца и др.) и не может быть использована для технических задач. Плавку меди вы-

пускают из конвертера через горловину, разливают на разливочных машинах в слитки или плиты и направляют на рафинирование.

Рафинирование меди – ее очистку от примесей – проводят огневым и электролитическим способами.

Огневое рафинирование ведут в пламенных печах вместимостью до 400 т. Его сущность состоит в том, что цинк, олово и другие примеси легче окисляются, чем сама медь, и могут быть удалены из нее в виде оксидов. Процесс рафинирования состоит из двух периодов – окислительного и восстановительного.

В окислительном периоде примеси частично окисляются уже при расплавлении меди. После полного расплавления для ускорения окисления медь продувают воздухом, подавая его через погруженные в жидкий металл стальные трубки. Оксиды некоторых примесей (SbO_2, PbO, ZnO и др.) легко возгоняются и удаляются с печными газами. Другая часть примесей образует оксиды, переходящие в шлак (FeO, Al_2O_3, SiO_2). Золото и серебро не окисляются и остаются растворенными в меди.

В этот период плавки происходит также и окисление меди по реакции $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$.

Задачей восстановительного периода является раскисление меди, т. е. восстановление Cu_2O, а также дегазация металла. Для его проведения окислительный шлак полностью удаляют. На поверхность ванны высыпают слой древесного угля, что предохраняет металл от окисления. Затем в расплавленный металл погружают сначала сырые, а затем сухие жерди (шесты). В результате сухой перегонки древесины выделяются пары воды и газообразные углеводороды, они энергично перемешивают металл, способствуя удалению растворенных в нем газов.

Газообразные углеводороды раскисляют медь, например, по реакции $4Cu_2O + CH_4 = 8Cu + CO_2 + 2H_2O$. Рафинированная медь содержит до 0,6 % Sb и других вредных примесей, иногда до 0,1 % (Au + Ag).

Готовую медь выпускают из печи и разливают в слитки для прокатки или в анодные пластины для последующего электролитического рафинирования. Чистота меди после огневого рафинирования составляет 99,5–99,7 %.

Электролитическое рафинирование обеспечивает получение наиболее чистой, высококачественной меди. Электролиз проводят в ваннах из железобетона и дерева, внутри футерованных листовым свинцом или винипластом. Электролитом служит раствор сернокислой меди ($CuSO_4$) и серной кислоты при 60–65 °С. Анодами являются пластины размером 1×1 м, толщиной 40–50 мм, отлитые из рафинируемой меди. В качестве катодов используют листы толщиной 0,5–0,7 мм, изготовленные из электролитической меди.

Аноды и катоды располагают в ванне попеременно; в одной ванне помещают до 50 анодов. Электролиз ведут при напряжении 2–3 В и плотности тока 100–150 А/м^2.

При пропускании постоянного тока аноды постепенно растворяются, медь переходит в раствор в виде катионов Cu^{2+}. На катодах происходит разрядка катионов и выделяется металлическая медь $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$.

Анодные пластины растворяются за 20–30 суток. Катоды наращивают в течение 10–15 суток до массы 70–140 кг, а затем извлекают из ванны и заменяют новыми.

При электролизе на катоде выделяется и растворяется в меди водород, вызывающий охрупчивание металла. В дальнейшем катодную медь переплавляют в плавильных печах и разливают в слитки для получения листов, проволоки и т. п. При этом удаляется водород. Расход электроэнергии на 1 т катодной меди составляет от 200 до 400 кВт·ч. Электролитическая медь имеет чистоту 99,95%.

Производство алюминия. По размерам производства алюминий занимает первое место среди всех цветных металлов. Он имеет высокую электро- и теплопроводность (уступая только серебру и меди) и применяется как электропроводниковый материал и для деталей теплотехнических устройств. Алюминиевые деформируемые сплавы (дуралюмины и др.) – важнейшие конструкционные материалы в авиационной и других областях техники; алюминиевые литейные сплавы (силумины и др.) широко применяют в машиностроении. Вследствие высокой коррозионной стойкости алюминиевые сплавы используют в химической и пищевой промышленности, для бытовых изделий.

Алюминий – наиболее распространенный металл в природе, он входит в состав более 250 минералов. Наиболее важные алюминие-

вые руды: бокситы, нефелины, алуниты. Основная руда – бокситы, горные породы сложного состава, содержащие гидраты AlO(OH), $Al(OH)_3$ и др. Содержание глинозема $A1_2O_3$ (в пересчете из гидратов) составляет от 30 до 70%. Качество бокситов тем выше, чем меньше в них содержание обычной примеси – кремнезема SiO_2 до (0,5–15)%.

В меньшей мере при производстве алюминия используют нефелины $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и алуниты $K_2SO_4 \cdot A1_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$.

Способы восстановления алюминия непосредственно из бокситов и других руд еще не разработаны. Современное производство алюминия состоит из двух основных процессов: получения глинозема $A1_2O_3$ из бокситов и получения металлического алюминия путем электролиза расплавленного глинозема.

Глинозем получают щелочным, электротермическим и другими способами. Наиболее распространенным является щелочной способ.

Подготовка боксита – дробление его крупных кусков и затем мокрый размол, т. е. измельчение в шаровых мельницах, куда доливают оборотный раствор с добавками щелочи (NaOH). Выщелачивание (или варку) полученной пульпы проводят в автоклавах (герметичных стальных сосудах цилиндрической формы при температуре 100–250 °С, давлении до 2,5–3,5 МПа и концентрации щелочи (NaOH) 250–300 г/л. Для нагрева и перемешивания пульпы широко используют пар, подаваемый через сопла в днище. При выщелачивании (1–3 ч) образуется алюминат натрия:

$$AlO(OH) + NaOH = NaAlO_2 + H_2O;$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O.$$

Разбавление, сгущение и фильтрацию проводят для получения из автоклавной пульпы чистого раствора алюмината натрия. Пульпу разбавляют промывочной водой для последующего более полного удаления твердых частиц шлама и направляют в сгустители для отфильтровывания.

Декомпозиция – разложение раствора алюмината натрия с выделением $Al(OH)_3$, выпадающей в осадок по реакции

$$NaAlO_2 + 2H_2O = A1(OH)_3 + NaOH.$$

Кальцинацию, т. е. обезвоживание $A1(OH)_3$, проводят прокаливанием при 1200 °С в трубчатых вращающихся печах или в установках с кипящим слоем: $2A1(OH)_3 = A1_2O_3 + 3H_2O$.

Выход глинозема составляет около 85 %, причем на 1 т глинозема расходуется 2–2,5 т боксита. Потери связаны с образованием силикоалюмината натрия при выщелачивании боксита. Поэтому щелочным способом перерабатывают бокситы с небольшим содержанием кремнезема.

Электролиз глинозема для получения металлического алюминия проводят в электролизерах – ваннах с различным устройством анодной части. Схема одной из современных конструкций представлена на рис. 18.5.

Ванна, заключенная в стальной кожух, внутри футерована углеродистыми блоками. В футеровку пода вмонтированы катодные шины и, таким образом, сам корпус ванны служит катодным устройством установки. Анодное устройство состоит из вертикально установленного самообжигающегося угольного электрода, нижняя часть которого погружена в электролит – расплав, состоящий из глинозема Al_2O_3 (8–10%) и криолита – фторида алюминия и натрия Na_3AlF_6. Электролит нагревается до рабочей температуры 930–950 °С теплом, выделяющимся при прохождении тока между анодом и катодом.

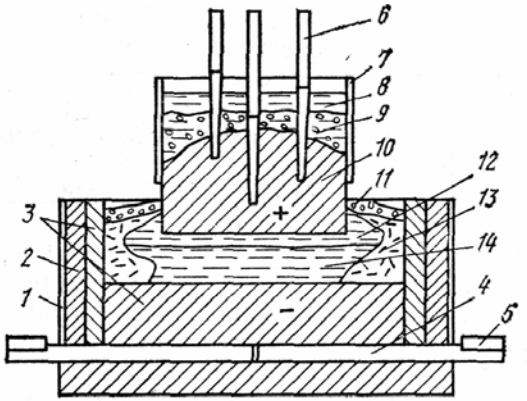


Рис. 18.5. Схема электролизера для получения алюминия:
1 – кожух; *2* – футеровка из шамота; *3* – футеровка из углеродистых блоков; *4* – катодный стальной стержень; *5* – катодная шина; *6* – стальные штыри, подводящие ток к аноду; *7* – обечайка (кожух) анода; *8* –анодная масса; *9* – зона коксования; *10* – твердый анод; *11* – глинозем; *12* – расплавленный электролит; *13* – слой застывшего электролита (гарниссаж); *14* – расплавленный алюминий

При электролизе анод постепенно сгорает и его перемещают вниз. Для непрерывного наращивания электрода в его обечайку подается полужидкая анодная масса, состоящая из молотого кокса (угля) и каменноугольной смолы. По мере опускания вниз она спекается и коксуется.

Условия электролита: ток – постоянный, напряжение 4–4,5 В, анодная плотность тока 0,7–1,2 А/см^2,

При электролизе в расплавленном электролите происходит диссоциация молекул криолита и глинозема:

$$Na_3AlF_6 \rightarrow 3Na^+ + AlF_6^{3-},\ Al_2O_3 \rightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}.$$

На катоде разряжаются только катионы алюминия: $A1^{3+} + 3e \rightarrow$ $\rightarrow$ A1 и, таким образом, для получения металлического алюминия практически расходуется только глинозем. По мере обеднения электролита глиноземом его периодически догружают в ванну. Признаком обеднения электролита служит так называемый анодный эффект, выражающийся в увеличении напряжения с 4–4,5 до 25–30 В. Отрицательно заряженные анионы AlO_3^{3-} направляются к аноду; в результате анодного процесса $AlO_3^3 - 6e \rightarrow A1_2O_3 + 3/2O_2$ выделяется газообразный кислород, вызывающий постепенное сгорание угольных анодов.

Расплавленный алюминий постепенно скапливается на дне ванны и периодически удаляется при помощи сифонов и вакуумных ковшей.

Для получения 1 т алюминия расходуется около 2 т глинозема, до 0,6 т угольных анодов, около 0,1 т криолита и 16500–18500 кВт·ч электроэнергии.

Полученный электролизом первичный алюминий содержит примеси (железо, кремний, частицы глинозема и т. п.), ухудшающие его свойства, и поэтому подвергается рафинированию.

Рафинирование хлором заключается в продувке расплавленного алюминия при 700–750 °С газообразным хлором в течение 10–15 мин. Образующийся при этом хлористый алюминий $AlCl_3$ находится в парообразном состоянии. Выделяясь из металла, он обеспечивает его очистку от растворенных газов и примесей. Этому способствует также отстаивание расплавленного алюминия в ковше или в электрической печи при 690–750 °С в течение 30–45 мин. После

рафинирования хлором и отстаивания получают алюминий чистотой до 99,85 % .

Электролитическое рафинирование применяют для получения алюминия более высокой чистоты.

Его осуществляют в электролитической ванне, под которой является анодом. Угольные катоды располагаются в верхней части установки. Рафинируемый алюминий сплавляют с медью. После расплавления в нижней части ванны образуется слой жидкого сплава (анод) с плотностью 3–3,5 г/см^3. Поверх него находится слой расплавленного электролита, состоящего из $BaC1_2$ и других солей, плотностью 2,7 г/см^3.

При пропускании тока происходит анодное растворение алюминия и образование ионов Al^{3+}, которые направляются к катодам, где и происходит выделение чистого алюминия, образующего верхний слой плотностью 2,4 г/см^3. Этим способом получают алюминий особой чистоты, до 99,999%.

Производство титана. Промышленное производство титана началось в 50-х годах XX века и получило быстрое развитие. Титановые сплавы имеют наиболее высокую удельную прочность среди всех металлических материалов, а также высокую жаропрочность и коррозионную стойкость и находят все более широкое применение в авиационной технике, химическом машиностроении и других областях. Титан применяют для легирования сталей. Диоксид титана TiO_2 используют для производства титановых белил и эмалей; карбид титана TiC – для особо твердых инструментальных сплавов.

Титан по распространению в природе занимает четвертое место среди металлов и входит в состав более чем 70 минералов. К основным промышленным титансодержащим минералам относятся рутил (более 90 % TiO_2) и ильменит $TiO_2{\cdot}FeO$ (60 % TiO_2). К перспективным рудам относятся сфен $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}TiO_2$ (32–42 % TiO_2) и перовскит $CaO{\cdot}\ TiO_2$ (60 % TiO_2).

Производство титана является технически сложным процессом. TiO_2 – химически прочное соединение. Металлический титан ($t_{пл}$ = 1725 °С) обладает большой химической активностью. Он бурно реагирует с азотом при температуре 500–600 °С и кислородом воздуха при 1200–1300 °С, поглощает водород, взаимодейст-

вует с углеродом. Наиболее широкое распространение получил магнитермический способ, осуществляемый по следующей технологической схеме: титановая руда → обогащение → плавка на титановый шлак → получение четыреххлористого титана → восстановление титана магнием.

Обогащение титановых руд. Титаномагнетиты и другие бедные руды обогащают электромагнитным и другими способами, получая концентрат, содержащий до 50 % TiO_2 и около 35 % Fe_2O_3 и FeO.

Плавку на титановый шлак проводят в электродуговой печи. Шихтой служат прессованные брикеты, состоящие из мелкоизмельченного концентрата, антрацита или угля и связующего. В результате плавки получают богатый титановый шлак, содержащий до 80 % TiO_2. Побочным продуктом является чугун, содержащий до 0,5 % Ti. Измельченный шлак подвергают магнитной сепарации (для удаления железосодержащих частиц), смешивают с мелким нефтяным коксом и связующим и спрессовывают в брикеты. После обжига при 700–800 °С брикеты направляют на хлорирование.

Получение четыреххлористого титана $TiCl_4$ осуществляется в герметизированных электрических печах. Нижнюю часть печи заполняют угольной (графитовой) насадкой, которая служит электрическим сопротивлением и нагревается при пропускании электрического тока. В реакционной зоне печи выше уровня угольной насадки развивается температура 800–850 °С. При хлорировании образуется четыреххлористый титан по реакции $TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$. Пары четыреххлористого титана находятся в парогазовой смеси, содержащей $SiCl_4$ и другие хлориды, CO, $C1_2$ и другие газы.

Полученную смесь очищают от твердых частиц и охлаждают в конденсаторах, в результате чего получают жидкий четыреххлористый титан. Для более полной очистки от твердых частиц конденсат отстаивают и фильтруют. Четыреххлористый титан отделяют от других хлоридов путем ректификации конденсата, основанной на различии температур кипения разных хлоридов. Жидкий четыреххлористый титан направляют на восстановление.

В настоящее время для получения четыреххлористого титана начинают применять другие способы хлорирования: в хлораторах

непрерывного действия, в солевом расплаве; перспективным является хлорирование в кипящем слое.

Восстановление титана магнием из $TiCl_4$ проводят в герметичных реакторах (ретортах) из нержавеющей стали, установленных в электрических печах сопротивления. После установки в печь из реторты откачивают воздух и заполняют ее очищенным аргоном; после нагрева до температуры 700 °С заливают расплавленный магний и начинают подачу жидкого $TiCl_4$. Титан восстанавливается магнием по реакции $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$. Эта реакция сопровождается выделением большого количества тепла, и в реакторе поддерживается необходимая температура 800–900 °С без дополнительного нагрева путем регулирования скорости подачи $TiCl_4$. Частицы восстановленного титана спекаются в пористую массу (титановая губка), пропитанную магнием и хлористым магнием. Расплав хлористого магния периодически удаляют через патрубок в дне реактора. В промышленных реакторах получают до 2 т титановой губки, содержащей до 60 % Ti, 30 % Mg и 10 % $MgCl_2$.

Рафинирование титановой губки проводят методом вакуумной дистилляции (см. п. 17.2.1). Крышку охладившейся реторты снимают и вместо нее устанавливают водоохлаждаемый конденсатор; затем реторту снова устанавливают в печь. Дистилляция проводится при 950–1000 °С и вакууме около 0,133 Па. Примеси титановой губки Mg и $MgCl_2$ расплавляются, частично испаряются и затем выделяются в конденсаторах. Получаемый оборотный магний возвращается в производство, $MgCl_2$ используют для производства магния.

Получение титановых слитков. Титановые слитки получают переплавкой титановой губки в вакуумных электрических дуговых печах. Расходуемый электрод изготавливают прессованием из измельченной титановой губки. Электрическая дуга горит между расходуемым электродом и ванной расплавленного металла, постепенно заполняющего изложницу, затвердевающего и образующего слиток.

Наличие вакуума предохраняет металл от окисления и способствует его очистке от поглощенных газов и примесей.

Для получения слитков может быть использована дробленая титановая губка, загружаемая в печь дозатором. В этом случае дуга

горит между расплавленным металлом и графитовым *нерасходуемым* электродом, поднимаемым по мере заполнения изложницы металлом.

Для обеспечения высокого качества слитков плавку повторяют два раза. При второй плавке *расходуемым* электродом служит слиток, полученный при первой плавке.

Титановые сплавы выплавляют в электрических дуговых вакуумных печах, аналогичных применяемым для переплавки титановой губки. В качестве шихтовых материалов используют титановую губку и легирующие элементы в соответствии с заданным химическим составом сплава. Из шихты прессованием изготавливают переплавляемый (расходуемый) электрод. Плавку ведут в вакууме или в атмосфере аргона. Перед началом плавки на поддон в качестве затравки насыпают слой стружки из сплава такого же состава. Для более равномерного распределения легирующих элементов в сплаве полученный слиток переплавляют вторично.

18.2. Основы технологии литейного производства

18.2.1. Общие сведения

Сущность литейного производства состоит в получении отливок – литых металлических изделий путем заливки расплавленного металла или сплава в литейную форму или кристаллизатор.

В машиностроении масса литых деталей составляет около 50 % массы машин и механизмов, в станкостроении – около 80 %, в тракторостроении – около 60 %. Это объясняется рядом преимуществ литейного производства по сравнению с другими способами получения заготовок или готовых изделий. Литьем получают детали как простой, так и сложной формы с внутренними полостями, которые нельзя или очень трудно получить другими способами. Во многих случаях это наиболее простой и дешевый способ получения изделий. Масса деталей колеблется от нескольких граммов до нескольких сот тонн.

Некоторые специальные способы литья позволяют получать отливки с высокой чистотой поверхности и точностью по размерам, что резко сокращает или исключает совсем их последующую меха-

ническую обработку. Кроме «традиционных» литейных сплавов: чугуна, стали, бронзы, литье все шире применяют для изготовления изделий из коррозионностойких и жаропрочных сталей, магнитных и других сплавов с особыми физическими свойствами.

18.2.2. Технология получения отливок

В настоящее время существуют более ста различных способов изготовления литейных форм и получения отливок. Около 80 % от всей массы чугунных и стальных отливок получают в песчано-глинистых формах. Этим способом получают как мелкие, так и крупные отливки, литые детали простой и сложной формы не только из чугуна и стали, но также из различных цветных сплавов.

Литейная форма – это система элементов, образующих рабочую полость, при заливке которой расплавленным металлом формируется отливка.

Прогрессивные способы получения отливок в формах, изготовленных из специальных смесей (например, самотвердеющих жидких, пластичных) имеют существенные технико-экономические преимущества по сравнению с литьем в песчано-глинистые формы.

В литейном производстве широко применяют специальные способы литья: в металлические формы (кокили), центробежное литье, литье под давлением, литье по выплавляемым моделям и др. Специальными способами можно получать отливки высокой точности с минимальными допусками по размерам, с высокой чистотой поверхности. Это сокращает или совсем исключает механическую обработку на металлорежущих станках, дает экономию металла, особенно важную при использовании дорогостоящих и дефицитных сплавов, снижает трудоемкость и стоимость детали.

В повышении эффективности литейного производства важнейшим направлением является улучшение качества, надежности, точности и чистоты поверхности отливок с максимальным их приближением к готовым деталям, снижение массы литых деталей.

Для изготовления отливок применяют различные приспособления, которые называют *литейной оснасткой.* В комплект литейной технологической оснастки для изготовления форм из формовочных смесей входят модели, модельные плиты, стержневые ящики и др.

Модели – приспособления, при помощи которых в формовочной смеси получают отпечатки полости, соответствующие наружной конфигурации отливок. Отверстия и полости внутри отливок, а также иные сложные контуры образуют при помощи стержней, устанавливаемых в формы при их сборке. Размеры модели делают больше, чем соответствующие размеры отливки, на величину *линейной усадки сплава,* которая для углеродистой стали составляет 1,8–2 %, а для чугуна 0,8–1,2 %. Если отливки подвергают механической обработке, то в соответствующих размерах модели учитывают размер *припусков* – слоя металла, удаляемого при механической обработке. Припуск зависит от размеров отливки, вида сплава. Так, для мелкого чугунного литья он составляет 0,7–5 мм на сторону. Модели делают из древесины, металлических сплавов и пластмасс.

Металлические модели чаще всего делают из алюминиевых сплавов. Для уменьшения массы металлические модели обычно делают пустотелыми с ребрами жесткости внутри.

Модели из пластмасс устойчивы к действию влаги при эксплуатации и хранении, не подвергаются короблению, имеют небольшую массу. Перспективным является применение моделей из вспененного полистирола, газифицирующегося при заливке металла в форму. Применение таких неудаляемых из формы моделей упрощает формовку, способствует улучшению качества литья.

Для приготовления смесей для изготовления самой формы и необходимых в ней стержней используют как природные, так и искусственные материалы. Наиболее распространено получение литых деталей в одноразовых формах, изготовленных из песчано-глинистых и других смесей.

Разовая форма пригодна для получения только одной отливки. При выемке (выбивке) готовой детали форму разрушают. Технологический процесс производства отливок в разовые формы включает формовку, т. е. изготовление полуформ и стержней, сборку литейной формы, заливку расплава, обрубку и очистку отливок.

На рис. 18.6 приведена литейная форма для получения втулки *1*. Форма состоит из двух полуформ, полученных набивкой (уплотнением) формовочной смеси в металлические рамки – опоки *5, 6*. Для изготовления верхней и нижней полуформ используют разъемную модель *2*. Отверстие в отливке получают с помощью стержня *4,*

отдельно изготовленного из стержневой смеси. При сборке формы стержень устанавливают в углубления (гнезда), образованные в форме знаками модели *3*. Металл заливают через литниковую систему. Воздух и выделяющиеся газы удаляются через выпор *8*. Готовую отливку *9* извлекают из формы, отрезают литники, очищают поверхность от остатков формовочных материалов и направляют на механическую обработку.

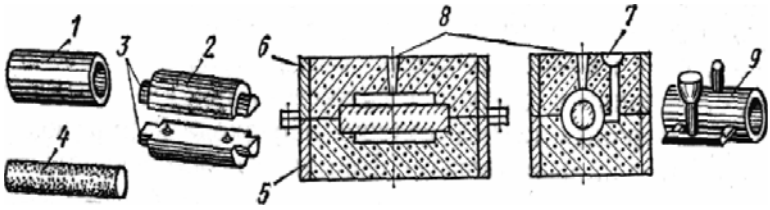


Рис. 18.6. Фрагменты отливки детали в разовой форме

Основные сведения об особенностях конструкции и технологичности отливок. При конструировании литой детали необходимо выбрать, исходя из ее назначения и условий работы, не только форму, размеры сечений, литейный сплав. Важной задачей является обеспечение технологичности отливок, определяющей их экономичность. Одно из основных требований технологичности – простота конфигурации отливки, облегчающая изготовление моделей, форм, выбивку, очистку, последующую обработку детали, возможность механизации и автоматизации литейного производства.

Литейную форму заливают расплавом через литниковую систему. *Литниковой системой* называют совокупность каналов и резервуаров, по которым расплав поступает из ковша в полость формы. Основными элементами литниковой системы являются литниковая чаша, стояк, шлакоуловитель, питатели. Чаша уменьшает размывающее действие струи расплава и задерживает всплывающий шлак. Для лучшего задержания шлаковых включений в литниковые чаши или другие элементы литниковой системы иногда устанавливают фильтры (например, керамические сетки).

Перспективным способом тонкой очистки металлических расплавов в литниковых системах является *фирам-процесс* (фильтрационное рафинирование металлов), при котором фильтрующий узел делают из специальной стеклоткани.

Получение отливок без усадочных раковин и пористости, которые могут образовываться вследствие уменьшения объема расплава при его затвердевании осуществляется за счет применения *прибылей*, которые размещают у массивных частей отливки, где усадка проявляется наиболее значительно. В закрытых прибылях, действующих под атмосферным давлением, создаются благоприятные условия для образования выгодно расположенных усадочных раковин и обеспечения плотной структуры отливки. В полость прибыли иногда помещают в специальном патроне заряд газотворного вещества, обычно мел с добавками кокса. Патрон устроен так, что заряд начинает разлагаться после образования на поверхности прибыли тонкой твердой корочки металла. Выделяющиеся газы создают давление, вытесняя жидкий металл в тело отливки.

18.2.3. Литейные сплавы

В современной технике используют литые детали из многих сплавов. В настоящее время доля стального литья в общем балансе отливок составляет примерно 23 %, чугунного – 72 %. Отливки из сплавов цветных металлов около 5 %.

Чугун и литейные бронзы являются «традиционными» литейными сплавами. Они не обладают достаточной пластичностью для обработки давлением, изделия из них получают литьем. Вместе с тем для получения отливок широко используют и деформируемые сплавы, например стали. Возможность использования сплава для получения отливок определяется его литейными свойствами.

Основные литейные свойства, определяются составом расплавов (см. п. 16.2.3): жидкотекучесть, усадка, технологические трещины, склонность к ликвации и поглощению газов. Для предупреждения усадки необходимо предусмотреть рациональную литниковую систему и прибыли. Относительная величина усадочной раковины в отливках из стали составляет 3–10 % начального объема сплава, из серого чугуна 1,5–2,5 %.

Химическая неоднородность затвердевшего сплава – *ликвация* – зависит от химического состава сплава, массы и конфигурации отливки, скорости охлаждения и других технологических факторов.

В расплавленном сплаве всегда находятся в растворенном состоянии газы – водород, азот и др. При затвердевании и последующем охлаждении растворимость газов уменьшается и в результате их выделения в теле отливки могут образоваться газовые раковины и поры. Растворимость газов зависит от химического состава сплава, его температуры и других факторов. Для уменьшения газонасыщенности сплавов применяют плавку в вакууме или в среде инертных газов, а также дегазацию вакуумированием в специальных камерах и т. д.

Производство отливок из чугунов. *Серый чугун* [1] – наиболее распространенный литейный сплав. Высокие литейные свойства этого чугуна позволяют получать самые разнообразные литые детали. Отливки хорошо обрабатываются на металлорежущих станках. Литые детали из серого чугуна в среднем дешевле примерно в 1,5 раза, чем стальные, в несколько раз дешевле отливок из цветных сплавов. Серый чугун с пластинчатым графитом используют главным образом для отливок деталей машин. Он обычно содержит 2,2–3,7 % C, 0,2–1,0 Mn, до 0,3 % P, до 0,15 % S. Микроструктура чугуна зависит от его химического состава и скорости охлаждения, обратно пропорциональной толщине стенки отливки. Серый чугун имеет высокую жидкотекучесть и малую усадку. Жидкотекучесть повышается с увеличением содержания C, Si, P и понижается с увеличением S. Особо высокую жидкотекучесть имеет чугун для тонкого художественного литья (1,0–1,2 % P). При перегреве чугуна выше $t_{пл}$ его жидкотекучесть повышается.

Модифицирование[2] обеспечивает получение наиболее благоприятной структуры чугунов – с мелкими включениями графита завихренной формы и применяется для получения чугунов марок СЧ25–СЧ45 с перлитной основой. Модифицирование чугунов осуществляют небольшими добавками 75 %-ного ферросилиция, силикокальция и других модификаторов в количестве 0,3–0,6 % от массы чугуна.

Легированные чугуны – хромистые, никелевые и др. применяют для отливок ответственного назначения. Легирование чугунов

[1] Физическое материаловедение. М.: МИФИ, 2007. Т. 2. П. 5.3.
[2] Там же, п. 6.2.3.

улучшает механические свойства, коррозионную стойкость, износостойкость, жаропрочность и другие свойства. В качестве легирующих элементов применяют Ni, Cr, Mo, Mn, Al, Cu, Ti. Низколегированные чугуны (до 3 % легирующих элементов) получили широкое применение в машиностроении. Более широкое применение находят отливки из высоколегированных чугунов с особыми физическими свойствами, например, кислотостойких (26–36 % Cr), немагнитных (до 12% Mn, до 2% Cu). Эти чугуны дешевле соответствующих сталей и обладают хорошими литейными свойствами.

Производство отливок из стали. Стальные литые детали широко применяют во всех областях техники. В некоторых отраслях машиностроения стальное литье составляет 40–60 % от массы машин. В энергетическом и тяжелом машиностроении освоено производство таких ответственных изделий, как цельнолитые стальные рабочие колеса гидравлических турбин с массой до 85 т; иногда масса отливок доходит до нескольких сотен тонн.

В настоящее время более 60 % стальных отливок производят из углеродистой стали, около 15 % – из легированной и около 20 % из высоколегированной, в том числе, примерно 15 % из высоколегированной стали.

Литые детали изготавливают из легированных сталей, например, 25ГСЛ, 30ХГСЛ, коррозионно-стойких (10Х13Л, 10Х18Н9ТЛ и др.), износостойких и других высоколегированных сталей с особыми свойствами.

Выплавку стали проводят в основных и кислых мартеновских печах, электродуговых и индукционных печах. Мартеновские печи применяют в производстве средних и крупных отливок. Для получения более качественных по примесям отливок (ответственных отливок) сталь выплавляют в электрических дуговых печах, а наиболее качественной стали – в индукционных печах.

Литейные свойства сталей значительно хуже, чем у серого чугуна и других сплавов. Жидкотекучесть стали примерно в два раза меньше жидкотекучести чугуна. Она возрастает с увеличением содержания углерода и полноты раскисления стали. Рост содержания серы и повышенная загрязненность тугоплавкими неметаллическими включениями приводят к снижению жидкотекучести. Усадка стали достигает значительных размеров – объемная до 7,5 %, ли-

нейная до 2,5 %, т. е. примерно в два раза превышает усадку серого чугуна. Температура стали при заливке наиболее часто составляет 1550–1600 °С. Эти особенности литейных свойств вызывают затруднения в получении стальных отливок.

Повышенная усадка стали может привести к образованию усадочных раковин и пористости, появлению значительных напряжений, короблению отливок, образованию трещин. Для предупреждения образования в отливках усадочных раковин и пористости прибыли должны иметь большой объем, иногда до 50–60 % и более от объема отливок. Наиболее эффективными являются экономичные закрытые прибыли, прибыли, работающие под атмосферным давлением и под давлением газов.

Для уменьшения напряжений формовочная смесь должна иметь повышенную податливость. Для предупреждения образования трещин большое значение имеет конструкция отливок (см. п. 16.1.3) – размер галтелей, наличие плавных переходов от толстых сечений к тонким, ребер жесткости и т. п.

Литниковая система должна обеспечить заполнение формы с учетом пониженной жидкотекучести стали. Протяженность каналов литниковой системы должна быть возможно меньше, сечение питателей делают в полтора – три раза больше, чем для чугунного литья. Для предупреждения окисления применяют формовочные краски, создающие восстановительную атмосферу. В расплавленном состоянии коррозионно-стойкие стали имеют значительную вязкость, что усиливает опасность образования газовых раковин.

Производство отливок из цветных металлов. Производство отливок из сплавов *на основе меди* (бронзы и латуни) применяют для отливок, которые должны иметь хорошую износостойкость и антифрикционные свойства, высокую коррозионную стойкость в атмосфере, технической и морской воде.

Оловянные бронзы содержат 2–14 % Sn, 4–5 % Zn, 4–20 % Pb, 1–5 % Ni, до 1% P и др. компоненты. Их широко применяют для изготовления арматуры, подшипников, шестерен, втулок, работающих в условиях истирания, повышенного давления воды и пара. Линейная усадка оловянной бронзы менее 1 %, отливки могут быть получены без прибылей, что уменьшает литейные отходы. Из примесей наиболее вредное влияние на свойства бронзы оказывают Bi

и Sb. Сотые доли процента этих элементов снижают механические свойства и увеличивают пористость отливок.

Высокооловянистые бронзы с 5–14 % Sn имеют хорошие литейные свойства, но из-за дефицитности и высокой стоимости олова находят ограниченное применение – только для отливок ответственного назначения. Недостатком высокооловянистых бронз является большой температурный интервал кристаллизации сплавов, что способствует образованию мелкой рассеянной пористости.

Безоловянные бронзы – как правило, многокомпонентные сплавы, механические свойства которых значительно выше, чем оловянных бронз. Кроме того, они имеют достаточно высокие антифрикционные свойства и коррозионную стойкость. Среди сплавов этой группы наиболее широко применяют алюминиевые бронзы, например, для изготовления гребных винтов крупных судов, тяжелонагруженных шестерен и зубчатых колес, корпусов насосов. Механические, технологические и эксплуатационные свойства алюминиевых бронз улучшаются при легировании Fe, Mn, Ni, Al и др. элементами. Эти сплавы имеют несколько меньшую, чем у оловянных бронз, но достаточно высокую жидкотекучесть, более высокую линейную усадку.

Латуни – находят очень широкое применение для изготовления втулок, подшипников, арматуры и многих других деталей в приборо- и машиностроении. Простые латуни – это сплавы меди с цинком – находят ограниченное применение, так как при затвердевании в них образуются концентрированные усадочные раковины, что вызывает необходимость устройства больших прибылей.

Применяемые литейные латуни являются сложнолегированными сплавами, причем алюминий, железо, марганец и другие элементы улучшают их литейные свойства.

В целом считают, что латуни имеют более высокие литейные свойства, чем бронзы. Большинство латуней характеризуется небольшой линейной усадкой: 1,6–1,7 %, малую склонность к образованию газовой пористости, так как хорошо дегазируются при выплавке в результате образования паров цинка. Поэтому из латуней легче получить плотные герметичные отливки.

Выплавку бронз и латуней наиболее часто проводят в электрических дуговых и индукционных печах, реже – в пламенных отражательных печах и тиглях.

Производство отливок из алюминиевых сплавов. Алюминиевые сплавы имеют высокие литейные свойства и невысокую температуру плавления (550–650 °С). Их высокая жидкотекучесть обеспечивает получение тонкостенных и сложных по форме отливок. Линейная усадка для большинства сплавов составляет 1,0–1,25 %. Для изготовления отливок в промышленности используют следующие группы алюминиевых сплавов.

Сплавы системы Al–Si (*силумины*) широко используются в авиационной, автомобильной, приборостроительной, машиностроительной, судостроительной и электротехнической промышленностях (АЛ2, АЛ9 и др.).

Сплавы алюминия с медью и кремнием (АЛ3, АЛ6, АКМ4 и др.) широко используют в промышленности для изготовления достаточно прочных деталей, сохраняющих постоянство размеров в процессе эксплуатации и имеющих высокую чистоту обработанной поверхности.

Сплавы алюминия с магнием (АЛ8, АЛ13 и др.) обладают малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью и прочностью. Их применяют для сильно нагруженных деталей.

Сложнолегированные с*плавы алюминия* (типа АЛ1), работающие при повышенных температурах и давлениях, с повышенной стабильностью размеров, применяют для изготовления отливок, а также для изготовления сварных конструкций и деталей, хорошо обрабатывающихся резанием (АЛ11, АЛ21).

Способы отливки деталей зависят от их размеров, сложности конфигурации, массы, требований к металлу по механическим свойствам. В массовом производстве относительно небольших деталей очень широкое распространение получили литье под давлением, отливка в металлические формы, а также другие специальные способы литья.

18.2.4. Специальные способы литья

В современном литейном производстве все более широкое применение получают специальные способы литья: в оболочковые формы, по выплавляемым моделям, в металлические формы (кокили), центробежное литье и др. Эти способы позволяют получать

отливки повышенной точности, с чистой поверхностью, минимальными допусками на механическую обработку (иногда и без механической обработки). Механизация и автоматизация технологического процесса изготовления отливок обеспечивают хорошее качество отливок, высокую производительность труда, снижают их себестоимость. Каждый специальный способ литья имеет свои особенности, определяющие области применения и экономическую эффективность.

Литье в оболочковые формы. При этом способе детали получают в тонкостенных формах-оболочках, изготовленных из высокопрочных песчано-смоляных смесей. Толщина оболочки для мелкого литья составляет 8–10 мм, для среднего 12–15 мм. Форма состоит из двух оболочковых полуформ, соединенных по вертикальной или по горизонтальной линии разъема путем склеивания или при помощи скоб, струбцин. Для получения внутренних полостей в отливках при сборке формы в нее устанавливают сплошные или полые стержни. Наиболее эффективно изготовление таким способом отливок массой 5–15 кг в условиях крупносерийного и массового производства.

Литье по выплавляемым моделям. Сущность способа состоит в том, что детали получают заливкой в неразъемные, тонкостенные керамические формы, изготовленные с помощью моделей из легкоплавящихся составов.

Преимущества метода: возможность изготовления практически из любых сплавов отливок сложной конфигурации, тонкостенных, с малой шероховатостью поверхности, минимальными припусками на обработку резанием, сокращением отходов металла в стружку; возможность создания сложных конструкций, объединяющих несколько деталей в один узел, что упрощает технологию изготовления машин и приборов; уменьшение расхода формовочных материалов, снижение материалоемкости; улучшение условий труда и уменьшение вредного воздействия литейного производства на окружающую среду.

Наряду с преимуществами способ обладает следующими недостатками: процесс изготовления формы многооперационный, трудоемкий и длительный; большое число технологических факторов, влияющих на качество формы и отливки и, соответственно,

сложность управления качеством; большая номенклатура материалов, используемых для получения формы; сложность операций изготовления моделей и форм.

Метод литья по выплавляемым моделям широко используется при изготовлении отливок массой от десятков граммов до сотен килограммов из черных и цветных сплавов. Особенно широко он применяется для деталей из жаропрочных или специальных труднообрабатываемых сплавов.

Наиболее эффективно изготовление литья по выплавляемым моделям в серийном и массовом производстве, где успешно работают механизированные и комплексно-автоматизированные линии.

Модельные составы. Для изготовления моделей применяют различные легкоплавкие составы, которые состоят из 50 % парафина и 50 % стеарина с температутой плавления около 55 °С и хорошей жидкотекучестью. Недостаток такого сплава в том, что он начинает размягчаться при 30–35 °С. Более высокой прочностью обладают сплавы на основе парафина с добавками этилцеллюлозы, церезина, на основе канифоли и другие составы.

Изготовление моделей в массовом и крупносерийном производстве осуществляют запрессовкой состава, подогретого до пастообразного состояния, в стальные прессформы под давлением 0,3–0,5 МПа.

Литье в металлические формы. Литье в металлические формы (кокили) получило большое распространение при получении отливок из алюминиевых и магниевых сплавов, отливок из чугуна, стали и других сплавов. Кокиль – форма многократного использования; в нем можно получить 300–500 стальных отливок массой 100–150 кг, около 5000 чугунных мелких отливок, несколько десятков тысяч отливок из алюминиевых сплавов.

Сущность способа состоит в получении литых деталей путем свободной заливки расплава в металлические формы. Конструкции кокилей чрезвычайно разнообразны, они могут быть неразъемными и разъемными. Неразъемные кокили применяют для получения небольших отливок простой конфигурации, которые можно удалять без разъема формы.

Более сложные и крупные отливки получают в разъемных кокилях. Они обычно состоят из двух частей – полуформ с вертикальной, горизонтальной или сложными плоскостями разъема.

Кокили чаще всего делают из чугуна и стали. Для повышения стойкости (и долговечности) кокиля и предупреждения поверхностной закалки стали или отбеливания чугуна на внутреннюю поверхность кокиля наносят огнеупорные покрытия и краски.

Краски для предотвращения пригара и улучшения качества поверхности отливок наносят пульверизацией или кистью перед каждой заливкой. Интенсивность теплообмена между отливкой и кокилем в 3–10 раз больше, чем при литье в разовые формы, что способствует получению мелкозернистой структуры. Вместе с тем быстроохлаждающийся сплав снижает свою жидкотекучесть, что затрудняет получение тонкостенных, сложных отливок. Поэтому перед заливкой кокиль должен быть нагрет до определенной оптимальной температуры порядка 100–300 °С (в зависимости от вида сплава, конфигурации отливки и т. п.).

Литье в металлические формы – один из прогрессивных способов изготовления отливок. Механизация и автоматизация обеспечивают высокую производительность при значительном снижении трудоемкости и стоимости отливок. Вследствие быстрого затвердевания получается мелкозернистая структура сплава, что определяет его высокие механические свойства. Отливки получают с высокой точностью по размерам и чистой поверхностью, что уменьшает или совсем исключает их последующую механическую обработку.

Недостатками кокильного литья являются высокая стоимость кокилей, трудоемкость в изготовлении сложных по конфигурации и тонкостенных отливок, сравнительно невысокая стойкость кокиля при литье из тугоплавких сплавов.

18.3. Технология термической обработки

Термическая обработка представляет собой процесс обработки металлов и сплавов путем теплового воздействия с целью изменения их структуры и свойств в заданном направлении.

Термическая обработка – самый распространенный способ изменения свойств металлов и сплавов. На металлургических и машиностроительных предприятиях термическая обработка является одним из важнейших звеньев технологического процесса производства полуфабрикатов и деталей машин. Термообработку приме-

няют как промежуточную операцию для улучшения технологических свойств (обрабатываемости давлением, резанием и др.) и как окончательную операцию для придания металлу или сплаву такого комплекса механических, физических и химических свойств, который обеспечивает необходимые эксплуатационные характеристики изделия.

При нагреве и охлаждении изменяется структурно-фазовое состояние металлического материала, что обусловливает изменение механических, физических и химических свойств и влияет на его поведение при обработке и эксплуатации.

Современная технология термической обработки базируется на использовании научных представлений физики металлов, теоретического и прикладного металловедения с целью более глубокого понимания природы, механизма и кинетики структурных изменений и закономерностей изменения свойств металлов и сплавов при тепловом воздействии. При этом большое внимание уделяется таким структурным изменениям, как рекристаллизация, мартенситное превращение, распад твердого раствора, гомогенизация и др., которые особенно часто встречаются при термообработке разных групп металлических материалов.

Классификация видов термической обработки. Процесс термической обработки можно описать диаграммой, показывающей изменение температуры во времени. По такому графику можно определить температуру нагревания, время нагревания и охлаждения, средние и истинные скорости нагревания и охлаждения, время выдержки при температуре нагревания и общую продолжительность производственного цикла. Однако по этой диаграмме ничего нельзя сказать о том, с каким видом термообработки мы имеем дело. Вид термообработки определяется не характером изменения температуры во времени, а типом фазовых и структурных изменений в металле. На основе такого подхода разработана классификация, а также соответствующая терминология, охватывающая многочисленные разновидности термической обработки черных и цветных металлов и сплавов.

Термическая обработка включает следующие основные виды: отжиг 1-го рода, отжиг 2-го рода, закалку с полиморфным превращением, закалку без полиморфного превращения, отпуск и старе-

ние. Эти виды термической обработки относятся и к сталям, и к цветным металлам и сплавам. Каждый из видов термообработки подразделяется на разновидности, специфические для сплавов на разных основах.

Отжиг 1 рода. Этот вид термической обработки возможен для любых металлов и сплавов. Его проведение не обусловлено фазовыми превращениями в твердом состоянии. Нагрев при отжиге I рода, повышая подвижность атомов, частично или полностью устраняет химическую неоднородность, уменьшает внутренние напряжения, т. е. способствует получению более равновесного состояния. Основное значение при проведении такого отжига имеют температура нагрева и время выдержки при этой температуре, так как именно эти параметры определяют скорость процессов, устраняющих отклонения от равновесного состояния. Скорость нагрева и охлаждения для отжига I рода имеет второстепенное значение.

Различают следующие разновидности отжига I рода.

Диффузионный отжиг (гомогенизирующий) используют для устранения химической неоднородности, возникающей при кристаллизации сплава (дендритной ликвации).

Рекристаллизационный отжиг применяют после холодной пластической деформации (холодной обработки давлением) для снятия наклепа и получения равновесного состояния сплава. В результате рекристаллизации в деформированном металле образуются новые зерна, снимаются напряжения и восстанавливается пластичность металла.

Отжиг для снятия напряжений, возникающих при ковке, сварке, литье и т. п., которые могут вызвать коробление, т. е. изменение формы, размеров и даже разрушение изделий.

Отжиг II рода. Так называют отжиг металлов и сплавов, испытывающих фазовые превращения при нагреве и охлаждении.

Такую термическую обработку проводят для сплавов, в которых имеются полиморфные, эвтектоидные или перитектоидные превращения, а также может быть переменной растворимость в твердом состоянии.

Закалка. Как и отжиг II рода, закалка осуществляется только для металлов и сплавов, имеющих фазовые превращения в твердом состоянии. Главное различие этих видов термической обработки –

скорость охлаждения. Все виды отжига проводят с медленным охлаждением, а закалку – с быстрым.

При закалке фиксируется высокотемпературное состояние. При охлаждении может происходить бездиффузионное мартенситное превращение.

Отпуск. Этот вид термической обработки применим к закаленным сплавам. При этом закаленные изделия нагревают ниже температуры фазового превращения. В результате отпуска уменьшаются внутренние напряжения, сплавы переходят в более равновесное состояние.

18.3.1. Термическая обработка стали

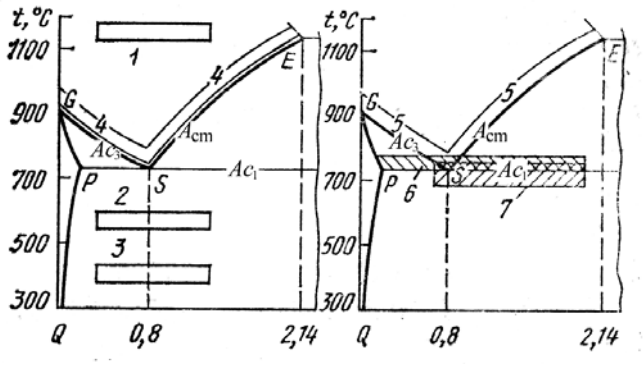
Термическая обработка стали может быть промежуточной (технологической) и окончательной. Главной задачей промежуточной термической обработки является снижение твердости стали (повышение уровня технологических свойств) для лучшей обрабатываемости режущим инструментом или обработкой давлением. Окончательная термическая обработка деталей преследует цель придать стали такие свойства, которые требуются в условиях эксплуатации деталей. В результате окончательной термической обработки получают не только лучшее сочетание механических свойств, но и высокие значения ряда физических и химических характеристик, например высокие показатели коэрцитивной силы, хорошую коррозионную стойкость, высокую теплостойкость режущих инструментов и т. д.

Режим термической обработки назначают в соответствии с критическими точками и диаграммой изотермического превращения аустенита[1] обрабатываемой стали. Основные виды термической обработки, применяемые в практике: отжиг, нормализация, закалка, отпуск, старение, обработка холодом.

Отжиг. Основное назначение отжига – получение равновесной структуры, поэтому при отжиге, как правило, детали охлаждают медленно. Углеродистые стали – со скоростью ~200 °С/ч, легированные стали ~30–100 °С/ч.

[1] Физическое материаловедение. М.: МИФИ, 2007. Т. 2. П. 5.2.10.

Отжиг I рода. Диффузионный (гомогенизирующий) отжиг применяют для устранения ликвации (выравнивание химического состава). В его основе лежит диффузия атомов. При этом выравнивается состав и растворяются избыточные карбиды. Такой отжиг проводят при высокой температуре с длительной выдержкой. Гомогенизирующему отжигу подвергают в основном легированные стали. Это объясняется тем, что скорость диффузии углерода, растворенного в аустените по типу внедрения, на несколько порядков больше скорости диффузии легирующих элементов, которые растворяются в аустените по типу замещения. Гомогенизация углеродистых сталей происходит в процессе их нагрева. Режим гомогенизирующего отжига: нагрев до температуры 1050–1200 °С, время выдержки составляет 8–10 ч (рис. 18.7).



а *б*

Рис. 18.7. Фрагменты диаграммы состояний системы Fe-C с указанием температур нагрева стали при различных видах термической обработки:
а – отжиг I рода: *1* – диффузионный отжиг; *2* – рекристаллизационный отжиг; *3* – отжиг для снятия напряжений; *4* – нормализация;
б – отжиг II рода: *5* – полный отжиг; *6* – неполный отжиг;
7 – циклический отжиг

Рекристаллизационный отжиг. Для устранения наклепа холоднокатаных листов стали с 0,1–0,2 % С отжиг проводят при 680–700 °С, для холоднотянутых прутков из легированных сталей при 700–730 °С и т. д. Время выдержки при нагреве зависит от толщины сечения. Для тонких листов и проволоки составляет 25–30 мин.

Отжиг для снятия напряжений проводят при нагреве до 400–600 °С с выдержкой 2,5 минуты на 1 мм толщины сечения.

Отжиг II рода основан на протекании фазовой перекристаллизации. Основное его назначение – возможно более полное изменение фазового состава. Поэтому температура нагрева и время выдержки должны обеспечить нужные структурные превращения, скорость охлаждения выбирают такой, чтобы успели произойти обратные диффузионные фазовые превращения. После такого отжига получают более однородную мелкозернистую структуру, твердость понижается, пластичность повышается, поэтому отжиг II рода применяют в качестве предварительной термической обработки и перед обработкой стальных деталей на металлорежущих станках. В зависимости от температуры нагрева различают полный и неполный отжиг.

Полный отжиг обычно применяют для доэвтектоидной стали. Изделия нагревают до температуры на 30–50 °С выше точки Ac_3 (см. рис. 18.7, а также рис. 5.45[1]), что обеспечивает полную перекристаллизацию – превращение исходной ферритно-перлитной структуры в аустенит. При такой температуре нагрева аустенит получится мелкозернистым, следовательно, при охлаждении сталь будет иметь также мелкозернистую структуру. Если при отжиге нагреть изделия значительно выше Ac_3, то зерна аустенита могут вырасти до крупных размеров. После охлаждения получится грубая структура, состоящая из крупных зерен феррита и перлита. Сталь с такой структурой обладает пониженной пластичностью.

Неполный отжиг применяют для заэвтектоидной стали (см. рис. 18.7, 5.45). При нагреве на 20–50 °С выше Ac_1 (740–770 °С) в структуре сохраняется вторичный цементит. В результате отжига цементит получается в виде зерен (глобулей), поэтому такой отжиг называют также *сфероидизацией*. Получению зернистого цементита способствует предшествующая отжигу горячая пластическая деформация, при которой цементитная сетка дробится. Сталь с зернистым цементитом лучше обрабатывается режущим инструментом. Неполный отжиг для доэвтектоидной стали применяют редко. При нагреве до этой температуры не происходит полной пе-

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2007. Т. 2. Гл. 5.

рекристаллизации, часть зерен феррита остается в том же виде, что и до нагрева. Такой отжиг проводят только в тех случаях, когда исправления структуры не требуется, а необходимо только понижение твердости.

Если после проведения неполного отжига цементит остается пластинчатым, применяют так называемый *циклический отжиг.* В этом случае после нагрева выше Ac_1 изделие охлаждают до температуры примерно 680 °С, затем вновь нагревают до 740–750 °С и опять охлаждают до 680 °С, повторяя циклы нагрев–охлаждение несколько раз. В результате формируется зернистый перлит, и сталь характеризуется повышенной пластичностью.

При *изотермическом* отжиге изделие нагревают выше критических точек, быстро охлаждают до температуры на 50–100 °С ниже Ac_1 и выдерживают при этой температуре в течение времени, необходимого для полного превращения аустенита в перлит. Затем изделие охлаждают на спокойном воздухе. При изотермическом отжиге в процессе выдержки, которую выбирают в соответствии с диаграммой изотермического распада аустенита для данной стали, происходит выравнивание температуры по сечению изделия. Это способствует получению более однородной структуры и, следовательно, улучшению свойств.

Легированные стали подвергают именно такому отжигу. При отжиге легированных сталей увеличивается не только продолжительность нагрева и выдержки, но также и продолжительность охлаждения. Высоколегированные стали охлаждают с малой скоростью вследствие большей устойчивости легированного аустенита.

Нормализация. *Нормализацией* называют термическую обработку стали, при которой изделие нагревают до аустенитного состояния (на 30–50 °С выше Ac_3) и охлаждают на спокойном воздухе (см. рис. 18.7). Следовательно, отличие нормализации от полного отжига для доэвтектоидных сталей заключается в скорости охлаждения. В результате нормализации получается более тонкое строение эвтектоида (тонкий перлит или сорбит), уменьшаются внутренние напряжения, устраняются многие пороки, возникшие в процессе предшествующих обработок изделий. Твердость и прочность выше, чем после отжига. Поэтому, несмотря на значительную экономию времени, нормализация не всегда может заменить

отжиг. В заэвтектоидных сталях нормализация устраняет грубую сетку вторичного цементита. Нормализацию чаще применяют как промежуточную операцию, улучшающую структуру. Но иногда ее применяют и как окончательную, например, при изготовлении сортового проката (рельсы, швеллеры и т. п.).

Закалка. Основные параметры при закалке – это температура нагрева, время выдержки, скорость и среда охлаждения. Температуру нагрева для сталей определяют по диаграммам состояния, скорость охлаждения – по диаграммам изотермического распада аустенита.

Температура закалки. Доэвтектоидные стали нагревают до температуры выше критической точки Ac_3 на 30–50°С. Если такие стали нагреть до температуры между критическими точками Ac_1 и Ac_3 и охладить, то в структуре закаленной стали, кроме мартенсита, будет присутствовать феррит, что существенно ухудшает свойства. Такая закалка называется неполной.

Заэвтектоидные стали при закалке нагревают до температуры Ac_1 + (40–60) °С. После охлаждения с таких температур получают структуру мартенсита с включением вторичного цементита, который повышает твердость и износостойкость режущего инструмента. Если заэвтектоидную сталь нагреть выше критической точки *Acm,* то после закалки получится дефектная структура грубоигольчатого мартенсита.

Время нагрева зависит от размеров детали и теплопроводности стали, и его обычно определяют экспериментально. Продолжительность выдержки при температуре закалки выбирают такой, чтобы полностью произошла гомогенизация образовавшегося аустенита.

Охлаждение при закалке. Для получения нужной структуры детали охлаждают с различной скоростью, которая зависит от охлаждающей среды, формы изделия и теплопроводности стали.

Охлаждающую способность различных сред оценивают скоростью охлаждения в области температур наименьшей устойчивости переохлажденного аустенита 650–550 °С и в области мартенситного превращения 300–200 °С. В последнем интервале желательно замедленное охлаждение, так как в этом случае уменьшаются и термические, и структурные напряжения.

Выбирая охлаждающие среды, следует учитывать закаливаемость и прокаливаемость данной стали.

Закаливаемость – способность стали принимать закалку, т. е. приобретать при закалке высокую твердость. Закаливаемость определяется содержанием углерода в стали. Низкоуглеродистые стали (до 0,20 % С) практически не закаливаются, так как при закалке их твердость не повышается.

Под *прокаливаемостью* понимают глубину прокаливания закаленной зоны. За глубину прокаленной зоны принято считать расстояние от поверхности до слоя, где в структуре будут примерно одинаковые объемы мартенсита и троостита. Чем медленнее происходит превращение аустенита в перлит, т. е. чем больше устойчивость переохлажденного аустенита, чем меньше критическая скорость закалки, тем больше прокаливаемость. На рис. 18.8 приведена схема, показывающая изменение скорости охлаждения по сечению изделия (*а*) и *ТТТ*-диаграмма распада аустенита (*б*).

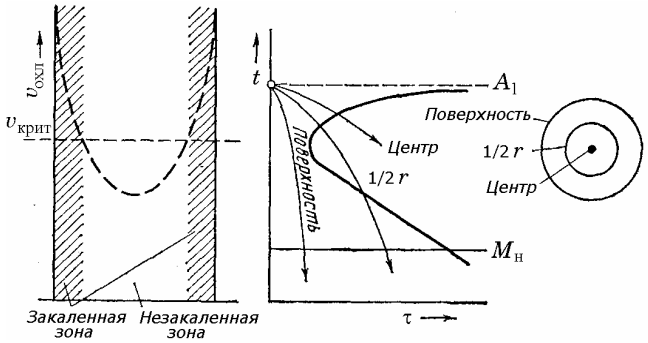


Рис. 18.8. Схемы изменения скорости охлаждения по сечению изделия при закалке

Укрупнение зерен аустенита при нагреве под закалку также способствует увеличению прокаливаемости. Факторы, которые уменьшают устойчивость переохлажденного аустенита (нерастворимые частицы, неоднородность аустенита и др.), уменьшают прокаливаемость. Характеристикой прокаливаемости является критический диаметр – максимальное сечение, прокаливающееся в данном охладителе на глубину, равную радиусу изделия. В этом

случае и на поверхности изделия, и в его центре скорость охлаждения больше критической. Изделия, имеющие размеры, меньше критического диаметра, прокаливаются в данном охладителе насквозь. Зная критический диаметр, можно правильно выбрать сталь для деталей определенных размеров и назначения.

Легирующие элементы, увеличивая устойчивость переохлажденного аустенита, уменьшают критическую скорость закалки (исключение составляет кобальт). Поэтому некоторые легированные стали в результате охлаждения на воздухе приобретают структуру мартенсита. С уменьшением критической скорости закалки снижаются внутренние напряжения и вероятность появления брака. Однако понижение температуры мартенситного превращения способствует увеличению количества остаточного аустенита в стали после закалки.

С введением в сталь легирующих элементов закаливаемость и прокаливаемость возрастают. Особенно сильно увеличивают прокаливаемость молибден и бор. Карбидообразующие элементы повышают прокаливаемость только в том случае, если они при нагреве растворились в аустените. В противном случае указанные элементы являются центрами распада аустенита и прокаливаемость будет даже ухудшаться.

Температура нагрева легированных сталей под закалку по сравнению с углеродистыми сталями выше. Это объясняется, во-первых, тем, что большинство легирующих элементов повышает температуру критических точек. Во-вторых, диффузионные процессы в легированных сталях протекают значительно медленнее, так как легирующие элементы образуют твердые растворы замещения, а углерод – внедрения. Поэтому температуру закалки обычно выбирают на 50–60 °С выше точки Ac_3 этих сталей и увеличивают продолжительность выдержки при температуре закалки. Такой нагрев способствует также диссоциации карбидов и лучшей растворимости легирующих элементов в аустените.

В результате закалки легированных сталей получают структуру легированного мартенсита, который содержит не только углерод, но и легирующие элементы. Это оказывает существенное влияние на превращения, протекающие при отпуске.

Нагрев легированных сталей при закалке до более высоких температур не приводит к росту зерна, так как все легирующие элементы (кроме марганца и бора) уменьшают склонность к росту зерна. Элементы, образующие слабо диссоциирующие при нагреве карбиды, способствуют измельчению зерна аустенита.

Легированные стали обладают пониженной теплопроводностью, поэтому для уменьшения перепада температуры по сечению их следует нагревать медленно. Это уменьшает внутренние напряжения, которые могут вызвать коробление или образование трещин при нагреве. Вследствие низкой теплопроводности увеличивается и продолжительность выдержки при заданной температуре.

Способы закалки. В зависимости от формы изделия, марки стали и нужного комплекса свойств применяют различные способы закалки. На рис. 18.9 приведены кривые охлаждения, соответствующие разным способам закалки, нанесенные на диаграмму изотермического превращения аустенита.

Закалку в одном охладителе (рис. 18.9, скорость v_3) применяют для деталей простой формы. Нагретую до температуры закалки деталь быстро переносят в охладитель, которым может быть вода, масло и др. Недостаток этого способа закалки заключается в том, что вследствие неравномерного охлаждения по сечению в детали возникают большие термические напряжения.

Прерывистую закалку или закалку в двух средах (рис. 18.9, скорость v_4) используют для деталей более сложной формы. В этом случае нагретую деталь сначала опускают в воду, а затем переносят для окончательного охлаждения в масло (закалка через воду – в масло). Уменьшая скорость охлаждения в области мартенситного превращения, тем самым стремятся уменьшить структурные напряжения. Этот способ часто используют при закалке инструментов из углеродистой стали.

Ступенчатая закалка (рис. 18.9, скорость v_5) по сравнению с предыдущими способами является более совершенной. Нагретую до температуры закалки деталь быстро переносят в охладитель, имеющий температуру на 30–50 °С выше мартенситной точки, и выдерживают в течение времени, необходимого для выравнивания температуры по всему сечению изделия. Время изотермической

выдержки должно быть меньше времени устойчивости аустенита при этой температуре.

После изотермической выдержки (в расплаве солей или металлов) деталь охлаждают с небольшой скоростью, что способствует уменьшению закалочных напряжений.

Изотермическая закалка (рис. 18.9, скорость v_6). Нагретую до закалочных температур деталь быстро переносят в закалочную среду, имеющую температуру в интервале бейнитного превращения, например 250–300 °С для углеродистых сталей, и выдерживают в течение времени, больше времени изотермического распада аустенита. В результате образуется структура, состоящая из нижнего бейнита и, в ряде случаев, остаточного аустенита. Таким образом, практика применения закалки (изотермической, закалки на бейнит) расширяет применимость понятия закалки на технологические операции ускоренного охлаждения сплава, сопровождающиеся протеканием в некоторой степени нормального (диффузионного) превращения.

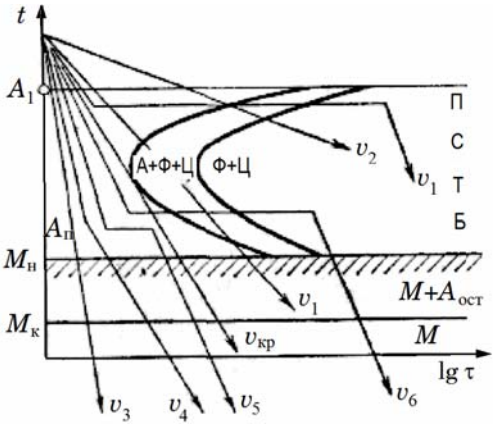


Рис. 18.9. Схематическое изображение скоростей закалки на ТТТ-диаграмме. Способы закалки в сопоставлении с другими видами термической обработки: v_1 – изотермический отжиг; v_2 – нормализация; v_3 – закалка в одной среде; v_4 – закалка в двух средах; v_5 – ступенчатая закалка; v_6 – изотермическая закалка; v_7 – неполная закалка; $v_{кр}$ – критическая скорость охлаждения; *А* – аустенит; $A_п$ – аустенит переохлажденный; $A_{ост}$ – аустенит остаточный; *П* – перлит; *С* – сорбит; *Т* – тростит; *Б* – бейнит; *М* – мартенсит; *Ф* – феррит; *Ц* – цементит; A_1 – температура равновесного превращения $A \leftrightarrow П$; $M_н$ – температура начала мартенситного превращения; $M_к$ – температура конца мартенситного превращения

Отпуск. Отпуском называется нагрев закаленной стали до температур ниже критической точки Ac_1 и выдержка при этой температуре с последующим охлаждением (обычно на воздухе). Как правило, отпуск является окончательной термической обработкой, целью которой является изменение структурно-фазового состояния и, следовательно, свойств закаленной стали (например, повышение вязкости и пластичности, уменьшение твердости, снижение внутренних напряжений).

В зависимости от температуры нагрева различают три вида отпуска: низкотемпературный, среднетемпературный и высокотемпературный.

При низкотемпературном отпуске закаленную сталь нагревают до 150–250 °С. После соответствующей выдержки при этой температуре (обычно 1–3 ч) в детали формируют структуру отпущенного мартенсита. При низком отпуске частично снимаются закалочные напряжения. Если в стали было значительное количество остаточного аустенита, то в результате его превращения в кубический мартенсит твердость после низкого отпуска может увеличиться на 2–3 единицы *HRC*.

Низкий отпуск применяют, например, для инструментальных сталей, после цементации, поверхностной закалки и т. д.

При среднетемпературном отпуске закаленную сталь нагревают до 350–400 °С. В результате формируется структура троостита (бейнита). После такого отпуска в изделиях получается сочетание сравнительно высокой твердости и прочности с хорошей упругостью и достаточной вязкостью. Поэтому среднему отпуску подвергают пружины и рессоры.

При высокотемпературном отпуске закаленные изделия нагревают до 450–650 °С. После такого нагрева и соответствующей выдержки в изделиях образуется структура сорбита. В отличие от сорбита, образующегося после нормализации, в котором цементит пластинчатый, после высокого отпуска – цементит приобретает зернистую форму. Это существенно повышает ударную вязкость при одинаковой (или даже более высокой) твердости по сравнению с нормализованной сталью. Поэтому такой отпуск применяют для деталей машин, испытывающих при эксплуатации ударные нагрузки. Закалку с высоким отпуском часто называют *улучшением*.

При нагреве до 650–700 °С получают структуру зернистого перлита. Поскольку в легированных сталях все диффузионные процессы протекают медленнее, время выдержки при отпуске таких сталей больше по сравнению с углеродистыми. Кроме того, карбидообразующие элементы замедляют коагуляцию карбидов, в результате чего они сохраняются мелкодисперсными до более высоких температур. Это одна из причин наблюдающегося явления так называемой *вторичной твердости*, т. е. увеличения твердости после отпуска в интервале температур 500–600 °С, что наблюдается в сталях, легированных хромом, молибденом, ванадием и некоторыми другими элементами. Поэтому в результате высокотемпературного отпуска при одной и той же температуре и, следовательно, при одном и том же структурно-фазовом состоянии легированные стали имеют более высокую прочность и пластичность, чем углеродистые.

Обычно ударная вязкость с температурой отпуска увеличивается, а скорость охлаждения после отпуска не влияет на свойства. Но для некоторых сталей наблюдается уменьшение ударной вязкости. Этот дефект называется отпускной хрупкостью[1].

Старение. Главным процессом при старении является распад пересыщенного твердого раствора, полученного в результате закалки. Таким образом, старение сплавов связано с переменной растворимостью легирующих элементов в основе (см. п. 16.2.3), а упрочнение при старении происходит в результате дисперсных выделений частиц второй фазы при распаде пересыщенного твердого раствора. Основное назначение старения – это повышение прочности и относительная стабилизация структурно-фазового состояния и свойств.

Различают старение естественное, искусственное и после пластической деформации. *Естественным* старением называют самопроизвольное повышение прочности (и уменьшение пластичности) закаленного сплава, происходящее в процессе его выдержки при нормальной температуре. Этот процесс протекает, например, в алюминиевых сплавах.

Повышение прочности, происходящее в процессе выдержки при повышенных температурах, называется *искусственным* старением.

[1] Физическое материаловедение. М.: МИФИ, 2007. Т. 2. П. 6.5.2.

Если закаленный сплав в состоянии пересыщенного твердого раствора подвергнуть пластической деформации, то созданные при деформации дефекты ускоряют процесс старения. В этом случае старение называют *деформационным.*

Для практики проведения старения большое значение имеет инкубационный период – время, в течение которого в закаленном сплаве совершаются подготовительные процессы, то есть время, в течение которого закаленный сплав сохраняет высокую пластичность. Это позволяет проводить холодную деформацию непосредственно после закалки.

Старение является основным способом упрочнения алюминиевых сплавов, некоторых сплавов меди, а также многих жаропрочных и других сплавов. В настоящее время все более широко используют мартенситностареющие сплавы.

Обработка холодом. Сталь обрабатывают холодом в тех случаях, если мартенситное превращение заканчивается в области отрицательных температур, когда в закаленной стали при комнатных температурах содержится значительное количество остаточного аустенита. Вследствие этого уменьшается твердость закаленного изделия, ухудшаются магнитные характеристики, не сохраняются размеры в процессе эксплуатации и т. п. Охлаждением изделия ниже температуры конца мартенситного превращения (точки $M_к$) можно добиться полного или почти полного превращения остаточного аустенита в мартенсит. Обычно изделие охлаждают до температуры порядка 80 °С. Чтобы избежать стабилизации аустенита, обработку холодом рекомендуется проводить сразу же после закалки. Обработке холодом подвергают детали шарикоподшипников, точных механизмов, измерительный инструмент и т. д. Обработка холодом не уменьшает внутренних напряжений, поэтому после такой обработки необходим отпуск.

18.4. Химико-термическая обработка

В основе химико-термической обработки (ХТО) материалов лежит изменение элементного и фазового состава приповерхностного слоя путем насыщения заданными элементами при нагревании. Это – один из наиболее эффективных способов модифицирования фа-

зового состояния и, следовательно, свойств поверхностного слоя материала или изделия. Существует ряд традиционных и перспективных технологий обработки материалов: собственно химико-термическая обработка, включая группу технологий диффузионного насыщения поверхностного слоя стали различными элементами (C, N_2, Si, B и Me) из газовой, жидкой или твердой фазы: азотирование – N_2 (NH_3) при 500–600 °C; цементирование – C (CH_4, уголь + $BaCO_3$ + $CaCO_3$) при 910–950°C; нитроцементирование – C + N_2 при 820–950 °C; борирование – B ($Na_2B_4O_7$, B_4C) при 930–950 °C; силицирование – Si при $T < T_{\alpha\rightarrow\gamma}$; металлизация – Cr, Al, Zn; *плазмохимическая обработка*, включая группу технологий диффузионного насыщения поверхностного слоя различными элементами (C, N_2, Si, B и Me) из плазмы; электролитическое насыщение поверхностного слоя, включая хромирование, алитирование, титанирование, оксидирование.

Основные параметры ХТО – температура нагрева и продолжительность выдержки. В процессах ХТО значительную роль играют процессы: диссоциация – адсорбция (хемосорбция) – диффузия.

Диссоциация – получение насыщающего элемента в более активном, атомарном состоянии: $2NH_3 \rightarrow 2N + 3H_2$, $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ и т. д.

Адсорбция – захват поверхностью детали атомов насыщающего элемента.

Диффузия – перемещение захваченного поверхностью атома в глубь изделия.

Скорости этих процессов должны быть согласованы. Для адсорбции и диффузии необходимо, чтобы насыщающий элемент взаимодействовал с основным металлом, образуя твердые растворы или химические соединения.

ХТО является основным способом поверхностного упрочнения деталей. Кроме того, поверхностная прочность увеличивается при изменении структуры приповерхностного слоя материалов путем, например: поверхностной пластической деформации, включая дробеструйный или центробежно-шариковый наклеп, обкатку роликами, обкатку с трением, ударно-волновое воздействие (например, взрывом); поверхностной термической обработки, включая

сверхбыстрый нагрев и охлаждение, созданные в условиях нагревания концентрированными потоками энергии (импульсы высокотемпературной плазмы, лазерного, электронного и ионного воздействия), индукционного и СВЧ нагрева; путем механического легирования; ионной имплантации различных элементов; ионного перемешивания атомов, предварительно нанесенной тонкой (порядка десятков нанометров) пленки; жидкофазного перемешивания атомов, предварительно нанесенного покрытия, при воздействии концентрированным потоком энергии и др.

Рассмотрим некоторые виды ХТО стали.

18.4.1. Цементация

Цементация – это химико-термическая обработка, при которой поверхность стальных деталей насыщается углеродом. Как правило, цементации подвергают стали с низким содержанием углерода 0,1–0,2 % С. Подобрав режим, слой насыщают углеродом до нужной глубины и концентрации.

Глубиной цементации условно считают расстояние от поверхности детали до половины зоны, где в структуре наряду с перлитом имеется примерно такое же количество феррита. Глубина цементированного слоя обычно составляет 1–2 мм, но может быть и больше.

Степень цементации – это среднее содержание углерода в поверхностном слое (обычно не более 1,2 % С).

После цементации изделия подвергают закалке с низким отпуском. Это обеспечивает получение в поверхностном слое изделий высокой твердости при сохранении мягкой вязкой сердцевины. На поверхности после цементации возникают напряжения сжатия, увеличивающие предел выносливости и долговечность деталей. Цементацию проводят в твердом, жидком и газообразном карбюризаторах.

Наиболее распространенной является *газовая цементация*, имеющая ряд преимуществ перед другими способами. При газовой цементации детали нагревают в герметичных печах в атмосфере углеродсодержащих газов. Для этого используют природный газ (содержащий до 92–96 % метана) или искусственные газы, полученные пиролизом жидких углеводородов – керосина, бензола:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2;\ 2CO \rightarrow C + CO_2.$$

По сравнению с CO метан – более активный карбюризатор. Fe_α почти не растворяет углерод, поэтому при цементации изделия нагревают до температур выше A_3 (930–950 °С). При таких температурах сталь имеет структуру аустенита, растворяющего до 2 % С.

Глубина цементированного слоя зависит не только от температуры, при которой осуществлялся процесс, но и от времени выдержки при этой температуре (рис. 18.10). Обычно скорость цементации составляет примерно 0,1 мм за 1 ч выдержки. Поскольку глубина цементованного слоя редко требуется более 1,0–1,5 мм, процесс осуществляют за 8–12 ч.

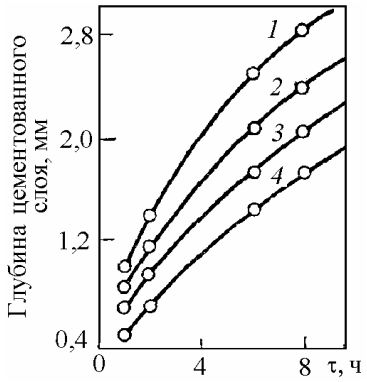


Рис. 18.10. Влияние температуры и продолжительности цементации на глубину цементованного слоя. Температура цементации, °С: *1* – 1050; *2* – 1000; *3* – 970; *4* – 930

При больших выдержках или значительном повышении температуры цементации может сильно вырасти зерно аустенита. Это существенно ухудшает свойства цементованного слоя и требует для исправления дополнительной закалки.

Цементация твердым карбюризатором. При таком способе цементации изделия помещают в металлические ящики, пересыпая их твердым карбюризатором — смесью древесного угля (75–80 % объема) с активизаторами, которыми являются $BaCO_3$ и Na_2CO_3.

Ящики закрывают крышками, которые для большей герметичности обмазывают огнеупорной глиной. Затем их помещают в печь, где и нагревают до заданной температуры 900–950 °С. После окончания процесса ящики вынимают из печи, охлаждают и извлекают из них детали.

После цементации на поверхности изделия фактически образуется слой заэвтектоидной стали, состоящей из перлита и вторичного цементита. Постепенно, по мере удаления от поверхности, содержание углерода уменьшается и следующая зона состоит уже только из перлита. Затем появляются зерна феррита, их количество по мере удаления от поверхности увеличивается, и далее структура становится отвечающей исходному составу стали. Все детали независимо от способа цементации обязательно подвергают закалке с низким отпуском.

Если сталь наследственно мелкозернистая или изделия не ответственного назначения, то закалку проводят с 820–850 °С. При этом обеспечивается получение мартенсита в цементованном слое и частичная перекристаллизация, а также измельчение зерна сердцевины. При газовой цементации изделия по окончании процесса подстуживают до этих температур и затем проводят закалку. Для более ответственных изделий применяют другой режим термической обработки: 1) закалку (или нормализацию) с 880–900 °С для исправления структуры сердцевины; 2) вторую закалку с 760–780 °С для получения мелкоигольчатого мартенсита в поверхностном слое.

Отпуск обычно проводят низкий при 160–180 °С. В результате в поверхностном слое получается структура отпущенного мартенсита и частично снимаются внутренние напряжения. После цементации и термической обработки твердость поверхностных слоев составляет *HRC* 60–63.

Цементации подвергают разнообразные детали: зубчатые колеса, поршневые пальцы, червяки, оси и другие детали, иногда значительных размеров (например, крупногабаритные кольца и ролики шарикоподшипников).

18.4.2. Азотирование

При азотировании увеличиваются не только твердость и износостойкость, но повышается и коррозионная стойкость. Согласно диаграмме состояния Fe–N (рис. 18.11) азот образует с железом несколько фаз:

1) α-фаза – азотистый феррит, содержит при 20 °С около 0,015 % N_2, при 591 °С – 0,42 % N_2;

2) γ′-фаза – твердый раствор на основе нитрида железа Fe_4N (5,6–5,95 % N_2);

3) ε-фаза – твердый раствор на основе железа Fe_2N (8–11,2 % N_2);

4) γ-фаза– твердый раствор азота в γ-железе, существует выше температуры эвтектоидного превращения (591 °С).

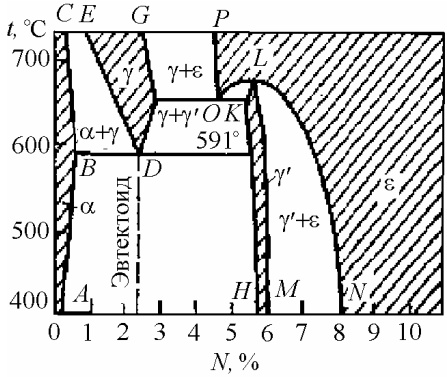


Рис. 18.11. Диаграмма состояния железо–азот

При азотировании изделия загружают в герметичные печи, куда поступает аммиак NH_3 с определенной скоростью. При нагреве он диссоциирует по реакции $2NH_3 \rightarrow 2N + 6H$. Атомарный азот, имеющий высокую активность, поглощается поверхностью и диффундирует в глубь детали. Структура азотированного слоя (от поверхности в глубь изделия) состоит из следующих фаз:

$$\varepsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma'_{\text{изб}}.$$

Азотированию подвергают легированные стали, содержащие алюминий, молибден, хром, титан и другие элементы. Нитриды этих элементов очень дисперсны и обладают высокой твердостью и термической устойчивостью. В зависимости от условий работы деталей различают две разновидности азотирования: для повышения поверхностной твердости и износостойкости и для улучшения коррозионной стойкости (антикоррозионное азотирование).

В первом случае детали азотируют при 500–520 °С, процесс продолжается от 24 до 90 ч (скорость азотирования составляет около

0,01 мм в 1 ч). Содержание азота в поверхностном слое до 10–12 %, толщина слоя – порядка 0,3–0,6 мм, твердость достигает 1000–1200 *HV*. Азотированию подвергают цилиндры моторов и насосов, шестерни, пресс-формы для литья под давлением, штампы, пуансоны и т. д.

Для повышения коррозионной стойкости азотированию подвергают изделия как из легированных, так и из углеродистых сталей. В этом случае азотирование проводят при 650–700 °С. Продолжительность процесса сокращается до нескольких часов. На поверхности изделий образуется слой ε-фазы 0,01–0,03 мм, который обладает высокой стойкостью против коррозии.

Азотирование – окончательная, завершающая операция при изготовлении детали, которую проводят после окончательной механической и термической обработок – закалки с высоким отпуском. После такой термической обработки в деталях формируется структура сорбита, которая сохранится в сердцевине изделия и после азотирования и обеспечит повышенную прочность и вязкость.

Сравнивая цементацию и азотирование, можно отметить следующие особенности: 1) продолжительность цементации меньше продолжительности азотирования; 2) упрочненный слой получается более глубоким и допускает большие удельные давления при эксплуатации; 3) твердость цементированного слоя в 1,5–2 раза меньше азотированного и сохраняется при нагреве только до 180–125 °С, в то время как азотированный слой сохраняет твердость до 650 °С.

18.4.3. Цианирование и нитроцементация

Цианированием называется ХТО, при которой поверхность насыщается одновременно углеродом и азотом. Его осуществляют в ваннах с расплавленными солями, содержащими группу CN, например: 20–25 % NaCN; 20–50 % NaCl и 25–50 % Na_4CO_3. При окислении цианистого натрия образуются атомарный азот и CO. Глубина слоя и концентрация в нем углерода и азота зависят от температуры процесса и его продолжительности.

Цианированный слой обладает высокой твердостью (*HRC* ~ 58–62) и хорошо сопротивляется износу. Совместная диффузия угле-

рода и азота происходит быстрее, чем каждого из этих элементов в отдельности, поэтому продолжительность цианирования составляет обычно 0,5–2 ч. Цианирование бывает высокотемпературным при 800–950 °С и низкотемпературным при 540–560 °С. При высокотемпературном цианировании поверхность насыщается больше углеродом, чем азотом, т. е. этот процесс приближается к цементации. После такого цианирования изделия подвергают закалке с низким отпуском. Поверхностный слой после глубокого цианирования содержит 0,8–1,2 % С и 0,2–0,3 % N. Низкотемпературному цианированию подвергают детали, уже прошедшие термическую обработку, как и при азотировании. При таком цианировании поверхность насыщается главным образом азотом, глубина слоя составляет 0,015–0,03 мм.

Нитроцементацию – газовое цианирование – проводят в газовых смесях, содержащих 70–80 % цементирующего газа и 20–30 % аммиака при 850–870 °С в течение 2–10 ч. Состав газа и температура определяют соотношение углерода и азота в цианированном слое. Глубина слоя зависит также от температуры процесса и продолжительности выдержки.

По сравнению с газовой цементацией нитроцементация имеет ряд преимуществ: меньше деформация и коробление изделий, больше сопротивление износу и коррозионная стойкость, меньше рост зерна.

18.4.4. Методы механического упрочнения поверхности

Кроме рассмотренных способов упрочнения поверхностного слоя изделий проведением ХТО, используют методы механического упрочнения. Из них наиболее важное значение имеет дробеструйная обработка, при которой поверхность готовых деталей обрабатывается дробью. Ее осуществляют с помощью специальных дробеструйных установок, выбрасывающих стальную или чугунную дробь на поверхность обрабатываемой детали. Удары быстро летящей дроби вызывают пластическую деформацию поверхностного слоя металла на глубину от 0,15 до 0,30 мм. При этом поверхностный слой наклепанной стали становится более твердым, в нем

создаются сжимающие напряжения и тем самым повышается усталостная прочность.

Дробеструйная обработка упрочняет детали в канавках, на выступах, в местах перехода одного сечения к другому и т. п. Особенно благотворно действует дробеструйная обработка на детали, работающие при знакопеременных нагрузках. Поэтому такой обработке подвергают рессоры, пружины, торсионные валики, валы, пальцы гусениц и т. п.

Поскольку после дробеструйной обработки на поверхности металла остаются мелкие вмятины (с гладкой поверхностью), иногда детали, имеющие цилиндрическую поверхность (валики, оси, шейки коленчатых валов и т. п.), подвергают обкатке специальными роликами, что сглаживает микрорельеф поверхности. Таким способом обрабатывают изделия, даже прошедшие полировку, что способствует увеличению срока их службы. Те же цели достигают, применяя технологические операции доводки (деформации на 1–1,5 %) проволоки, и калибровки труб, прутков.

18.5. Обработка металлов давлением

К обработке металлов давлением относят прокатку, прессование, ковку, штамповку, волочение, и некоторые специальные процессы, например, упрочняющую обработку пластическим деформированием и т. д.

При обработке металлов давлением полуфабрикаты и изделия получают пластическим деформированием исходной заготовки или слитка. Этот процесс отличается значительной экономичностью, высоким выходом годного и большой производительностью. Обработкой давлением можно изготовить детали самых различных размеров (от миллиметра до нескольких метров) и формы.

Обработка металлов давлением обычно преследует две основные цели: получение изделий сложной формы из заготовок простой формы и улучшение структурно-фазового состояния исходного литого металла с повышением его физико-механических свойств. Давлением обрабатывают примерно 90 % всей выплавляемой стали, а также большое количество цветных металлов и их сплавов.

18.5.1. Классификация методов обработки металлов давлением

Прокатка – наиболее распространенный вид обработки металлов давлением. Более 80 % выплавляемой стали в нашей стране обрабатывается в прокатных цехах. Основные способы прокатки показаны на рис. 18.12.

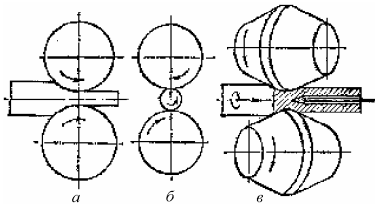


Рис. 18.12. Основные способы прокатки:
а – продольная; *б* – поперечная; *в* – винтовая

При *продольной* прокатке заготовка под действием сил трения втягивается в зазор между валками, вращающимися в различных направлениях. Почти 90 % всего проката производится продольной прокаткой, в том числе весь листовой и профильный прокат.

При *поперечной* и *винтовой* прокатке заготовка деформируется валками, вращающимися в одну сторону. При винтовой прокатке вследствие расположения валков под углом друг к другу прокатываемый металл, кроме вращательного, получает еще и поступательное движение. В результате сложения этих движений каждая точка заготовки движется по винтовой линии.

В промышленности поперечную прокатку используют главным образом для получения специальных периодических профилей. Винтовую прокатку широко применяют для получения пустотелых трубных заготовок из различных металлов.

Производство проката разделяют на две основные стадии: получение полупродукта (блюмов – полупродуктов квадратного сечения для получения сотового проката, слябов – полупродуктов прямоугольного сечения для получения листового проката и специальных заготовок) из слитка и получение готовых изделий из полупродуктов или непрерывно-литого слитка.

Методы обработки металлов давлением можно классифицировать по схемам технологического процесса.

При *прессовании* металл выдавливают из замкнутой полости через отверстие, получая пруток или трубу с профилем, соответствующим сечению отверстия инструмента. Исходным материалом для прессования являются слитки или отдельные заготовки.

Основное преимущество прессованных изделий – это точность их размеров и возможность получения сложных профилей. Кроме того, сортамент изделий, получаемых прессованием, весьма разнообразен.

При *ковке* металл между плоскими бойками свободно течет в стороны, поэтому ковку называют *свободной*. При *штамповке* течение металла ограничено стенками рабочей полости (ручья) штампа и происходит по заданным направлениям до определенного предела. Форма и размеры ручья штампа полностью определяют конфигурацию изготовляемой *поковки* – продукта обработки слитка, заготовки ковкой или штамповкой.

Волочением называют протягивание заготовок через постепенно сужающееся отверстие волоки. Волока – это инструмент для волочения с калиброванным отверстием. При волочении поперечное сечение заготовки уменьшается, а ее длина, соответственно, увеличивается. Волочение осуществляют главным образом в холодном состоянии и редко – в горячем. Волочением получают профили весьма точных размеров (до 2-го класса точности) и формы, как правило, с гладкой блестящей поверхностью: тонкую проволоку диаметром 5–10 мм, тонкостенные трубы, фасонные профили и т. д.

18.5.2. Оборудование для обработки материалов давлением

Для обработки материалов давлением применяют прокатные станы, молоты, прессы, штампы, ковочные машины и др.

Прокатным станом называется установка для обработки металлов давлением в валках. Оборудование для деформации металла называется основным и располагается по главной линии прокатного стана, которая состоит из трех основных устройств: рабочей клети, передаточных механизмов и двигателя. Рабочая клеть, в свою очередь, состоит из валков, подшипниковых узлов, станины, нажимных механизмов и ряда конструктивных элементов. Для пе-

редачи вращения от двигателя к прокатным валкам служат редукторы.

Прокатные станы классифицируют по назначению, конструкции, взаимному расположению основных элементов и другим признакам. Различают станы обжимные, заготовочные, рельсобалочные, крупносортные, среднесортные, мелкосортные, проволочные, толстолистовые, широкополосные, листовые, тонколистовые, трубопрокатные, бандажепрокатные, колесопрокатные, кольцепрокатные, шаропрокатные, станы холодной прокатки, станы для прокатки профилей переменного и периодического сечения и т. д.

Основная величина, определяющая типоразмер сортопрокатного стана, – диаметр валка, а листового стана – длина бочки валка, от размеров которой зависит возможная ширина прокатываемых листов. Так, у сортового Стана-300 диаметр валков 300 мм, а у листового Стана-2000 длина бочки валков 2000 мм. Более подробную информацию об устройстве различных прокатных станов можно найти в специальной литературе.

Основное механическое оборудование кузнечных цехов обычно подразделяют по кинематическим и динамическим признакам на четыре группы:

I группа – молоты, которые осуществляют ударную деформацию металла за счет энергии, накапливаемой падающими частями к моменту соприкосновения их с заготовкой;

II группа – гидравлические прессы, объединяющие группу машин с гидравлическим или парогидравлическим приводом, осуществляющих деформацию металла давлением за счет энергии, непрерывно подводимой в течение всего периода деформации металла;

III группа – ковочные кривошипные машины, представляет собой обширную группу эксцентриковых, коленчатых, кулачковых и коленорычажных машин. Этими машинами обрабатывают металл давлением в основном за счет энергии, накапливаемой вращающимися на холостом ходу деталями (маховиками и др.), и частично за счет энергии, подводимой в процессе деформации. Применяют кривошипные машины для разнообразных штамповочных операций, некоторые типы машин используют и для ковки;

IV группа – штамповочные ротационные машины – включает различные механизмы с вращающимся рабочим инструментом.

Энергия, расходуемая на деформацию металла, подводится в течение всего периода обработки металла.

18.5.3. Основы обработки металлов давлением

В основе обработки металлов давлением лежит процесс пластической деформации, при котором изменяется форма без изменения массы. Все расчеты размеров и формы тела при обработке давлением основаны на законе постоянства объема, суть которого заключается в том, что объем тела до и после пластической деформации принимается неизменным.

Изменение формы тела может происходить в направлении трех главных осей; при этом каждая точка стремится перемещаться в том направлении, в котором создается наименьшее сопротивление ее перемещению. Это положение в теории обработки металлов давлением носит название закона наименьшего сопротивления. При свободном формоизменении тела в различных направлениях наибольшая деформация происходит в том направлении, в котором большинство перемещающихся точек встречает наименьшее сопротивление своему перемещению (например, превращение квадратного сечения (или любого другого) образца при его осаживании).

Законы постоянства объема и наименьшего сопротивления распространяются на все способы обработки металлов давлением. При этом закон постоянства объема используют для определения размеров заготовок, а закон наименьшего сопротивления позволяет определить, какие размеры и форму поперечного сечения получит заготовка с тем или иным сечением в процессе обработки давлением.

18.5.4. Прокатное производство

Сортамент прокатки – это совокупность профилей (по форме поперечного сечения) и их размеров, которые можно получить прокаткой на данном стане. Все изделия, изготовляемые прокаткой, стандартизованы. В стандартах приведены размеры, площадь поперечного сечения и масса 1 м длины профиля, а также допускаемые отклонения от номинальных размеров. В стандартах на профили (балки, швеллеры, уголки и т. д.), применяемые для изготовления

различных конструкций, кроме размеров площади поперечного сечения и массы одного погонного метра, приведены также справочные величины: момент сопротивления, момент инерции, радиус инерции и др.

Во всех стандартах приведены также допускаемые отклонения по длине и по ширине проката, длина поставляемых полос. Кроме стандартов на сортамент, имеются также стандарты на технические условия, включающие требования в отношении химического состава стали, механических свойств, поверхности прокатываемого металла, макро- и микроструктуры стали, правил приемки, методов испытания, маркировки и т. д.

Все прокатные изделия в зависимости от их формы можно разделить на четыре основные группы: сортовую сталь; листовую сталь; трубы; специальные виды проката.

Сортамент сортовой стали весьма обширен, так как ее используют в самых различных отраслях народного хозяйства для изготовления машин, станков, стальных конструкций и т. д.

В зависимости от назначения сортовую сталь можно разделить на профили общего и специального назначения. К общим профилям относят круглую, квадратную и полосовую сталь, угловую сталь, швеллеры, двутавровые балки и т. д. К профилям специального назначения относят рельсы и профили, применяемые в автотракторостроении, строительстве, вагоностроении и других отраслях народного хозяйства.

Листовую сталь разделяют на две основные группы в зависимости от толщины листов. Листы толщиной более 4 мм относят к *толстолистовой* стали, а менее 4 мм – к *тонколистовой.*

Прокатку осуществляют с регламентированными допусками. Чем больше поле допуска для данного профиля, тем легче осуществить прокатку, так как в этом случае не требуется частая смена калибров, а настройка стана существенно упрощается. Однако потребители заинтересованы в получении проката с меньшими отклонениями от номинальных размеров.

Существует весьма широкий сортамент проката общего и специального назначения и, тем не менее, в последнее время имеет место тенденция к еще большему его расширению.

Технология прокатного производства. На современных металлургических заводах технологический процесс прокатки состоит из прокатки слитка в полупродукт и полупродукта в готовый прокат. Основными технологическими операциями прокатного производства являются: подготовка исходного металла, нагрев, прокатка и отделка проката. При прокатке контролируют начальную и конечную температуры, заданный режим обжатия, проверяют настройку валков наблюдением за размерами и формой проката, а также измеряют энергосиловые параметры.

В последние годы начали широко внедрять способ непрерывного литья, осуществляемый с помощью машин непрерывного литья заготовок (см. п. 18.1.2).

Слитки, разрезают на мерные длины (6–12 м) и направляют на станы для дальнейшей прокатки.

Прокатку листов и полос проводят в так называемых гладких валках.

Прокатку сортового и фасонного металла (например, квадрата, круга, рельса или швеллера) осуществляют в калиброванных или ручьевых валках, т. е. в валках, на рабочей поверхности которых сделаны углубления, называемые ручьями, соответственно требуемой форме прокатываемого изделия. Просвет, образованный между двумя этими углублениями, сделанными на обоих валках, совместно с зазором между валками называется *калибром*.

Система последовательно расположенных калибров, обеспечивающая получение готового профиля заданных размеров, называется *калибровкой* профиля. Определение размеров этих калибров для различных профилей и является основной задачей калибровки прокатных валков. Форма и размеры отделочных или чистовых калибров полностью совпадают с формой и размерами конечного продукта.

Горячая прокатка. Исходным продуктом прокатного производства являются слитки различных размеров, массы и формы, из которых получают полуфабрикат в виде блюмов, слябов и заготовок. Последние, в свою очередь, служат исходным продуктом для получения в следующем переделе готовой продукции: рельсов, балок и швеллеров, сортовых профилей, листов и т. д.

Для прокатки блюмов и заготовок применяют блюминги, обжимные станы, непрерывные и линейные заготовочные станы. Прокатку слябов осуществляют на слябингах и блюмингах.

Блюмингом называют высокопроизводительный мощный прокатный обжимной стан, специально предназначенный для обжатия стальных слитков в блюмы, при этом иногда блюминги используют для прокатки слябов. Производительность блюминга по слиткам достигает 6 млн. т в год. Масса механического оборудования такого блюминга около 5400 т, а общая мощность электродвигателей 17000 кВт.

На металлургических заводах с высокопроизводительными листовыми станами вместо блюмингов применяют обжимные станы, прокатывающие только слябы. *Слябинг* является менее распространенным обжимным станом. Расположение оборудования слябинга аналогично расположению оборудования блюминга с той лишь разницей, что в этом случае иногда имеется рабочая клеть с вертикальными валками.

Сортовые станы горячей прокатки – станы, предназначенные для прокатки готового продукта в виде сортового металла. Рассмотрим основные типы таких станов: универсальные для прокатки широкополочных балок, рельсобалочные, крупносортные, среднесортные, мелкосортные, проволочные и полосовые или штрипсовые (для прокатки полосы шириной не более 400–500 мм).

Универсальный стан для прокатки широкополочных балок является узкоспециализированным и предназначен для прокатки двутавровых балок большого сечения с широкими полками. Нормальным сортаментом такого стана являются балки, высота сечения которых находится в пределах от 200 до 1000 мм с шириной полки от 200 до 400 мм.

Рельсобалочные станы общего назначения применяют в основном для прокатки железнодорожных рельсов, а также балок. Современные рельсобалочные станы подразделяют на две группы: рельсобалочные станы ступенчатого типа из двух или большего числа линий; рельсобалочные станы последовательного типа.

Для горячей прокатки стальных листов в основном используют толстолистовые, листовые широкополосные непрерывные или полунепрерывные и широкополосные станы. В зависимости от задан-

ной производительности применяют одноклетевые, двуклетевые и иногда многоклетевые толстолистовые станы. Для прокатки листов шириной более 3000 мм чаще всего применяют одноклетевые толстолистовые станы реверсивные кварто и реже – двухвалковые, а для листов шириной 1500–2500 мм – двуклетевые с последовательным расположением клетей одна за другой (сдвоенные, или тандем). Сначала прокатку проводят в черновой клети, затем сляб передают во вторую чистовую клеть, в которой за несколько проходов осуществляют прокатку до окончательной толщины. Рабочие клети толстолистовых станов могут быть двухвалковыми, трехвалковыми. Наиболее совершенными являются четырехвалковые станы, так как они обеспечивают более точную прокатку листов при более высоких обжатиях по сравнению с двухвалковыми и трехвалковыми станами. Для получения ровных боковых кромок перед основными рабочими клетями устанавливают еще клети с вертикальными валками, служащими для обжатия боковых кромок листов.

Холодная прокатка. Особое место в прокатном производстве занимает холодная прокатка стали и сплавов, которую обычно применяют для получения листа и ленты толщиной менее 3 мм с высокими механическими свойствами и хорошим качеством поверхности.

Холодной прокаткой получают листы и полосы из низко- и высокоуглеродистой, трансформаторной, динамной сталей, цветных металлов и сплавов. Тонколистовой прокат производят в современных цехах рулонным способом, который получил широкое развитие, так как позволяет создавать непрерывные процессы с полной механизацией и автоматизацией технологических операций всего цикла производства.

Технологический процесс производства холоднокатаных полос и листов включает ряд технологических операций, выполняемых последовательно на станах и технологических агрегатах, устанавливаемых в определенном порядке.

Во всех случаях исходный материал (*подкат*) в виде горячекатаных полос, свернутых в рулоны, поступает в цех холодной прокатки по межцеховому конвейеру из цеха горячей прокатки или железнодорожным транспортом с других металлургических заводов.

В основном толщины горячекатаных полос, предназначенных для холодной прокатки, колеблются в пределах от 1,2 до 6,0 мм, а ширина – от 500 до 2000 мм. Масса рулонов 2–40 т. Горячекатаные полосы должны иметь допуск на толщину, не превышающий 0,05–0,1 мм, так как только в этом случае возможно получение высококачественных холоднокатаных полос с малой разнотолщинностью.

Кроме того, для получения качественных полос после холодной прокатки необходима тщательная очистка горячекатаного подката от окалины и других загрязнений.

Холодную прокатку полос проводят на реверсивных или непрерывных прокатных станах постепенным обжатием полосы в валках всех клетей непрерывного стана или в валках реверсивного стана, пропуская полосу несколько раз в противоположных направлениях. Для производства тончайших лент и лент из специальных сталей и сплавов применяют различные многовалковые станы с весьма малыми диаметрами рабочих валков.

Процесс прокатки на реверсивном стане, как правило, проводят с натяжением полосы при входе и выходе из валков. Для устранения упрочнения, образовавшегося в процессе холодной прокатки, а также для получения необходимых структуры и свойств холоднокатаные полосы подвергают термической обработке. Холоднокатаные полосы из низкоуглеродистой, конструкционной и низколегированной сталей отжигают (в защитном газе) при 650–730 °С.

Холоднокатаный отожженный металл с целью повышения механических свойств, придания ему хорошего внешнего вида и хорошей плоскостности, подвергают дрессировке на специальных станах.

Последней технологической операцией в производстве холоднокатаного листового металла является отделка его поверхности. Для защиты от коррозии листы подвергают лужению, цинкованию, лакированию, наносят покрытия из пластмасс и т. д.

18.5.5. Производство труб и спецпрофилей

Сортамент и способы производства труб. Производство труб значительно отличается от остальных видов прокатного производства не только в форме готового изделия, но также и тем, что

большая часть труб является продуктом вторичного передела проката основных видов – круглой и плоской заготовки.

Трубы классифицируют по методу производства и применения. Для изготовления труб из черных металлов применяют четыре основных способа: прокатку, прессование, литье, сварку или пайку.

Качество труб, получаемых прокаткой, прессованием и сваркой, значительно выше, чем литых труб, так как при обработке давлением свойства материала труб улучшаются.

По применению трубы подразделяют на следующие группы: для сооружения трубопроводов (нефте-, водо-, газопроводов); для передачи тепла (*жаровые, дымогарные, кипятильные, паропроводные* и др.); трубы, используемые в машиностроении; трубы, применяемые при бурении скважин (*бурильные и обсадные*); трубы специального назначения (*орудийные, баллонные*).

Трубы характеризуются внутренним и наружным диаметрами, толщиной стенки и длиной, а также качественными особенностями – материалом, способом изготовления, механическими свойствами и т. д. Большинство труб имеет круглое сечение, однако в некоторых случаях изготавливают профильные трубы – квадратные, плоские и различные фасонные.

Общая схема процесса производства бесшовных труб предусматривает две основные операции: получение толстостенной *гильзы* из слитка или заготовки – эту операцию называют прошивкой; получение из гильзы готовой трубы.

Первую операцию выполняют в большинстве случаев на прошивных прокатных станах, но иногда для прошивки заготовки применяют прессы. Вторую операцию выполняют на трубопрокатных раскатных станах различных конструкций.

Кроме указанных основных операций, имеются еще дополнительные отделочные операции. Они необходимы для получения более чистой поверхности и более точных размеров труб, а также для уменьшения толщины стенки и диаметра.

Уменьшение диаметра труб с 70 до 10 мм называют редуцированием и осуществляют на *редукционных* станах. Горячей прокаткой с последующим редуцированием можно получить трубы диаметром 10 мм, со стенкой толщиной 2 мм. Дальнейшее уменьшение

этих размеров может быть достигнуто холодной обработкой на станах холодной прокатки труб и холодным волочением.

При производстве сварных труб исходным материалом служит прокатная полоса – *штрипс*. Процесс изготовления труб в этом случае состоит из получения заготовки в виде свернутой полосы и последующей сварки шва. Шов можно выполнять встык и внахлест.

Получили распространение сварные трубы большого диаметра сверткой из рулонной листовой стали на станах *спиральной сварки* труб. Такое название эти станы получили потому, что сварной шов на трубах в этом случае проходит не по прямой, а по спирали.

Трубопрокатные станы. Все трубопрокатные станы можно подразделить на три группы: прошивные, раскатные и отделочные.

Прошивные станы бывают с бочковидными, грибовидными и дисковыми валками. Прошивной стан с бочковидными валками имеет два рабочих валка с двойной конусностью диаметром от 450 до 1000 мм. Оба валка расположены в горизонтальной плоскости, причем их оси в вертикальной плоскости наклонены друг к другу на угол, который можно регулировать от 5 до 18° и более (угол подачи). При прошивке круглой заготовки оба валка вращаются в одном направлении. Для удержания металла в очаге деформации имеются две направляющие линейки, расположенные в вертикальной плоскости, или два неприводных ролика. Заготовка, поступающая в валки, совершает сложное, вращательное и поступательное движение (вследствие наличия угла подачи).

При винтовой прокатке в валках с двойным конусом в металле возникают радиальные и касательные напряжения, причем растягивающие радиальные напряжения достигают значительных величин и вызывают образование полости сравнительно небольшого диаметра, с неровными стенками. Для получения внутреннего отверстия нужного диаметра и с ровной поверхностью прокатку проводят на *оправке* – конусообразном инструменте, устанавливаемом на конце стержня между валками на пути движения заготовки. Стержень с оправкой устанавливают в специальном упоре. При движении вперед заготовка надвигается на оправку – прошивается, при этом происходит расширение и выравнивание прошитого отверстия.

Толстостенные гильзы, полученные на различных прошивных станах, прокатывают в тонкостенные трубы в горячем состоянии на раскатных станах – автоматических, непрерывных и трехвалковых.

Пилигримовый стан состоит из двухвалковой клети и подающего механизма. Направление вращения валков в этом стане противоположно движению заготовки. Металл обжимается в калибре переменного сечения только за полуоборот валков. В следующий полуоборот заготовка проходит между валками без обжатия.

Автоматические раскатные станы являются наиболее распространенными для прокатки бесшовных труб; они обеспечивают вытяжку, равную 1,2–2 в зависимости от размеров труб. Автоматический стан состоит из двухвалковой клети с валками диаметром до 1000 мм и специальных роликов обратной подачи.

Валки стана имеют ряд круглых калибров различных диаметров. В калибр вставляют оправку, удерживаемую на месте стержнем, неподвижно укрепленным в упорной станине. При прокатке на автоматическом стане происходит уменьшение диаметра и толщины стенки трубы, определяемой просветом между калибром и оправкой. Обычно прокатка проходит в два – три пропуска с поворотом трубы после каждого пропуска на 90°.

Обкатные двухвалковые станы по своей конструкции аналогичны прошивным станам. Валки этих станов наклонены друг к другу под углом ~ 6,5° и вращаются в одну сторону. Прокатку труб на этом стане проводят на оправке, укрепленной на стержне. Труба, продвигаясь вперед, одновременно вращается вместе со стержнем. Обкатной стан предназначен для раскатки стенки трубы и полировки наружной и внутренней поверхностей для получения равномерной толщины стенки и одинакового диаметра трубы по длине.

Калибровочные станы устанавливают за обкатными и предназначены для устранения овальности и получения труб заданного диаметра. Калибровочные станы могут иметь от одной до двенадцати клетей.

Редукционные станы являются непрерывными станами для горячей прокатки труб без оправки с целью уменьшения их диаметра. По количеству валков, образующих калибр в каждой клети, различают двух-, трех- и четырехвалковые редукционные станы. Конструкция двухвалковых редукционных станов аналогична калибро-

вочным многоклетевым станам. Окончательная обработка бесшовных тонкостенных стальных труб заключается в холодной прокатке, холодном волочении или сочетании этих способов.

Сварные трубы изготавливают на трубосварочных агрегатах различными способами, из которых наиболее распространены непрерывная печная сварка, контактная электросварка методом сопротивления, электросварка с индукционным нагревом, дуговая электросварка под слоем флюса или в среде защитных газов и т. д. Процесс получения труб, как указывалось выше, состоит из получения заготовки в виде свернутой полосы и сварки ее в трубу.

Сварка кромок сформованной трубной заготовки представляет процесс кузнечной сварки, заключающийся в использовании способности к молекулярному сцеплению сдавливаемых поверхностей металлов, нагретых до высокой температуры. В последние годы развился и получил широкое распространение способ производства труб электросваркой.

Исходным материалом служит холоднокатаная лента в рулонах, а для больших диаметров труб – листовая заготовка. Сформованная в холодном состоянии заготовка после выхода из последней клети сваривается встык в специальных электросварочных машинах.

Особое место занимают станы спиральной сварки труб. На этих станах трубы получают завивкой полосы по спирали на цилиндрической оправке и непрерывной сваркой спирального шва автоматической сварочной головкой. Этот способ имеет существенные преимущества перед изготовлением труб с продольным швом:

1) диаметр получаемых труб не зависит непосредственно от ширины исходной полосы, так как величина диаметра определяется не только шириной полосы, но и углом подъема спирали, что позволяет из сравнительно узкой полосы получать трубы большого диаметра;

2) спиральный шов придает трубе большую жесткость (вследствие спирального расположения шва последний нагружен на (20–25)% меньше, чем продольный);

3) спирально-сварные трубы имеют более точные размеры и не требуют после сварки калибровки их концов.

Специальные виды прокатки. Специальные профили могут быть получены различными способами. Так, при периодической

прокатке получают изделия, поперечное сечение которых изменяется по определенному закону, и это изменение обычно периодически повторяется по длине прокатываемой полосы. Периодические профили получают продольной, поперечной и винтовой прокаткой.

При продольной периодической прокатке получают профили с односторонним периодом, с двусторонним совпадающим периодом, с несовпадающими верхним и нижним периодами и т. д.

Калибровка валков для получения периодического профиля существенно отличается от калибровки валков при прокатке обычных профилей. При прокатке периодических профилей окончательную форму придают за один проход, причем в различных сечениях одного периода вытяжка непрерывно изменяется, достигая в некоторых случаях двух- и даже трехкратной. Длина периода профиля определяется длиной окружности валка. При каждом обороте валков из них должен выходить отрезок полосы с целым числом периодов, поэтому наибольшая длина периода не может быть больше длины окружности валков при данном диаметре. Поэтому чем больше период, тем больше должен быть и диаметр валков.

Существует также ряд станов специального назначения, например станы для прокатки ребристых труб, для накатки резьб и др.

Особой разновидностью специальных станов является целая группа *роликогибочных станов*. На этих станах гнутые фасонные профили получают в результате гибки полос в холодном состоянии. Получить такие тонкостенные профили горячей прокаткой во многих случаях невозможно из-за сложности формы и быстрого и неравномерного охлаждения тонкостенных профилей в валках. Профилирование во много раз производительнее гибки в штампах и обладает многими преимуществами по сравнению с прокаткой.

Производство колес и бандажей является комбинированным процессом, включающим ковку и прокатку. Для железнодорожного транспорта изготовляют колеса двух видов: цельные и составные. Цельные колеса изготавливают литые и катаные. В случае раздельного изготовления бандажа и центра колеса называются составными, при этом центр может быть литым или катаным. В последнее время в транспортном машиностроении предпочтение отдается цельнокатаным колесам, так как они более надежны и прочны.

Процесс изготовления цельнокатаных колес включает:

1) резку слитков на заготовки;
2) нагрев заготовки;
3) обжим и прошивку заготовки на прессе;
4) формовку колесной заготовки на прессе;
5) прокатку на стане;
6) выгибку и калибровку колес на прессе;
7) термическую обработку колес.

Остывшие колеса нагревают в термических печах до 830–860 °С, после чего закаливают и отпускают. Затем следует окончательная операция механической обработки колес.

Бандажепрокатный стан состоит из двух вертикальных валков, двух наклонных и четырех направляющих роликов. Для обработки по мере увеличения диаметра бандажа все валки раздвигаются относительно неподвижного валка. После прокатки бандажа на стане его растягивают на прессе до кольца правильной формы нужного диаметра, после чего подвергают закалке с последующим отпуском.

18.5.6. Ковка, штамповка, прессование и волочение

Сущность и особенности процессов. *Прессованием* называют процессы обработки металлов давлением, при которых деформация происходит под действием сжимающих сил. Все процессы прессования можно условно разбить на три группы. К первой группе относятся процессы, при которых весь объем заготовки деформируется одновременно; например штамповка и ковка сразу всего изделия. Ко второй группе относятся процессы, при которых деформации подвергается лишь часть объема заготовки, при этом металл поступает в очаг деформации периодически. К этой группе процессов также относится ковка и штамповка, но с одного конца заготовки. К третьей группе относятся процессы деформации части объема заготовки с непрерывным поступлением металла в очаг деформации – процессы выдавливания металла в щели разного профиля, т. е. прессование и волочение.

Свободную ковку целесообразно использовать при производстве единичных поковок сложной конфигурации. К преимуществам ковки по сравнению с другими способами обработки металлов следует отнести ее универсальность в отношении массы, формы и

размеров заготовок; отсутствие затрат на дорогостоящую технологическую оснастку; возможность использования сравнительно маломощных машин-орудий благодаря концентрированному приложению усилий ковки бойками в небольшом объеме деформируемого металла.

Для массового производства поковок следует применять штамповку, производительность которой в десятки раз больше, чем свободной ковки, а необходимая квалификация рабочих значительно ниже. Кроме того, при штамповке достигается значительно большая, чем при свободной ковке, точность размеров и чистота поверхности. Однако штамповка выгодна лишь в серийном производстве, потому что затраты на изготовление штампов оправданы при выпуске значительного количества поковок.

Прессованием можно получить профили сложной формы требуемых размеров с малыми допусками и тем самым сократить до минимума последующую холодную обработку заготовки. Кроме этого, высокая пластичность деформируемых металлов при прессовании благодаря всестороннему сжатию позволяет использовать этот процесс как основной способ производства изделий из цветных металлов и сплавов – труб, прутков и профилей, отличающихся очень большим сортаментом и малыми сериями. В последнее время в связи с возникновением потребности в широком сортаменте профилей из малопластичных легированных сталей, титана и его сплавов применение прессования значительно расширилось.

По сравнению с прокаткой труб, прутков и профилей прессование имеет свои преимущества и недостатки. К преимуществам процесса прессования следует отнести: трехосное сжатие, благодаря которому повышается пластичность металла, и, следовательно, деформирование можно проводить с большими степенями деформации; быстрый переход от изготовления одного размера изделий и форм на другие; возможность получения сплошных и полых профилей самых сложных очертаний.

Технология ковки и штамповки. Ковка и штамповка характеризуются большой неравномерностью деформации, вызываемой контактным трением и другими факторами, влияющими на распределение деформаций по обрабатываемому телу.

Для оценки величины деформации при ковке и штамповке используют *коэффициент уковки*, который для случая *осадки* выражается так: $K_{oc} = F_2/F_1 = H/h > 1$, где F_1 и F_2; H и h – площадь сечения и высота поковки соответственно до ковки и после нее.

Простейшей операцией свободной ковки является *осадка*. При этой операции требуется, чтобы бойки перекрывали заготовку. Вследствие трения боковая поверхность осаживаемой заготовки приобретает бочкообразную форму, что характеризует неравномерность деформации. Повторяя осадку несколько раз с разных сторон, можно привести заготовку к первоначальной форме или близкой к ней, получив при этом более высокое качество металла и одинаковые его свойства по всем направлениям.

Деформирование осаживаемой заготовки не по всей высоте называется *высадкой*. Высадку можно осуществить при нагреве только части заготовки, например в середине, или ограничением деформации на части заготовки кольцевым инструментом.

Операция протяжки заключается в нанесении последовательных ударов и передвижении заготовки; при этом между бойками во время удара находится только часть заготовки.

Большая деформация заготовки в направлении ее ширины за счет перпендикулярного расположения оси заготовки относительно ширины бойков называется *разгонкой.*

Разработка технологического процесса свободной ковки включает составление чертежа поковки с назначением припусков, допусков и напусков; определение веса и размеров заготовки; выбор кузнечных операций и необходимого инструмента; выбор машинного оборудования. Кроме этого, технологией предусматривается определение режима нагрева заготовки, типа и размеров нагревательных устройств, а также состава рабочей силы и норм выработки. Результаты разработки технологического процесса ковки фиксируются в технологической карте.

Основными методами штамповки являются объемный и листовой; штамповка бывает горячей или холодной.

При горячей объемной штамповке формообразование поковок осуществляется в специальных инструментах – штампах, рабочие полости (ручьи) которых допускают течение деформируемого металла только в определенном направлении и до определенных пределов, в результате чего обеспечивается получение заданной фор-

мы и размеров поковки. Горячую объемную штамповку широко используют в массовом и крупносерийном производстве; в мелкосерийном производстве применяют значительно реже. Горячей объемной штамповкой изготовляют поковки различной формы и размеров из сталей, цветных металлов и сплавов.

Штамповка может быть осуществлена в открытых и закрытых штампах. При штамповке в открытых штампах поковка получается с *облоем* – некоторым избытком металла в исходной заготовке, вытесненным на заключительной фазе процесса штамповки в облойную канавку, состоящую из узкого зазора – «мостика» и расширенной части – «магазина».

Открытыми называют штампы, у которых вдоль всего внешнего контура штамповочного ручья сделана специальная облойная канавка. Так как облойную канавку делают очень узкой, то течение в облой металла затруднено и возможно только при значительном давлении металла, находящегося в полости штампа. Отход металла в облой составляет в среднем (10–20) % от массы поковки.

Холодной объемной штамповкой называется процесс штамповки в открытых и закрытых штампах без нагрева металла – это экономичный высокопроизводительный процесс изготовления небольших точных деталей из стали и цветных металлов. Холодной объемной штамповкой получают детали с высокой точностью и чистотой поверхности, при этом металл упрочняется (наклепывается) и его механические и физические свойства изменяются.

Листовая штамповка – метод изготовления плоских и объемных тонкостенных изделий из листового материала, ленты или полосы с помощью штампов на прессах или без применения прессов (безпрессовая штамповка). Листовая штамповка может проводиться в холодном состоянии с нагревом (горячая листовая штамповка). Наиболее распространена холодная листовая штамповка из полос толщиной 0,1–5 мм. Горячая листовая штамповка производится, как правило, из полос толщиной > 5 мм.

Основные преимущества листовой штамповки: возможность изготовления прочных, жестких, тонкостенных деталей простой и сложной формы; высокая производительность, экономный расход металла и простота процесса; относительная простота механизации и автоматизации процесса обработки.

Технология процесса прессования. В настоящее время применяют различные методы и способы прессования в том числе *прямое прессование* труб, прутков и профилей, *обратное прессование* прутков и профилей, *совмещенное прессование* труб с прошивкой при закрытом контейнере, прессование профилей переменного сечения, прессование с противодавлением, *вакуумное прессование.*

Процесс прессования характеризуется следующими основными параметрами: коэффициентом вытяжки, степенью деформации и скоростью истечения металла из очка матрицы.

Коэффициент вытяжки λ определяют как отношение площади сечения контейнера $F_к$ к площади сечения отверстий матрицы $F_м$.

Степень деформации определяется как отношение разности площадей контейнера и всех отверстий матрицы к площади сечения контейнера: $\varepsilon = (F_к - F_м)\ 100/F_к$ %. Скорость истечения металла из очка матрицы пропорциональна коэффициенту вытяжки и может быть определена по формуле $v_и = F_к v_п/F_м = \lambda v_п$, где $v_п$ – скорость прессования, т. е. скорость движения поршня и *прессшайбы*. При всех процессах прессования вид напряженного состояния в очаге деформации определяется тремя главными нормальными напряжениями сжатия и у контактных поверхностей двумя главными нормальными напряжениями сжатия и одним нормальным напряжением растяжения.

Кроме того, следует учитывать, что все процессы прессования протекают при значительной неравномерности деформаций. Основным условием успешного применения прессования является правильный выбор температурно-скоростного режима с учетом свойств прессуемых металлов и сплавов.

Стальные трубы рекомендуется прессовать при максимально высоких температурах и скоростях, так как в этом случае меньше вероятность образования трещин и расслоений. Поэтому скорости прессования стальных труб достигает 5 м/с и более. Стальные трубы прессуют со смазкой, так как при отсутствии смазки горячий металл заготовки налипает на инструмент, а в местах повышенного разогрева даже приваривается к нему. В качестве смазки применяют *графитовую пасту*. При прессовании труб из коррозионностойкой, жаропрочной, жаростойкой и других высоколегированных

сталей и специальных сплавов в качестве смазки применяют стекло. Применение стекла в два–три раза уменьшает коэффициент трения по сравнению с графитовой смазкой.

Технология волочения. Волочение осуществляют главным образом в холодном состоянии. Степень деформации металла при волочении характеризуется коэффициентом вытяжки λ или коэффициентом обжатия ε, выраженными в процентах:

$$\lambda = l_1/l_0 = F_0/F_1;\ \varepsilon = (F_0 - F_1/F_0),$$

где l_0 и l_1, F_0 и F_1 – соответственно величины длин и поперечных сечений исходной заготовки и обработанного изделия.

Обычно при волочении за один проход $\lambda \leq 1{,}3$, а $\varepsilon < 30$ %. Большие обжатия выполняют волочением в несколько проходов.

Изготовление изделий круглого и фасонного сечений волочением позволяет получать весьма высокую точность и чистоту поверхности изделий, которую невозможно получить при прокатке. Механические свойства протягиваемого металла при волочении также значительно изменяются вследствие наклепа (упрочнения). Процесс волочения широко используют для получения проволоки диаметром от нескольких микрон до 10 мм и более, при производстве труб различных диаметров, а также для получения точных фасонных профилей. Стойкость волок при больших обжатиях и скоростях волочения порядка 50–60 м/с обеспечивает высокую производительность волочильного оборудования.

Общий технологический процесс волочения состоит из следующих операций: 1) предварительного отжига заготовок для получения мелкозернистой структуры металла и повышения его пластичности; 2) травления заготовок в подогретом растворе серной кислоты для удаления окалины, вызывающей повышенный износ матрицы; 3) промывки заготовок и нейтрализации травильного раствора и др.

Для уменьшения трения в очке матрицы (волоки) заготовки смазывают минеральным маслом, эмульсией, графитом. В ряде случаев, например перед волочением проволоки и тонкостенных труб из стали, проводят их омеднение погружением заготовок в слабый кислотный раствор медного купороса. Инструментом для волочения служат матрицы – *волоки* или *фильеры*, *волочильные доски*,

кольца и *оправки* из инструментальных сталей и твердых сплавов. При волочении тончайшей проволоки применяют алмазные волоки высокой твердости и стойкости.

Волочильные станы в зависимости от принципа работы тянущего устройства могут быть двух видов: с прямолинейным движением металла и с наматыванием обрабатываемого металла на барабан. Однократными называют волочильные станы, в которых волочение осуществляется в один проход, а многократными – станы, в которых металл подвергается непрерывному волочению в несколько проходов.

На многократных волочильных станах кратность волочения принимают от 2 до 25 в зависимости от протягиваемого металла, требуемых конечных размеров и механических свойств проволоки.

Прогрессивные виды обработки металлов давлением. К таким направлениям следует отнести обработку давлением некоторых сталей и сплавов, осуществляемую в условиях сверхпластичности.

При сверхпластичности значительно уменьшается сопротивление деформации, что происходит вблизи температуры фазовых превращений и вполне определенных скоростях деформации. В этих условиях проявляется в основном межзеренная деформация и отсутствует какое-либо значительное упрочнение металла.

При волочении, горячей объемной и холодной листовой штамповке иногда применяют вибрации, благодаря чему уменьшается контактное трение, снижаются усилия деформирования, что приводит к повышению пластичности металла в процессе его обработки. Одновременно улучшается структура и качество металла изделий. Для изготовления изделий из низкопластичных и труднодеформируемых металлов и сплавов применяют гидростатическое выдавливание, при котором жидкость высокого давления давит на заготовку, установленную в контейнере с торца и боков. Для горячего выдавливания подбирают жидкую среду, которая является одновременно и нагревателем для заготовки. При достижении требуемого давления металл заготовки выдавливается через матрицу с большой скоростью.

Значительно повышается пластичность металла и при штамповке поковок выдавливанием на механических и гидравлических

прессах с противодавлением со стороны торца выдавливаемого изделия, т. е. со стороны, противоположной давлению пуансона, противодавление в штампе создается механической или гидравлической системой.

Для обработки сталей и сплавов с узким температурным интервалом обработки, не допускающих больших скоростей деформации, используют изотермическую штамповку. Штамп при такой штамповке изготавливают из жаропрочного сплава и устанавливают в индукционном нагревателе, обеспечивающем одинаковую и постоянную температуру заготовок и штамповых вставок. Изотермическая штамповка осуществляется на гидропрессах и улучшает структуру и свойства.

18.6. Основы порошковой металлургии

Порошковая металлургия является одной из основных технологий синтеза материалов путем смешения веществ (см. рис. 18.1), а также областью техники, охватывающей процессы получения порошков металлов, сплавов и их смесей с неметаллами и процессы изготовления изделий из них без расплавления.

Порошковая металлургия позволяет изготавливать:

материалы и изделия с такими составами, структурами и свойствами, какие невозможно получить традиционными металлургическими методами (литьем, обработкой давлением, термообработкой);

изделия с обычными составами, структурой и свойствами, но с существенно меньшим расходом материалов и точнее выдержанными размерами.

Исторически первой технической задачей, решенной методами порошковой металлургии, было получение ковкой платины спеканием платинового порошка. Это впервые было осуществлено в России в 1826 г. На рубеже прошлого века были получены вольфрамовая проволока для ламп накаливания и медно-графитовые щетки для электрических машин, которые нельзя было изготовить обычными методами. В конце 20-х годов прошлого века появились твердые сплавы для металлорежущего инструмента. В 50-е годы из порошков начали изготавливать подшипники и фрикционные на-

кладки, фильтры, высокотемпературные материалы. В настоящее время активно развивается современное направление порошковой металлургии на основе использования быстрозакаленных порошков высоколегированных жаропрочных никелевых и др. сплавов для изготовления дисков и валов газотурбинных двигателей и др. изделий.

Развитие производства порошков сделало выгодным получение из них обычных конструкционных деталей. В результате порошковая металлургия превратилась в крупнотоннажное производство, 60–65 % продукции которого – это детали общемашиностроительного назначения. Существенным достоинством порошковой металлургии является ее безотходность и, вследствие этого, экологическая чистота. Сокращаются отходы и, соответственно, загрязнение окружающей среды на последующих этапах производства, например при размерной обработке. Это делает методы порошковой металлургии еще более эффективными.

В настоящее время применяется следующая классификация порошков: грубодисперсные ~200–1000 мкм, среднедисперсные ~10–200 мкм, тонкодисперсные ~0,1–10 мкм и ультрадисперсные (УДП) ~10–100 нм. Весьма интенсивно развиваются технологии получения УДП в следующих направлениях: электролиз в двухслойной ванне с вращающимся катодом, распыление расплава (водой высокого давления, сжатым воздухом), восстановление оксидов углеродом или водородом, конденсация из паровой фазы, созданной распылением, в том числе лазерным излучением, термическое разложение соединений (карботермическое восстановление), механическое измельчение, пиролиз в плазме инертных газов и др. технологии.

При компактировании УДП в конкретные детали (изделия) необходимо учитывать их специфические свойства: УДП имеют значительную удельную поверхность ($м^2/г$) и избыточную поверхностную энергию (Дж/г). Вследствие этого они обладают большой реакционной способностью и пирофорностью, и поэтому при работе с УДП (при компактировании и хранении) требуется защитная атмосфера. Кроме этого, с уменьшением размера частиц изменяются электрические и магнитные свойства (особенно при $d < 10$ нм).

Порошковая технология применяется для получения конструкционных (композиты, конструкционные керамики, жаропрочные сплавы) и функциональных (керамики для инструмента, антифрикционные детали, фильтры, подшипники и др.) материалов

18.6.1. Основные этапы технологии производства изделий из порошков

Основными составляющими производства порошковых изделий являются:

- производство порошков путем механического измельчения твердой фазы, диспергирования расплава (потоком инертного газа, потоком жидкости, центробежным распылением, центробежным распылением с газовым охлаждением, распылением расходуемого вращающегося электрода, закалкой отдельных капель на валках, распылением ультразвуком и др.), диспергирования твердой фазы (распылением электрической дугой, плазменным и лазерным распылением, испарением и конденсацией), восстановления химических соединений, электролизного диспергирования и другими путями;
- фракционирование, плакирование (при необходимости) и смешение порошков;
- компактирование (формование) порошков путем прессования в пресс-формах (обычного или горячего, т.е. при $T > T_{\text{рекр}}$), изостатического прессования, мундштучного формования, шликерного формования, вибрационного уплотнения, импульсного прессования ($\tau < 1$ с) и др.;
- спекание полуфабриката (без давления, под давлением, реакционное, жидкофазное, электроимпульсное и др.);
- окончательная обработка детали (как правило, механическая), а при необходимости возможна пропитка пористого полуфабриката расплавом;
- модифицирование поверхности (при необходимости).

Методы получения порошков в значительной степени определяют их физические, химические и технологические свойства. Процессы подготовки порошков к формованию занимают весьма важное место в общей схеме производства из них материалов и из-

делий. Основными операциями при подготовке порошков к формованию являются отжиг, термомеханическая обработка, рассев (классификация) и смешивание. Формование (компактирование порошка) более чем любая другая операция лимитирует технологические возможности порошковой металлургии. Сложность происходящих при этом явлений делает необходимым проведение специальных операций по подготовке порошка к последующему уплотнению. В результате спекания порошковое тело, обладающее избыточной свободной энергией, переходит в более стабильное состояние (спеченное тело большей плотности). Движущей силой самопроизвольного процесса является разность свободных энергий исходного и конечного состояний. Конкретные пути снижения этой разности состоят в значительном уменьшении внешних и внутренних поверхностей (замкнутые поры, границы зерен), а также в существенном устранении дефектов структуры и неравновесных состояний.

18.6.2. Получение порошков

Существующие методы получения порошков подразделяют на механические и физико-химические. К механическим относятся: дробление и размол в различных мельницах; распыление расплавленного металла; механическая обработка металла получением дисперсных частиц.

При размельчении материала в различных мельницах можно получать весьма дисперсные порошки, в том числе и наноразмерные и их смеси, что успешно реализуется в технологиях механического легирования (mechanical alloying), однако КПД процесса весьма мал и позволяет получать экспериментальные и опытно-промышленные объемы материала. Методы диспергирования расплава в условиях высокоскоростного охлаждения расплава в настоящее время активно развиваются с целью получения быстрозакаленных порошков, позволяющих реализовать эффекты быстрой закалки при затвердевании расплава и обеспечивающих высокий уровень технологических и служебных свойств высоколегированных жаропрочных, коррозионно-стойких сплавов.

Доминирующее место в производстве порошков занимают физико-химические методы. Основные из них – это восстановление оксидов и других соединений, электролиз водных растворов и расплавленных сред, диссоциация карбонилов при нагреве.

Восстановление оксидов и других соединений – один из распространенных и экономичных способов получения металлических порошков. Исходным сырьем служат оксиды и галогениды, восстановителем – либо газы (водород, диссоциированный аммиак, конвертированный природный газ и др.), либо твердый углерод в виде кокса или сажи, либо металлы (алюминий, кальций, магний, натрий).

Газообразные и твердые *углеродистые восстановители* применяют для получения порошка железа. Различные газообразные восстановители используют для производства порошков меди, никеля, кобальта. Восстановление оксидов *водородом* позволяет изготавливать порошки вольфрама и молибдена. Порошки титана, циркония, тантала и ниобия получают металлотермическим способом, восстанавливая их металлами или гидридом кальция. Порошки легированных сталей и нихромов тоже получают восстановлением *гидридом кальция*. Для этого смесь железного порошка, закиси никеля, оксида хрома и гидрида кальция нагревают до (1100–1200)°С. Так можно получать порошки легированных сталей любого состава.

Электролизом водных растворов солей получают порошки меди, никеля, серебра, электролизом расплавов – порошки титана и тантала.

Карбонильным способом получают высокочистые, но дорогие порошки железа, никеля и кобальта. Для этого низкосортное, с примесями, сырье обрабатывают оксидом углерода (CO) при 50–200 °С и давлении 5–10 МПа. Образуются карбонилы – соединение типа $Me_a (CO)_b$. Карбонилы железа, кобальта и никеля легкоплавки и кипят при температурах до 100°С, карбонилы хрома, молибдена и вольфрама кипят при 150–180 °С. Летучесть перечисленных карбонилов позволяет отгонкой отделять чистые карбонилы от примесей. Затем при температурах 200–300 °С карбонилы разлагают на металл и CO. Распыление карбонилов в плазматроне при высоких температурах позволяет получать наноразмерные порошки. Этим

способом можно получать также порошки сплавов, используя смеси жидких карбонилов.

18.6.3. Формование порошков

Формование – это придание порошковому материалу формы, размеров, плотности и прочности, необходимых для выполнения последующих операций изготовления изделия. Существует много методов формования порошков. Наиболее распространенный из них – прессование в стальной пресс-форме. Схема простой пресс-формы приведена на рис. 18.13.

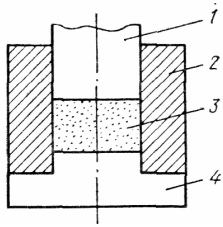


Рис. 18.13. Схема простой пресс-формы:
1, 4 – пуансоны;
2 – матрица;
3 – порошок

Пресс-форма состоит из матрицы и двух пуансонов, сжимающих слой порошка. Прессование может быть односторонним, когда только один пуансон перемещается относительно матрицы, и двухсторонним, когда подвижны оба пуансона.

Давление прессования находится обычно в пределах от 300 до 1000 МПа; твердые сплавы прессуют под меньшим давлением – до 150 МПа, так как частицы карбидов хрупкие и при чрезмерном давлении дробятся.

Перемещение частиц при прессовании приводит к возникновению «бокового давления», т. е. давления порошка на боковые стенки, а также «внешнего трения», т. е. трения порошка о стенки. Смещение частиц порошка перпендикулярно линии приложения давления затруднено из-за трения и сцепления между частицами. Поэтому боковое давление меньше давления прессования и составляет менее 40 % от него. Потери энергии на внешнее трение тем больше, чем больше высота прессуемого изделия. Внешнее трение «съедает» до 60–90 % давления прессования и приводит к неравномерности уплотнения по высоте. Двухстороннее прессование позволяет уменьшить неравномерность уплотнения.

Один из наиболее радикальных способов уменьшить трение и улучшить процесс уплотнения (повысить плотность и уменьшить разброс ее по объему прессовки) – это применение смазок. Смазку можно вводить в прессуемый порошок и смазывать ею стенки

прессформы. В качестве смазок используют стеариновую кислоту и ее соли, парафин, глицерин, дисульфид молибдена и другие вещества. Количество смазки колеблется в пределах 0,1–0,15 %; оно уменьшается с повышением размеров зерен порошка и увеличением активности смазки.

После прессования к прессовке необходимо приложить усилие, чтобы извлечь ее из формы. Это усилие называют давлением выталкивания. Оно составляет 25–40 % от давления прессования, и тем больше, чем выше прессуемое изделие и меньше его поперечное сечение.

После снятия нагрузки и освобождения из пресс-формы, прессовка расширяется, причем не минуты и часы, а дни и недели. Расширение прессовки вызывается действием внутренних напряжений. Это явление называется *упругим последействием*. Размер упругого последействия составляет 3–5 % в направлении прессования и 1–5 % в перпендикулярном направлении. Время между прессованием и спеканием не должно превышать нескольких часов.

Современным методом формования является *изостатическое прессование*. Порошок в пластичной, резиновой оболочке уплотняют вибрированием и вакуумируют, затем переносят в рабочую камеру. Порошок в оболочке равномерно обжимается со всех сторон, при этом внешнее трение порошка отсутствует, так как оболочка перемещается вместе с порошком. Плотность прессовки получается практически одинаковой, а давление прессования для достижения заданной плотности гораздо меньше, чем при прессовании в стальных пресс-формах.

Изостатическое прессование с обжатием жидкостью (масло, вода, глицерин) называется *гидростатическим*, а с обжатием газом – *газостатическим*. Гидростатически прессуют цилиндры, трубы, шары, тигли и изделия сложной формы. Масса прессовки может достигать 500 кг. Упрощенным вариантом всестороннего обжатия является прессование в стальных пресс-формах, покрытых утолщенной эластичной оболочкой. Оболочки изготавливают из различных органических веществ и используют многократно. Оболочка из массы на основе натурального каучука выдерживает до 1000 циклов прессования.

Ленты из порошков и их смесей формуют прокаткой между двумя гладкими валками. Прочность прессовки достаточна для последующего спекания. Одновременная прокатка порошков двух разных металлов или металлического листа со слоем порошка позволяет получать *многослойный* прокат. В настоящее время широкое применение получает прокатка в вакууме или инертной среде порошков из химически активных металлов – титана, тантала, циркония.

Длинномерные заготовки типа прутков, труб, уголков получают *мундштучным* прессованием (экструзией). Для этого порошок с пластификатором помещают в контейнер и выдавливают из него пуансоном через отверстие в мундштуке. В качестве пластификаторов используют парафин, поливиниловый спирт и др. Алюминий и его сплавы прессуют при 400–600 °С, медь при 800–900 °С, никель и стали при 1050–1250 °С. Химически активные металлы (титан, цирконий, бериллий) прессуют в защитных средах или в защитных оболочках из стекла, графита или металлической фольги.

Изделия сложной формы, которые трудно изготавливать обычными способами прессования, получают *шликерным формованием*. Этот процесс заключается в заливке в пористую форму шликера – однородной концентрированной суспензии порошка в жидкости. Количество порошка составляет 40–70 %. Жидкость впитывается в поры формы, а частицы порошка оседают на ее стенках, создавая твердый слой. Формирование слоя занимает 1–60 мин в зависимости от толщины стенки изделия, затем изделие вынимают и сушат при 100–150 °С. Относительная плотность полученных изделий может достигать 60 %.

В последние годы при прессовании активно применяют импульсные нагрузки и вибрации. Приложение нагрузки с высокими скоростями и вибрация позволяют получать более плотные и однородные прессовки.

18.6.4. Спекание и последующая обработка

Спекание – важная операция в формировании свойств изделия. Оно всегда должно обеспечивать увеличение прочности изделия и во многих случаях – увеличение плотности. Главным, что обусловливает процессы при спекании, является большая поверхностная

энергия порошков: площадь поверхности порошков составляет несколько квадратных метров на один грамм массы. Спекание многокомпонентных смесей может осуществляться как в твердой фазе (*твердофазное спекание*), так и в присутствии жидкой фазы (*жидкофазное спекание*). Твердофазное спекание проводят при температурах 0,7–0,9 абсолютной температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента смеси. На начальной стадии спекания благодаря поверхностной диффузии происходит расширение участков контакта частиц порошка и увеличивается сцепление частиц. При этом пустоты между частицами постепенно сфероидизируются, приобретают округлую форму, но объем пустот не изменяется. На последующих стадиях спекания активируется объемная диффузия, уменьшается объем пор и прессовки в целом (идет усадка прессовки). Выдержка прессовки при постоянной температуре сопровождается сначала быстрой усадкой, потом усадка замедляется и размеры изделия стабилизируются. Плотность и прочность спекаемых изделий существенно зависят от атмосферы, в которой проводят спекание.

Восстановительные среды предпочтительнее нейтральных газов, так как восстановление оксидных пленок на частицах порошка ускоряет спекание. Полно и быстро проходит спекание в вакууме. Длительность выдержки при спекании – от получаса до нескольких часов. Получить беспористый материал при твердофазном спекании практически не удается.

Жидкофазное спекание позволяет получать существенно более плотные изделия, чем твердофазное. Они могут быть практически беспористыми (пористость менее 1–2 %). Жидкая фаза облегчает спекание только тогда, когда она хорошо смачивает твердую фазу. В противном случае она тормозит спекание. Расплавы металлов хорошо смачивают чистые металлические поверхности, а также поверхности тех неметаллических веществ (карбидов, нитридов, боридов, оксидов и др.), с которыми они взаимодействуют. Различают спекание с жидкой фазой, остающейся до конца процесса, и спекание с исчезающей жидкой фазой. С оставшейся жидкой фазой спекают материалы на основе железа, содержащие медь, фосфор, серу. Характерным примером спекания с исчезающей жидкой фазой является производство бронзографитных материалов. В этом

случае при спекании сплавов системы медь – олово – графит олово плавится сначала, потом оно постепенно растворяет медь и жидкая фаза исчезает.

В производстве некоторых видов изделий применяют пропитку спрессованного и спеченного каркаса из тугоплавкого вещества легкоплавким сплавом. Так, пропитывают медь свинцом, карбид титана сталью, вольфрамовое волокно медью и медноникелевыми сплавами. Основное условие пропитки – смачивание тугоплавкого вещества расплавом. Пропитку выполняют погружением пористого каркаса в расплав или кладут на пористый каркас кусочек легкоплавкого сплава и расплавляют его в защитной среде; под действием капиллярных сил происходит пропитка каркаса.

Спеченные изделия в ряде случаев подвергают дополнительной обработке. Основные ее виды – это формирование оптимальной структуры и размерная обработка изделий. Регулирование структуры осуществляется термообработкой, доводка изделий по размеру – калибровкой или механической обработкой. Калибровку осуществляют в специальных калибровочных пресс-формах. Усилие калибровки составляет 10–25 % от усилия прессования. Калибровка – почти всегда отделочная операция. Она позволяет достичь 1–2 класса точности при 7–9 классах чистоты поверхности. Механическая обработка спеченных изделий трудоемка и сопряжена с затруднениями из-за пористости; при этом трудно получить требуемую чистоту поверхности. Выполняют механическую обработку на больших скоростях твердосплавным режущим инструментом.

Экономическая эффективность изготовления деталей из порошков тем больше, чем больше серийность, так как стоимость пресс-форм и оборудования (прессов, печей) достаточно велика.

Практика показала, что детали из литья и проката черных металлов целесообразно переводить на изготовление из порошков при серийности 10000 штук, а детали из цветных металлов – при серийности 2000–3000 штук.

18.6.5. Современные направления порошковой металлургии

Прогресс в области порошковых материалов связан с разработкой новых методов оптимизации фракционного состава порошков

и совершенствованием технологии получения и компактирования ультрадисперсных и наноразмерных порошков.

Порошковая металлургия с использованием быстрозакаленных порошков позволяет получать однородный и изотропный материал вследствие реализации эффекта высокоскоростного затвердевания и применения последующего горячего изостатического прессования. *Металлургия гранул (ПМ ГИП-технология, PM HIP – Powder Metallurgy Hot Isostatic Pressing)* представляет перспективное направление в получении изделий сложной формы, например, из высоколегированных жаропрочных сталей и сплавов.

Быстрозакаленные сплавы характеризуются высокодисперсной дендритной, микрокристаллической, нанокристаллической или аморфной структурой, высокой однородностью химического состава, формированием аномально-пересыщенных твердых растворов, образованием метастабильных фаз, структурных и фазовых составляющих, что обеспечивает высокий уровень технологических и служебных свойств.

Рассматривается как перспективное применение метода *механоактивации (mechanical alloying)* для получения заготовок сталей типа MA957 (Fe–14 Cr–0,9 Ti–0,3 Mo–0,1 Al и 0,25 Y_2O_3, % мас.), упрочненных высокодисперсными частицами оксидов (дисперсноупрочненные (ДУ), Oxide Dispersion Strengthened (ODS) материалы) с использованием быстрозакаленных порошков.

MIM-технология (Metal Injection Moulding) представляет собой современный метод изготовления изделий точной геометрии, сложной формы, переменного состава из быстрозакаленных порошков легированных сталей, сочетающий высокие качество и свойства изделий с высокой производительностью и низкой стоимостью. Эта технология дополняет существующие методы традиционной порошковой металлургии с использованием прессования, спекания, механической обработки и метод литья по выплавляемым моделям. MIM-технология, как и другие методы порошковой металлургии позволяет конструировать изделия переменного состава, например для роторов измерителей скорости вращения, из аустенитной стали 316L с элементами из магнитно-мягкой стали 17-4PH. Быстроразвивающийся рынок ее применения охватывает такие направления как автомобильная, часовая, ювелирная про-

мышленность, медицина и др. Сущность метода состоит в использовании быстрозакаленных сферических порошков диаметром менее 20 мкм, получаемых распылением расплава, что, в частности, позволяет обеспечить высокую точность заполнения сложных форм при прессовании и соответственно точность изготовления изделий.

18.7. Методы сварки

18.7.1. Классификация способов сварки плавлением и давлением

Сваркой называют процесс получения неразъемного соединения в результате возникновения атомно-молекулярных связей между соединяемыми деталями. Сварные соединения можно получать двумя принципиально разными путями – *сваркой плавлением* и *сваркой давлением*. При сварке плавлением атомно-молекулярные связи между деталями создают, оплавляя их примыкающие кромки так, чтобы получилась смачивающая их общая ванна. При сварке давлением обязательным является совместная пластическая деформация деталей сжатием зоны соединения. Этим обеспечивается очистка свариваемых поверхностей от пленок загрязнений, изменение их рельефа и образование атомно-молекулярных связей. Существуют и комбинированные процессы, когда металл доводят до расплавления и обжимают зону сварки (например, при точечной контактной сварке).

Нагрев свариваемых деталей осуществляют разными способами: электрической дугой, газокислородным пламенем, прямым пропусканием тока, лазером и т. д. По-разному обеспечиваются защита зоны сварки от воздействия воздуха и ее принудительная деформация. Отсюда – многообразие технологических процессов сварки. Сейчас их известно более семидесяти. Одни процессы применяются широко, другие – ограниченно, но сварка в целом является наиболее важным способом получения неразъемных соединений.

В судостроении, например, использование сварки вместо клепки позволило сократить цикл строительства судов в 5–10 раз и на 20–25 % снизить их металлоемкость. В строительстве предварительная

подготовка крупных сварных блоков и их последующая сборка и сварка на монтаже в 2–3 раза и более ускоряет сооружение мостов, крупных резервуаров, цементных печей, нефтеперерабатывающих установок, доменных печей. Сейчас практически все строительные металлоконструкции – сварные. На изготовление сварных конструкций расходуется около половины выплавляемой стали.

Доминирующее положение в производстве уже около полувека занимает дуговая сварка. На нее приходится более 60% всего объема сварочных работ.

Свариваемость сплава зависит от комплекса свойств, определяющих возможность получить сварное соединение с требуемой прочностью при принятом технологическом процессе сварки. Одни сплавы можно сваривать по простейшей технологии, получая соединения высокого качества, при сварке других необходимы строгое соблюдение режимов, специальный выбор материалов, а в некоторых случаях – подогрев, проковка швов. Третьи сплавы можно сваривать только с предварительным и сопутствующим подогревом, последующей термической обработкой и т.д. Наконец, четвертые сплавы, склонные к образованию трещин, во время сварки необходимо подогревать, а после нее проводить термическую обработку. Перечисленные группы сплавов называют соответственно хорошо, удовлетворительно, ограниченно и плохо сваривающимися.

Свариваемость главным образом зависит от химического состава сплавов, поэтому для сварных конструкций используют стали и сплавы только определенных составов. Свариваемость некоторых сталей и цветных сплавов зависит от их структурного состояния, поэтому перед сваркой таких материалов может быть необходима термическая обработка.

В структуре сварного соединения можно выделить три участка: литую зону, зону частичного расплавления или переходную зону и зону *термического влияния*. Зона термического влияния – это участки основного металла, в которых под влиянием термического цикла сварки происходит изменение структурно-фазового состояния. Как правило, это приводит к ухудшению прочностных свойств основного металла. Могут быть участки с закалочными структурами (зона нормализации) и, наконец, участки, в которых проходят отпуск или старение. В некоторых сплавах идут и другие процессы.

Ширина зоны термического влияния и отдельных ее зон зависит от свойств материала и режима сварки.

18.7.2. Некоторые основные виды сварки

Дуговая сварка. Ручная дуговая сварка *плавящимися электродами* – самый распространенный способ дуговой сварки. Электрическая дуга между изделием и электродом, закрепленном в электрододержателе, оплавляет металл в зоне сварки. Все операции по зажиганию дуги, перемещению ее относительно изделия и подаче электрода выполняются вручную сварщиком. Стали, чугуны и многие цветные металлы можно сваривать этим способом, изменяя марку электрода и режим сварки.

При ручной дуговой сварке плавящимся электродом металл шва состоит главным образом из материала электрода. Поэтому характеристики электрода оказывают решающее влияние на качество шва. Электрод должен обеспечивать получение наплавленного металла с требуемыми прочностными и другими эксплуатационными характеристиками (например, коррозионной стойкостью). Кроме того, он должен иметь приемлемые сварочно-технологические свойства. К ним относятся устойчивость горения дуги, возможность сварки в различных пространственных положениях, отсутствие трещин и пор в шве, легкость очистки шва от шлака, производительность. Основные характеристики электрода определяются составом покрытия стержня и толщиной покрытия.

В процессе сварки по мере плавления стержня электрода покрытие расплавляется и создает шлак или газ, защищающий сварочную ванну от контакта с воздухом. Кроме того, в покрытие входят компоненты, стабилизирующие горение дуги, раскисляющие и легирующие металл швы.

В качестве шлако- и газообразующих компонентов используют мрамор, мел, плавиковый шпат, рутил, целлюлозу и др. Связующим в большинстве электродов является жидкое стекло (силикат натрия или калия). Стабилизаторами дуги служат вещества, содержащие щелочные и щелочноземельные металлы, понижающие потенциал ионизации дугового газа. В качестве раскислителей и легирующих добавок используют порошки соответствующих

ферросплавов, лигатур и чистых металлов. Многие составляющие покрытий выполняют сразу несколько функций. Например, мрамор – это шлако- и газообразующее вещество и стабилизатор дуги, жидкое стекло – связка, шлакообразующее вещество и стабилизатор, а алюминобариевая лигатура – раскислитель и стабилизатор.

Аргоно-дуговая сварка (АДС) *вольфрамовым электродом* – один из самых универсальных и распространенных процессов дуговой сварки. В этом случае дуга горит между нерасходуемым вольфрамовым электродом и деталью. Через кольцевое сопло горелки, по оси которого расположен электрод, непрерывно подают инертный газ (аргон или гелий), защищающий сварочную ванну. Присадочный материал в виде прутков или проволоки подают в дугу сбоку вручную. Инертный газ обеспечивает более эффективную защиту сварочной ванны, чем при других способах дуговой сварки. Поэтому дуговую сварку вольфрамовым электродом в инертных газах широко применяют для химически активных материалов, которые необходимо особо тщательно изолировать от воздуха, например: алюминиевых, магниевых и жаропрочных сплавов, высоколегированных сталей, титана и др. Для алюминиевых сплавов это основной способ сварки плавлением. Лимитируют область применения АДС дороговизна и дефицитность аргона и гелия. В качестве электродов используют прутки и проволоку из чистого вольфрама, вольфрама с примерно 1,5 % оксида лантана, иттрия или тория. Введение оксидов приводит к снижению работы выхода электронов и позволяет повысить сварочный ток.

Электрошлаковая сварка. *Электрошлаковая* сварка, разработанная в институте электросварки им. Е. О. Патона, заключается в следующем. В замкнутое пространство между водоохлаждаемыми медными пластинами и вертикально установленными кромками свариваемых деталей засыпают флюс и подают электродную проволоку. Источник питания подсоединяют к электродной проволоке и свариваемым деталям. В начале процесса возбуждают дугу, флюс плавится и образуется электропроводный шлак. Шлак шунтирует дугу, она гаснет, и выходная цепь источника питания замыкается через шлак – начинается собственно электрошлаковый процесс. Ток, проходя через шлак, разогревает его до высокой температуры, в результате чего плавятся основной металл и электрод. Расплав

стекает вниз, выжимая шлак, и затвердевает. Так постепенно формируется весь шов.

Сварку больших толщин осуществляют электродной проволокой, металлическими пластинами или лентой.

Флюсы для электрошлаковой сварки должны обладать высокой электропроводностью в жидком состоянии и оптимальной вязкостью, что обеспечивают повышенным количеством плавикового шпата CaF_2, причем флюсы для сварки высоколегированных сталей на 70–100 % состоят из CaF_2. Для начала электрошлакового процесса без возбуждения дуги используют электропроводный флюс в твердом состоянии.

При сварке конструкций с толщиной стенки более 40–60 мм производительность электрошлаковой сварки в 6–10 раз больше, чем автоматической сварки под флюсом. При этом существенно уменьшается расход электроэнергии и сварочных материалов (флюса и проволоки).

Существенный недостаток электрошлаковой сварки, ограничивающий ее применение, – это сильный разогрев околошовной зоны и, следовательно, возможность изменения СФС свариваемых сплавов. Это приводит к изменению свойств сплава, главным образом к повышению критической температуры хрупкости. Радикальный путь восстановления исходного уровня свойств сплава – это термическая обработка сварного изделия. Для повышения вязкости металла в околошовной зоне применяют электрошлаковую сварку с пониженной энергией, способы ускорения охлаждения шва во время сварки и местную термическую обработку сварных соединений

Электронно-лучевая сварка. Свариваемые детали, собранные без зазора или с маленьким зазором, помещают в вакуумную камеру и оплавляют зону сварки электронным пучком. При поглощении электронов с энергией порядка несколько десятков кэВ происходит разогрев и оплавление металла. Перемещая электронный луч вдоль стыка, получают сварной шов. Установка для электронно-лучевой сварки состоит из электронной пушки, вакуумных камер, устройств для перемещения луча вдоль стыка, блоков питания и управления. Электронная пушка предназначена для создания и фокусирования пучка электронов. Для фокусировки пучка электронов на деталь применяют магнитные линзы-катушки. Они позволяют фокусиро-

вать электронный луч в пятно диаметром 0,1–0,5 мм. Мощность нагрева электронным лучом (при токе в сотни миллиампер) может достигать 1,5–100 кВт и больше. Рабочий вакуум в камерах электронно-лучевых установок составляет 10^{-2}–10^{-3} Па. Перемещение луча вдоль линии соединения достигается либо чисто механическим перемещением деталей при неподвижном луче, либо отклонением луча электрическим или магнитным полем, что удобно для автоматизации процесса.

Режим и интенсивность нагрева можно точно и просто регулировать изменением тока луча, напряжения, фокусировки и времени. Интенсивность нагрева можно регулировать в очень широких пределах от 10^2 до $5 \cdot 10^8$ Вт/см^2. Первая цифра соответствует интенсивности нагрева газовой горелкой, вторая – сфокусированному лазерному излучению. Это делает электронно-лучевой нагрев универсальным, применимым для самых разнообразных процессов термической обработки, пайки, сварки, резки. Сварку выполняют на режимах, обеспечивающих интенсивность нагрева порядка 10^6 Вт/см^2, так как при чрезмерной интенсивности нагрева металл мгновенно испаряется и вместо сварки происходит резка.

Процессу электронно-лучевой сварки присущи две характерные особенности: первая – сварка протекает в вакууме, вторая – интенсивность нагрева очень велика.

Вакуум является идеальной защитной средой для сварки химически активных металлов. Парциальное давление кислорода и азота уже при вакууме 1,3 Па меньше, чем в особо чистом аргоне при атмосферном давлении. В камерах электронно-лучевых установок давление еще на 2–3 порядка ниже, поэтому при электронно-лучевой сварке происходит не поглощение газов из окружающей среды, а *дегазация* расплавленного металла, соответственно, изменяются и свойства. Так, при сварке циркония в камере с аргоном твердость шва почти вдвое больше твердости основного металла, а при электронно-лучевой сварке шов даже несколько мягче основного металла. Поэтому электронно-лучевой сваркой сваривают конструкции из циркония, молибдена, хрома, ванадия и других химически активных металлов.

Интенсивный точечный нагрев при электронно-лучевой сварке приводит к очень быстрому плавлению и затвердеванию металла. В

результате шов получается мелкозернистым с высокими механическими свойствами, а ширина зоны термического влияния сводится до минимума, в ряде случаев практически до нуля. Это позволяет сваривать сплавы, чувствительные к нагреву, а также предварительно закаленные изделия без ухудшения свойств околошовной зоны.

Благодаря интенсивному нагреву, шов имеет вид длинного узкого клина, соотношение глубины проплава и ширины шва 10–12 («кинжальный проплав»). Площадь зоны проплавления при электронно-лучевой сварке примерно в 25 раз меньше, чем при дуговой. В результате сводятся до минимума сварочные деформации и резко сокращается затрата энергии на единицу длины шва. При дуговой сварке она в 10–15 раз больше.

Малый диаметр электронного пучка и его независимость от свариваемого изделия позволяют выполнять сварные соединения в узких разделах и труднодоступных местах, что невозможно другими способами сварки. Когда нет доступа к одному из элементов конструкции, выполняют прорезные швы: сварное соединение получают, проплавляя насквозь один из элементов. Удается также получать сварные соединения проплавлением трех–четырех стыков одновременно (рис. 18.14).

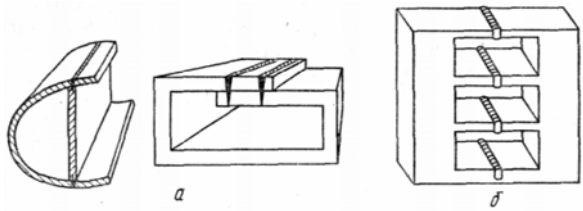


Рис. 18.14. Проплавные (*а*) и трехстыковое (*б*) соединения при электроннолучевой сварке

Регулирование мощности нагрева электронным лучом позволяет осуществлять сварку почти любых сплавов, в том числе тугоплавких и редких металлов, сталей и цветных сплавов.

Отсутствие деформаций при электронно-лучевой сварке способствует широкому применению ее в машиностроении, так как сварные детали можно использовать без последующей механической обработки.

Основные препятствия на пути к более широкому применению электронно-лучевой сварки – это сложность и дороговизна установок, особенно с большими вакуумными камерами, и необходимость защиты персонала от мощного потока рентгеновского излучения, возникающего при работе установки.

Газовая сварка. Интенсивность нагрева металла газокислородным пламенем невелика (10^2–10^3 Вт/см^2), гораздо меньше, чем при дуговой сварке (10^3–10^5 Вт/см^2). Поэтому газовым пламенем металл нагревается медленнее, чем дугой, и ширина зоны термического влияния значительно больше.

Управлять процессом нагрева и расплавления металла при газовой сварке легче, чем при дуговой: процесс не такой быстрый, визуально контролируется, можно в широких пределах изменять интенсивность нагрева, приближая – отдаляя или наклоняя горелку. Это очень существенно при сварке малых толщин.

Газовую сварку широко применяют во многих отраслях для изготовления изделий из тонкого листа, трубопроводов небольшого диаметра, сварки чугуна, бронзы и цветных сплавов, а также для выполнения *наплавочных* работ. Очень часто газовую сварку используют для выполнения работ в полевых условиях, где нет электроэнергии, и для выполнения различных ремонтных работ (сварка труб в зданиях, кабин автомобилей и дорожных машин и др.). Основные недостатки газовой сварки по сравнению с ручной дуговой: меньшая производительность и экономичность при толщинах более 5 мм, большие деформации основного металла, перегрев и рост зерна в сварном соединении.

Наиболее универсальным и эффективным горючим газом для газовой сварки является ацетилен. Температура ацетилено-кислородного пламени достигает 3150 °С. Она выше, чем при сжигании любого другого газа. Но ацетилен дорог и взрывоопасен, поэтому в ряде случаев вместо ацетилена используют другие горючие газы – природный газ, пропан-бутановые смеси, а также керосин и бензин. Такая замена возможна при сварке всех металлов, кроме легированной стали, меди, никеля и его сплавов, серебра.

Ацетилен и кислород смешивают в нужной пропорции в сварочной горелке. Горючая смесь, выходящая из мундштука горелки, сгорает, создавая устойчивое и концентрированное высокотемпе-

ратурное сварочное пламя. В пламени сварочной горелки выделяют три зоны: ярко светящийся внутренний конус (ядро), основанием которого является отверстие мундштука, довольно четко очерченную внутреннюю зону и наружную зону – факел пламени. Для полного сгорания одного объема ацетилена нужно 2,5 объема кислорода. В горелку же подают один – полтора объема кислорода, а остальной кислород поступает из окружающего воздуха. В ядре пламени много непрореагировавшего кислорода, во внутренней зоне в основном происходит окисление ацетилена подаваемым кислородом, в факеле – догорание ацетилена за счет кислорода воздуха. В ацетилено-кислородного пламени эти три зоны легко различимы визуально.

В зависимости от отношения объемов кислород–ацетилен различают три основных вида пламени: *нормальное* – не вызывающее окисления металла или насыщения его углеродом, *окислительное* – вызывающее окисление металла, и *науглероживающее* – вызывающее переход углерода из продуктов горения в металл.

В большинстве случаев сварку выполняют нормальным пламенем. Иногда используют слегка науглероживающее или слегка окислительное пламя.

18.7.3. Специальные виды сварки

Плазменная сварка, или сварка сжатой дугой – это особый вид сварки дугой прямого действия в среде защитного газа. При этом металл нагревается потоком плазмы с температурой до 20 000–30 000 °С, истекающим со сверхзвуковой скоростью. В камере плазмотрона помещается вольфрамовый электрод и между ним и деталью горит дуга. Через камеру под давлением подается плазмообразующий газ (аргон, гелий и др.). Ось потока газа совпадает с осью дуги. Газ проходит через сопло на выходе плазмотрона, обжимается и приобретает высокие температуру, степень ионизации и скорость. По кольцевому каналу вокруг плазменного сопла дополнительно подают инертный газ для защиты зоны сварки. Защита необходима, потому что плазменная струя вытекает с большой скоростью и увлекает за собой в зону сварки окружающий воздух. В качестве защитного газа используют аргон, азот, смесь аргона с

водородом, гелием или азотом – в зависимости от свойств свариваемого материала.

Интенсивность нагрева металла плазменной струей больше, чем при дуговой сварке, поэтому ее можно использовать для высокопроизводительной сварки, а также для резки металла. Этим способом сваривают медь и ее сплавы, алюминиевые сплавы, высоколегированные стали. Толщина свариваемого металла от 0,5 до 12 мм, а скорость сварки 4–30 м/ч и больше.

Широкое применение получила *микроплазменная* сварка для сварки высоколегированной стали и различных цветных металлов толщиной до 0,5 мм со скоростями до 25 м/ч. Стабильное горение дуги и устойчивость микроплазмы на малых токах (0,1 А и выше) достигается благодаря непрерывному горению вспомогательной «дежурной» дуги между электродом и соплом плазмотрона, а также благодаря сильному сжатию столба дуги из-за малого диаметра сопла (диаметр канала в нем меньше 1 мм). При микроплазменной сварке часто необходимо дополнительно подавать инертный газ для защиты остывающих участков и обратной стороны сварного шва.

Микроплазменную сварку выполняют вручную и автоматически и используют для сварки таких изделий, как сильфоны, мембраны, миниатюрные трубопроводы, полупроводниковые приборы.

Лазерная сварка – это способ сварки плавлением, при котором металл нагревают излучением лазера. Интенсивность нагрева металла (плотность потока мощности) сфокусированным лазерным излучением может достигать $5 \cdot 10^8$ Вт/см^2, что достаточно для мгновенного испарения металла. Сварку осуществляют при меньших интенсивностях нагрева.

Основное достоинство лазерной сварки – быстрый точечный нагрев металла до плавления. Это позволяет свести к минимуму ширину околошовной зоны, сварочные напряжения и деформации. Механизм процессов при лазерной сварке во многом схож с электронно-лучевой сваркой, но для выполнения лазерной сварки не обязательно вакуумировать изделие и не требуется защита персонала от рентгеновского излучения. Мощность лазерных сварочных установок ограничена несколькими киловаттами, тогда как мощность электронно-лучевых установок может быть любой. Кроме того, КПД преобразования энергии в лазерное излучение очень ни-

зок – не превышает нескольких процентов. Поэтому лазером сваривают преимущественно толщины до 1 мм.

«Холодная» сварка – это сварка давлением при комнатной температуре. Наиболее распространены точечная и стыковая холодная сварка. Точечной сваркой сваривают внахлестку листы толщиной до 0,2–15 мм, сжимая их круглыми или прямоугольными пуансонами. Для получения сварной точки пуансон вдавливают на глубину 0,7–0,9 толщины свариваемых деталей. Таким способом можно сваривать только пластичные металлы – алюминий, никель, медь, технически чистое железо, свинец и некоторые другие. Давление, необходимое для сварки, составляет для меди 2000 МПа, а для отожженного алюминия 600 МПа.

Диффузионная сварка – это способ сварки давлением в вакууме. Свариваемые детали сжимают, нагревают в вакууме до температуры, не превышающей 0,8 температуры плавления, и длительно выдерживают. Длительная выдержка при нагреве и сжатии способствует протеканию процессов диффузии в металле и позволяет получать соединения при небольшой пластической деформации. В большинстве случаев деформируются только микровыступы на соединяемых поверхностях, и изменение размеров узла в целом ничтожно мало. Диффузионную сварку можно осуществлять не только в вакууме, но и в защитных газах – гелии, аргоне, водороде.

Этим способом можно соединять практически любые металлы, а также металлы с полупроводниками и другими неметаллическими материалами (например, медь с сапфиром). Основные достоинства метода, определяющие область его применения, – это ничтожно малая деформация, возможность получения сварного соединения при относительно низких температурах и сварка разнородных материалов. Диффузионную сварку широко применяют в электронной промышленности (сварка металлических выводов с полупроводниками, сварка магнитов и др.). Имеется опыт применения ее для изготовления деталей сложной формы в машиностроении.

Сварка трением – это способ сварки давлением с нагревом, при котором свариваемые поверхности нагревают трением одну о другую. В простейшем случае сварку трением встык осуществляют, вращая одну деталь, когда другая неподвижна, и сжимая их осевым усилием. Трущиеся поверхности разогреваются, трение способст-

вует разрушению оксидных пленок на них. Затем вращение прекращают, продолжая сжатие, и совместная пластическая деформация приводит к образованию соединения, как при стыковой контактной сварке. Осевое усилие в процессе сварки может оставаться неизменным, а может и меняться. Часто в конце процесса прикладывают увеличенное «ковочное» усилие.

Основные достоинства сварки трением – простота, малая энергоемкость, стабильность качества соединений, высокая производительность, возможность сварки разнородных металлов, а также металлов с керамикой. Диапазон свариваемых сечений 30–8000 мм^2. Наиболее широко сварку трением используют в крупносерийном и массовом производстве (например, при изготовлении сверл, калибров, клапанов двигателей и т. п.), когда одна часть детали делается из дорогой легированной стали, другая – из дешевой углеродистой.

Сварка взрывом – это особый вид сварки давлением. Соединение образуется при соударении двух свариваемых деталей (пластин) под действием ударной волны. Одну из пластин (неподвижную) укладывают на твердое массивное основание, вторую (метаемую) располагают под углом 3–10° к поверхности первой при расстоянии 2–3 мм в вершине угла. На метаемую пластину накладывают равномерным слоем взрывчатое вещество и около вершины угла устанавливают электродетонатор. При взрыве детонатора развивается давление до 20 ГПа, сообщающее метаемой пластине скорость более 1000 м/с. Соударение метаемой пластины с неподвижной сопровождается местной пластической деформацией и нагревом металла. При этом пластины очищаются и свариваются, обычно с образованием волнистой границы между свариваемыми деталями.

Соединение при сварке взрывом, в отличие от всех других способов сварки, образуется практически мгновенно – за микросекунды. Благодаря этому взрывом можно сваривать разнородные металлы, которые не свариваются другими способами из-за образования хрупких интерметаллических соединений. Взрывом можно сваривать и небольшие, и крупногабаритные изделия.

Способ применяют для получения биметаллических заготовок и деталей (например, плакирование коррозионностойкой сталью лопастей гидротурбин), а также для сварки различных деталей.

18.7.4. Проблемы создания сварных соединений атомной техники

Эксплуатационная надежность твэлов и других внутриреакторных устройств во многом определяется качеством соединения конструктивных элементов, обеспечивающим герметизацию твэлов, точное их дистанционирование внутри тепловыделяющих сборок (ТВС), а также ТВС в активной зоне. Наиболее распространенной технологией для соединения элементов различных конструкций является сварка: газо-дуговая, лазерная, электронно-лучевая, контактно-точечная, контактно-шовная, контактно-стыковая, магнитно-импульсная и диффузионная. Использование сварки обусловлено такими достоинствами, как высокая скорость процесса и его автоматизация, обеспечение сплошности, размера и формы изделий, норм герметичности, высокой коррозионной стойкости и прочностных характеристик соединений.

Однако качество сварки в значительной степени зависит от элементного и фазового составов соединяемых материалов, однородности их структуры и качества технологии получения. При отклонении от технологических требований при сварке могут наблюдаться непровары и трещины в зоне шва и в зоне термического влияния, поры, газовые каналы (свищи, вздутия) и другие дефекты.

Особенно сложным обеспечение качества соединений становится при сварке дисперсно-упрочненных материалов, имеющих сложную температурную зависимость пластических характеристик, а также при сварке разнородных материалов, переходников разнородных металлов. Лидирующей технологией при производстве переходников, например, сталь–титан и сталь–цирконий является метод сварки в твёрдой фазе (ударом, взрывом, совместным прессованием, экструзией и т. д.). К существенным недостаткам сварки в твёрдой фазе переходников, включая диффузионную сварку, можно отнести достаточно сложную технологию, требующую специального производственного оборудования. Для получения надёжного соединения необходимо иметь большие развитые площади контакта сопрягаемых деталей и т.д.

При контактно-стыковой сварке изделий требуется определенная ширина контактной зоны, равная не менее диаметра электрода.

Это накладывает определенные ограничения на конструкцию изделий. Наличие зазоров, зоны термического влияния, остаточных напряжений – это все особенности технологии сварки.

18.8. Методы пайки

Пайка – это процесс соединения частей изделия с помощью введенного между ними промежуточного материала – припоя, температура плавления которого ниже, чем у паяемых металлов. Процесс пайки схож со сваркой плавлением, но при сварке плавятся и присадочный, и основной металл, при пайке же плавится только припой, а основной материал изделия не доводится до расплавления. Паяное соединение образуется при затвердевании припоя благодаря физико-химическому взаимодействию между припоем и основным металлом.

18.8.1. Технологическая классификация способов пайки

Современные процессы пайки подразделяют по температуре плавления припоя на две группы: пайка низкотемпературными припоями ($t_{пл}$ до 450 °С) и пайка высокотемпературными припоями ($t_{пл}$ выше 450 °С). Низкотемпературные припои используют в промышленности и в быту для пайки изделий, которые не подвергаются воздействию высоких температур и значительных механических нагрузок. Высокотемпературные припои применяют тогда, когда требуются высокая прочность и (или) работоспособность при повышенных температурах.

Нагрев при пайке осуществляют разными способами. Основные из них – пайка в печах, индукционная, сопротивлением, погружением в расплавы солей или припоев, паяльниками, нагреванием электронным пучком или лезерным излучением.

По условиям заполнения зазора и механизму образования паяного соединения способы пайки подразделяют на капиллярный, некапиллярный, контактно-реактивный, реактивно-флюсовый и диффузионный. При *капиллярной* пайке припой затекает в зазор и удерживается в нем под действием капиллярных сил. При *контактно-реактивной* пайке между соединяемыми металлами или

между припоем и соединяемыми металлами проходит твердофазное взаимодействие с образованием в контакте между ними нового сплава, более легкоплавкого, чем паяемые материалы; при его затвердевании образуется паяный шов. При *реактивно-флюсовой* пайке припой образуется в результате взаимодействия основного металла с флюсом. *Диффузионная* пайка – это процесс, при котором паяный шов затвердевает при температуре, превышающей температуру солидуса припоя.

Пайка имеет ряд значительных преимуществ перед сваркой благодаря возможности: соединять детали без расплавления основного металла, без нарушения геометрических размеров изделия, без зон гетерогенных структурно-фазовых состояний, соединять всевозможные сплавы, в том числе плохо сваривающиеся, одинаковые и разнородные, а также соединять металл со стеклом, керамикой графитом, полупроводниками; формировать соединения практически одновременно по всем поверхностям контакта, а не последовательно, как при сварке, изготавливать такие сложные по конструкции узлы, какие невозможно сделать другими способами; получать (формировать) качественные физические швы при соединении деталей в различных пространственных положениях; совмещать операции пайки и термической обработки при использовании одного и того же нагревательного оборудования.

Кромки деталей не оплавляются, поэтому при пайке можно сохранить размеры и форму деталей и паяного узла в целом.

Многие паяные соединения можно распаивать, что важно при монтаже и ремонте в приборостроении. Процесс пайки легко поддается механизации и автоматизации, особенно при массовом производстве. Все это обеспечило широкое применение пайки в разных областях машиностроения.

18.8.2. Технологические и вспомогательные материалы при пайке

Припои. Припои относят к *технологическим* материалам и подразделяют по температуре плавления на низкотемпературные (до 450 °С) и высокотемпературные (свыше 450 °С). Применяют припои в виде проволоки, ленты, фольги, штампованных колец, порошков или паст, смешанных с флюсами.

Низкотемпературные припои. Наиболее распространенными низкотемпературными припоями являются оловянно-свинцовые (ПОС). Они обладают высокими технологическими свойствами, весьма пластичны. Пайку этими припоями проводят обычно при нагреве паяльником. Для повышения прочности в ПОС вводят сурьму. Припои на основе олова, содержащие серебро, сурьму, медь, обладают высокой коррозионной стойкостью и применяются для пайки проводов, работающих во всех климатических условиях, без защиты соединений лакокрасочными покрытиями. Временное сопротивление большинства припоев этой группы 32–45 МПа, относительное удлинение 35–50 %, предел прочности паяных соединений на срез 22–32 МПа.

Для пайки паяльником латуни и меди используют припои на основе свинца с 1,5–3 % Ag. Они имеют большую термостойкость, чем оловянно-свинцовые, но уступают им по технологическим свойствам.

Для низкотемпературной пайки изделий из алюминиевых и цинковых сплавов используют припои на основе цинка с оловом.

Широкое применение при пайке полупроводниковых материалов, стеклянных и кварцевых изделий, вакуумных соединений, узлов криогенной техники получили индиевые припои, содержащие от 42 до 97 % In. Они легкоплавкие (температуры плавления в пределах 72–156 °С), хорошо смачивают металлы и неметаллические материалы, обладают высокой коррозионной стойкостью и пластичностью. Последнее позволяет паять ими материалы с разными температурными коэффициентами линейного расширения.

Высокотемпературные припои. Широкое применение для пайки углеродистых и многих легированных сталей, никеля и никелевых сплавов получили медь, латунь и ряд других медных сплавов. Медь – самый распространенный припой для пайки в вакууме. Она обладает хорошей жидкотекучестью и легко затекает в капиллярные зазоры. Этим пользуются, когда необходимы соединения протяженностью более 15–20 мм. При пайке протяженных соединений в вакууме и в защитных средах медь на стальные детали наносят электролитически слоем 5–15 мкм. Существенный недостаток меди как припоя – высокая температура плавления.

Латунями паяют углеродистые стали, медь и чугун при быстром нагреве токами высокой частоты, в печах, пламенем газовой горелки или в соляных ваннах; в качестве флюсов используют буру и различные смеси. В газовых защитных средах и в вакууме латунями не паяют из-за испарения цинка. В качестве припоев можно использовать простые латуни (сплавы медь–цинк), но лучше пользоваться латунями с небольшим количеством кремния и олова. Кремний является активным раскислителем, поэтому цинк испаряется меньше и швы получаются более плотными. Температуры полного расплавления медно-цинковых припоев 825–980 °С, временное сопротивление 210–340 МПа, относительное удлинение – 1–48 %.

Изделия из коррозионностойких сталей паяют в вакууме или в инертных газах припоями на основе медь–никель и медь–никель–марганец. Они позволяют получать соединения с пределом выносливости 200–240 МПа. Температуры полного расплавления этих припоев 900–1280 °С. При пайке в вакууме марганец из припоя частично испаряется, и температура плавления припоя растет. Поэтому температура распайки соединения выше температуры пайки, и соединение является жаропрочным до 500°С и выше.

В электротехнической промышленности для пайки меди и ее сплавов широко применяют сплавы меди с фосфором (4–9) % Р и добавками других элементов. Медь и ряд медных сплавов можно паять этими припоями без флюсов, так как они самофлюсующиеся. Температура полного расплавления медно-фосфорных припоев – 850°С. Медно-фосфорные припои, содержащие серебро, более пластичны и легкоплавки, чем простые медно-фосфорные.

Изделия из меди и стали, испытывающие повышенные статические и вибрационные нагрузки, предпочтительно паять серебряными припоями (15–71 % Ag, остальное – медь и добавки). Они отличаются высокой пластичностью и технологичны. Особенно широко применяют припой, содержащий 72% Ag, эвтектический сплав с очень хорошими технологическими свойствами; температура плавления его 779 °С. При пайке этими припоями применимы все виды нагрева (кроме паяльников), флюсы, газовые среды и вакуум. Предел прочности на срез при пайке низкоуглеродистых сталей серебряными припоями больше их предела текучести. Введение лития,

цинка и других элементов позволяет снижать температуру плавления серебряных припоев и регулировать их свойства. Применение серебряных припоев лимитируется лишь дефицитностью серебра.

Для пайки коррозионностойких, жаропрочных и жаростойких сталей и сплавов широко применяют никелевые припои. Большинство из них содержит хром, повышающий жаропрочность и жаростойкость, а также элементы, снижающие температуру плавления (Si, P, B, Mn и др.). Температуры плавления этих припоев находятся в интервале 900–1280 °С. Легирование никелевых припоев бором и щелочными металлами обеспечивает им самофлюсуемость и позволяет паять коррозионностойкие и конструкционные стали в среде аргона без флюсов.

Алюминиевые сплавы паяют преимущественно припоями на основе сплавов системы алюминий–кремний. Обычно используют эвтектический сплав, содержащий 12% Si и плавящийся при 577 °С. Снизить температуру плавления припоя можно, вводя в него медь. Наиболее легкоплавок припой, содержащий 6% Si и 28 % Cu ($t_{пл}$ = = 525 °С). Все припои системы Al–Si–Cu пригодны для пайки сплавов, не упрочняемых термической обработкой. Введение цинка и германия в припой позволяет снизить температуру полного расплавления до 460–500°С и паять термически упрочненные сплавы (например, дуралюмины).

Припои на основе магния применяют преимущественно для пайки магния и его сплавов. Легирующие элементы в этих припоях – алюминий, цинк и другие; температура их полного расплавления не превышает 600 °С. При пайке этими припоями в печах или газовой горелкой необходимы флюсы, предохраняющие припой от воспламенения.

Флюсы при пайке относят к *вспомогательным материалам.* Для низкотемпературной пайки используют канифольные и галогенидные флюсы. Канифоль удаляет оксиды таких металлов, как медь, серебро, олово, и широко используется для пайки соединений, когда после пайки нельзя промыть изделие: остатки канифоли не вызывают коррозии. Применяют чистую канифоль и раствор канифоли в спирте. В последние годы получили применение канифольные флюсы с добавками хлоридов, анилина и других органи-

ческих веществ. С их помощью можно паять не только медные сплавы, но также стали, оцинкованное и никелированное железо.

Галогенидные флюсы можно использовать для низкотемпературной пайки почти всех черных и цветных металлов. Шире всего применяют хлористый аммоний и хлористый цинк, а также смеси, содержащие эти и другие хлориды. В последние годы все большее применение получают флюсы на основе солянокислого гидразина, анилина и других органических веществ. Соли гидразина при нагреве разлагаются с выделением водорода и хлористого водорода. Анилин имеет высокую флюсующую активность, причем анилиновые флюсы при пайке дают остаток, защищающий шов от коррозии.

Широкое распространение получили канифольные флюсы, содержащие в различных сочетаниях неорганические вещества (галогениды, бориды и др.) и органические (гидразин, глицерин и др.). Такие флюсы успешно применяют для пайки меди, различных конструкционных и коррозионностойких сплавов.

Для пайки алюминиевых и магниевых сплавов используют высокоактивные флюсы на основе хлоридов, фторборатов и органических веществ.

Флюсы для высокотемпературной пайки. При пайке углеродистых сталей, чугуна и медных сплавов медно-цинковыми и серебряными припоями в качестве флюса используют борную кислоту и буру в различных сочетаниях. При пайке легированных сталей и жаропрочных сплавов флюсующего действия буры и борной кислоты недостаточно, и в состав флюса вводят галогениды. Чаще всего вводят фториды натрия, калия, лития и кальция, а также фторбораты натрия и калия.

Флюсы для высокотемпературной пайки алюминиевых, магниевых и титановых сплавов состоят из различных хлоридов и фторидов.

18.8.3. Быстрозакаленные припои

К недостаткам пайки можно отнести загрязнение паяных швов в случае использования флюсов, развитие ликвационных процессов и пористости при использовании припоев с широким интервалом кристаллизации, образование и рост хрупких интерметаллидных

фаз при пайке разнородных материалов, рост зерна в основном металле вследствие длительности процесса пайки, ограниченность выбора сплавов-припоев, совместимых с паяемыми материалами и отвечающих требованиям последующей эксплуатации паяного соединения. В целом используемые сегодня припои обладают рядом недостатков, связанных как с их химическим составом, так и с формой применения. В связи с этим весьма перспективными представляются новые высокотемпературные ленточные и порошковые припои, полученные в аморфном или микрокристаллическом состоянии методом быстрого затвердевания расплава и обладающие рядом уникальных свойств, – быстрозакаленные припои (БЗП).

Положительными характеристиками БЗП являются высокая химическая и фазовая однородность, достигаемые за счет фиксации в твердом состоянии жидкоподобной аморфной структуры или формирования микрокристаллической (нанокристаллической) структуры. При закалке металлических расплавов со скоростями 10^4–10^6 К/с фиксируют: состояние пересыщенного твердого раствора ($\alpha_т \approx \alpha_ж > \alpha_{равн}$), гомогенное по объему распределение легирующих компонентов, подобное распределению в расплаве, созданном индукционной плавкой. Кластерное строение (распределение по размером и объемная доля) в аморфных БЗП регулируется перегревом расплава. При производстве БЗП получают калиброванную гибкую ленту толщиной 20–100 мкм и шириной 2–50 мм. После размола предварительно термообработанной ленты можно получать микропорошки.

Физико-химические качества БЗП обусловливают значительно более высокую диффузионную и капиллярную активность по сравнению с кристаллическими аналогами, а также превосходную гибкость. Быстрое затвердевание сужает интервалы плавления и кристаллизации, что в сочетании с малой толщиной (20–50 мкм) обеспечивает “мгновенное” равномерное плавление припоя по всему объему. Аморфность структуры означает также идентичность физико-химических свойств произвольно взятого участка ленты из любой партии сплава-припоя (при условии, конечно, одинаковости химического состава исходного сплава), что, в свою очередь, означает непрерывность и однородность сколь угодно большого по площади паяного соединения.

К числу положительных эффектов применения БЗП можно отнести и тот факт, что при оптимальном термическом цикле пайки (~ 30 мин при $T > 700°$) вследствие высокой химической однородности припоя, узкого температурного интервала плавления, равномерного плавления припоя по объему, хорошей смачиваемости поверхности, высокой капиллярной и диффузионной активности компонентов расплавленного припоя в паяном шве отсутствуют интерметаллиды даже при пайке таких металлов, как Be–Cu. Важно, что применение БЗП часто не требует дополнительной обработки паяемых поверхностей металлов. Для полной реализации свойств, заложенных в структурном состоянии БЗП, можно широко варьировать скоростями нагрева и охлаждения паяемой сборки.

Быстрозакаленные аморфные и микрокристаллические сплавы, получаемые в виде порошков при распылении расплава или лент (фольг) методом спиннингования, быстрой закалки плоской струи расплава, применяют в качестве припоев для высокотемпературной пайки соединений из циркония, титана, никеля, меди, стали и ряда других материалов. Некоторые составы БЗП и режимы их использования для пайки различных материалов приведены в табл. 18.1.

Пайка циркониевых изделий в атомной технике проводилась с испытанием припоев на основе Au, Ag, Pd с добавками Cu, Ni, Mn, Co, Be. Большинство этих припоев продемонстрировало значительное взаимодействие с цирконием с образованием соответствующих фаз. Для снижения физико-химического взаимодействия были использованы добавки в припой Zr или применены припои на основе циркония: Zr–Ni–Mn–Ag–B, Zr–Be–Sn. По комплексу механических свойств и коррозионной стойкости лучшими бинарными припоями являются сплавы Zr–50% Ag, Zr–29% Mn и Zr–24% Sn.

Применительно к пайке дистанционирующих решеток в тепловыделяющих сборках ядерных реакторов лучшим припоем по результатам длительных коррозионных (гидродинамических) испытаний и механическим свойствам является пятикомпонентный сплав на основе циркония: (80–91)Zr–(5,5–15)Fe–1,5Ge–(1–3)Cr–2,5Be.

Температура плавления этих припоев находится в интервале 930–1020 °С, а температура пайки составляет 960–1030 °С. Это весьма высокая температура для сплавов циркония и, поэтому, в процессе пайки наблюдается рост зерна основного металла с 7–8

баллов до 5–6. Путем изменения состава и быстрой закалки удалось создать припои на основе циркония с температурами пайки ниже 900 °С.

Таблица 18.1

Характеристики быстрозакаленных припоев

Марка	Состав, масс.%	Начало/конец плавления,°С	$T_{\text{пайки}}$, °С	Паяемые материалы
С1101	Cu–8,8Ni–7,0P–3,5 Sn	615/660	650–750	Медь и ее сплавы
С1108	Cu–12Sn–5In–2Ni	750/870	870–950	Медь, медные сплавы и стали в любом сочетании. Бериллий, вольфрам – медные сплавы
С1201	Ti–12,0Ni–12,0Zr–24,0Cu	830/900	900–1000	Титан и его сплавы
С1202	Ti–12,0Ni–12,0Zr–22,0Cu–1,5Be–0,8V	750/850	850–950	Титан и его сплавы
С1203	50Ti–50Cu	950/1000	1000–1050	Оксидная и нитридная керамика, керамика – металл
С1301	Ni–7,0Cr–4,6Si–3,1B–3,0Fe	980/1010	1010–1180	Коррозионно-стойкие стали, дисперсно-упрочненные стали, никелевые сплавы
С1311	Ni–16,0Co–5,0Fe–4,0Si–4,0B–0,4Cr	980/1015	1020–1050	Стали – твердые сплавы типа ВК; Т5К10
С1409	Zr–14,0Ni–11,0Ti–12,0Cu–2,0Nb–1,5Be	690/750	750–850	Титан и его сплавы, цирконий и его сплавы, сплавы циркония со сталью

Например, БЗП состава Zr–8Fe–8Nb–2,2Be имеет интервал плавления 815–865 °С и температуру пайки 890 °С и позволяет создавать паяные соединения сплавов циркония с температурой распайки выше 1500 °С. Важно подчеркнуть, что легирующие компоненты припоя должны иметь минимальные сечения захвата тепловых нейтронов, понижать температуру плавления сплава, обеспечивать его аморфизацию и жидкотекучесть. Припой в итоге должен обеспечивать температуру пайки ниже температуры $\alpha \Leftrightarrow \beta$

превращения сплава (циркония, титана) и ниже температуры образования эвтектик с компонентами паяемых материалов, иметь температуру распайки не ниже 1200 °С (условие стабильности при полной потере теплоносителя – аварии типа LOCA – Loss of Coolant Accident), обеспечивать коррозионную стойкость спая, не ухудшать коррозионные и прочностные свойства основного материала и обеспечивать механическую надежность изделия.

Этим требованиям удовлетворяет припой Zr–5,5 Fe–2,5Be–1Nb с добавками Ge–Cu–Sn–Cr и температурой пайки 780°С. Лучшие результаты по коррозионной стойкости паяных соединений сплавов циркония получены в режиме «быстрой» вакуумной пайки (нагрев до 780°С, выдержка – пайка 60–80 с, последующие охлаждение до 580 °С и выдержка 6 ч при этой температуре).

БЗП успешно используются для пайки разнородных металлов, например, трубчатых переходников цирконий–коррозионно-стойкая сталь и титан–коррозионно-стойкая сталь, которые являются важными узлами конструктивных элементов активных зон ЯЭУ и другой энергонапряженной техники. Для пайки переходников сталь–цирконий выбран БЗП в аморфном состоянии состава: Zr–Fe–Nb–Cu–Be–Sn–Cr. Для пайки переходников сталь–титан выбран БЗП в аморфном состоянии состава: Ti–25Cu–12Zr–12Ni–1,5Be–0,8V.

Пайка с использованием *быстрозакаленных высокотемпературных припоев (MBF – Metal Brazing Foil)* применяется в авиационно-космической промышленности при изготовлении лопаток газотурбинных двигателей, сопловых аппаратов из жаропрочных сплавов на основе титана, никеля, а также сотовых конструкций для обшивки двигателей, стенки камеры сгорания, стабилизаторов ракет, гондолы двигателя, панелей шумоглушения, диффузоров, теплообменников, повышения жесткости конструкций и т.д.

Быстрозакаленные низкотемпературные припои (MSF – Metal Solder Foil) обеспечивают высокие эксплуатационные характеристики металлических соединений в высокотехнологических областях электронной промышленности, в частности, при производстве силовых полупроводниковых устройств. Исключительная однородность и чистота быстрозакаленных припоев позволяет получать

прочные соединения, которые имеют дисперсную кристаллическую структуру (размер зерен не превышает 1 мкм), высокую долговечность по сравнению с пайкой традиционными припоями.

БЗП на основе титана и на основе никеля для пайки деталей и узлов газо-турбинных двигателей выпускают в виде сферических порошков (гранул) или лент. Порошковые припои изготавливают или методом газоструйного распыления расплава аргоном, или путем размола быстрозакаленной ленты. Плавку шихты осуществляют в вакууме. Очистка аргона перед распылением обеспечивает высокую чистоту быстрозакаленных порошковых припоев.

Методологические особенности создания БЗП для атомной техники. Проблема соединения разнородных материалов является одной из наиболее серьезных в атомной технике, надежность и безопасность которой является определяющей. Соединения деталей, работающих в активной зоне или на ее стыке с подводящими системами, должны обладать необходимыми механическими характеристиками, высокой коррозионной и радиационной стойкостью, обеспечивать проектную работоспособность конструктивных узлов.

В настоящее время проблема соединения конструктивных элементов решается многими способами. В реакторном машиностроении освоены все виды сварки, включая контактно-стыковую и диффузионную. Для соединения элемента корпуса разрядной камеры ИТЭРа планируют использовать горячее изостатическое прессование, диффузионную сварку и пайку различными припоями.

Разработка каждого припоя проводится на основе анализа условий работы соединения, формулирования требований к свойствам припоя, физико-химического анализа по выбору состава, экспериментального исследования физико-химических особенностей данного сплава, оценки критериев аморфизации (нанокристаллизации), отработки технологии быстрого затвердевания, оценки свойств паяльных композиций.

Основными требованиями к высокотемпературным припоям для создания прочных неразъемных соединений являются: температура плавления ниже, чем у соединяемых материалов и хорошая смачивать паяемых материалов. Применительно к атомной технике состав припоя должен обеспечить, наряду с механической прочно-

стью, коррозионную и радиационную стойкость соединения. Температура распая должна быть выше температуры пайки. Компоненты припоя должны иметь небольшое сечение захвата нейтронов и не должны образовывать относительно долгоживущих радиоактивных нуклидов. С металлургической точки зрения припой должен быть гомогенным с равномерным распределением легирующих компонентов. В наибольшей степени этому требованию отвечают аморфное или нанокристаллическое состояния припоя, обеспечивающие равномерное плавление припоя, высокую диффузионную и капиллярную активность компонентов припоя, в результате которых в зоне паяного шва формируется новый твердый раствор с достаточно высокой температурой плавления. Наконец, компоненты припоя не должны образовывать легкоплавких эвтектик и хрупких фаз с паяемыми материалами.

Принципы выбора элементного состава припоя для пайки однородных материалов. В качестве припоя обычно выбирают основу и основные легирующие компоненты паяемого сплава. В выбранной композиции подбирается состав с минимальной температурой плавления, т.е. состав многокомпонентной эвтектики. Эвтектики с минимальной эвтектической температурой и максимальными температурами плавления образующих ее компонентов являются легко аморфизуемыми (см. п. 20.4). Для аморфизации припоя возможен ввод дополнительных легирующих элементов, обладающих размером атома, заметно (на 12–25%) отличающимся от радиуса атома основы, имеющих существенно отличную валентность (до 5–6) от валентности атомов основы и снижающих молярный объем сплава. При выборе состава припоя учитывается то, что аморфное состояние наиболее вероятно у элементов с большим количеством полиморфных форм, высокой степенью анизотропии межатомной связи и в системах склонных к образованию различных фаз. Для подавления расслоения таких эвтектик при охлаждении можно добавить избыточное число атомов по отношению к стехиометрии фаз. В ряде случаев для улучшения жидкотекучести припоя вводятся специальные элементы, например бериллий.

Выбор элементного состава припоя для пайки разнородных материалов осложняется тем, что соединяемые материалы имеют различную природу междуатомных связей и различные коэффициенты

термического расширения, создающие разрушающие термические напряжения при охлаждении соединения после пайки. В таких случаях необходимо применять пластичные тонкие проставки и два различных припоя.

Выбор перспективных составов пропоев проводится на основе данных термического и рентгеновского анализов, механических, коррозионных и радиационных испытаний.

Технологические особенности производства быстрозакаленных припоев диктуются необходимостью получения гибкой тонкой ленты с гомогенным распределением легирующих элементов. Для обеспечения гомогенного распределения легирующих элементов определяется температура нагрева расплава на основе изучения вязкости расплава в заданном интервале температур. Наиболее гомогенному распределению легирующих элементов в виде наноразмерных кластеров соответствует максимум вязкости расплава. Для получения калиброванной по толщине ленты выбирают размеры и форму сопла ампулы, параметры нагрева и режимы литья.

18.8.4. Флюсовая и бесфлюсовая пайка

Флюсовая пайка характеризуется использованием флюса для осуществления процесса пайки. Флюс обычно хорошо смачивает основной металл и обеспечивает удаление оксидной пленки и защиту паяемого металла от окисления. В состав флюсов входят активаторы, растворители, поверхностно-активные вещества, органические и неорганические кислоты. Механизм действия флюсов может характеризоваться химическим или растворно-химическим взаимодействием. При пайке остатки флюсов, содержащие, например, хлориды цинка, кадмия способствуют коррозии в паяном шве и должны быть удалены после пайки промывкой водой и спиртом.

Стремление к упрощению технологии пайки, сокращению числа технологических операций и времени пайки, а также высокие требования к свойствам паяного соединения, в том числе коррозионным, определяют развитие методов *бесфлюсовой пайки*. Это достигается применением припоев, содержащих легирующие элементы, являющиеся *раскислителями* с сильным химическим сродством к кислороду; защитой паяемого металла и припоя от непосредствен-

ного контакта с кислородом воздуха за счет использования атмосферы инертного газа или вакуума; применением механических и физических методов удаления оксидной пленки. Абразивная, ультразвуковая, вакуумная пайки относятся к способам бесфлюсовой пайки.

18.8.5. Контактно-реактивная и реактивно-флюсовая пайка

Контактно-реактивная пайка представляет собой разновидность капиллярной пайки, при которой припой образуется в результате контактно-реактивного оплавления соединяемых материалов. Сочетание элементов, образующих эвтектики Cu–P, Ag–Be, Au–Si, Bi–Sn, реализуется обычно при контактно-реактивной пайке.

Для контактно-реактивного оплавления необходимо, чтобы температура нагрева в месте контакта (пайки) превышала эвтектическую температуру на два – три градуса. Паяный шов формируется жидкой эвтектикой, заполняющей место пайки. Образование жидкой фазы происходит весьма быстро, что определяет время пайки в течение ~ 0,5 с. Контактно-реактивное оплавление может развиваться (под оксидной пленкой при условии наличия ее локального дефекта) более интенсивно, чем контактное плавление при пайке готовым припоем.

Паяные швы, образованные эвтектиками, содержащими хрупкие химические соединения, имеют, как правило, пониженную пластичность. Устранение этого недостатка достигают приложением давления при пайке, обеспечивающим удаление большей массы эвтектики до ее затвердевания.

Реактивно-флюсовая пайка характеризуется тем, что припой, обеспечивающий соединение при пайке, образуется из компонентов флюса в результате химической реакции.

Реактивный флюс, используемый при реактивно-флюсовой пайке обычно содержит химические соединения (галогениды металлов), состоящие из нелетучей металлической и летучей галогенидной компоненты. Возможность протекания реакции восстановления металла из флюса на поверхности паяемого металла определяется активностью металла.

Реактивно-флюсовая пайка широко применяется для пайки алюминиевых сплавов. В этом случае при пайке протекает экзотермическая реакция восстановления алюминием олова или цинка из их галогенидов в реактивном флюсе и образование паяного соединения этими металлами.

18.9. Технологии физико-химических, электрофизических и радиационно-пучковых методов обработки материалов

Применение электрической, химической и других видов энергии непосредственно в зоне обработки для упрочнения или разрушения материала заготовки на заданном участке позволяет достичь ряда технологических преимуществ. При обработке изделия процесс снятия припуска протекает с ничтожно малыми механическими нагрузками, что исключает влияние на точность обработки упругих деформаций элементов технологической системы. Одинаково успешно обрабатываются заготовки различной прочности, твердости, вязкости. В большинстве случаев поверхности деталей получаются с минимальным дефектным слоем. Появляется возможность обрабатывать труднодоступные и сложные по конфигурации полости.

18.9.1. Электрохимические способы обработки

Электрохимическая обработка основана на анодном растворении материала заготовки при электролизе. Производительность процесса зависит от свойств обрабатываемого материала и электролита (применяются кислые и щелочные растворы), плотности электрического тока. В ряде случаев для интенсификации процесса электрохимической обработки подогревают электролит, механическим путем удаляют продукты анодного растворения, сообщают системе ультразвуковые колебания.

Электрохимическое полирование. Процесс ведется таким образом, что преимущественно растворяются микровыступы обрабатываемой поверхности, которая начинает сглаживаться и постепенно приобретает зеркальный вид. Обработка длится 5–10 мин при скорости съема припуска 0,05–0,15 мм/с. Шероховатость обработанной поверхности составляет R_z = 0,8–0,2 мкм. При электрополиро-

вании частично или полностью снимается дефектный слой, что улучшает физико-механические свойства деталей, в частности, повышается их усталостная прочность, коррозионная стойкость.

Полированию подвергают заготовки из черных и цветных металлов, в том числе для доводки поверхностей режущих и измерительных инструментов, получения поверхностей под гальванические покрытия, декоративной отделки деталей.

Электрохимическая размерная обработка. Особенностью процесса является прокачивание электролита через зазоры между заготовкой (анодом) и инструментом (катодом). Свежий электролит, непрерывно поступающий в камеру, ускоряет растворение заготовки. Вся площадь обрабатываемой поверхности находится под активным воздействием инструмента, приближающегося к заготовке по мере изменения ее размеров. Процесс обработки отличается высокой скоростью съема припуска (до 8 мкм/с) при высоком качестве получаемых поверхностей. На размерную точность и шероховатость обработанной поверхности сильно влияет зазор между инструментом и заготовкой. Необходимый размер зазора поддерживается благодаря следящей системе, устанавливаемой на станках для электрохимической обработки. Иногда для повышения точности обработки (например, коррозионностойкой стали) вместо постоянного используют выпрямленный импульсный ток.

Электрохимическую размерную обработку обычно применяют для высокопрочных, труднообрабатываемых резанием материалов.

Электрохимическое шлифование. Процесс ведется по схемам обычной механической обработки, но с применением кругов, содержащих в связке электропроводный наполнитель (графит). Выступающие из связки зерна образуют зазор между заготовкой и инструментом. В зазор, являющийся межэлектродным промежутком, подается электролит. Образующаяся при анодном растворении материала заготовки пленка снимается кромками выступающих зерен.

Производительность электрохимического шлифования в сравнении с обычным повышается в 2 и более раз. При этом полностью исключаются прижоги, возможные при механическом шлифовании, а малые силы резания позволяют с высокой точностью обрабатывать нежесткие заготовки.

Анодно-механические обработки. Процесс сочетает элементы электроэрозионного и электрохимического методов обработки. Быстро перемещающиеся в относительном движении инструмент и заготовка являются электродами цепи постоянного тока. В зону обработки подается электролит, в качестве которого используется раствор силикатов натрия. Соприкосновение инструмента-катода с микровыступами обработанной поверхности заготовки-анода вызывает электроэрозию. Прохождение тока через электролит приводит к анодному растворению.

По методу анодно-механической обработки чаще всего разрезают гладким диском труднообрабатываемые заготовки. Метод нашел распространение также при заточке твердосплавных резцов, шлифовании плоских и цилиндрических поверхностей гладким металлическим кругом.

С увеличением подводимой мощности начинают преобладать электроэрозионные процессы, повышается производительность обработки (до 30–100 мм^3/с), но ухудшается качество поверхностного слоя. Такой режим приемлем для черновых проходов. Чистовую обработку ведут, снижая мощность до преобладающего действия электрохимического процесса. Шероховатость обработанной поверхности при производительности около 0,01 мм^3/с достигает R_z = 0,8 мкм.

18.9.2. Электроэрозионные способы обработки

Электроэрозионная обработка основана на разрушении (эрозии) токопроводящих материалов под действием создаваемых между ними электрических импульсных разрядов. Разряд происходит, когда напряжение между сближенными участками электродов, одним из которых является инструмент, а другим – заготовка, достигает определенного значения, достаточного для пробоя межэлектродного промежутка. Через узкий канал пробоя (или канал проводимости) за время 10^{-4}–10^{-8} с проходит ток, плотность которого достигает 8–10 кА/мм^2. Температура на локальном участке электрода-заготовки у основания канала проводимости мгновенно возрастает до 10000°С и выше, что приводит к оплавлению и испарению микрообъема обрабатываемого материала. Жидкая среда диэлектрика интенсифицирует процесс эрозии.

Как правило, электрический пробой происходит по кратчайшему пути и прежде всего разрушаются наиболее близко расположенные участки электродов. В результате обрабатываемая поверхность заготовки начинает приобретать форму инструмента. Чтобы процесс протекал непрерывно, оба электрода должны находиться на небольшом и постоянном расстоянии один от другого.

Тепловое воздействие на заготовку при электроэрозионной обработке сопровождается разрушением материала вследствие электростатических и электродинамических, механических и гидравлических (кавитационных) процессов. Основными разновидностями электроэрозионного метода являются электроискровая, электроимпульсная и электроконтактная обработки.

Электроискровую обработку ведут в ваннах с жидким диэлектриком, охлаждающим инструмент, заготовку и продукты их разрушения. Для получения искровых разрядов между анодом (заготовка) и катодом (инструмент) используют преимущественно релаксационную схему генерирования импульсов с частотой 2–5 кГц. Обычно профиль обрабатываемой поверхности заготовки соответствует профилю инструмента, но возможно вырезание различных контуров при помощи движущейся проволоки. Постоянный зазор между инструментом и заготовкой обеспечивается следящей системой электроискрового станка и механизмом автоматической подачи инструмента.

В зависимости от мощности импульсов режим обработки делят на жесткий, средний, мягкий и особо мягкий. Жесткий и средний режимы используют для предварительной обработки с производительностью 1,5–10 мм^3/с при шероховатости обработанной поверхности R_z = 160–40 мкм, а мягкий и особо мягкий – для отделочной обработки с производительностью около 0,001 мм^3/с при шероховатости R_z = 2,3–0,8 мкм.

Электроискровой обработке целесообразно подвергать заготовки небольших размеров (штампы, фильтры, режущие инструменты и др.) из твердого сплава, тантала, вольфрама, молибдена и подобных по обрабатываемости токопроводящих материалов. Сравнительно низкая производительность процесса и большой износ электрод-инструментов (до 50 % и более от объема снятого материала)

ограничивают технологические возможности электроискровой обработки.

Электроимпульсная обработка отличается от электроискровой полярностью электродов (инструмент присоединяется к положительному полюсу), большей длительностью импульсов при пониженной частоте их следования (0,4–3 кГц), низким напряжением пробоя и большой плотностью тока при дуговом разряде. Стабильная подача униполярных импульсов позволяет направлять почти всю энергию на разрушение материала заготовки, что дает возможность интенсифицировать процесс и применять графитовые электроды.

Электроимпульсная обработка, для осуществления которой используются конденсаторные батареи или мощные генераторы, главным образом машинные, достигает производительности 100–300 мм^3/с. При этом износ графитовых электродов не превышает 0,1–0,5 %. Электроимпульсную обработку целесообразно применять для предварительного получения сложных поверхностей штампов, лопаток турбин, крупных деталей из коррозионностойких и жаропрочных сплавов.

Электроконтактная обработка характеризуется механическим съемом с заготовки материала, размягченного или расплавленного электродуговыми разрядами. Электродами цепи с источником питания являются обрабатываемая заготовка и быстро перемещающийся относительно нее инструмент.

Электроконтактная обработка отличается высокой производительностью процесса и низким качеством поверхностного слоя, наплывами на кромках обработанной поверхности. При достижимой производительности 3000 мм^3/с глубина распространения изменений свойств обрабатываемого материала составляет несколько миллиметров. Лишь на мягких режимах (до 1 мм^3/с) можно получить относительно неглубокие микротрещины при шероховатости обработанной поверхности R_z = 80–20 мкм. Электроконтактной обработке подвергают крупные заготовки из различных материалов. Метод нашел также применение для зачистки литейных поверхностей и сварных швов.

18.9.3. Радиационно-пучковые технологии

К методам обработки этого вида относят резание и модифицирование поверхности изделий и заготовок узконаправленными лазерными, электронными, ионными, плазменными пучками (концентрированными потоками энергии). Переход энергии пучка в тепловую на локальном участке заготовки вызывает расплавление и испарение материала с этого участка.

При *размерном электронно-лучевом* резании остросфокусированный до диаметра в несколько микрометров электронный луч с повышенной плотностью энергии в импульсном режиме подается на заготовку. Длительность импульсов при частоте следования 50–1000 Гц составляет 10^{-4}–10^{-6} с. Электронно-лучевой метод целесообразно применять для обработки малых отверстий диаметром от 1 мм до 10 мкм, отрезки заготовок из сверхпрочных материалов, прорезания в них пазов. Сложность и высокая стоимость оборудования, ограничение размеров заготовок, обрабатываемых только в вакууме, сдерживает применение этого метода.

Лазерная обработка основана на применении лазерного луча высокой энергии. Температура поверхности в точке воздействия лазерного луча достаточна для превращения в пар любого материала. Лазерная обработка обладает высокой производительностью, отличается удобством обслуживания, отсутствием вакуумных систем. К недостаткам метода следует отнести малый КПД (1,0 %).

Оптические квантовые генераторы применяют для обработки отверстий от 10 до 0,5 мкм глубиной до 0,5 мм (коррозионностойкая сталь, вольфрам, другие труднообрабатываемые материалы), а также для модифицирования поверхности (лазерное глазурование). На специальных станках можно сверлить десятки отверстий в минуту. Системы программного управления, обеспечивающие необходимые перемещения заготовки относительно лазерного луча, позволяют прорезать пазы и вырезать детали со сложным геометрическим контуром.

При *ионно-лучевой обработке* эмитируемые катодом электроны ионизируют молекулы газа. Ускоренные сильным электрическим полем ионы фокусируются в узкий конический пучок, направляемый на поверхность заготовки. На ионную обработку затрачивает-

ся меньше энергии, чем на другие лучевые методы, но она и менее производительна.

Плазменная обработка применяется для различных целей по размерной обработке изделий и модифицирования поверхности. Чаще всего плазму (полностью ионизированный газ, имеющий температуру 10000–30000 °С) используют для разрезания толстых листов из коррозионностойкой стали (до 100 мм) и алюминиевых сплавов (до 125 мм). При разрезке и вырезке, прошивании отверстий головку плазменной горелки ставят перпендикулярно к поверхности заготовки, при строгании и точении – под углом в 40–60°. В последнем случае струя плазмы полностью расплавляет припуск на обработку и сдувает расплавленный материал.

18.9.4. Радиационно-пучковое модифицирование поверхности

Эксплуатационные характеристики конструкционных материалов, к числу которых относятся коррозионная и эрозионная стойкость, сопротивление разрушению, трению и износу, трещиностойкость и ряд других, определяются *состоянием приповерхностных слоев* (далее поверхности) конкретных изделий. Например, зарождение разрушения на поверхности обусловлено, по крайней мере, двумя факторами. С одной стороны, поверхность обычно оказывается наиболее нагруженной по сравнению с объемом деталей, причем не редки случаи, когда возникающие в поверхностном слое напряжения превышают предельные уровни. С другой стороны, наличие дефектов поверхности способствует (облегчает) зарождению трещин на поверхности.

В зависимости от условий работы (температура, окружающая среда) и вида нагрузок (постоянные, переменные, циклические) на изделие, определяющих величину, знак и распределение в объеме возникающих напряжений, т.е. напряженное состояние материала, к структурно-фазовому состоянию материала в поверхностном слое и в объеме могут предъявляться разные требования. Например, для повышения сопротивления износу и усталостному разрушению (в условиях циклического нагружения) необходимо иметь прочную поверхность и вязкую сердцевину детали. Другими словами, свой-

ства материала приповерхностного слоя должны отличаться от свойств материала в объеме. Это требование предъявляется ко многим изделиям и деталям в машиностроении: валы, шестерни, штоки, пуансоны и др.

Из материаловедения хорошо известно, что свойства материала определяются его природой (строением атомов), составом (набором химических элементов, их соединений – фаз) и структурой (размер и форма зерна, количество и тип дефектов и др.). Следовательно, необходимо уметь изготавливать такие детали, структурно-фазовое состояние материала которых изменяется, например, по сечению. Фактически необходимо создавать композиционный (многослойный, многозонный) или так называемый градиентный материал. Градиентными называют материалы, структурно-фазовое состояние которых изменяется, например, по толщине.

Хорошо известно, что подверженность материала возникновению трещин и последующему разрушению определяется рядом факторов, важнейшие из которых связаны с состоянием поверхности. К их числу относятся локальная коррозия (например, питтинг), дефекты микроструктуры, границы зерен, остаточные напряжения, участки концентрации напряжений, пластическая деформация и технологические дефекты (например, царапины), вызванные механической доводкой поверхности материала. Около 90% случаев выхода из стоя деталей машин и инструмента при эксплуатации вызвано повреждением поверхности материалов в результате изнашивания, коррозии и усталости. В этой связи одной из важных задач является устранение дефектов поверхности, способных облегчать зарождение трещин, т.е. устранение резких нарушений сплошности (например, покрытий), царапин, коррозионных ямок и продуктов коррозии, растягивающих остаточных напряжений и других дефектов.

Так, небольшой разрыв в защитном покрытии может привести к катастрофическому развитию питтинга или наводороживанию из-за большой разницы в электрохимических потенциалах покрытия (катод) и основного металла (анод). Часто связь между покрытием и основой по поверхности их раздела является слабым звеном метода защиты с помощью покрытий из-за необходимости и трудности обеспечения непрерывности этой связи.

Изменить состояние поверхности можно известными технологическими (металлургическими) операциями, включая: нанесение покрытий и пленок, в том числе многослойных; изменение топографии (рельефа) поверхности; изменение структуры (и ее дефектов) приповерхностного слоя на различные глубины; изменение элементного состава и фазового состояния определенного поверхностного слоя.

В результате этих операций осуществляется или упрочнение поверхностного слоя, или залечивание дефектов, или повышение пассивирующей способности поверхности, или то и другое одновременно.

Выбор той или иной технологической операции определяется конечной целью достижения определенного комплекса эксплуатационных свойств обрабатываемого материала и особенностями самой технологии. Среди широкого круга традиционных технологий модифицирования (обработки) поверхности материалов (термомеханическая, химико-термическая, химическая и электрохимическая), описанных выше, все большее значение играют радиационно-пучковые технологии (РПТ). Наиболее продвинутыми в технологическом плане считают: ионно-пучковые (моноэнергетические и полиэнергетические пучки ионов); плазменные (равновесная и неравновесная плазма); ионно-плазменные; технологии, основанные на использовании концентрированных потоков энергии (КПЭ), создаваемых лазерным излучением, мощными электронными импульсными пучками, мощными ионными импульсными пучками и потоками высокотемпературной импульсной плазмы.

Современные РПТ используют тепловую, кинетическую, электрическую и магнитную составляющие энергии и различные способы ее подвода к мишени: непрерывный, импульсный, импульсно-периодический, точечный, линейный, поверхностный, квазиобъемный. В отличие от традиционных технологий обработки поверхности материалов в машиностроении РПТ являются экологически более безопасными и менее энергоемкими.

Модифицирующие действие РПТ может быть осуществлено за счет осуществления целого ряда физических процессов: имплантации атомов (ионов) в материал; ионного перемешивания атомов в поверхностном слое; быстрого нагрева и охлаждения поверхност-

ного слоя; распыления или испарения атомов поверхностного слоя; плазмообразования на поверхности мишени; дефектообразования в слое материала; химического взаимодействия атомов мишени со средой или бомбардирующими частицами; осаждения атомов или молекул на поверхности с регулированием эпитаксии; термической и радиационно-стимулированной диффузии различных атомов; термических и структурных напряжений; ударно-волнового воздействия вследствие газодинамического разлета плазмы и пара с поверхности материала.

При радиационном модифицировании происходят различные структурно-фазовые изменения, определяемые параметрами радиационного воздействия. К числу наиболее заметных структурных и фазовых изменений в материалах следует отнести: увеличение параметра кристаллической решетки; разворот плоскостей упаковки атомов; образование аморфной и ультрадисперсной фаз; диспергирование микроструктуры; накопление радиационных дефектов; загрязнение материала примесями; растворение и образование радиацинно-стимулированных и радиационно-индуцированных фаз; расслоение твердых растворов, упорядочение; массоперенос в приповерхностном слое и в объеме; создание пересыщенных твердых растворов; изменение магнитного состояния сплавов; радиационно-индуцированная сегрегация; образование слоистых структур; формирование дислокационно-дисклинационных субструктур; образование градиентных структурно-фазовых состояний и др.

Рассмотрим особенности применения традиционных и радиационно-пучковых технологий при реализации основных технологий изменения состояния поверхности.

Покрытия и пленки. Существует большое число технологий получения пленок и нанесения покрытий на различные изделия, начиная с получения функциональных пленочных изделий и изделий, на которые наносят специальные покрытия, обладающие разнообразными свойствами: жаростойкостью, износостойкостью, теплостойкостью, тепло- и электроизоляционными свойствами и т.д., и кончая предметами повседневного потребления, на которые в основном наносят декоративные покрытия (пленки). Известно, что по способам нанесения покрытия (пленки) можно классифицировать следующим образом: *механико-диффузионные*, включающие

плакирование, диффузионную сварку, пайку, ультразвуковую сварку, электродуговую наплавку, металлизацию; *термические,* включающие индукционную, лазерную, электронно-лучевую наплавку, электроискровое легирование, осаждение из расплава, осаждение из паровой фазы, создаваемой термическим испарением, ионным, магнетронным и катодным распылением; *электрохимические*, в том числе гальванические, электролитические, электрофоретические; *плазменные*, включая плазмохимический и СВС синтез, газопламенную наплавку, вакуумно-электродуговые (катодно-ионная бомбардировка), ионно-плазменные и плазмодинамические методы, детонационно-газовое и электровзрывное напыление; другие, включая лакокрасочные, эмалевые, клеевые.

По своему строению покрытия могут быть одно и многослойные, так называемые композиционные покрытия, объемно-регулируемые и газонаполненные. Композиционные покрытия весьма разнообразны, например слоистые и дисперсные. Слоистые композиционные покрытия могут быть созданы в виде чередующихся металлических и неметаллических слоев, каждый из которых в заданном структурно-фазовом состоянии. Дисперсные покрытия представляют собой композит, в матрице которого созданы дисперсные фазы. Объемно-регулируемые покрытия способны увеличивать свой объем в процессе изнашивания в результате фазовых превращений в процессе трения (например, аустенит →мартенсит). Газонаполненные композиционные покрытия содержат поры заданного размера и плотности, которые способствуют удержанию смазки.

В последние годы широкое применение для получения пленок и покрытий (ПП) находят РПТ, включая осаждение на подложку *атомов,* полученных лазерным, ионным, магнетронным и катодным распылением (испарением); *ионов,* полученных в вакуумно-электродуговых и ионно-плазменных ускорителях, и кластеров атомов, полученных в плазмодинамических ускорителях. Замечательной особенностью ионно-плазменных технологий получения покрытий является возможность в одной установке осуществить предварительную очистку поверхности и провести комбинированную обработку поверхности.

В последнее время достоинства комбинации различных РПТ в одной технологической установке стали достаточно очевидны, так

как для получения толстых покрытий с хорошей адгезией, необходима не только предварительная подготовка поверхности, но и ионная бомбардировка осаждаемых слоев, так называемое *ионно-ассистированное* получение ПП. Среди комбинированных методов перспективными являются: импульсно-периодическое сочетание ионного и плазменных режимов, позволяющих проводить распыление (для очистки поверхности), имплантацию (для улучшения адгезии), формирование покрытия с ионно-ассистированным осаждением слоев в режиме ионного перемешивания; сочетание электронного, лазерного или плазменного потоков для очистки поверхности и испарения атомов с ионной бомбардировкой осаждаемого покрытия или для жидкофазного легирования.

Изменение топографии (рельефа) поверхности. Формирование заданного рельефа и очистка поверхности являются важными и повсеместными технологическими операциями. Для снижения коэффициента сухого трения (без смазки) и повышения коррозионной стойкости требуется высокая чистота обработки поверхности, т.е. минимальная шероховатость. Формирование рельефа поверхности (шлифовка, полировка, травление, накатка и др.) достигается механическими, химическими (электрохимическими) и физическими методами. Среди физических методов перспективными являются технологии на основе ионного и плазменного распыления с возможным переосаждением распыленных атомов на поверхности или без переосаждения.

Ионная или ионно-плазменная очистка и полировка поверхности осуществляется в вакуумных камерах, и поэтому зависят от состояния материала на поверхности (например, наличия прочных химических соединений), степени разряжения вакуума и состава остаточных газов в камере и параметров облучения поверхности. Скорость и эффективность обработки определяются параметрами пучка (плазмы), основными из которых являются масса, поток, энергия и угол падения ионов на поверхность. С увеличением этих параметров наблюдается не линейное увеличение коэффициента распыления.

Максимальное распыление проявляют ионы инертных атомов с большой массой (Ar, Kr, Xe) и других «тяжелых» атомов с полностью заполненными *d*- и *p*-электронными оболочками. С ростом

потока ионов распыление атомов увеличивается, однако есть определенные ограничения на увеличение потока, связанные с перегревом распыляемого материала. Обычно при использовании плазмы тлеющего разряда и потока ионов токи не превышают ~10 мА/см^2. Энергетическая зависимость распыления имеет, во-первых, пороговый характер и, во-вторых, проходит через максимум. Максимум на кривой зависимости коэффициента распыления от энергии ионов зависит от массы ионов и с ростом массы сдвигается в область высоких энергий. Для легких ионов максимум распыления (для широкого круга материалов) лежит в интервале от 0,1 до 1,0 кэВ, а для тяжелых ионов – от 1,0 до 10,0 кэВ. Отсюда видно, что для эффективного распыления материалов достаточно иметь ускоритель ионов на энергию до 10 кэВ.

Для эффективного распыления поток ионов должен направляться под углами, близкими к направлению, параллельному обрабатываемой поверхности. В этом случае скользящий поток ионов практически не проникает вглубь мишени и не захватывается ей в отличие от перпендикулярного ($\theta = 0°$) к поверхности падения ионов.

Для *залечивания неровностей и трещин* на поверхности целесообразно применение одного из видов воздействия на материал КПЭ. В этом случае важно правильно подобрать энергию, вводимую в поверхностный слой. При избытке энергии возможно не только оплавление поверхности, но и образование волн застывшего металла, т.е. рельефа поверхности, что потребует финишной ионно-плазменной полировки поверхности.

В ряде случаев (например, для снижения трения смазываемых поверхностей или для увеличения каталитических свойств) требуется создать *развитый рельеф* на поверхности, т.е. увеличить общую площадь поверхности. Поверхность с рельефом лучше удерживает смазку, и за счет этого снижается работа трения.

Увеличенная площадь поверхности катализатора эффективнее способствует протеканию химических реакций. Одним из наиболее эффективных способов создания рельефа является радиационное воздействие, позволяющее с высокой точностью формировать заранее требуемые неровности поверхности. В частности, при бомбардировке материалов ионами инертных газов вследствие распыления можно формировать рельеф в виде конусов с острыми

углами в вершине, бороздки и кратеры. Параметры таких структур зависят от дозы (флюенса), угла падения и потока ионов, температуры мишени.

Рельеф в виде волн застывшего металла формируется при воздействии КПЭ. Причем, при воздействии мощными электронными и ионными пучками формируется кратерная структура вследствие филаментации (расслоения) пучка. При лазерном облучении, путем сканирования пучка, возможно создание разнообразного по глубине и рисунку рельефа.

Изменение структуры приповерхностного слоя. Изменения структуры происходят в процессе термомеханической или термической обработки. Наиболее эффективный способ изменения структуры поверхностного слоя сложнолегированных материалов – это термообработка приповерхностного слоя, включая закалку и последующий (при необходимости) отпуск. Для закалки необходимо быстро нагреть и охладить поверхностный слой материала. Существует ряд наиболее распространенных технологий изменения структуры и упрочнения приповерхностного слоя материалов: поверхностная *пластическая деформация*; поверхностная *термическая (и термоциклическая) обработка*, включая индукционный нагрев, сверхбыстрый нагрев и быстрое охлаждение; *ударно-волновое* воздействие (например, взрывом).

Результат воздействия перечисленных технологий на материалы зависит от параметров обработки (степени и скорости деформации, температуры, скоростей нагрева и охлаждения, времени обработки и др.), состава и исходного состояния материала. Например, термомеханическая обработка с прерванной закалкой позволяет формировать в низкоуглеродистой и низколегированной сталях поверхностно упрочненный слой (отпущенный мартенсит) при сохранении в центральной части слитка ферритно-перлитной структуры. Действие ударных волн на сталь, предварительно закаленную на мартенсит, при определенных условиях (нагревании в процессе нагружения) может приводить к ее разупрочнению, так как эффект упрочнения, степень структурных превращений определяются величиной приложенного давления и схемой нагружения.

Среди РПТ наиболее эффективным способом изменения структуры поверхностного слоя является воздействие КПЭ того или

иного вида, позволяющих проводить сверхбыструю закалку сплавов, в том числе из жидкого состояния. При этом происходит изменение структуры материалов (аморфизация, измельчение зерна, квазипериодические или многозонные структуры).

Результаты радиационного воздействия КПЭ на материалы в значительной степени зависят от состава и состояния исходного материала, его теплофизических свойств. Сверхбыстрая закалка узкого поверхностного слоя при воздействии КПЭ существенно изменяет кинетику и результаты структурно-фазовых изменений, протекающих при обычной закалке. Например, в сталях и других сплавах с мартенситными превращениями при сверхбыстрой закалке возрастает доля остаточного аустенита, что необходимо учитывать при отработке режимов обработки. Весьма эффективна обработка КПЭ сплавов без полиморфных превращений, например аустенитных сталей. В этом случае за счет быстрой перекристаллизации удается получить микрокристаллическую структуру со всеми ее достоинствами.

Изменение элементного и фазового состава приповерхностного слоя. Изменение элементного и фазового состава приповерхностного слоя – один из наиболее эффективных способов модифицирования фазового состояния и, следовательно, свойств материала. Существует широкий ряд как традиционных (см. п. 18.4), так и перспективных технологий изменения элементного и фазового состава приповерхностного слоя. Такие технологии включают в себя: *электролитическое насыщение* поверхностного слоя (хромирование, алитирование, титанирование, оксидирование), *механическое легирование*, *ионную имплантацию* различных элементов, *ионное перемешивание* атомов предварительно нанесенной тонкой (всего в десятки нм) пленки и *жидкофазное перемешивание* атомов предварительно нанесенного покрытия при воздействии концентрированным потоком энергии.

При выборе РПТ с целью модификации и улучшения эксплуатационных свойств материалов необходимо оптимизировать способ решения задачи. Например, повышение *износостойкости* и снижение *сопротивления трению* стальных деталей достигается упрочнением поверхности. Повышению *сопротивления усталости* и *трещиностойкости* способствует создание высокого уровня сжи-

мающих напряжений в поверхностном слое и отсутствие дефектов поверхности. Путем ионной имплантации можно создать предельно высокий ($\sigma_y \le \sigma_т$) уровень упругих остаточных сжимающих напряжений при невысокой дозе (~10^{16}ион/см^2) и устранить дефекты на поверхности путем последующего воздействия КПЭ. При воздействии КПЭ также формируется высокий уровень сжимающих напряжений в поверхностном слое. Для повышения *коррозионной стойкости* необходимо создать гомогенный твердый раствор легирующих элементов в основе сплава, устранить частицы второй фазы, способствующие протеканию электрохимических реакций в агрессивных средах и коррозионному растворению основы сплава. Методами РПТ это можно эффективно осуществить, например, быстрым нагревом и охлаждением или жидкофазным легированием с использованием КПЭ, ионным перемешиванием. Рассмотрим возможности модифицирования материалов основными видами радиационного воздействия.

Ионные пучки. Ускоренные ионы (и атомы) в виде моноэнергетических или полиэнергетических пучков являются рабочим телом ионно-пучковых и ионно-плазменных технологий. Для бомбардировки поверхности твердых тел используются ионы различных химических элементов – газовые и твердотельные (металлические), получаемые в ионном источнике. Параметры ионного пучка (энергия ионов, поток, флюенс) выбирают в зависимости от решаемой задачи при обработке материалов. Например, для модифицирования конструкционных материалов методом имплантации достаточно иметь энергию ионов до 100 кэВ и флюенс до 10^{18} ион/см^2, методом ионного перемешивания – флюенс до 10^{17} ион/см^2. Существуют два направления технологических возможностей ионных пучков.

Получение (синтез) новых материалов: нанесение пленок (покрытий) на заданную подложку путем распыления специально выбранной мишени; бомбардировка подложки в процессе нанесения покрытия для улучшения адгезии и плотности наносимых слоев; имплантация выбранных ионов в мишень для создания практически нового материала; ионно-пучковая эпитаксия при создании полупроводниковых структур.

Модифицирование материалов (поверхностного слоя): формирование заданного рельефа путем распыления атомов на поверхно-

сти; изменение структуры (например, кристаллической на аморфную) путем имплантации; изменение элементного состава и фазового состояния путем имплантации, в том числе многокомпонентной имплантации, и/или ионного перемешивания атомов мишени и пленки, предварительно нанесенной на мишень.

Наиболее распространенной технологической операцией является имплантация. Это обусловлено рядом достоинств имплантации, к числу которых можно отнести: независимость процесса от диффузии (малые времена, низкие температуры), отсутствие изменений в объеме материала, создание высоких концентраций внедряемых элементов (до 30 %) без расслоения твердого раствора и образования фаз, хорошую воспроизводимость результатов и другое. Технологии свойственны и некоторые недостатки. В частности, обработка материалов может производиться в зоне прямого действия пучка ионов, мала глубина модифицированного слоя (~мкм), имеются ограничения на количество вводимых элементов из-за распыления мишени.

Низкотемпературная плазма. Низкотемпературная плазма ($T \approx 10^4$ К) – это основа широко распространенных плазменных технологий, достаточно подробно описанных в литературе. Низкотемпературная плазма может быть равновесная ($T_e \approx T_i \approx T_a$) или неравновесная ($T_a \approx T_i << T_e$), где T_a , T_i , T_e – температуры атомов, ионов и электронов в плазме соответственно.

Плазменные технологии нашли очень широкое применение во многих отраслях науки и техники, в медицине, биологии и химии, в космосе и металлургии, т.е. там, где требуются ввод высокой удельной энергии, высокие температуры, дополнительное возбуждение атомов, прохождение фазовых превращений или химических реакций. Перенос вещества в плазме осуществляется путем диффузии, конвективной диффузии, направленных потоков атомов под действием градиентов температуры. Рабочим телом плазмы являются газы (Ar, He, H_2, O_2, N_2 и др.) и воздух.

Существуют два основных направления использования плазмы.

1. *Получение (синтез) материалов:* химический синтез (в том числе, органический) веществ, полимеризация мономеров и др.; экстрактивная металлургия, включая восстановление оксидов (или

их диссоциацию) металлов в плазме H_2+CH_4, H_2+He, H_2+Ar и др. газовых смесей; получение ультрадисперсных порошков оксидов и карбидов металлов; плазменная плавка металлов и сплавов.

Специфика плазменного синтеза материалов состоит в том, что требуется предварительное измельчение сырья, непрерывная его подача в плазму и обеспечение равномерности распределения в плазме, а в ряде случаев перевода в газовую фазу, и резкое охлаждение получаемого продукта. Во всех случаях в плазме велика доля капельной фазы. К сожалению, серьезные проблемы необходимо решать по повышению чистоты получаемых веществ и материалов.

2. *Модифицирование материалов:* формирование заданного рельефа поверхности, например травление и очистка поверхности, для улучшения смачиваем ости и адгезии; нанесение покрытий (слоев) на изделия; синтез химических соединений заданного состава на поверхности; плазмохимическое насыщение поверхностного слоя азотом (азотирование), углеродом (цементация) или одновременно азотом и углеродом (нитроцементация).

Ионно-плазменные технологии. Использование ионно-плазменных технологий расширяет возможности обработки по сравнению с ионно-пучковыми, так как дает возможность чередовать операции распыления, нанесения покрытий и имплантации ионов. Ионно-плазменная обработка как процесс одновременной или последовательной обработки поверхности ионами и плазмой весьма эффективна при создании функциональных покрытий и пленок на материалах. В этом случае осуществляется ряд операций, необходимых для получения прочного сцепления покрытий с подложкой в следующей комбинации или последовательности: предварительная очистка поверхности, напыление атомов, ионное перемешивание в процессе напыления покрытий (ионно-ассистированные покрытия).

В результате улучшается адгезия атомов пленки, повышается плотность пленок, снижается температура их получения, сохраняется их стехиометрия, возможно создание многослойных пленок и др. достоинства. Однако еще недостаточно изучены физикохимия процессов формирования таких пленок, зависимость качества пленок от параметров плазмы и пучка ионов, сложно выбирать необходимые режимы осаждения и бомбардировки, необходимо тонко

регулировать и температуру подложки, и скорости осаждения, а также решать другие проблемы.

Концентрированные потоки энергии. Для различных видов КПЭ общим являются: высокие плотности мощности (~10^{12} Вт/см^2) и энергии (~100 Дж/см^2), высокие градиенты температуры, создаваемые в поверхностном слое (10^6 –10^8 К/см) и высокие скорости нагрева и закалки (10^9–10^{11} К/с), достижимые при определенных условиях. Каждая КПЭ-технология имеет свои особенности воздействия на твердое тело. Это касается передачи энергии в твердом теле: электронам при лазерном излучении, электронам и ядрам при электронном облучении, атомам, электронам и ядрам при ионной и плазменной обработке. Вследствие этого наблюдаются отличия в характере энерговыделения по глубине мишени и, следовательно, в распределении температуры и термонапряжений в твердом теле. Наибольшее проникновение в глубину мишени можно достичь при электронной обработке. Воздействие КПЭ на металлы с плотностью энергии до 10^6 Дж/кг вызывает испарение атомов, а при воздействии более 10^6 Дж/кг наблюдается гидродинамический выброс (взрыв) расплавленного вещества и образование плазменной «подушки». Плазменная «подушка» экранирует воздействие на поверхность «хвоста» импульса КПЭ и, следовательно, уменьшает жесткость воздействия потока энергии. При короткоимпульсном (~десятки наносекунд) воздействии КПЭ возможны следующие процессы: возбуждение и эволюция интенсивных механических возмущений в мишени; гидродинамическое движение расплава и образующегося пара; плазмообразование; интенсивное испарение вещества; дефектообразование, например, кратерообразование и формирование шероховатой поверхности.

КПЭ находят применение как для получения новых материалов, так и для модифицирования.

Получение (синтез) материалов: путем испарения мишени и конденсации атомов на заданной подложке (получение пленок, наноразмерных порошков, например, тугоплавких соединений); в результате инициирования химических реакций на поверхности и в объеме (твердофазные реакции создания новых фаз).

Модифицирование материалов (поверхностного слоя): в результате сверхбыстрой закалки сплавов, в том числе из жидкого со-

стояния, формируется дисперсная и термоупрочненная структура (аморфизация, измельчение зерна, квазипериодические или многозонные структуры); осуществляется изменение элементного состава и фазового состояния путем имплантации элементов из плазмы и жидкофазного перемешивания (легирования) атомов мишени и пленки, предварительно нанесенной на мишень; формируется заданный рельеф поверхности путем ее оплавления, при этом возможно заглаживание дефектов или их устранение, создание дефектов для увеличения адгезионной способности поверхности; объемное ударное упрочнение путем формирования волн напряжений в мишени вследствие сверхбыстрого испарения поверхностного слоя материала; удаление ранее нанесенных пленок и покрытий путем испарения атомов или, наоборот, наплавка покрытий или слоев при соответствующей подаче вещества в зону воздействия КПЭ.

Проблемы внедрения РПТ. В настоящее время для модифицирования материалов широкое применение нашли лазерная обработка, ионная имплантация и использование плазменных (плазмохимических) процессов, в том числе для обработки материалов, полуфабрикатов и изделий. В стадии технологического освоения находятся ионно-плазменные процессы, мощные импульсные пучки ионов, электронов и потоки высокотемпературной плазмы.

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры современных методов получения и обработки металлов и сплавов.
2. Перечислите основные этапы металлургического процесса получения сталей.
3. Рассмотрите на примерах основные этапы металлургических процессов получения цветных металлов.
4. Дайте определение основных технологических свойств металлов и сплавов, приведите примеры.
5. Рассмотрите основные технологические свойства металлов и сплавов и влияние на них состава и СФС.
6. Назовите основные процессы доменной плавки. Дайте характеристику и приведите реакции, протекающие при выплавке чугуна.

7. Рассмотрите основные способы производства стали, укажите их преимущества и недостатки.

8. Методы раскисления и их влияние на качество получаемых сталей.

9. Способы снижения содержания в стали и чугуне вредных примесей (серы, фосфора и др.).

10. Особенности современных технологий получения сталей особо высокого качества.

11. Роль шлака и его состав, свойства и формирование при выплавке чугуна и стали.

12. Влияние огнеупорных материалов, применяемых при выплавке чугуна и стали на качество металла.

13. Преимущества применения кислородного дутья при выплавке стали.

14. Определение пирометаллургии и гидрометаллургии на примере производства цветных металлов.

15. Конвертирование штейна и рафинирование черновой меди.

16. Плавка на шлак при производстве титана и особенности магниетермического восстановления титана.

17. Методы обогащения при производстве меди и титана.

18. Рассмотрите литейные свойства сплавов на примере получения отливок из чугунов и сталей.

19. Типы литейных форм, основные составляющие литейной оснастки и их роль в получении качественных отливок.

20. Непрерывная разливка стали, ее преимущества.

21. Определение основных видов термической обработки и привести примеры их применение в качестве технологических операций и при формировании оптимального СФС.

22. Технология проведения основных видов отжига сталей.

23. Основные виды закалки сталей, критическая скорость охлаждения при закалке.

24. Влияние легирования на критическую скорость охлаждения и прокаливаемость сталей.

25. Применение отпуска и старения для достижения высокой прочности сталей и сплавов.

26. Основные способы цементации и азотирования сталей, их оптимальные режимы.

27. Классификация методов, обеспечивающих повышение уровня свойств поверхностного слоя изделий.

28. Рассмотрите преимущества и недостатки статических и динамических методов обработки металлов давлением.

29. Современные способы горячей и холодной обработки давлением, примеры их применения.

30. Влияние схемы и скорости нагружения на выбор оптимального способа обработки давлением.

31. Сущность порошковой металлургии, ее преимущества по сравнению с традиционной технологией выплавки слитков.

32. Современные технологии получения порошков и последующего компактирования на основе учета СФС порошков.

33. Основные эффекты влияния высокоскоростного охлаждения расплава на СФС быстрозакаленных сплавов.

34. Преимущества и недостатки основных методов сварки и пайки; привести примеры оптимального их применения.

35. Рассмотрите механизмы и основные параметры электрохимических, электроэрозионных и радиационно-пучковых способов обработки.

Список использованной литературы

1. Материаловедение и технология металлов: Учебник для вузов / Фетисов Г.П., Карпман М.Г., Матюнин В.М. и др. – М.: Высш. шк., 2005. – 862 с.

2. Конструкционные материалы ядерных реакторов: Учебник для вузов / Бескоровайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. –М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.

3. Материаловедение. Технология конструкционных материалов: Учебное пособие для студентов вузов. – М.: Высш. шк., 2005. – 752 с.

4. Б.А. Калин, М.И. Солонин Перспективные технологии получения и обработки материалов. Учебное пособие. – М.: МИФИ, 1999. – 52с.

5. Г.А. Ягодин, О.А. Синегрибова, А.М. Чекмарев Технология редких металлов в атомной технике – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.

6. Шульга А.В. Металловедение быстрозакаленных сплавов. Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2000. – 68 с.

7. Металловедение и технология быстрозакаленных сплавов: Учебник для вузов: в 2 кн./О.Х. Фаткуллин, Г.Б. Строганов, А.А. Ильин, А.В. Шульга, В.Н. Мартынов. – Кн. 1. – М.: Изд-во МАИ, 2007. – 364 с.; Кн. 2. – М.: Изд-во МАИ, 2007. – 416 с.

8. Шульга А.В. Основы металловедения быстрозакаленных сплавов: Уч. пособие. – М.: МИФИ, 2005. – 68с .

9. Структура и свойства быстрозакаленных сплавов/ А.А. Ильин, О.Х. Фаткуллин, Г.Б. Строганов, А.В. Шульга, В.Н. Марнынов/ Под общ. ред. чл.-корр. РАН А.А. Ильина. – М.: Альтекс, 2008. – 588 с.

10. Шульга А.В. Методы и техника получения быстрозакаленных сплавов. Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2001. – 84 с.

11. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. Учебник для вузов / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин и др. – М.: Металлургия, 1987. – 791 с.

12. Стали и сплавы для высоких температур: Справ. Изд. В 2-х кн./ Масленков С.Б., Масленкова Е.А. – М.: Металлургия, 1991. – 832 с.

13. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 392 с.

14. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 647 с.

15. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов: Учебник для вузов/ В.А Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калин, В.Л. Якушин / Под ред. Б.А. Калина. – М.: Круглый год, 2001 – 528 с.

16. Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. – М.: Машиностроение, 1989. – 304 с.

17. Сварка и свариваемые материалы: В 3-х т. Т. II. Технология и оборудование. Справ. изд. / Под ред. В.М. Ямпольского. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. – 574 с.

18. Лашко С.В., Лашко Н.Е. Пайка металлов. – М.: Машиностроение, 1988. – 376 с.

19. Понимаш И.Д., Орлов А.В., Рыбкин Б.В. Вакуумная пайка реакторных материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 192 с.

Глава 19. СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Равновесное состояние сплавов, как следует из теории и простейших диаграмм состояний систем (ДСС), является частным случаем реального термодинамически нестабильного состояния, в котором эксплуатируется большинство материалов. Более того, сложнолегированные материалы с заданным уровнем свойств почти во всех случаях термодинамически нестабильны, а равновесное состояние не всегда является оптимальным с точки зрения свойств материала. Учитывая, что свойства в значительной степени определяются *структурно-фазовым состоянием* (СФС) материалов, целесообразно рассматривать относительную стабильность материала, т.е. сохранение СФС и, следовательно, свойств в реальных условиях в течение всего времени работы материала.

Заданную структуру обычно получают, комбинируя определенным образом операции деформации, термообработки и диффузионного отжига, причем происходящие превращения искусственно затормаживаются, как правило, охлаждением до комнатной температуры в выбранный момент времени. Успешное проведение этих операций является существенной частью современных технологий получения материалов с требуемыми свойствами.

Например, материалы, полученные посредством плавления и литья, обладают далеко не оптимальной (литой) структурой, для разрушения которой и гомогенизации состава традиционно применяют *термомеханическую* (ТМО) или *многократную термомеханическую* (МТМО) обработки. Сама по себе механическая обработка может быть *холодной* ($T_{обр} < T_{рекр}$) или *горячей* ($T_{обр} > T_{рекр}$). Последующий нагрев стимулирует *рекристаллизацию*, т.е. получение заданного размера зерна.

19.1. Проблема стабильности структурно-фазового состояния материалов

СФС материалов включает в себя особенности строения материала, в том числе состав, кристаллическую структуру, микроструктуру, размер и распределение фаз (фазовое состояние), изменяемые легированием, технологиями изготовления и обработки. Как отмечалось ранее[1], реальные материалы, обладающие избытком свободной энергии, нестабильны или относительно стабильны. Всегда могут протекать процессы, связанные с *увеличением* энтропии ($\Delta S \rightarrow \max$) и *уменьшением* свободной энергии ($\Delta G \rightarrow \min$) материала. Если исходное СФС было оптимальным, то эти изменения будут приводить к ухудшению состояния и свойств материала.

Представление о присущей металлическим материалам *нестабильности* показано на рис. 19.1,*а* на примере изменения свободной энергии атомов при переходе из руды в металл или сплав (ΔG возрастает), а затем – при коррозии (ΔG уменьшается). С этой точки зрения состояние атомов в руде является наиболее стабильным, и металл неизменно стремится вновь перейти в более стабильное химическое состояние, отличающееся от металлического.

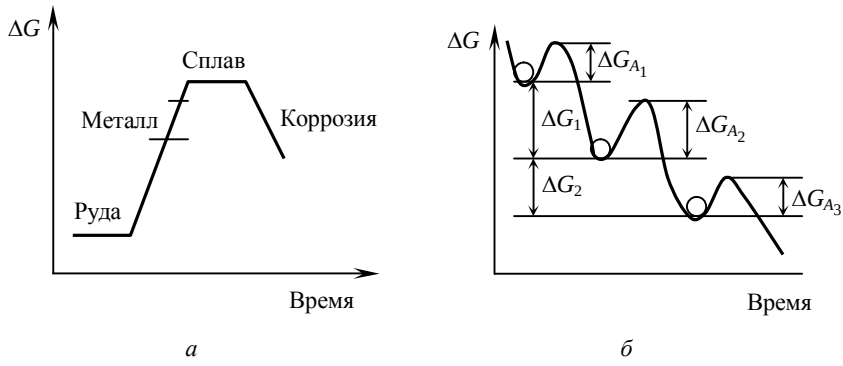
Изменение уровня свободной энергии атомов при переходе в более стабильное состояние показано на рис. 19.1,*б*. Меньшему уровню ΔG соответствует более стабильное состояние атома. Однако для перехода в более стабильное состояние (меньшее по ΔG) требуется активировать процесс и преодолеть тот или иной потенциальный барьер ($\Delta G_{A_{1,2,3}}$).

Дополнительную свободную энергию, необходимую для перехода из одного положения в другое, атом получает за счет тепловых флуктуаций.

Таким образом, не трудно видеть, что величина ΔG_i (как и ΔS_i) указывает общее направление процесса взаимодействия атомов: чем меньше уровень свободной энергии, тем стабильнее положение атомов и СФС. Но кинетика процесса перестроения атомов (и СФС) будет определяться энергией активации (G_{A_i}) этого процесса.

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 337.

В большинстве практических случаев $\Delta G_A >> kT$, так что скорость преодоления энергетического барьера очень мала.



а *б*

Рис. 19.1. Изменение свободной энергии атомов в материале:
а – при получении металла из руды и при последующем окислении (коррозии);
б – при переходе атома (СФС) в более стабильное состояние. Здесь ΔG_{A_i} – энергия активации процесса, ΔG_i – изменение свободной энергии атома при переходе из одного в другое состояние

Хорошо известно, что скорость того или иного термически активируемого процесса перехода атомов из одного состояния в другое определяется энтальпией активации ($\Delta H_{A_i} = \Delta G_{A_i} + T\Delta S_{A_i}$) и температурой:

$$\nu_{\text{перех}} = A\mathrm{e}^{-\frac{\Delta H}{kT}}. \qquad (19.1)$$

Скорость перехода весьма чувствительна к температуре. Например, рассмотрим процесс перехода атомов из одного состояния в другое с энергией активации, равной 2 эВ/ат. При температуре T = 300 K скорость перехода атома будет пропорциональна $\mathrm{e}^{-\frac{\Delta H_A}{kT}} \sim 10^{-33}$. При температуре T = 1000 K скорость перехода увеличится на 23 порядка и будет пропорциональна $\mathrm{e}^{-\frac{\Delta H_A}{kT}} \sim 10^{-10}$. Для сравнения по времени – это 1 с и $3\cdot10^{14}$ лет. Весьма заметная скорость перехода при увеличении температуры всего на 700 K.

Существуют два различных типа возможной нестабильности СФС: *истинная нестабильность* и так называемая *метастабиль-*

ность. В последнем случае СФС перед достижением более стабильного состояния (с меньшим уровнем свободной энергии) должно пройти, как показано на рис. 19.1,*б*, через промежуточные менее стабильные состояния с повышенной энергией, отделенные одно от другого потенциальным барьером.

Наличие барьера может быть связано, например, с необходимостью зарождения и роста зародыша новой фазы (зерна) до критического размера, прежде чем *метастабильная* структура (СФС) приобретет возможность превратиться в более стабильную. При *истинной нестабильности* таких барьеров нет. Исходное СФС *нестабильно* и может переходить в другое состояние без предварительного увеличения энергии. В реальности перестроение СФС обусловлено движением атомов в решетке твердого тела, а для этого необходима активация этого движения. Разница между двумя типами стабилизации СФС состоит в том, что при метастабильных превращениях в стадии активации участвует множество атомов, тогда как для превращения второго типа достаточна последовательная активация лишь одного атома. Необходимость термической активации возникает потому, что при температуре, низкой по сравнению с абсолютной температурой плавления ($T_{пл}$), скорости диффузионных процессов, как показано на вышеприведенном примере оценке скорости перехода атомов, пренебрежимо малы. Существенные скорости изменения СФС наблюдаются, как правило, лишь при температуре, превышающей примерно $0{,}3T_{пл}$.

19.2. Движущие силы изменения структурно-фазового состояния

Как видно на рис. 19.1,*б*, величины ΔG_1 и ΔG_2 характеризуют избыток свободной энергии атомов по сравнению с более стабильным состоянием. Поэтому абсолютные значения этих величин можно рассматривать как *относительные движущие силы* процесса перехода атомов в более стабильное состояние. Чем больше по абсолютной величине ΔG, тем больше стимул к переходу системы в новое состояние. Причиной изменения СФС материала могут быть внутренние и внешние факторы.

К *внутренним* факторам, приводящим к избытку свободной энергии и снижению стабильности системы, можно отнести неравномерное распределение компонентов в сплаве, пересыщение твердого раствора, наличие разнозеренной микроструктуры, наличие второй фазы, границ раздела фаз, зерен и субзерен, дефекты микроструктуры, остаточные напряжения и др.

С некоторой степенью условности, удобной для анализа процессов, избыток свободной энергии представляют в виде трех слагаемых: избытка химической энергии, поверхностной энергии и энергии деформации, т.е.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{хим}} + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{деф}}. \qquad (19.2)$$

В качестве *химической* составляющей изменения свободной энергии при изменении температуры можно рассмотреть процесс плавления или кристаллизации, при этом значение скрытой теплоты плавления, например меди, составляет ΔH = 13 кДж/моль, так что изменение ΔG при кристаллизации лежит в пределах от нуля при T = 1356 К до максимального значения –13 кДж/моль при температуре, приближающейся к абсолютному нулю. Полиморфные превращения в твердом состоянии (например, в железе при 1183 К и в олове при 291 К) идут при меньших значениях теплот превращения: 0,9 и 2,2 кДж/моль соответственно. При гомогенизации твердого (идеального) раствора изменение свободной энергии описывается известной формулой

$$\Delta G = -\mathrm{R}\,T\left[C_A \ln C_A + (1-C_A)\ln(1-C_A)\right], \qquad (19.3)$$

где C_A – концентрация компонента A в твердом растворе.

Экстремальное значение этого изменения должно быть равно значению, получаемому при образовании эквиатомного раствора (C_A = 0,5) путем взаимной диффузии компонентов. При таких условиях значение $\Delta G_{\text{хим}}$ составило бы –0,7RT, что при 1000 К дает –5,7 кДж/моль. Изменение свободной энергии при типичной реакции образования второй фазы примерно равно –1250 Дж/моль. Таким образом, химическая составляющая изменения свободной энергии имеет величины порядка *1 кДж/моль*.

Типичные величины «поверхностной» и «деформационной» составляющих изменения свободной энергии значительно меньше химической части. Например, при увеличении деформации меди от 10 до 120 % запасенная энергия в металле с исходным зерном 30

мкм возрастает от 10,5 до 50,6 Дж/моль. Изменение свободной энергии при увеличении размера мелкодисперсных выделений (снижении площади межфазной поверхности) составляет порядка 20 Дж/моль.

Таким образом, *движущие силы*, вызванные деформациями или межфазными поверхностями, имеют в целом небольшие значения по сравнению с возникающими за счет химической свободной энергии, т.е. $\Delta G_{\text{хим}} >> \Delta G_{\text{деф}} \approx \Delta G_{\text{пов}}$.

Под *внешними* факторами, приводящими к избытку составляющих свободной энергии (19.2), понимают действующие на твердое тело тепловые потоки (рост температуры), внешнее давление, воздействие среды и внешних физических полей, включая облучение материала, действие электромагнитных полей и др. Внешние факторы, кроме того, могут стимулировать эволюцию СФС, например, при нагревании, и в направлении уменьшения избытка свободной энергии системы: $\Delta G \rightarrow \min$.

19.3. Основные механизмы изменения структурно-фазового состояния

Основным процессом, определяющим все изменения СФС, является активированная *миграция атомов* как внутри твердых фаз, так и на поверхностях раздела между кристаллитами и фазами. Миграция атомов, находящихся у поверхности раздела, может происходить либо непосредственно по этой поверхности (поверхностная диффузия), либо через эту поверхность, вызывая ее перемещение в противоположном направлении. Это – некоординированное (неупорядоченное) перемещение атомов. Единственным фазовым превращением, при котором поверхность раздела перемещается в результате *координированного* движения атомов, является образование мартенсита.

Необходимо напомнить, что миграция межфазных границ, осуществляемая за счет *диффузии* атомов, существенно зависит от их строения. Например, когерентные и полукогерентные поверхности раздела могут тормозить движение атомов. Хорошее соответствие кристаллических решеток контактирующих фаз и, следовательно, низкое значение энергии когерентной поверхности раздела может

затруднить прохождение атомов через эту поверхность. Границы фаз (двойниковые границы), обладающие очень низкой энергией, не только почти лишены способности мигрировать за счет хаотических перескоков активированных атомов, но и препятствуют диффузии атомов по ним.

Интересен механизм роста фаз, имеющих состав, отличный от состава матрицы. Продвижение *межфазной границы* в этом случае будет контролироваться не только диффузией атомов, но и их *химическим взаимодействием,* накладывающим ограничение на перемещение поверхности раздела. Однако и в этом случае важную роль играет строение межфазной границы. Рассмотрим два предельных случая.

В первом случае – межфазная граница подобна большеугловой границе между зернами. Атомы контактирующих фаз достаточно легко мигрируют из одной решетки в другую. Это означает возможность диффузии атомов по границам зерен и перемещения самих границ с меньшей энергией активации, чем при диффузии атомов в решетках обоих фаз.

Второй предельный вариант строения границы раздела характеризуется полной когерентностью обеих фаз *A* и *B*, например имеющих одинаковые ГЦК кристаллические решетки. Тогда разница между структурами определяется их химическим составом. В этом случае миграция поверхности раздела должна происходить путем замены слоя, например, атомов *B* атомами *A*, продиффундированными к границе из областей решетки, обогащенных атомами *B*. В этом случае нет необходимости в какой-либо дополнительной реакции на поверхности раздела. Таким образом образуются зоны Гинье–Престона в медно-кобальтовых сплавах, кинетика роста которых описывается объемной диффузией атомов в богатой медью матрице.

В том случае, когда фазы имеют различную кристаллическую структуру при когерентной границе, например ГЦК и ГПУ, перемещение границы раздела и рост одной из фаз возможен путем *согласованного перемещения* атомов с участием частичных *дислокаций.*

Таким образом, механизмами изменения СФС являются: объемная и поверхностная диффузия атомов, согласованное (коллективное) движение атомов, например дислокаций, и переход атомов

через межфазную границу, представляющий собой комбинацию диффузии и химического взаимодействия атомов.

19.4. Нестабильность СФС, вызванная изменением химической составляющей свободной энергии

Здесь рассмотрены процессы изменения структурно-фазового состояния, протекающие при $\Delta G_{\text{хим}} \to \min$.

19.4.1. Нестабильность, вызванная неравномерным распределением растворенных компонентов

Примером нестабильного СФС является неравномерное распределение растворенного компонента в фазе, которая во всех других отношениях является достаточно стабильной. Неравномерное распределение компонентов приводит к увеличению свободной энергии сплава. Гомогенизация должна снизить $\Delta G_{\text{хим}}$ до стационарного значения со скоростью, зависящей от кинетики и термодинамики диффузии.

Термодинамика диффузии. Повышенное значение свободной энергии стимулирует диффузионные процессы, приводящие к той или иной степени гомогенизации[1]. Напомним, что в идеальном или сильно разбавленном твердом растворе при изменении распределения растворенного компонента внутренняя энергия U остается постоянной, в то время как конфигурационная энтропия S изменяется. Следовательно, будет изменяться и свободная энергия. При изменении концентрации атомов, например сорта A, в определенном направлении x, т.е. при градиенте компонента A, равном $\mathrm{d}C_A/\mathrm{d}x$, для разбавленных сплавов диффузионный поток J_A атомов в рассматриваемом направлении будет равен[2]:

$$J_A = -D_A\,(\mathrm{d}C_A/\mathrm{d}x), \qquad (19.4)$$

где D_A – коэффициент диффузии, определяемый по формуле

$$D_A = (1/2)\,b^2 f_A. \qquad (19.5)$$

Здесь b – межплоскостное расстояние; f_A – частота перескоков атомов A из одной плоскости в другую.

---

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. С. 421.

[2] Там же, с. 481.

Если сплав нельзя рассматривать как разбавленный твердый раствор, то энергия атомов, находящихся на соседних плоскостях, например 1 и 2, может отличаться на величину ΔU, в результате чего частота перескоков атомов от плоскости 1 к плоскости 2 будет больше частоты перескоков в обратном направлении:

$$f_{1\to 2} = \nu \exp(-U_D/kT); \quad (19.6)$$

$$f_{2\to 1} = \nu \exp[-(U_D + \Delta U)/kT], \quad (19.7)$$

где ν – частота колебаний атомов в решетке.

Это изменение частоты перескоков атомов сильно влияет на коэффициенты диффузии и даже может изменять направление диффузии.

Коэффициенты диффузии можно определить, используя представления о химическом потенциале (парциальной молярной свободной энергии):

$$\mu = (\partial G / \partial n_A)_{T,P,Ca}, \quad (19.8)$$

где n_A – число грамм-молей компонента A в бинарном сплаве.

Скорость диффундирующего атома A по Даркену и Гурри пропорциональна градиенту химического потенциала:

$$u_A = -\beta_A \nabla \mu, \quad (19.9)$$

где β_A – постоянная, обозначающая подвижность атомов A.

Поток атомов A равен произведению скорости диффузии и концентрации атомов компонента A:

$$J_A = C_A u_A = -C_A \beta_A (\partial G_A / \partial x_A). \quad (19.10)$$

Сопоставление уравнений (19.4) и (19.10) показывает, что коэффициент диффузии можно представить в виде:

$$D_A = C_A \beta_A (\partial G_A / \partial C_A) = \beta_A (\partial G_A / \partial \ln N_A), \quad (19.11)$$

где N_A – молярная доля компонента A, равная отношению C_A к общему числу молей в единице объема.

Учитывая, что активность a_A и коэффициент активности γ_A связаны с химическим потенциалом уравнением

$$\mu_A - \mu_A^0 = RT \ln a_A = RT \ln N_A + RT \ln \gamma_A, \quad (19.12)$$

где μ_A^0 – химический потенциал чистого компонента A (константа), то коэффициент диффузии компонента A будет равен

$$D_A = \beta_A RT (1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A). \quad (19.13)$$

Для бинарного сплава коэффициент взаимной диффузии при гомогенизации

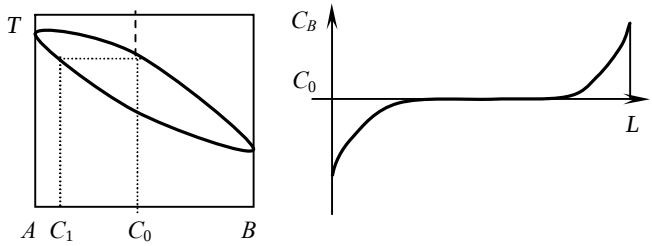
$$\tilde{D} = N_A D_A + N_B D_B. \qquad (19.14)$$

В целом из приведенных оценок следует [см. уравнение (19.13)], что диффузия в сплаве, содержащем значительное количество растворенного компонента, контролируется двумя факторами: во-первых, парциальной подвижностью атомов, которая обычно определяется концентрацией и подвижностью вакансий, и, во-вторых, термодинамическими параметрами раствора. Термодинамические факторы могут как ускорять, так и замедлять диффузию по сравнению с разбавленными (идеальными) растворами, а при определенных условиях может даже изменять направление диффузии на обратное, приводя к расслоению раствора.

Внутрикристаллитная ликвация и междендритная сегрегация атомов. Наиболее распространенной причиной неоднородности твердого раствора является *внутрикристаллитная ликвация*, возникающая при затвердевании сплава. Как видно на рис.19.2, *а*, состав первых кристаллитов (C_1) существенно отличается от состава последних (C_0), т.е. $C_1 < C_0$. Практически любой сплав при реальной кристаллизации в интервале температур образует твердую фазу, состав которой изменяется в известных пределах[1]. Возможное распределение компонента B по длине зерна показано на рис. 19.2, *б*. На периферийной части зерна концентрация может быть больше, чем в центральной, поэтому это явление называют «внутрикристаллитная ликвация».

Другой термин *«междендритная сегрегация»*[2] описывает сегрегацию примесных элементов при дендритном затвердевании. Дендритная кристаллизация характерна для всех сплавов, затвердевание которых происходит в отсутствии наложенного температурного градиента, и обнаруживается в большинстве слитков и отливок. Важным следствием такого дендритного строения является наличие периодической сегрегации с расстоянием, равным расстоянию между осями дендритов.

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 379.
[2] Там же, с. 402.



а *б*

Рис. 19.2. Изменение состава кристаллов (*а*) и распределение компонента *B* по длине слитка *L* при затвердевании бинарного сплава (*б*)

Периодичность сегрегации (расстояние между осями дендритов) наряду с коэффициентом диффузии представляет собой наиболее важный фактор, определяющий кинетику гомогенизации твердого раствора при внутрикристаллитной ликвации, поскольку именно на это расстояние должны продиффундировать атомы сплава. Известно эмпирическое соотношение, связывающее расстояние d между осями дендритов со временем t_S, в течение которого сплав при охлаждении продолжает оставаться в температурной области между ликвидусом и солидусом:

$$d = d_0 t_S^n . \qquad (19.15)$$

Показатель степени n в этом уравнении находится в пределах от 0,3 до 0,6.

Устранение ликваций и сегрегаций возможно в результате гомогенизирующего отжига. Для рассмотрения возникающих при этом проблем представим себе распределение компонента *B* в виде периодической функции (рис. 19.3):

$$C(x) = C_0 + C_a \cos(2\pi x/d), \qquad (19.16)$$

где C_0 – средняя концентрация.

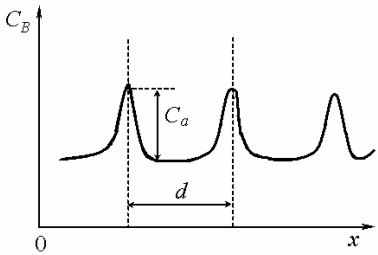


Рис. 19.3. Распределение компонента *B* в бинарном сплаве *A–B* при междендритной сегрегации (C_a – амплитуда изменения концентрации; d – расстояние между осями дендритов)

Гомогенизация – процесс выравнивания концентрации в результате диффузии компонента *B* на расстояние *d*. Для оценки времени гомогенизации можно использовать известное соотношение между расстоянием, коэффициентом диффузии и временем $d = \sqrt{Dt}$. Расчет показывает, что при расстоянии между ветвями дендритов $d \sim 1$ мм и типичном значении коэффициента диффузии $D \sim 10^{-12}$ м^2/с время гомогенизирующего отжига должно быть $t \sim 10^7$ с (*несколько месяцев*). Это очень большое время, нереализуемое на практике.

Для устранения таких междендритных сегрегаций применяют ряд технологических приемов. Например, проводят непрерывную разливку расплава – *тиксолитье* или *реалитье*, в процессе которых дендриты разрушаются и вместе с ними уменьшаются сегрегации.

Для разрушения и измельчения литой структуры применяют механическую обработку с последующим гомогенизирующим отжигом. Сильная пластическая деформация приводит к существенному уменьшению расстояния *d,* характеризующего неоднородность распределения сегрегированного компонента. Но процесс гомогенизации зависит от схемы деформации. При одноосном деформировании диффузионный путь в направлении растяжения может увеличиться, а это увеличит время гомогенизации сплава.

Расстояние *d* можно уменьшить за счет экструзии – все расстояния между скоплениями компонентов уменьшаются в *R* раз, поэтому продолжительность гомогенизирующего отжига сокращается в R^2 раз, и распределение компонентов становится более однородным.

В процессе гомогенизации сплавов еще много не изученных моментов. Например, известно, что деформирование ускоряет ликвидацию сегрегаций фосфора в сталях, но практически не влияет на выравнивание концентрации никеля и хрома в стальных отливках.

Гомогенизация в порошковых компактах имеет свои особенности и зависит опять же от схемы пластической деформации. Одно-, двух- и трехосная схемы деформирования создают различные пути диффузии компонентов вследствие изменения геометрии образца, что осложняет гомогенизацию. Меньшая гомогенизация, наблюдаемая при большой деформации и длительном отжиге, возникает по той причине, что диффузия по направлениям, длина которых в результате деформации существенно уменьшилась, оказывается

почти завершенной, тогда как диффузия по направлениям, существенно удлинившимся после деформирования, практически не повлияла на степень неоднородности.

В крупных стальных слитках нередко в процессе деформирования возникают *слоистые структуры* из чередующихся слоев феррита и перлита. Это обусловлено влиянием легирующих добавок, изменяющих температуру фазового превращения аустенита в феррит. Установлено, что области с низким содержанием аустенитостабилизирующих компонентов, например марганца, при медленном охлаждении будут раньше превращаться в феррит и отдавать свой избыточный углерод областям с более высоким содержанием марганца, сохраняющим еще структуру аустенита. В процессе дальнейшего охлаждения содержание углерода в этих обогащенных марганцем областях все более увеличивается, пока в результате эвтэктоидного превращения не образуется структура перлита.

При высоких скоростях охлаждения неоднородного слитка слоистая структура при деформации может не образоваться, но сохраняется потенциальная возможность ее возникновения при последующей термообработке. Для устранения слоистой структуры при деформации низколегированной стали с выраженной сегрегацией рекомендуется проводить кратковременный высокотемпературный отжиг слитка (1350 °С, 10 мин).

Основным положительным итогом гомогенизирующего отжига является улучшение механических свойств сплавов вследствие устранения сегрегаций.

19.4.2. Распад пересыщенного твердого раствора

Пересыщенный твердый раствор обладает избытком свободной энергии, и при нагревании происходит *распад твердого раствора*, сопровождаемый $\Delta G_{\text{хим}} \rightarrow \min$. Напомним, что движущей силой распада является избыток свободной энергии, а кинетика процесса распада зависит от градиента химического потенциала системы[1]. Распад твердых растворов приводит к образованию двухфазной структуры, относительно более стабильной, чем пересыщенный

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. С. 482.

твердый раствор. Гиббс установил существование двух типов распада твердых растворов[1]: спинодальный распад и распад по механизму зарождения и роста частиц второй фазы.

Спинодальным называется распад, при котором присущая сплаву нестабильность за счет малых флуктуаций состава приводит к спонтанному распаду раствора. Изменение свободной энергии гомогенной фазы бинарного сплава *A–B* в зависимости от состава показано на рис. 19.4[2].

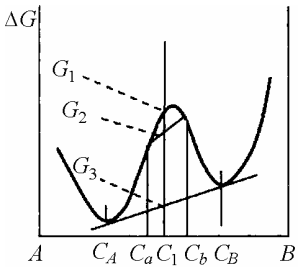


Рис. 19.4. Изменение свободной энергии гомогенной фазы бинарного сплава *A–B* в зависимости от состава (G_1 – свободная энергия сплава состава C_1; G_2 – средняя свободная энергия при распаде сплава состава C_1 на C_a и C_b; G_3 – средняя свободная энергия сплава *A–B*)

Гомогенная фаза состава C_1 является метастабильной по отношению к фазам *A* и *B* в области составов между C_A и C_B. Из рис. 19.4 видно, что распад метастабильного раствора состава C_1 на смесь двух фаз составов C_A и C_B является энергетически выгодным, так как сопровождается уменьшением свободной энергии.

На некоторой начальной стадии превращения выделяющиеся фазы могут иметь составы C_a и C_b при средней энергии G_2, которая всегда меньше G_1. Таким образом, распад происходит при непрерывном уменьшении свободной энергии и *не существует термодинамического барьера*, препятствующего превращению. Характерной особенностью спинодального распада является то, что он происходит одновременно во всем объеме сплава. Системы, в которых наблюдали спинодальный распад, очень немногочисленны. Примером такой системы является Cu–Ni–Fe, в которой после превращения образуется структура из правильно расположенных квазисферических частиц, занимающих небольшую долю объема, и решетки стерженьковых выделений, располагающихся по направ-

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 161.
[2] Там же, рис. 4.32.

лению <100> и занимающих преобладающую долю объема. Такая структура обладает высоким сопротивлением усталости среди медных сплавов вследствие высокой устойчивости выделений к повторному растворению и укрупнению.

Распад по механизму зарождения и роста частиц второй фазы. Изменение свободной энергии при классическом распаде пересыщенного раствора по механизму зарождения и роста второй фазы показано на рис. 19.5[1].

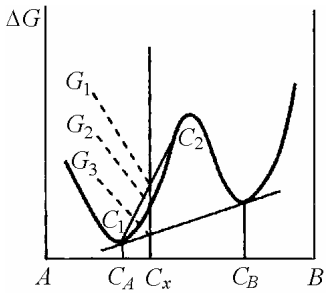


Рис. 19.5. Изменение свободной энергии от состава при классическом процессе зарождения и роста второй фазы (C_x – исходный состав сплава; G_1 – средний уровень свободной энергии сплава состава C_1–C_2; G_2 – свободная энергия сплава C_x; G_3 – средняя свободная энергия сплава A–B)

Сплав состава C_x при свободной энергии G_2 является нестабильным по отношению к смеси двух фаз с составами C_A и C_B, так как $G_2 > G_3$. Величина $\Delta G_2 = G_2 - G_3$ является *движущей силой распада.* При этом начальные стадии распада сплава C_x на C_1 и C_2 приводят к возрастанию свободной энергии до значения G_1. Дальнейший распад, сопровождающийся итоговым снижением свободной энергии, не будет происходить до тех пор, пока не возникнет значительного изменения состава, например за счет некоторых флуктуаций. Как видно на рис. 19.5, необходима флуктуация, приводящая к преодолению разности свободной энергии $\Delta G_1 = G_1 - G_2$.

Таким образом, стадия возникновения зародыша служит неким барьером ΔG_1, до преодоления которого не может развиваться процесс фазового превращения. Подобный тип превращения, начинающегося с обычного зарождения и роста выделений новой фазы, наблюдается в большинстве дисперсионно-стареющих сплавах.

Зарождение частиц второй фазы при распаде твердого раствора может быть гомогенным и гетерогенным. *Гомогенное зарожде-*

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. Рис. 4.34.

ние происходит в отсутствие неоднородностей структуры. Термодинамика гомогенного зарождения основана на анализе изменений объемной и поверхностной составляющих свободной энергии. Изменение свободной энергии ΔG, связанное с гомогенным зарождением докритического зародыша (эмбриона) новой фазы, равно сумме объемной свободной энергии ΔG_V, поверхностной энергии σ, необходимой для возникновения новой поверхности, и упругой энергии ε деформации матрицы:

$$\Delta G \approx \Delta G_V + \sigma + \varepsilon. \qquad (19.17)$$

Для сферического зародыша радиусом r

$$\Delta G \approx 4\pi r^2\sigma + (4/3)\pi r^3(\Delta G_V + \varepsilon). \qquad (19.18)$$

График зависимости свободной энергии сферического зародыша (19.18) от его радиуса приведен на рис. 19.6. Продолжающийся рост зародыша возможен в том случае, если его радиус превышает значение r_0, при котором $d(\Delta G)/dr = 0$, т.е.

$$r_0 = -2\sigma/(\Delta G_V + \varepsilon), \qquad (19.19)$$

и критическая свободная энергия, или энергия активации процесса образования зародыша, определяется соотношением

$$\Delta G^* = (16\pi/3)\sigma^3/(\Delta G_V + \varepsilon). \qquad (19.20)$$

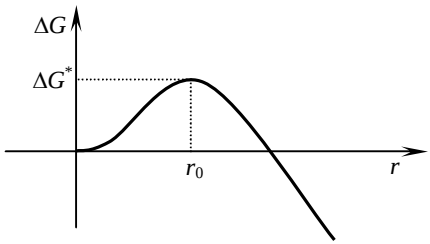


Рис. 19.6. Зависимость свободной энергии зародыша от его радиуса

И размер критического зародыша, и критическая свободная энергия следующим образом зависят от температуры:

$$r_0 \sim 1/(T_{\text{пл}} - T) \quad \text{и} \quad \Delta G^* \sim 1/(T_{\text{пл}} - T)^2. \qquad (19.21)$$

Скорость гомогенного зарождения выделения второй фазы может быть представлена следующим упрощенным соотношением:

$$I_V = K \exp\left[-\frac{A\sigma^3/(\Delta G_V + \varepsilon)^2 + \Delta G_D}{\mathrm{k}T}\right], \qquad (19.22)$$

где A и K – постоянные, причем A характеризует геометрическую форму зародыша; ΔG_D – свободная энергия активации диффузии.

Из анализа представленных уравнений видно, что скорость зарождения быстро возрастает с ростом температуры, проходит через максимум и при температуре плавления ($T = T_{пл}$) становится $I_V = 0$, т.е. имеет форму С-образной кривой.

Гетерогенное зарождение второй фазы происходит на структурных неоднородностях и дефектах (например, границах зерен, дислокациях, скоплениях примесей и дефектов), т.е. на местах с повышенным уровнем свободной энергии. Обычная сегрегация атомов растворенного компонента на границах зерен и дислокациях также облегчает возникновение соответствующей группы атомов, формирующих зародыш новой фазы, рост которого происходит за счет ускоренной диффузии. Скорость такого гетерогенного зарождения ν_S определяется уравнением, сходным с уравнением (19.22). Энергетический барьер для гетерогенного зарождения пропорционален величине $16\pi\sigma^3/3\Delta G_V^2$. Если этот барьер велик, то преобладает гомогенное зарождение. Энергия гетерогенного зарождения меньше энергии гомогенного зарождения, и отношение $\Delta G_{гет}/\Delta G_{гом}$ уменьшается по мере увеличения безразмерного параметра α от 0 до 1:

$$\alpha = \Delta G_V \mu\, b^2/2\pi^2\sigma^2. \qquad (19.23)$$

Существующие теории гетерогенного зарождения позволяют анализировать особенности и тенденции гетерогенного зарождения новой фазы, но не позволяют получать количественные данные.

Образование переходных фаз. При распаде твердого раствора может возникнуть метастабильная(ые) или переходная(ые) фаза(ы) до образования равновесного выделения или одновременно с этим выделением. Основными причинами образования этих фаз являются: наличие некоторого локального избытка растворенного элемента (чем больше пересыщение раствора, тем вероятнее образование метастабильной фазы; образованию метастабильных фаз способствует избыток «закалочных» вакансий); наличие хорошего размерного соответствия решеток метастабильной фазы и матрицы, заметно снижающего поверхностную энергию.

Во многих сплавах может образоваться переходная фаза, полностью *когерентная* с матрицей. Типичным примером служат зоны Гинье–Престона в сплавах системы Al–Cu, состоящие из плоских скоплений (кластеров) атомов меди на плоскостях {100} алюминиевой матрицы, причем диаметр такого кластера порядка 10 нм. Такие когерентные зоны в дальнейшем могут играть роль центров зарождения других метастабильных выделений, благодаря чему путем правильно подобранной термообработки можно *обеспечить равномерное распределение этих вторичных выделений* в микроструктуре сплава.

Исследование кинетики зарождения переходных фаз выявило общую закономерность: зарождение полукогерентных переходных фаз происходит преимущественно на дислокациях и на некоторых участках, не поддающихся обнаружению при помощи просвечивающей микроскопии (например, на вакансионных кластерах), тогда как равновесные выделения преимущественно зарождаются на большеугловых границах зерен. Высокая скорость выделения метастабильных фаз существенно уменьшает избыток свободной энергии, превращая процесс распада пересыщенного твердого раствора в многостадийный процесс, заканчивающийся образованием стабильных фаз и растворением менее стабильных.

Влияние примесных элементов на зарождение выделений второй фазы достаточно велико и проявляется посредством ряда *механизмов.*

1. Примеси могут взаимодействовать с вакансиями, уменьшая скорость объемной диффузии компонентов сплава.

2. Примеси могут изменять энергию поверхности раздела между выделением и матрицей, что влияет на скорость зарождения образующейся фазы [см. уравнение (19.22)].

3. Примеси могут изменять зависимость свободной энергии от состава, что может способствовать образованию выделений различных избыточных фаз. Например, добавка 0,1%Ag в сплав Al–Cu–Mg вызывает гомогенное зарождение тройной *T*-фазы вместо обычных зон Гинье–Престона и *S*-фазы, зарождающейся на дислокациях.

4. Примеси могут сегрегировать на границах зерен и препятствовать образованию выделений.

В заключение отметим, что перечисленные механизмы влияния примесей на распад пересыщенных твердых растворов могут проявляться в конкретных системах сплавов и не проявляться в других, т.е. не являются универсальными.

Рост выделений из пересыщенного твердого раствора. Стадия зарождения выделений второй фазы заканчивается образованием большого количества зародышей, поэтому стадию роста выделений обычно рассматривают при предположении, что все зародыши существуют с самого начала превращения. Предполагается, что *рост выделений* из пересыщенного твердого раствора контролируется *диффузией атомов* к поверхности (и от поверхности) раздела и *скоростью перехода через поверхность*. На начальной стадии роста частиц основным контролирующим механизмом роста, по-видимому, можно считать переход атомов через поверхность. По мере роста размера и площади поверхности частиц второй фазы основным механизмом, контролирующим рост частиц, по-видимому, становится диффузия атомов в матрице, поскольку непрерывный уход растворенных атомов в выделения приводит к снижению градиента концентрации и замедлению диффузии. Рассмотрим диффузионный механизм роста выделений[1].

Рост выделений, контролируемый диффузией. При любом превращении, сопровождающимся переносом атомов на значительные расстояния, должно выполняться уравнение диффузии:

$$D\nabla^2 C = \partial C / \partial t \,. \qquad (19.24)$$

Для изолированного выделения в бесконечной матрице, когда объемный коэффициент диффузии в матрице равен D, а концентрация растворенного элемента в матрице составляет $C_м = C(r,t)$, при соответствующих начальных и краевых условиях получим для радиуса сферического выделения следующее соотношение:

$$R = \lambda_j (Dt)^{1/2}, \qquad (19.25)$$

где λ_j – параметр, определяющий кинетику роста выделения в том или ином приближении, зависящий от степени пересыщения раствора K:

$$K = 2(C - C_м) / (C_B - C). \qquad (19.26)$$

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. С. 473.

Здесь C – концентрация растворенного элемента в матрице вблизи поверхности выделения; $C_м$ – концентрация растворенного элемента в матрице вдали от выделения; C_B – концентрация растворенного элемента в выделении.

Для плоского выделения, как и (19.25), получена параболическая зависимость для полуширины выделения S от времени t:

$$S = \lambda_j (Dt)^{1/2}. \qquad (19.27)$$

На границах раздела кинетика роста частиц второй фазы подчиняется тоже закономерности параболического роста типа (19.27) для плоской и разупорядоченной межфазной границы и в предположении, что определяющую роль играет диффузия элементов замещения. При образовании на границах зерен фазы AB (нитридов или карбидов) процесс контролируется диффузией элемента замещения A, так как элемент внедрения B диффундирует достаточно быстро. Например, по расчету скорость роста пластинчатых выделений NbC и AlN на границах аустенитных зерен в обычных углеродистых сталях очень мала. В частности, при температуре 1300 °С рост пластинчатого выделения до толщины 0,2 мкм продолжается 10^5 с.

Таким образом, представленные выше теоретические соотношения могут быть использованы для оценок размеров выделений (и возможного изменения свойств) при знании коэффициентов диффузии и растворимости (концентрации) компонентов в образующемся выделении.

Растворение выделений. Устойчивость образовавшихся при распаде твердого раствора выделений зависит от многих факторов, и, прежде всего, от температуры. Если температура сплава превышает температуру сольвуса (растворимости) для этого выделения, то происходит растворение кристаллов выделившейся фазы из-за химической нестабильности этих кристаллов при повышенной температуре.

Сопоставление процессов роста (рис. 19.7) и растворения (рис.19.8) выделений показывает, что нельзя рассматривать процесс растворения как обратный процессу роста.

Из рисунков отчетливо виден разный характер изменения концентрации в области, окружающей выделение, что объясняется неодинаковым значением исходного радиуса. Если рост выделения сопровождается обеднением матрицы растворенным компонентом

на участке перед движущейся поверхностью раздела, то во время растворения выделения концентрация растворенного компонента в дальних областях матрицы увеличивается с течением времени, а на участке, непосредственно примыкающем к выделению, она непрерывно уменьшается.

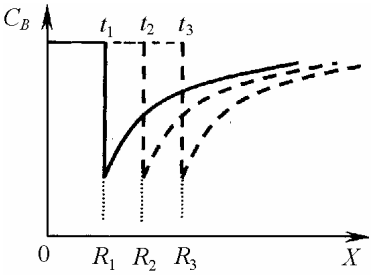


Рис. 19.7. Схематическое распределение концентрации компонента B при росте выделения во времени t в направлении X (R_i – радиус выделения; $t_3 > t_2 > t_1$)

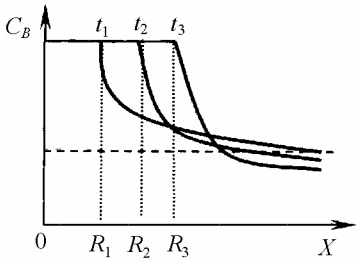


Рис. 19.8. Схематическое распределение концентрации компонента B при растворении выделения во времени t в направлении X (R_i – радиус выделения; $t_3 > t_2 > t_1$)

Растворение, контролируемое диффузией. Растворение выделения, как и рост, может контролироваться двумя *механизмами*: *диффузией* компонентов в матрице и *реакцией* на поверхности раздела выделение–матрица. Экспериментально показано, что определяющую роль в растворении играет диффузия, и в этом случае справедливы уравнение (19.24) и начальные и граничные условия с поправкой на знаки. Скорость растворения сферического выделения можно найти из уравнения:

$$\mathrm{d}R/\mathrm{d}t = -K[D/R + (D/\pi t)^{1/2}], \qquad (19.28)$$

где коэффициент K характеризует степень пересыщения раствора (19.26).

Для оценки скорости растворения плоского выделения в уравнении (19.28) исключают член D/R, поэтому скорости растворения плоского и сферического выделений совпадают лишь в начальный момент времени. Основное различие между условиями процесса

растворения при этих двух геометрических формах выделений связано с тем обстоятельством, что площадь поверхности переноса атомов непрерывно возрастает по мере удаления от цента сферического выделения, тогда как в случае плоского выделения она остается практически постоянной. Таким образом, как только радиус сферы становится небольшим, возрастает скорость растворения из-за резкого уменьшения размера источника растворенного компонента по отношению к площади окружающей диффузионной зоны.

Роль кинетики реакций на поверхности раздела. В случае сильного взаимодействия разнородных атомов в выделении на поверхности раздела выделение–матрица может возникнуть процесс, скорость которого окажется ниже, чем скорость растворения, контролируемая диффузией. Эта реакция на поверхности раздела будет тормозить поток атомов, проходящих через поверхность от выделения в матрицу, поэтому истинная концентрация на поверхности раздела $C_м$ в процессе растворения будет ниже «равновесной» – $C(R)$, т.е. положительный прирост $\Delta C = C(R) - C_м$. Скорость отделения атомов от выделения при равномерном растворении можно определить из соотношения $V = -K_0\Delta C$, где K_0 – кинетический коэффициент. При $K_0 > 10^{-2}$ мм/с реакция на поверхности раздела не оказывает ощутимого воздействия, но при $K_0 < 10^{-6}$ мм/с частицы второй фазы можно считать нерастворимыми.

Управление распадом твердых растворов. Процессом распада пересыщенных твердых растворов можно управлять на каждом этапе, включая зарождение (гомогенное и гетерогенное), рост и растворение частиц второй фазы. Если частицы второй фазы улучшают свойства сплава, например упрочняют сплав, то необходимо добиться оптимального распределения выделений и повысить их устойчивость против растворения или укрупнения при рабочей температуре. Если выделения ухудшают свойства, например понижают сопротивление коррозии (и сопротивление гомогенизации), то, очевидно, необходимо ускорить их устранение. В этом случае наиболее эффективным является выбор состава сплава, не допускающего заметного пересыщения раствора, или использование сплава в закаленном состоянии, но стабильном в эксплуатационных условиях.

Рассмотрим задачу управления распадом с целью создания дисперсных выделений второй фазы для *упрочнения сплава.* Упрочнение материалов рассмотрим на примере влияния частиц второй фазы на сопротивление движению дислокаций[1].

Если есть цепочка частиц второй фазы (рис. 19.9), то их сопротивление прохождению дислокации (упрочнение) $\Delta\tau = 2T/\lambda b$, где T – натяжение дислокации; λ – расстояние между частицами; b – вектор Бюргерса. Отсюда видно, что чем больше плотность частиц ρ (и меньше расстояние между ними – $\lambda \sim 1/\rho$), тем выше упрочнение сплава – $\Delta\tau$.

Возможны два способа прохождения дислокаций через поле частиц второй фазы путем перерезания частиц или огибания каждой частицы.

Если расстояние между частицами $\lambda > 25b$, то возможно прохождение дислокацией поле частиц путем огибания каждой частицы, как это показано на рис.19.9,*б*. Сопротивление движению дислокации (упрочнение) будет пропорционально натяжению дислокации T и работе, затраченной на увеличение длины дислокации при создании кольцевых образований.

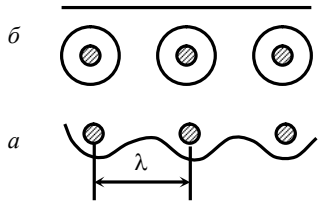


Рис. 19.9. Схема взаимодействия краевой дислокации с цепочкой дисперсных выделений: *а* – дислокация у выделений; *б* – поле выделений после прохождения дислокации; λ – расстояние между частицами второй фазы

Если расстояние между частицами $\lambda < 25b$, то существует только один способ прохождения дислокации через эту цепочку – перерезание выделений. Упрочнение материала в этом случае будет пропорционально работе перерезания частиц.

Таким образом, для упрочнения сплава необходимо создать распределение частиц второй фазы с максимально высокой плотностью и высоким уровнем межатомной связи атомов в частицах.

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. С. 267.

Такая задача может решаться путем специального *легирования* в комбинации с *термомеханической обработкой*. При этом необходимо вводить легирующие элементы, упрочняющие и матрицу, и частицы второй фазы. Путем дополнительного легирования матрицы сплава возможно увеличение упругой энергии матрицы (повышение сопротивления движению дислокаций со стороны решетки – сил Пайерлса–Набарро[1]) и замедление диффузии компонентов в матрице, препятствующей росту и растворению частиц второй фазы. Кроме этого, легирование должно быть направлено на усложнение состава частиц второй фазы. При этом повышается энергия межатомной связи атомов во второй фазе, в результате которого замедляется процесс перехода атомов через межфазную границу, т.е. растворения или укрупнения частиц, возрастает сопротивление перерезанию частиц дислокациями. Примером усложнения состава второй фазы является дополнительное легирование титаном сплавов никеля с алюминием, в результате которого при старении образуются более устойчивые выделения $Ni_3(Ti,Al)$ наряду с (или вместо) Ni_3Al.

Для повышения плотности выделений второй фазы проводят механическую деформацию закаленных сплавов для создания высокой плотности дислокаций, которые являются местом гетерогенного зарождения частиц при распаде пересыщенного раствора при последующем старении сплава.

Легирование сплавов небольшими добавками элементов (порядка десятой доли процента), действующих избирательно в так называемых «критических» областях твердого тела, называют *микролегированием*[2]. Критическими могут быть локальные области зарождения разрушающих трещин (например, границы зерен) при деформации сплава. Если представить себе *работу разрушения* в виде соотношения $\sigma = 2\sigma_S - \sigma_b$, где σ_S – работа по созданию свободной поверхности; σ_b – энергия внутренней границы (межфазной, межзеренной), то путем микролегирования можно изменять величины σ_S и σ_b и, в конечном итоге, σ – работу разрушения. Выбирая легирующие микродобавки и параметры термообработки, можно

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. С. 210.
[2] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 438.

управлять сегрегационными явлениями и влиять на форму, размер и распределение частиц второй фазы вследствие связывания «свободных» вакансий (замедление диффузии) или сегрегаций в фазу, измененять, как показано выше, энергию межфазных границ и свободных поверхностей, усложнять состав второй фазы и др.

19.5. Нестабильность структуры, обусловленная влиянием энергии деформации

Рассмотрим процессы изменения структурного состояния, протекающие при $\Delta G_{\text{деф}} \to \min$. При пластической деформации металла в процессе холодной обработки преобладающая доля работы, совершенной во время деформирования, превращается в тепло, а оставшаяся доля энергии накапливается в металле в виде добавочной *внутренней запасенной* энергии. Деформированные металлы оказываются нестабильными. При нагревании в деформированных металлах происходят процессы *возврата и рекристаллизации*, в течение которых выделяется запасенная энергия.

19.5.1. Запасенная энергия холодной деформации

По первому закону термодинамики работа ΔW (положительная, если совершенная над телом) расходуется на теплоту ΔQ, сопутствующую процессу деформирования (положительная в случае поглощения), и увеличение внутренней энергии ΔU:

$$\Delta W = \Delta U + \Delta Q. \qquad (19.29)$$

Некоторые методы измерения запасенной энергии ΔQ при холодной деформации основываются на измерении теплосодержания, или энтальпии, ΔH. Из термодинамики известно, что при постоянном давлении[1]

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \qquad (19.30)$$

где P – гидростатическое давление; ΔV – изменение объема, связанное с процессом деформирования.

Для твердых тел $P\Delta V$ пренебрежимо мало, и можно принять $\Delta H \approx \Delta U$. Так как при деформировании при умеренной и низкой

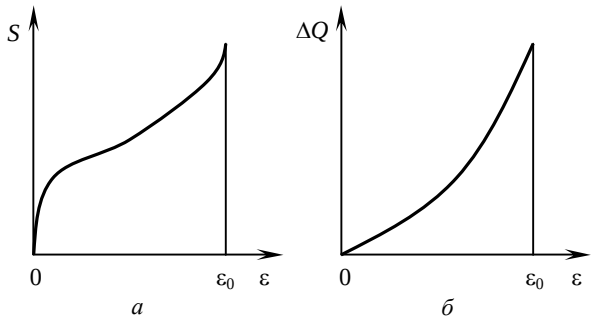
[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 25.

температуре изменение энтропии очень мало $\Delta S \to 0$, то $\Delta G \approx \Delta H$, т.е $\Delta G \approx \Delta H \approx \Delta U$. Отсюда видно, что, зная (измеряя) изменение внутренней энергии, можно определить величину избытка свободной энергии ΔG, накопленной твердым телом при деформировании: $\Delta G = \Delta W - \Delta Q$.

Работа деформации ΔW равна площади под кривой S–ε (рис. 19.10). Зная кривую деформации, определяем работу по уравнению

$$\Delta W = \int_0^{\varepsilon_0} V \cdot S \cdot \mathrm{d}\varepsilon \,. \qquad (19.31)$$

Теперь необходимо отметить, что в большинстве технологических процессов холодной обработки деформирование металла осуществляется при чрезвычайно сложном напряженном состоянии, в связи с чем значительная доля затраченной энергии зачастую теряется неэффективно и не вносит своего вклада в достижение конечной степени деформации. В этом случае фактическая деформация должна превышать работу, определенную по уравнению (19.31), поэтому приведенный расчет, по-видимому, пригоден лишь для простейших случаев деформирования.



а *б*

Рис. 19.10. Схематические зависимости истинного напряжения – S (*а*) и запасенной энергии ΔQ (*б*) от деформации сдвига ε

Запасенную энергию при деформировании вследствие нагревания определяют по известному уравнению теплосодержания при нагревании от T_1 до T_2:

$$\Delta Q = cm\,(T_2 - T_1), \qquad (19.32)$$

где c и m – теплоемкость и масса твердого тела соответственно; T_1 и T_2 – температура твердого тела в начале и конце деформирования соответственно. Точное измерение температур определяют методами калориметрии.

Отсюда легко определить изменение свободной энергии твердого тела при деформировании:

$$\Delta G = \Delta U = \Delta W - \Delta Q. \qquad (19.33)$$

Таким образом, зная величину ΔG можно оценить степень нестабильности деформированной структуры.

19.5.2. Механизмы накопления энергии деформации

При деформировании твердого тела упруго искажается решетка и накапливаются дефекты в результате пластической деформации.

Энергия упругих деформаций. Величины *упругой деформации* можно определить из данных рентгеноструктурных исследований деформированных сплавов. Упругая деформация может составлять несколько процентов от общей запасенной энергии твердым телом. Энергию упругой деформации, приходящуюся на единицу объема, можно определить по соотношению

$$U = 3/2E\varepsilon^2(1 + 2\nu)^{-1} \cong AE\varepsilon^2, \qquad (19.34)$$

где E – модуль Юнга; ν – коэффициент Пуассона; A – константа.

В целом результаты измерения упругой энергии показывают, что её вклад в запасенную энергию небольшой. Основная доля запасенной энергии деформации должна быть приписана имеющимся несовершенствам кристаллической решетки: точечным дефектам, дислокациям, дефектам упаковки.

Точечные дефекты. В процессе деформации накапливаются *точечные дефекты*, что неоднократно фиксировалось, например, измерением электросопротивления до и после деформации сплавов. При этом принято считать, что та часть прироста электросопротивления, которая устраняется при температуре отжига, более низкой по сравнению с вызывающей заметное изменение механических свойств, обязана своим происхождением точечным дефектам (ρ_p), а остальной прирост электросопротивления связан с присутствием дислокаций (ρ_d), т.е. $\rho = \rho_p + \rho_d$.

Экспериментально показано, что концентрация точечных дефектов, создаваемых холодной пластической деформацией, пропорциональна величине пластической деформации – $C_v \approx 10^{-4}$ ε. При величине деформации ε = 1% концентрация вакансий составляет $C_v \approx 10^{-4}$ %, при этом запасенная энергия деформация имеет малое значение $U \approx 1$ эВ. Следует отметить, что трудно определить вид точечного дефекта (вакансия или междоузельный атом), ответственного за накопление энергии. Обычно применяемый метод определения типа дефекта по изменению электросопротивления при отжиге деформированного образца не позволяет сделать расшифровку дефектов однозначно вследствие вклада примесей и дислокаций во взаимодействие с точечными дефектами.

Дислокации. Упругое поле и ядро дислокации дают вклад в энергию дислокации:

$$U_0 \approx AGb^2 \ln r/r_0 + 0{,}1Gb^2, \qquad (19.35)$$

где первое слагаемое – энергия, приходящая на единицу длины дислокации, а второе – энергия ядра дислокации: A – константа, зависящая от типа дислокации; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; r_0 – радиус ядра дислокации и r – расстояние от ядра дислокации.

Для оценки запасенной деформационной энергии дислокациями необходимо знать плотность и реальное распределение дислокаций, что можно определить по результатам электронно-микроскопического исследования образцов. При этом необходимо учитывать, что распределение дислокаций по деформированному образцу является крайне неравномерным: между пучками дислокаций и сетками дислокаций обнаруживаются участки, практически бездислокационные. Это затрудняет точное определение плотности дислокаций и величину запасенной ими энергии.

Плоские дефекты. Наряду с *дефектами упаковки* атомов и малыми *двойниковыми границами*, основными накопителями упругой запасенной энергии, при деформации образуются *полосы сброса* и *полосы вторичного скольжения.* Энергия дефектов упаковки изменяется от 0,02 для Ag до 0,4 Дж/м^2 для Ni. Энергия двойниковых дефектов примерно в два раза меньше, чем дефектов упаковки.

Факторы, влияющие на запасенную энергию. С ростом работы деформации запасенная энергия выходит на насыщение. Типич-

ная зависимость отношения запасенной энергии U к работе деформации W показана на рис. 19.11.

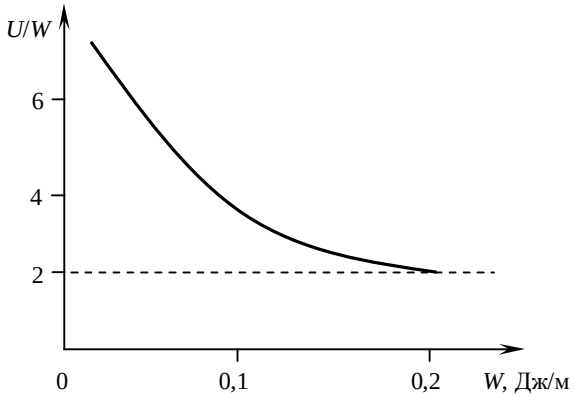


Рис. 19.11. Типичная зависимость относительной доли запасенной энергии от работы деформации

Суммарная работа, совершенная в течение процесса холодного деформирования, может быть выражена соотношением

$$W = W_{th} + W_e + W_t, \qquad (19.36)$$

где W_{th} – работа, теоретически необходимая для придания окончательной формы заготовке; W_e – внешние потери на трение; W_t – внутренние потери, связанные с избыточной работой, т.е. вся внутренняя работа, не учитываемая двумя первыми слагаемыми уравнения (19.36).

При рассмотрении общего подхода о зависимости относительной доли запасенной энергии от работы деформации необходимо учитывать значительное разнообразие технологий деформирования, создающих весьма сложное распределение и накопление запасенной энергии. В частности, уровень запасенной энергии увеличивается с ростом температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и уменьшением температуры деформирования $T_{\text{деф}}$ сплава, с уменьшением размера зерна и, следовательно, с ростом плотности дислокаций ρ_d при деформировании, по мере усложнения состава сплава и с увеличением гетерогенности сплава, например, при образовании двух фазных структур, способствующих усилению деформационного упрочнения. При деформировании сплавов, содержащих недеформируемые

включения второй фазы, наблюдается возрастание плотности дислокаций гораздо большее, чем при деформировании однофазных сплавов. Этот эффект зависит от характера приложенного напряжения и размера частиц второй фазы.

Первоначально влияние выделений второй фазы на распределение дислокаций при возрастающих деформациях поликристаллов связывали с образованием ячеистых структур, возникающих при определенных расстояниях между частицами. Со временем возникло понимание того факта, что выделения второй фазы способствуют размножению дислокаций, являясь источниками дислокаций, и более равномерному их распределению в сплаве. Однако при наличии крупных частиц и больших деформаций могут возникнуть локальные большие деформации решетки сплава.

Уровень запасенной энергии снижается в процессе возврата и рекристаллизации структуры.

19.5.3. Возврат

При благоприятных температурных условиях холоднодеформированные сплавы испытывают постепенное изменение структуры в направлении более равновесного состояния. *Возвратом* называют изменения микроструктуры деформированного сплава, происходящие при нагревании без *миграции большеугловых границ* зерен. В металловедении различают две стадии возврата: *отдых*, связанный с уменьшением в основном концентрации точечных дефектов, и *полигонизацию* – процесс, обусловленный перераспределением дислокаций при нагревании деформированного сплава.

Кинетика процесса возврата как достаточно сложного процесса не может быть описана простой формулой с одним параметром. Если обозначить через x мгновенное значение величины, характеризующей какое-либо свойство сплава в состоянии после холодной деформации, то очевидно, что при постоянной температуре скорость убывания x будет пропорциональна x: $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = -\alpha x$. Число x можно рассматривать как число несовершенств решетки, ответственных за изменение свойств холоднодеформированного сплава. В таком случае величина α выражает вероятность исчезновения од-

ного такого несовершенства в единицу времени и описывается соотношением

$$\alpha = A \exp(-E/kT), \qquad (19.37)$$

где E – энергия активации процесса; k – постоянная Больцмана; A – константа.

В целом скорость возврата микроструктуры можно описать уравнением

$$dx/dt = -\alpha \exp[-(E_0 - bx)/kT]. \qquad (19.38)$$

Здесь введено следующее соотношение $E = E_0 - bx$, означающее возможность протекания возврата в наиболее сильно деформированных областях сплава, характеризующихся наибольшим значением запасенной энергии x и наименьшей энергии активации.

Механизмы возврата. Все механизмы, посредством которых энергия, запасенная при холодной деформации сплава, постепенно выделяется в течение продолжительного нагрева, можно разделить на три основных класса: с преобладающей ролью *точечных дефектов* (наименьшая энергия активации); с преобладающей ролью *дислокаций*; с преобладающей ролью *плоских дефектов* (случай наибольшей энергии активации). Здесь следует подчеркнуть условность разделения механизмов возврата, так как реально эти механизмы действуют одновременно. В случае возврата с преобладающей ролью взаимодействия точечных дефектов (аннигиляция, кластеризация) процесс является *отдыхом*. Этот процесс возврата может протекать и в закаленных металлах. В случае преобладающей роли взаимодействия дислокаций процесс является *полигонизацией*.

Полигонизация сопровождается исчезновением дислокационных диполей, аннигиляцией, перестроением и выстраиванием дислокаций в стенки, т.е. в малоугловые границы, разбивающие зерна на *полигоны* – отсюда термин – полигонизация, сопровождаемая снижением плотности дислокаций и, естественно, уменьшением избытка свободной энергии, т.е. $\Delta G_{\text{деф}} \rightarrow \min$. В некоторых сплавах железа полигональная структура оказывается стабильной при длительных отжигах или после термоциклирования, что свидетельствует о низком уровне свободной энергии.

В процессе полигонизации в ряде сплавов наблюдается увеличение размера субзерен вследствие коалесценции, при которой исчезают границы некоторых субзерен и одновременно происходит

слияние соседних субзерен, приобретающих одинаковую ориентировку. При этом за счет диффузии атомов, например в меди, происходит поворот некоторых субзерен, и поэтому становится возможным их слияние. Дислокации уходят из стенки или путем кооперативного переползания (в случае небольших размеров субзерен), или путем кооперативной диффузии вакансий (при наличии источников и стоков вакансий). Процесс коалесценции субзерен может явиться стадией зарождения зерен перед рекристаллизацией.

19.5.4. Рекристаллизация

Рекристаллизация – процесс перестроения структуры деформированных зерен в результате прохождения большеугловых границ через объем материала путем *зарождения* и *роста* в деформированном материале свободных от напряжений *новых зерен* до полной перестройки деформированной структуры.

Кинетика процесса рекристаллизации в графическом виде представлена на рис. 19.12 в виде S-образной кривой.

Рекристаллизация после инкубационного периода τ_0, необходимого для зарождения новых зерен, имеет практически линейную зависимость от времени отжига с переходными стадиями в начале и конце процесса. Наклон кривой зависит от избытка свободной энергии $\Delta G_{\text{деф}}$. Данную форму кривой доли X рекристаллизованных зерен от времени τ можно описать уравнением:

$$X = 1 - \exp\{(2\pi g^2 a/b^3)[\exp(b\tau) - b^2\tau^2/2 - b\tau - 1]\}, \qquad (19.39)$$

где g – скорость роста новых зерен; a и b – константы.

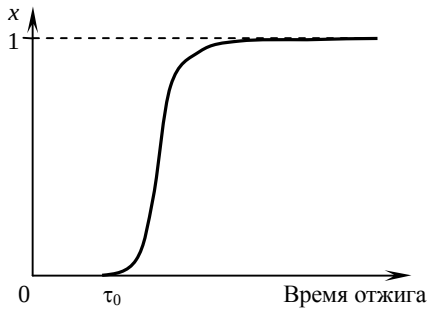


Рис. 19.12. Зависимость объемной доли x рекристаллизованных зерен от продолжительности изотермического отжига, τ_0 – инкубационный период

Модели зарождения новых зерен. В соответствии с экспериментальными данными установлено, по меньшей мере, три модели зарождения новых зерен: классическая теория зарождения посредством образования и роста критического зародыша, рост совершенного (недеформированного) субзерна и рост за счет миграции границ зерен. В последнем случае уступ достаточно совершенного по структуре зерна врастает в деформированное зерно. При рекристаллизации деформированных сплавов, по-видимому, действуют все механизмы.

Наличие *инкубационного* периода (см. рис. 19.12) при рекристаллизации подтверждает реализацию модели *зарождения и роста* новых зерен в областях с сильной деформацией. В инкубационный период происходят последовательные термические флуктуации, которые завершаются возникновением избыточной энергии, необходимой для образования стабильного зародыша нового зерна. Оценки показывают, что для образования зародыша с критическим размером $6 \cdot 10^{-10}$ м необходимы *большие локальные деформации* до 20 %. Ориентация образовавшегося зерна всегда близка ориентации исходного зерна, так как в этом случае возникают лишь малоугловые границы, характеризующиеся низкой энергией поверхностей раздела, что и обеспечивает наименьший размер критического зародыша.

Рост субзерен, образовавшихся в небольшой области зерна с высокой плотностью дислокаций за счет переползания и перестройки дислокационной структуры в небольшую свободную от искажений ячейку, является моделью рекристаллизации. Основная причина роста субзерен связана с разницей между значениями полной энергии «выметенных» дислокаций: если дислокации окажутся захваченными «выметающей» субграницей, то их полная энергия будет меньше, чем, если бы они сохранились в виде изолированных дислокаций или в виде составляющих малоугловых субграниц, исчезнувших в процессе «выметания». Таким образом, растущее субзерно, по мере того, как его граница в результате «выметания» захватывает все больше дислокаций, постепенно становится все более разориентированным по отношению к соседям. Постепенно субграницы превращаются в обычные межзеренные границы. Завершение этого процесса приводит к образованию *центра рекри-*

сталлизации, и в дальнейшем движущаяся граница растущего зерна будет разрушать (а не «выметать») деформационные дислокации, в связи с чем резко возрастет скорость выделения запасенной энергии.

Миграция границ зерен под действием напряжений как модель рекристаллизации обнаружена в алюминии. В основе модели лежат представления о «зарождении выступов» на границе зерна в сторону зерна с большей плотностью деформационных дислокаций, причем важным является наличие *неравномерного* распределения дислокаций на достаточно протяженных участках. Фактически это означает, что некоторое наиболее крупное субзерно, примыкающее к межзеренной границе, при определенных условиях становится выступом на этой границе. Экспериментально установлено, что образование зародыша рекристаллизации происходит, как правило, в областях с большим градиентом деформации, например, на границах зерен или в полосах деформации. При этом предполагают, что такая миграция возможна лишь после предварительной коалесценции субзерен у межзеренных границ. Таким образом, *локальная разориентация* решеток является необходимым и достаточным условием зарождения центров рекристаллизации: чем больше градиент деформации, тем больше может образоваться зародышей рекристаллизации.

Большеугловые границы способны играть роль стоков для дефектов, возникших в результате пластической деформации. Поэтому во время миграции этих границ в деформированной матрице будет происходить аннигиляция подобных дефектов, являющихся основой всего процесса рекристаллизации.

Рост новых зерен при рекристаллизации. Хотя фактически невозможно отделить стадии зарождения и роста рекристаллизованных зерен, целесообразно рассмотреть некоторые особенности собственно роста зерен.

Основным механизмом движения межзеренной границы при рекристаллизации, т.е. механизмом роста зерен, является *диффузия* атомов. Поэтому для рассмотрения движения границы применим простую теорию скоростей реакций, использовав соотношение, характеризующее зависимость энергии от расстояния, как это показано на рис. 19.13. Граница между зернами 1 и 2 толщиной δ дви-

жется слева направо, так как частота перехода атомов от зерна 2 к зерну 1 больше, чем от зерна 1 к зерну 2. Это видно из следующих соотношений.

Частота перехода атомов (в предположении, что каждый атом найдет свободное место) от зерна 2 к зерну 1 составляет

$$\nu \exp(-\Delta G_A/kT),\ c^{-1}, \qquad (19.40)$$

тогда как в обратном направлении

$$\nu \exp[-(\Delta G_A + \Delta G/kT)],\ c^{-1}, \qquad (19.41)$$

где ν – частота колебаний атомов, находящихся рядом с границей в любом из этих зерен, равная примерно $10^{13}\ c^{-1}$.

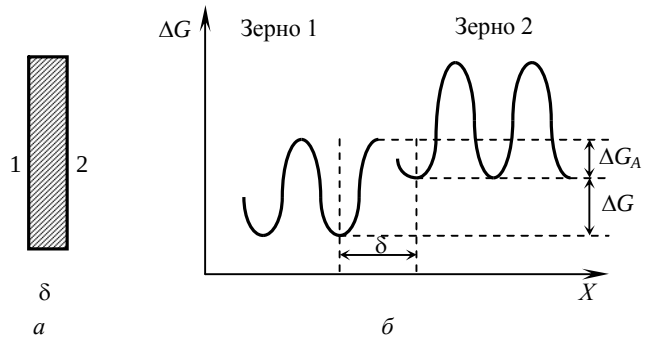


Рис. 19.13. Распределение свободной энергии атомов соседних зерен 1 и 2: *а* – граница между зернами толщиной δ; *б* – свободная энергия атомов в зернах 1 и 2 (ΔG – различие свободных энергий атомов в зернах; ΔG_A – свободная энергия активации миграции атомов)

Поток атомов φ_2 из зерна 2 в зерно 1 будет больше потока атомов φ_1 из зерна 1 в зерно 2, т.е. $\varphi_2 > \varphi_1$. В итоге при каждом нескомпенсированном переходе одного атома из зерна 2 в зерно 1 граница будет продвигаться вперед (слева направо) на некоторое расстояние b со скоростью

$$v = b\nu \exp(-\Delta G_A/kT)\,[1 - \exp(-\Delta G/kT)]. \qquad (19.42)$$

После термодинамических преобразований с учетом $\Delta G << kT$ получим урвнение

$$v = b\nu\,(\Delta G/kT) \exp(-\Delta S_A/k) \exp(-\Delta U_A/kT), \qquad (19.43)$$

которое обычно приводят к виду

$$v = M\Delta G, \qquad (19.44)$$

где M – подвижность границы, или скорость перемещения границы при единичной движущей силе. В данном случае M описывается выражением

$$M = (b\nu/\mathrm{k}T) \exp(-\Delta S_A/\mathrm{k}) \exp(-\Delta U_A/\mathrm{k}T), \qquad (19.45)$$

где ΔU_A – энергия активации миграции атомов.

Приведенные выше уравнения достаточно хорошо описывают миграцию границ в чистых металлах. При этом было показано, что измеренные значения энергии активации неизменно оказывались ниже, чем при объемной диффузии в решетке, приближаясь к найденным для зернограничной диффузии. Важно отметить, что движение границ зерен существенно зависит от взаимной ориентировки границ и их строения. В целом можно утверждать, что движение границ зерен при рекристаллизации определяется соответствующим вкладом и объемной, и граничной диффузии атомов.

Влияние растворенных атомов на миграцию границ зерен. Растворенные примеси могут оказывать влияние как на процесс зарождения совершенных зерен, так и в значительно большей степени на миграцию границ. В качестве основной гипотезы влияния примесей на миграцию границ зерен рассматривают энергетическое состояние примесей вблизи границы. Растворенные атомы около границы зерна обладают меньшей энергией по сравнению с атомами, окруженными в идеальной решетке. В таком случае между атомами растворенных элементов и границей зерна должна действовать притягивающая сила, определяемая производной

$$P(x) = -\mathrm{d}G/\mathrm{d}x, \qquad (19.46)$$

где G – свободная энергия взаимодействия; x – расстояние между рассматриваемым атомом и границей зерна.

В результате такого взаимодействия атомы примесей накапливаются около поверхности, отделяющей новое рекристаллизованное зерно от холоднодеформированной матрицы. Возникшая атмосфера из примесных атомов должна увлекаться движущейся границей, что приведет к снижению скорости перемещения этой границы, т.е. скорость миграции границы будет пропорциональна изменению свободной энергии или так называемой движущей силы ΔG, воздействующей на эту границу:

$$v = (1/\lambda)(\Delta G - P), \qquad (19.47)$$

где λ – величина, обратная подвижности границы в чистых образцах; ΔG – движущая сила, возникающая из-за уменьшения свободной энергии при перемещении границы; P – сила, действующая на границу со стороны увлекаемых атомов примеси.

Вполне очевидно, что сила P зависит от концентрации примесей и от скорости движения границы, а также от температуры и коэффициента диффузии данной примеси в матрице. Скорость движения границы v сложным образом зависит от силы и концентрации примеси, как показано на рис. 19.14.

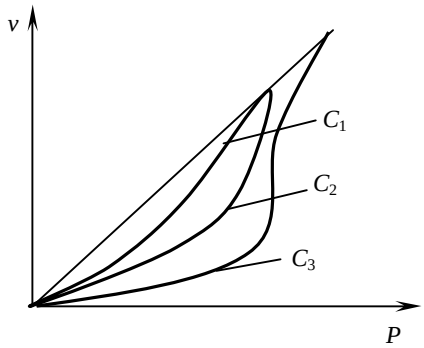


Рис. 19.14. Зависимость скорости движения границы v от силы P при различных объемных концентрациях примеси C_i: $C_3 > C_2 > C_1$

В случае низкой концентрации примеси (C_1) кривая носит монотонный характер, лишь незначительно отклоняясь от линейной зависимости, соответствующей беспримесной матрице. В случае высокой концентрации (C_3) кривая принимает форму S-образной кривой и её центральный участок становится нестабильным. Это зависит от величины ΔG, соотношения между скоростью миграции границы и коэффициентами диффузии примесей. При скорости миграции границы значительно ниже скорости миграции примесных атомов по этой границе

$$v = \Delta G/(\lambda + \alpha C). \qquad (19.48)$$

Если скорость миграции границы намного превышает скорость миграции (диффузии) атомов примеси, то

$$v = \Delta G/\lambda - (\alpha/\beta^2)\,(C/\Delta G), \qquad (19.49)$$

где α и β – подгоночные параметры, зависящие от $G(x)$ и $D(x)$.

Сопоставление изложенных зависимостей с экспериментом показывает, что механизм, основанный на *теории увлечения примесей* мигрирующей границей, позволяет удовлетворительно интерпретировать влияние примесных элементов на процесс рекристаллизации. Однако строгое сопоставление затруднительно из-за влияния многих переменных факторов, включая взаимную *ориентировку* граничащих зерен, *строение* самой границы и др.

Рекристаллизация двухфазных сплавов. Существуют три основных случая рекристаллизации сплавов: в деформированной матрице присутствуют дисперсные выделения второй фазы; деформирован сплав, содержащий крупнодисперсную вторую фазу; сплав при деформации представляет собой пересыщенный твердый раствор и в нем во время рекристаллизации образуются выделения второй фазы.

Влияние диспергированной фазы на рекристаллизацию. На рис.19.15 изображен прямой участок границы, мигрирующей вверх и пересекающий сферическое включение, с размером радиуса r.

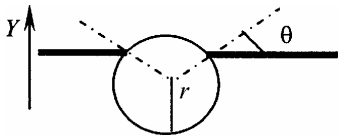


Рис. 19.15. Схема взаимодействия мигрирующей прямой границы со сферическим включением второй фазы радиусом r

Диспергированная вторая фаза тормозит миграцию границы зерна. Создаваемая включением тормозящая сила в направлении Y равна $\pi r\sigma_B \sin(2\theta)$, где σ_B – удельная поверхностная энергия границы (эквивалентная поверхностному натяжению). Сила имеет максимальное значение при $\theta = 45°$. Если в единице объема сплава присутствует N частиц, то занимаемая ими доля объема f составит $(4/3)\pi r^3 N$. Единичная площадь поверхности границы пересекает все частицы в объеме шириной $2r$ или $2rN$ частиц, откуда число частиц, пересекаемых единицей площади поверхности границы, равно $n = 3f / 2\pi r^2$. Таким образом, максимальное тормозящее усилие, действующее на единицу площади поверхности границы, определяется как

$$P_r = 3f\sigma_B / (2r). \qquad (19.50)$$

Это соотношение получено в предположении, что взаимодействие между границей зерна и частицей не зависит от природы этой частицы и что частицы равномерно распределены в объеме матрицы. Из формулы (19.50) следует, что при заданной объемной доле диспергированной фазы более мелкие частицы должны сильнее тормозить миграцию границы зерна. Например, при объемной доле $f = 0{,}04$ диспергированной фазы в виде частиц с $r = 1$ мкм и $\sigma_B = 0{,}5$ Дж/м^2 значение тормозящей силы окажется равным всего лишь $3 \cdot 10^4$ Н/м^2. Это значение значительно ниже силы торможения движению границы со стороны дислокаций в сильно деформированном материале (10 МН/м^2). Очевидно, что эффективное торможение границы диспергированными частицами может иметь место лишь при низких значениях ΔG. При больших ΔG для заметного торможения границ необходимо, чтобы объемная доля частиц, диаметром 0,1 мкм составляла примерно 0,05. Важным является расстояние между дисперсными частицами второй фазы $\lambda = r(4\pi/3f)^{1/3}$.

В зависимости от размера частиц и расстояния между ними возможны различные эффекты, из которых рассмотрим три.

1. *Торможение рекристаллизации*: $\lambda < 1$ мкм и $r \le 0{,}15$ мкм; частицы оказывают эффективное сопротивление движению границ зерен.

2. *Ускорение рекристаллизации*: $\lambda \ge 1$ мкм и $r > 0{,}15$ мкм; большой размер частиц способствует зарождению центров рекристаллизации, например в железе и его сплавах, и, таким образом, ускоряет рекристаллизацию.

3. *Ускорение и торможение рекристаллизации*. Во многих сплавах действие частиц второй фазы может проявиться в ускорении зарождения рекристаллизованных зерен, но оказать тормозящее действие на стадии роста зерен. Этот эффект существенно зависит от влияния частиц второй фазы на дислокационную структуру в сплаве. Известно, что существуют два типа взаимодействия дислокаций с частицами второй фазы, зависящих от размера частиц и величины пластической деформации. При *больших деформациях* и (или) *крупных частицах* дислокации образуют вторичные петли скольжения, что сопровождается локальным искажением решетки вокруг частиц. При *малых деформациях* и (или) *небольших разме-*

рах частиц возникают лишь первичные призматические дислокации, которые не создают локальных искажений решетки матрицы, и тогда после отжига не обнаруживаются докритические зародыши центров рекристаллизации.

Ускорение рекристаллизации при значительном расстоянии между частицами может быть вызвано увеличенной скоростью деформационного упрочнения двухфазного сплава и высоким уровнем запасенной свободной энергией. Важной является стадия последующей эволюции дислокаций при рекристаллизационном отжиге, также зависящая от распределения частиц второй фазы. Например, в деформированных двухфазных сплавах могут существовать области, слабоискаженные при деформации, что существенно снизит избыток деформационной составляющей свободной энергии и, следовательно, замедлит рекристаллизацию.

Рекристаллизация грубодисперсных двухфазных сплавов. Если каждая фаза образует свои зерна, то рекристаллизация будет зависеть от степени деформации каждой фазы и, следовательно, уровня $\Delta G_{\text{деф}}$, запасенного каждой фазой. Например, при деформации α- и β-латуни растяжением или сжатием пластическая деформация α-фазы начинается раньше и деформируется на большую величину, чем β-фаза. Во время отжига рекристаллизация α-фазы начинается раньше. Таким образом, каждая фаза претерпевает рекристаллизацию как бы независимо одна от другой.

Образование выделений при рекристаллизации. Процессы выделения частиц второй фазы и рекристаллизации, протекая одновременно, оказываются взаимосвязанными (рис. 19.16). Влияние температуры на процессы рекристаллизации и образование выделений второй фазы можно оценить, рассматривая значения t_r – времени до начала кристаллизации (при условии, что зародыши центров рекристаллизации имеют одинаковый размер):

$$t_r = K_r \exp (Q_r / \mathrm{k}T), \qquad (19.51)$$

где K_r – коэффициент, учитывающий движущую силу процесса, энтропийный член и геометрические факторы; Q_r – энергия активации процесса образования фронта рекристаллизации.

Время до начала образования выделений новой стабильной фазы находится из уравнения

$$t_p = K_p \exp [(Q_n + Q_D) / \mathrm{k}T), \qquad (19.52)$$

где K_p – коэффициент, учитывающий движущую силу, энтропийный член и геометрические факторы; Q_n – энергия активации процесса зарождения второй фазы, в значительной степени зависящая от переохлаждения по отношению к равновесной температуре T_1.

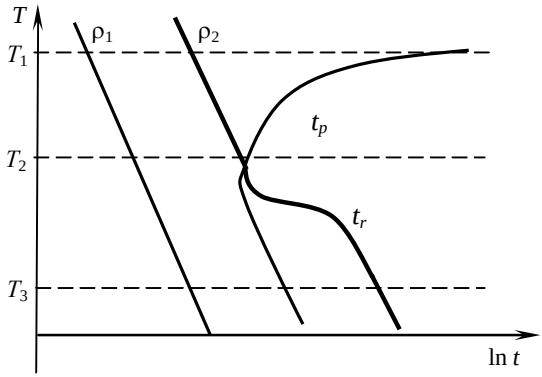


Рис. 19.16. Температурная зависимость инкубационного периода для образования выделений второй фазы t_p и для рекристаллизации t_r при двух различных плотностях дислокаций ρ_1 и ρ_2: $\rho_1 > \rho_2$

Таким образом, при большом переохлаждении, когда энергия активации диффузии $Q_D >> Q_n$, время до начала образования выделений определяется только энергией активации диффузии. В результате зависимость $1/T$ от ln$t$ будет выражена хорошо известной С-образной кривой.

Подобная кривая, как видно из рис. 19.16, позволяет определить температуру T_2, при которой времена $t_r = t_p$. При температуре, меньшей T_2, имеет место взаимное влияние процессов рекристаллизации и образования выделений в сплаве известного состава с определенной плотностью дислокаций ρ_2. Как видно на рис. 19.16, в результате увеличения плотности дислокаций уменьшается время t_r и снижается температура T_2. При повышении некоторой критической плотности дислокаций ($\rho_1 > \rho_2$) рекристаллизация неизменно завершается еще до появления выделений второй фазы. При снижении температуры возрастает сила торможения рекристаллизации (19.50) со стороны появляющихся выделений второй фазы. В целом, при температурах ниже T_2, где проявляется взаимное влияние процессов образования выделения и рекристаллизации, может про-

исходить как *ступенчатая,* так и *непрерывная* рекристаллизация. Ступенчатая рекристаллизация протекает тогда, когда граница зерен играет роль фронта реакции, приводящей к уменьшению плотности дислокаций, и если сумма движущих сил превышает тормозящую силу.

Диаграмма рекристаллизации. Для управления рекристаллизованной структурой того или иного сплава необходимо знать зависимость размера рекристаллизованного зерна от степени холодной деформации и температуры рекристаллизационного отжига. Обычно эту зависимость выражают в виде пространственной диаграммы, построенной для зерен в равновесном состоянии. Схематическое изображение такой диаграммы первичной рекристаллизации, показывающей зависимость среднего размера рекристаллизованного зерна d от степени деформации ε и температуры отжига T, показано на рис. 19.17.

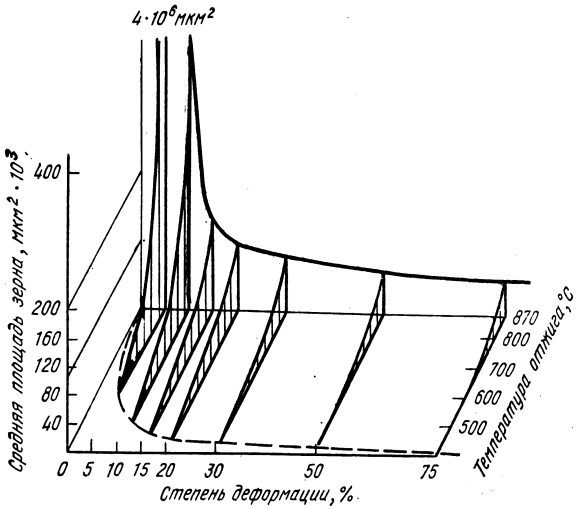


Рис. 19.17. Схематическое изображение диаграммы рекристаллизации, показывающей зависимость средней площади зерна от степени деформации и температуры отжига

Зная такую диаграмму, можно по заданной степени деформации, например ε_0, и температуре отжига, например T_0, получить равновесное зерно со средним размером d_0. Диаграмма рекристал-

лизации является важным инструментом в руках материаловедов заводских и других прикладных лабораторий.

Некоторые пути управления рекристаллизацией. Деформированная структура является весьма нестабильной и при нагревании, как показано выше, претерпевает возврат и рекристаллизацию, так называемую *первичную* рекристаллизацию. Приведенные температуры, энергии активации и основные механизмы процессов релаксации деформированных структур на примере меди и золота обобщены в виде табл. 19.1.

В большинстве промышленных сплавов возможно осуществление относительной стабилизации структуры при данном уровне избытка $\Delta G_{\text{деф}}$ путем повышения температуры начала процессов возврата и первичной рекристаллизации. Основным методом торможения этих процессов является легирование сплавов. Возможно несколько направлений легирования.

Таблица 19.1

Температурные интервалы, энергия активации и механизмы релаксации деформированных структур

Процесс	Температура	E, эВ	Механизмы
Возврат (отдых)	I – стадия $0{,}03 \cdot T_{\text{пл}}$ 30 – 40 К	0,1	Рекомбинация ($i + v$) точечных дефектов.
	II – стадия $(0{,}1–0{,}15) \cdot T_{\text{пл}}$ 90 – 200 К	0,2–0,5	Миграция межузельных атомов и дивакансий (i, v_2)
	III – стадия $(0{,}16–0{,}2) \cdot T_{\text{пл}}$ 210–320 К	0,7	Миграция вакансий (v) на стоки
Полигонизация	$(0{,}27–0{,}35) \cdot T_{\text{пл}}$ 350–400 К	1,2	Переползание дислокаций из-за миграции v
Первичная рекристаллизация	$(0{,}35–0{,}4) \cdot T_{\text{пл}}$ 400–500 К	2,1	Самодиффузия, переползание и скольжение дислокаций

Легирование на твердый раствор позволяет повысить энергию активации самодиффузии и диффузии, сопровождаемое замедлением рекомбинации дефектов (торможение отдыха), увеличением энергии активации переползания и скольжения дислокаций (тор-

можение полигонизации), снижением скорости миграции границ (торможение рекристаллизации).

Легирование на образование частиц второй фазы позволяет при отжиге сформировать равномерное распределение дисперсных частиц второй фазы, тормозящих движение границ зерен, т.е. первичную рекристаллизацию.

19.6. Нестабильность структуры, вызванная влиянием поверхностей раздела

Наличие в твердом теле поверхностей раздела типа *свободной поверхности* твердое тело–газ, *межзеренных* и *межфазных* границ приводит к избытку свободной энергии $\Delta G_{\text{пов}}$, например, по сравнению с монокристаллом, и создает условия для последующей эволюции микроструктуры в направлении $\Delta G_{\text{пов}} \Rightarrow \min$. Поверхности раздела обладают рядом важных свойств, которые обусловливают развитие микроструктуры. Примерами служат поверхностная диффузия и подвижность поверхностей, наличие поверхностной энергии, т.е. свободной поверхностной энергии. Свободная поверхностная энергия обеспечивает движущую силу для любых изменений структуры: *достижения равновесной формы, роста выделений, сфероидизации пластинчатых структур, роста зерен* и др., т.е. таких изменений, которые сокращают избыточную *площадь поверхности* до возможного минимума. Эта эволюция для однофазного поликристалла может завершиться образованием монокристалла равновесной формы.

19.6.1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Свободную поверхность можно рассматривать как дефект твердого тела – дефект идеальной структуры, так как энергия связи атомов на поверхности ниже, чем в объеме, из-за снижения числа связей поверхностных атомов с соседними[1]. Оптимальное число междуатомных связей в объеме твердого тела, например, со струк-

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 377.

турой ГЦК равно 12. На свободной поверхности число связей атома может изменяться от минимальных трех до максимальных девяти, но не до двенадцати. Поскольку каждая связь понижает внутреннюю энергию атома на $U_b/2$ (U_b – энергия связи двух атомов), то энергия атома, расположенного на поверхности, вследствие порванных связей больше энергии в объеме. Таким образом, с поверхностью связан определенный избыток свободной энергии, зависящий от строения этой поверхности и носящий название *поверхностной энергии* или *поверхностного натяжения*.

Поверхностная энергия. *Поверхностная энергия* имеет определенное значение, соответствующее термодинамическому равновесию данной поверхности со своим насыщенным паром. При этом количество атомов, испаряющихся с поверхности, и атомов, конденсирующихся на поверхности в единицу времени, должно быть одинаковым.

Поверхностная энергия грани кристалла определяется расположением атомов, образующих эту грань, которое неодинаково для граней с различными индексами, т.е. с различной плотностью упаковки атомов на поверхности. Поэтому поверхностная энергия обладает определенной *анизотропией*. Полная поверхностная энергия кристалла определяется суммой поверхностных энергий всех его граней. Для описания анизотропии поверхностной энергии, т.е. зависимости поверхностной энергии от ориентации поверхности, используют специальные трехмерные диаграммы в полярных координатах, так называемые σ-диаграммы, с которыми можно познакомиться в специальной литературе. Поверхностная энергия, как и многие физические свойства металлов, является периодической функцией порядкового номера в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, причем чередование максимальных и минимальных значений этой величины совпадает с чередованием таких свойств, как плотность и сжимаемость. В целом, с увеличением порядкового номера возрастает и поверхностная энергия.

Поверхностная энергия измеряется в Дж/м^2 и, по-видимому, связана с рядом физических свойств атомов. Например, известно уравнение, дающее удовлетворительную связь поверхностной энергии σ с работой выхода электронов φ на определенной плоскости (*hkl*):

$$\sigma_{(hkl)} = k\,\varphi_{(hkl)}\,(V/\Omega)^{5/6}, \qquad (19.53)$$

где V – число валентных электронов; Ω – атомный объем; $k = 1{,}15\cdot10^3$ для координационного числа атомов $Z = 8$ и $k = 1{,}08\cdot10^3$ для $Z = 12$.

Определенное согласие вычисленных и экспериментальных значений поверхностной энергии установлено при использовании связи поверхностной энергии с теплотой сублимации металлов.

Поверхностная энергия расплавленного металла обычно увеличивается на треть при затвердевании, что позволяет использовать расплавы для оценки поверхностной энергии твердых сплавов. Связь между поверхностной энергией твердого и жидкого металла можно определить и по формуле:

$$\sigma_{тв} = \sigma_{ж}\,(d_{тв}/d_{ж})^{2/3}\,(L_{тв}/L_{ж}), \qquad (19.54)$$

где $d_{тв}$ и $d_{ж}$ – плотность кристалла и расплава; $L_{тв}$ и $L_{ж}$ – теплоты сублимации и испарения соответственно.

Поверхностная энергия и свободная поверхностная энергия связаны между собой через площадь поверхности dA следующим очевидным соотношением:

$$\Delta G_{пов} = \sigma dA. \qquad (19.55)$$

Наряду со свободными, существуют *внутренние* поверхности раздела, включая границы зерен, фаз, внутренние несовершенства (границы двойников) и дефекты (упаковки), обладающие соответствующей энергией. Внутренние поверхности разделяют по уровню энергии смещения атомов из занимаемого положения. Например, некогерентные двойниковые границы и границы зерен с большим углом разориентации обладают достаточно высоким уровнем поверхностной энергии. Когерентные двойниковые границы и дефекты упаковки обладают меньшим уровнем энергии.

Границы между зернами представляют собой слой смещенных атомов шириной порядка 2–3 межатомных расстояния. Условно принято считать, что энергия границы зерна σ_B равна половине энергии свободной поверхности, т.е. $\sigma_B = a\sigma$, где $a = 0{,}5$. На самом деле у металлов коэффициент a может быть отличным от 0,5, например: у алюминия $a = 0{,}55$; золота $a = 0{,}29$; меди $a = 0{,}30$; железа и вольфрама $a = 0{,}38$.

Поверхностное натяжение. Анализ поведения жидкостей (расплавов) показал, что поверхность ведет себя так, словно она по-

крыта стягивающим поверхностным слоем. Для описания этого «стягивания» введено понятие *поверхностного натяжения*, измеряемого в единицах Н/м. Поверхностное натяжение расплавов уменьшается с ростом температуры, выше температуры плавления $T_{пл}$, по закону:

$$\sigma = \sigma_{пл} - d\sigma/dT\,(T - T_{пл}), \qquad (19.56)$$

где $\sigma_{пл}$ – поверхностное натяжение при температуре плавления сплава.

Поверхностное натяжение и поверхностная энергия – понятия идентичные. В табл. 19.2 рассмотрены термодинамические оценки поверхностного натяжения и поверхностной энергии.

Полагая, что при увеличении площади поверхности поверхностная энергия остается постоянной из сравнения выражений (А) и (Б), представленных в табл. 19.2, получаем, что $\sigma_н \approx \sigma_э$. Строго говоря, между поверхностным натяжением и поверхностной энергией существует следующая связь:

$$\sigma_н = \sigma_э + A\,\partial\sigma_э / \partial A\,. \qquad (19.57)$$

Таблица 19.2

Термодинамическая оценка поверхностного натяжения и поверхностной энергии

Поверхностное натяжение, Н/м	Поверхностная энергия, Дж/м^2
Под действием напряжения $\sigma_н$ поверхность необратимо увеличивает свою площадь на некоторую малую величину dA, изменяя форму образца при постоянных значениях объема, температуры и давления. При этом выполняется работа $\delta W = \sigma_н\, dA$. По первому закону термодинамики изменение внутренней энергии: $dU = \delta W + \delta Q$, а по второму закону $\delta Q = T\, dS$. Для внутренней энергии получим следующую зависимость от поверхностного натяжения: $dU = \sigma_н\, dA + T dS$. (А)	Свободная энергия Гиббса связана с внутренней энергией следующим соотношением: $G = U + pV - TS$. С учетом постоянства давления, объема и температуры для металлов можно записать $dG = dU - T\, dS$ или для внутренней энергии: $dU = dG + T\, dS$. С учетом (19.55) связи свободной поверхностной энергии с поверхностной энергией σ получим: $dU = \sigma_э\, dA + T\, dS$. (Б)

Из выражения (19.56) следует, что если при растяжении поверхности диффузионный поток атомов из объема обеспечивает постоянную плотность атомов на поверхности, то производная $\partial\sigma_э / \partial A$ будет равна 0 и будет соблюдаться численное равенство $\sigma_н = \sigma_э$.

19.6.2. Процессы, контролируемые изменением поверхностной энергии

Избыточная свободная поверхностная энергия стимулирует протекание ряда процессов, идущих при $\Delta G_{пов} \Rightarrow \min$. При $\Delta G_{пов} = \sigma dA$ изменения могут быть связаны или с изменением уровня поверхностной энергии $\sigma \to \min$, или с сокращением площади поверхности $A \to \min$. Кроме этого, будем помнить, что избыток свободной поверхностной энергии определяет избыток химического потенциала μ:

$$\mu = (\partial G / \partial C)_{T,V}, \qquad (19.58)$$

значение которого при равновесии системы $\Delta\mu = 0$.

Образование граней на кристаллах. При наличии шероховатости поверхности общая поверхностная энергия будет складываться из множества слагаемых, соответствующих участкам поверхности. При нагревании такой поверхности с течением времени сохраняются плоскости с наиболее плотной упаковкой атомов как обладающие минимальными площадями поверхности и, следовательно, поверхностной энергии. В этом случае происходит *огранение кристалла* с сохранением наиболее плотноупакованных плоскостей (плоскостей с малыми индексами типа {111}).

Элементарными физическими механизмами огранения кристаллов являются диффузия и сублимация (испарение) атомов. В результате, если кристалл мал, то образуется многогранник, а с ростом времени дальнейшее сокращение площади поверхности может привести к образованию сферы, обладающей *минимальной* площадью поверхности из известных геометрических фигур.

Рост частиц второй фазы. Мелкодисперсные выделения (частицы) второй фазы широко используются для упрочнения сплавов, при этом важно создать высокую плотность частиц и обеспечить её существование в условиях эксплуатации. Дисперсные частицы об-

ладают высоким суммарным уровнем поверхностной энергии межфазных границ и в совокупности дают высокий избыток свободной поверхностной энергии. При нагревании такая система будет стремиться сократить площадь поверхности, например, за счет *растворения* мелких и *укрупнения* крупных частиц, так как при этом наиболее эффективно сокращается площадь поверхностей межфазных границ. Такой процесс известен как рост частиц по механизму Оствальда – *коалесценция по Оствальду*.

Удельная свободная энергия поверхности раздела металлических выделений и металлической матрицы обычно имеет значения от 0,02 Дж/м^2 (например, когерентные выделения Ni_3Al в никеле) до 0,6 Дж/м^2 (для границ зерен). В случае некогерентных частиц оксида, например Th_2O в никеле, удельная свободная энергия поверхности раздела может иметь значения до 1,5 Дж/м^2.

Зная размер фазы и ее плотность, можно определить избыток энергии сплава. Например, в системе Cu–Co имеются когерентные выделения на расстоянии λ = 30 нм друг от друга. При этом их плотность $\rho \sim 10^{22}$ м$^{-3}$, а площадь поверхности $A = 10^7$ м^2/м^3. Если $\sigma \sim 0{,}2$ Дж/м^2, то получим суммарное значение свободной поверхностной энергии G = 2 МДж/м^3. Можно показать, что чем мельче фаза, тем больше общая площадь поверхности. Из отношения площади ($A = 4\pi r^2$) к объему ($V = 4/3\pi r^3$) частиц (при постоянном объеме) следует, что $A = 3V/r$. Видно, что чем меньше радиус, тем больше поверхность и, следовательно, больше $\Delta G = \sigma dA$. Отсюда следует довольно очевидный вывод о том, что малые частицы должны сильнее растворяться больших частиц из-за большей движущей силы.

Физический процесс укрупнения микроструктуры и высвобождение избыточной поверхностной энергии обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему. Увеличение растворимости можно показать с помощью обычной фазовой диаграммы состояния системы и графика в координатах «энергия – состав сплава», представленных на рис. 19.18.

В случае мелкодисперсных β-выделений радиусом r в α-матрице равновесные растворимости $C_\alpha(\infty)$ и $C_\beta(\infty)$ заменяются на $C_\alpha(r)$ и $C_\beta(r)$. Состав твердого раствора на рис. 19.18, *б* представлен

в молярных долях. Изменение равновесной растворимости вызвано увеличением химического потенциала (19.58) выделившейся фазы $\Delta\mu$. Точки $F_B(r)$ и $F_B(\infty)$ на рис.19.18, *б* являются точками пересечения общих касательных с осью B (чистого компонента).

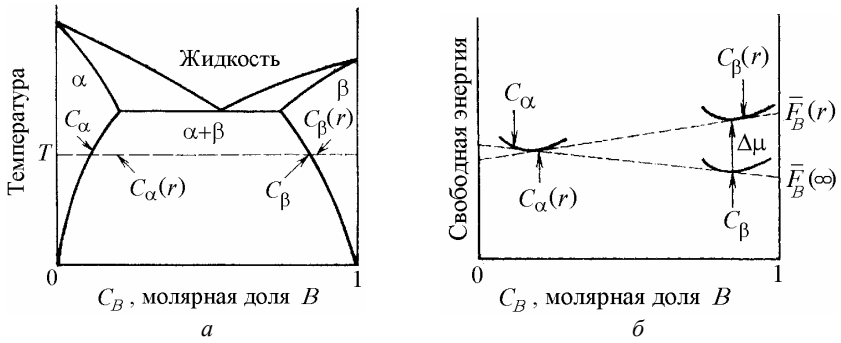


Рис. 19.18. Типичная фазовая диаграмма (*а*) и график зависимости свободной энергии Гельмгольца $F(r)$ от состава (*б*): линия C_α–C_β соответствует равновесию плоских ($r = \infty$) выделений β-фазы; линия $C_\alpha(r)$–$C_\beta(r)$ соответствует равновесию выделений β-фазы конечного размера r

При переходе малого количества фазы (dn молей) состава C_β из выделения с плоской границей раздела ($r = \infty$) к выделению радиусом r имеет место прирост химического потенциала $\Delta\mu$. Такой переход вызывает увеличение свободной энергии

$$dG = dF = \Delta\mu dn = \sigma dA,$$

где A – площадь поверхности выделения, а σ считают изотропной. Следовательно, $\Delta\mu = \sigma dA/dn$. Известно, что $A = 4\pi r^2$, поэтому $dA/dr = 8\pi r$. Число молей выделений n в сфере радиуса r равно $n = 4\pi r^3/(3V_м)$, поэтому $dn/dr = 4\pi r^2/V_м$, где $V_м$ – молярный объем выделений, т.е. объем, занимаемый $6{,}02\cdot10^{23}$ атомами. Тогда получаем $dA/dn = 2V_м/r$ и окончательно

$$\Delta\mu = 2\sigma V_м/r. \qquad (19.59)$$

Множитель $2/r$ представляет собой кривизну поверхности, которая для несферических поверхностей равна $(1/r_1 + 1/r_2)$, где r_1 и r_2 – два перпендикулярных радиуса кривизны несферической поверхности. Таким образом, при переходе плоского выделения в выделение с определенной кривизной (r) увеличивается свободная энергия

на $\Delta\mu$, изменяя парциальную молярную свободную энергию (F_B) и растворимость компонента B в α-фазе, $C_\alpha(r)$.

Из уравнения (19.59) видно, что чем меньше радиус частицы второй фазы, тем выше уровень свободной энергии и больше *движущая сила растворения* такого выделения.

Используя уравнение (19.59), известные термодинамические уравнения для растворов и рис. 19.18, можно вывести уравнение *Гиббса–Томпсона*:

$$\ln[C_\alpha(r) / C_\alpha(\infty)] = 2\sigma V_м / RTr, \qquad (19.60)$$

характеризующее состояние уровня растворимости компонента B в фазах. Для любых выделений радиусом в несколько нанометров существует следующее соотношение растворимости компонента B в α-фазе:

$$C_\alpha(r) = C_\alpha(\infty)\,(1 + 2\sigma V_м / RTr), \qquad (19.61)$$

где $C_\alpha(\infty)$ – растворимость B в α-фазе при плоском выделении.

Следует подчеркнуть, что учет анизотропии поверхностной энергии существенно усложняет вид уравнений и поэтому здесь не приводится.

При растворении мелких выделений и одновременном росте крупых выделений происходит процесс укрупнения выделений в целом (*коалесценция*).

В процессе роста частиц второй фазы их равновесная форма зависит не только от уровня поверхностной энергии, но и упругих напряжений, возникающих в процессе роста. В качестве примера часто рассматривают *несферические равновесные* формы. Такой равновесной формой могут быть стержни *с закругленными торцами*, как это показано на рис. 19.19, что обусловлено уровнем возникающих при росте упругих напряжений в решетке.

Минимум упругих напряжений возможен в случае кристаллографического совпадения плоскостей выделения и матрицы, например, ось медного выделения параллельна направлению плотной упаковки <110> ГЦК-атомов и <111> в ОЦК-матрице железа, т.е. Cu<110>(ГЦК)||α-Fe<111>(ОЦК). Отношение диаметр/длина стерженьковых выделений равно 1/4, что указывает на низкие значения σ для поверхностей, в которых лежит направление плотной упаковки. Итак, в системе Cu–Fe равновесной формой выделений является *стержень* с отношением d/l = 1/4.

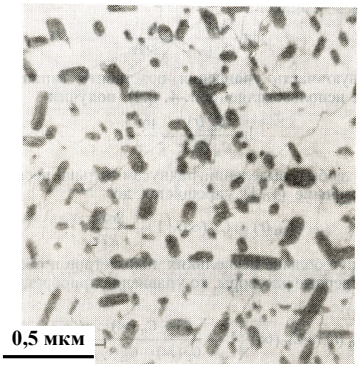


Рис. 19.19. Стерженьковые выделения меди в матрице железа, полученные при отжиге сплава Fe – 4 мас.% Cu в течение 300 ч при 953 К. Частицы, ось которых перпендикулярна плоскости фольги, имеют круглые сечения, а частицы, параллельные поверхности фольги, выглядят как стержни с закругленными концами

В других системах равновесной формой выделений могут быть *диски* с отношением d/h = 25/1 (Al–Cu) или сферические выделения (Cu–Co). В большинстве работ по изучению роста выделений обнаружено, что в течение всего времени роста форма выделений остается неизменной, что свидетельствует о равновесности формы выделений.

Еще раз подчеркнем, что стабильная форма растущих частиц определяется соотношением поверхностной и упругой энергий в решетке системы. Это означает, что кинетика роста частиц второй фазы под действием избытка свободной поверхностной энергии весьма чувствительна к структуре среды, в которой идет рост. По-видимому, при разных условиях будут действовать различные механизмы роста в зависимости от места расположения частицы в твердом теле. Рассмотрим ряд ситуаций, определяющих рост частиц.

Рост выделений, контролируемый объемной диффузией. Рост выделений происходит в объеме зерна твердого тела. На рис. 19.20 представлена простейшая система из двух сферических выделений, радиусы которых равны r_1 и r_2. Для этого случая наиболее подходящим механизмом роста β-выделения является *объемная диффузия* атомов компонента *B* в α-матрице.

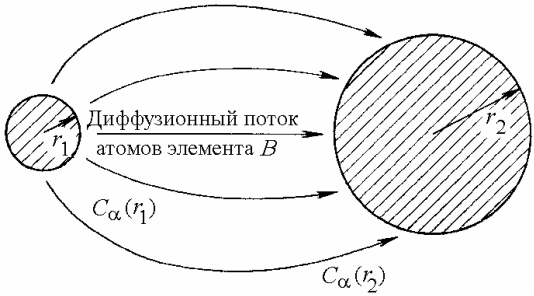


Рис. 19.20. Схематическое изображение двух сферических β-выделений радиусами r_1 и r_2 в α-матрице

В этом случае концентрация растворенного в матрице вещества возле каждого выделения будет соответствовать его равновесной растворимости. Но это означает, что количество растворенного вещества, находящегося в равновесии с выделением 1 – $C_\alpha(r_1)$, будет больше, чем с выделением 2 – $C_\alpha(r_2)$, так как поверхность выделения 1 меньше выделения 2. Поэтому возникнет диффузионный поток атомов B в направлении от 1 к 2, как это показано на рис. 19.20. По мере того, как r_1 будет уменьшаться, а $C_\alpha(r_1)$ – возрастать, процесс будет развиваться с возрастающей скоростью до тех пор, пока не произойдет исчезновения малого выделения и система не останется с относительно большим выделением.

Диффузионный поток φ (моль/с) к растущему выделению на расстоянии R от него равен $-4\pi R^2 D(\partial C^1/\partial R)$. Здесь: C^1 – концентрация, равная числу атомов в единице объема, т.е. молярная концентрация C, деленная на молярный объем $V_м$: $C^1 = C/V_м$. В таком случае поток атомов:

$$\varphi = -4\pi R^2 D\,(\partial C/\partial R)\,1/V_м. \qquad (19.62)$$

Именно этот поток обусловливает скорость роста выделения $\partial r/\partial t$. Если учесть, что $1/r \sim D[C_\alpha(\infty) - C_\alpha(r)]$, где $C_\alpha(\infty)$ – равновесная концентрация твердого раствора с выделением среднего размера r_c, принять объем выделения $V = (4/3)\pi r^3$ и число молей внутри выделения $n = V/V_м = 4\pi r^3/3V_м$, то после интегрирования и преобразований получим для скорости роста уравнение

$$\partial r/\partial t = 2D\,\sigma V_м C_\alpha(\infty)\,(1/r_c - 1/r)/RTr. \qquad (19.63)$$

Зависимость (19.63) показана на рис. 19.21, из которой следуют следующие выводы:

1) все частицы радиусом меньше r_c растворяются, а скорость растворения возрастает по мере уменьшения размера частицы;

2) все частицы, радиус которых больше r_c, растут, а скорость роста увеличивается от 0 (при $r = r_c$) до максимальной величины (при $r = 2r_c$) и затем снижается;

3) по мере увеличения r_c скорость роста всех выделений уменьшается.

Изменение среднего размера частиц со временем можно получить, если принять, что это изменение равно максимальному значению $\mathrm{d}r/\mathrm{d}t$ при $r = 2r_c$:

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = a_1 \frac{D\sigma \cdot V_м C_\alpha(\infty) t}{\mathrm{R}T}, \qquad (19.64)$$

где a_1 = 8/9–3/2 для точного расчета; R – универсальная газовая постоянная.

Таким образом, при росте частиц второй фазы, контролируемом объемной диффузией атомов, радиус частицы во времени изменяется как

$$r \sim t^{1/3}.$$

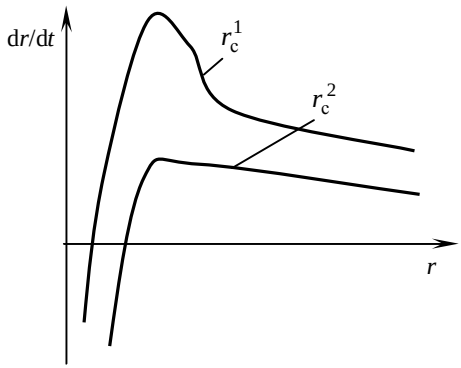
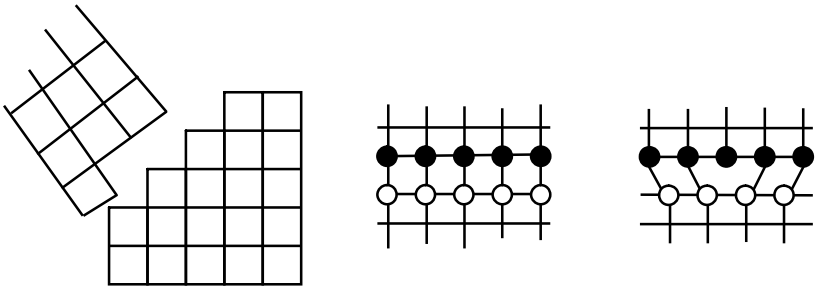


Рис. 19.21. Изменение скорости контролируемого диффузионного роста выделений $\mathrm{d}r/\mathrm{d}t$ в зависимости от их радиуса для двух различных значений среднего радиуса r_c. Значение r_c^2 (для нижней кривой) больше, чем для верхней r_c^1

Рост выделений, контролируемый переносом атомов через межфазную границу. По своему строению межфазные границы (рис. 19.22) могут иметь различное строение: большеугловые, когерентные и полукогерентные. В случае большеугловых границ ато-

мы легко переходят от фазы к фазе, и их диффузионная подвижность может быть меньше зернограничной диффузии, т.е. $D < D_{gb}$.



а *б* *в*

Рис. 19.22. Типы межфазных границ:
а – большеугловая; *б* – когерентная; *в* – полукогерентная

В случае когерентной границы, но разного состава граничащих фаз $D \approx D_{gb}$. Перенос атомов через полукогерентную границу идет при $D \approx D_{gb} \approx D_V$. Границы могут перемещаться различными механизмами, включая диффузию атомов по границам (перемещение атомных ступенек), объемную диффузию атомов и путем восхождения дислокаций в результате притока вакансий.

В условиях, когда самой медленной стадией процесса роста выделений является перенос атомов через поверхность раздела выделение–матрица, объемная диффузия может поддерживать концентрацию компонента *B* вблизи выделения при средней концентрации в матрице – $C_\alpha(\infty)$ почти постоянной и равной $C_\alpha(r)$, при этом $\Delta C = C_\alpha(\infty) - C_\alpha(r)$. В таком случае локальная скорость роста выделения определяется скоростью переноса атомов через поверхность раздела, вызывая местное отклонение от равновесия.

Величину локального отклонения от равновесия можно оценить как разницу действительного (μ^p) и равновесного (μ^0) значений парциальных молярных свободных энергий, т.е. химических потенциалов (19.58) растворенных атомов в растворе с выделениями радиуса *r*:

$$\mu^p - \mu^0 = RT\,[C_\alpha(\infty) - C_\alpha(r)] / C_\alpha(r). \qquad (19.65)$$

Эта разность химических потенциалов является движущей силой переноса атомов через поверхность раздела. Если скорость dr/dt линейно зависит от движущей силы (границу считаем неподвижной), то получается следующая зависимость:

$$\mathrm{d}r/\mathrm{d}t = K\,[C_\alpha(\infty) - C_\alpha(r)], \qquad (19.66)$$

где K – коэффициент пропорциональности, учитывающий неизвестную подвижность поверхности раздела.

Уравнение (19.66) можно сравнить с ранее приведенным уравнением для случая, когда контролирующим процессом является диффузия: $1/r \sim D[C_\alpha(\infty) - C_\alpha(r)]$. Какой из механизмов – диффузия или реакция на границе – будет контролирующим, можно определить, как видно из сравнения этих уравнений, по параметру D/rK. Контролирующим служит тот механизм, который предсказывает меньшую скорость роста.

Подставляя в уравнение (19.66) величины C_α из уравнения (19.60) и интегрируя, получим зависимость радиуса частиц от времени t:

$$\bar{r}_t^{\,2} - \bar{r}_0^{\,2} = a_2 \frac{K_0 \sigma \cdot V_\text{м} C_\alpha(\infty) t}{\mathrm{R}T}, \qquad (19.67)$$

где a_2 – константа, равная 64/81.

Таким образом, при росте частиц второй фазы, контролируемом переносом массы через межфазную границу, радиус частицы во времени изменяется как $r \sim t^{1/2}$.

Рост выделений на межзеренных границах. Выделения, образующиеся на межзеренных границах (см. рис. 19.22,*а*), растут при доминирующем действии диффузии атомов по границам зерен. Этот тип выделений встречается в микроструктурах с очень мелким зерном – порядка расстояний между частицами – при умеренно низкой температуре, обеспечивающей выполнение условия $\delta D_{gb} >> dD_V$, где D_{gb} и D_V – коэффициенты диффузии по межзеренной границе и по объему зерна соответственно; δ – ширина границы ($\delta \approx 3$ междуатомных расстояния); d – средний размер зерна.

В табл. 19.3 для серебра и железа приведены значения температуры, при которой $\delta D_{gb}/dD_V > 2$, т.е. те значения, ниже которых преобладающим механизмом роста является диффузия по границам зерен.

Таблица 19.3

Температуры, при которых преобладает зернограничная диффузия

Металл	$\Delta H_{gb}/\Delta H_V$	$T_{пл}$, К	d, м			
			10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
Ag (ГЦК)	0,48	1234	$T_{пл}$	$T_{пл}$	$0{,}8T_{пл}$	$0{,}6T_{пл}$
Fe (ОЦК)	0,69	1808	$T_{пл}$	$T_{пл}$	$0{,}7T_{пл}$	$0{,}5T_{пл}$

Так как энергия активации (энтальпия – ΔH) зернограничной диффузии меньше энергии активации объемной диффузии, то по мере снижения температуры отжига происходит смена диффузионного механизма – преобладание зернограничной диффузии ($D_{gb} > D_V$). Анализ значений энергий активации диффузии (см. табл. 19.3) позволяет предположить, что в самых мелкозернистых структурах, в которых размер зерна ограничен расстояниями между частицами (от 100 нм до 1 мкм), при всех значениях температуры преобладает *зернограничная* диффузия. В более крупнозернистых структурах, особенно в ОЦК-металлах, зернограничный механизм может преобладать лишь при довольно низкой температуре.

Рост частиц второй фазы на межзеренных границах в условиях доминирования зернограничной диффузии описывается уравнением:

$$\bar{r}_t^4 - \bar{r}_0^4 = a_3 \frac{\delta \cdot D_{гр} \sigma \cdot V_м C_\alpha(\infty)\, t}{AB\mathrm{k}T}, \qquad (19.68)$$

где a_3 – константа, равная 9/32; $C_\alpha(\infty)$ – концентрация растворенного элемента вблизи границы при ее равновесии с бесконечно большим выделением; A и B – параметры, определяемые следующим образом: $A = 2/3 - \sigma_B/2\sigma + 0{,}33(\sigma_B/2\sigma)^2$; $B = 0{,}5 \ln(1/f)$, где f – доля участков границы, заселенная выделениями в общей площади межзеренной границы.

Таким образом, при росте частиц второй фазы на межзеренных границах, контролируемом переносом массы зернограничной диффузией, радиус частицы во времени изменяется как

$$r \sim t^{1/4}. \qquad (19.69)$$

Рост выделений на малоугловых границах. Малоугловая граница – это субграница, образованная дислокационными стенками, например, как это показано на рис. 19.23.

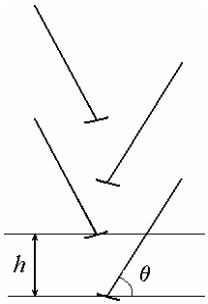


Рис. 19.23. Дислокационная стенка

Если обозначить вектор Бюргерса дислокаций b, то отношение междислокационного расстояния h к углу разориентаций дислокаций θ будет: $h = b/\theta$. Если величина $h > r_{max}$, т.е. больше максимального радиуса частицы (имеется в виду только одна дислокация на частицу), то для кинетики роста частицы во времени справедливо соотношение:

$$r \sim t^{1/5}. \qquad (19.70)$$

Если субграничная разориентировка достаточно велика, то расстояние h между дислокациями становится много меньше среднего радиуса выделений ($h << \bar{r}$). В этом случае каждое выделение связано с целым рядом дислокаций малоугловой границы, и для таких зернограничных процессов выведено соотношение:

$$\bar{r}_t^4 - \bar{r}_0^4 = a_4 \frac{qD_d d \cdot V_м C_\alpha(\infty)\eta \cdot t}{\pi \cdot hkT}, \qquad (19.71)$$

где a_4 – константа, равная 64/27; q – поперечное сечение дислокации; D_d – коэффициент диффузии по дислокационной трубке, η – функция удельного объема выделений; $C_\alpha(\infty)$ – концентрация растворенного компонента в области дислокационной трубки, находящаяся в равновесии с выделением бесконечного радиуса. Легко видеть, что в промежуточном случае, когда h находится между двумя экстремальными значениями, показатель степени при r в уравнении (19.71) принимает значения между 4 и 5.

Экспериментальные исследования по росту выделений. Выделения с различной степенью когерентности и различной формы – сферические, цилиндрические, кубические – имеют одну общую черту: величина r^3 (r – средний размер) зависит от времени линейно, как это показано на рис. 19.24, если рост контролируется диффузией атомов. На рисунке показана линейная зависимость размера частиц ($a/2$ – для кубической формы) от корня кубического из времени отжига t для γ'-фазы (Ni_3Al) в сплавах системы Ni–Al. По наклону каждой прямой можно вычислить, зная коэффициент диффузии и равновесную растворимость, энергию поверхности раздела. К сожалению, получают, как правило, завышенные значения энергии.

С другой стороны, для выделений марганца в магнии получены заниженные значения поверхностной энергии. Это связано с тем, что реальный вид диффузии и механизм массопереноса практически не известен, и показатель n может изменяться от 2 до 4, т.е. в скорость роста выделений могут давать вклад как диффузионные, так и приграничные процессы.

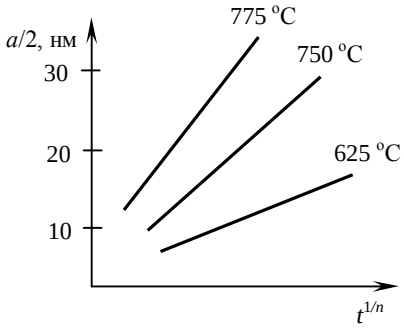


Рис. 19.24. Линейная зависимость размера частиц ($a/2$ – для кубической формы) от корня кубического из времени отжига t для γ^1-фазы (Ni_3Al) в сплавах системы Ni-Al, $n = 3$ для объемной диффузии

Например, при анализе роста выделений Fe_3C в α-Fe выполнена оценка вклада приграничных процессов и учет парной диффузии атомов углерода и железа. Коэффициент диффузии углерода в α-Fe довольно высок ($D = 9 \cdot 10^{-11}$ м^2/с), в то время как коэффициент самодиффузии железа при 700 °C составляет $D = 6 \cdot 10^{-18}$ м^2/с и, кроме того, рост выделений требует, чтобы изменение объема при реакции $Fe_3C \Leftrightarrow Fe + C$ соответствовало как росту, так и растворению выделений, для чего необходим некоторый поток атомов железа, сопутствующий потоку углерода. Если взять эффективный коэффициент диффузии $D_э = 6 \cdot 10^{-14}$ м^2/с, то расчет энергии поверхности межфазной границы Fe_3C // α-Fe дает $\sigma_B \approx 1$ Дж/м^2, что близко к табличному значению. Следует отметить, что завышенные значения энергии поверхностей раздела получают в тех случаях, когда не учитывают изменение *скорости роста* (затухание) по мере увеличения размера выделений. По-видимому, по мере увеличения площади поверхности выделения увеличивается вклад механизма перехода атомов через саму границу, что изменяет кинетику роста частиц (*на* $r \sim t^{1/2}$). Кроме этого, необходимо учитывать и *анизотропию роста* частиц, например, это наблюдали в системе Al–Cu.

В ряде случаев необходимо учитывать и влияние *упругой деформации* на форму выделений, а при больших размерах выделений и на анизотропию формы выделений.

Меры по управлению ростом выделений. Выше было показано, что основными параметрами, определяющими кинетику роста выделений во всем многообразии механизмов, являются энергия межфазных границ σ и растворимость легирующего компонента C_α. Наряду с ними активную роль играет диффузионная подвижность атомов, за исключением тех случаев, когда рост выделений контролируется реакцией на межфазной границе. Поэтому для подавления роста выделений, например в жаропрочных сплавах, необходимо иметь минимальные значения $\sigma \Rightarrow \min$, $C_\alpha \Rightarrow \min$ и $D \Rightarrow \min$.

Минимальный уровень энергии *межфазных границ* σ имеется на когерентных границах. Поэтому при разработке жаропрочных сплавов необходимо выбирать такие легирующие элементы, которые образуют с матрицей *когерентные выделения.* Например, в системе Ni–Ni_3X межфазные границы имеют исключительно низкие значения энергии границ (σ = 0,02 Дж/м^2). Эффективность упрочнения матрицы выделениями Ni_3X основана на упорядоченном характере выделений и возрастает по мере диспергирования выделений и увеличения их плотности. Оптимальное сопротивление ползучести для этой группы сплавов наблюдается при идеальном совпадении решеток на межфазных границах. Например, снижение несовпадения решеток на границе от 0,2 % до 0 увеличивает долговечность образца в 50 раз. Таким образом, *важно обеспечить полное кристаллографическое соответствие фаз.*

Известно несколько сплавов, в которых мелкая дисперсия когерентных упрочняющих выделений подавляет рост выделений. Это системы: Fe–Al (15% ат. Al), содержащая частицы меньше 10 нм при плотности 10^{23} м$^{-3}$, Ni–Ti–Al, Ni–Cu–Al и др.

Устойчивость очень дисперсных выделений против роста в определенной степени объясняется сдерживающим действием упругих напряжений, возникающих в решетке матрицы при увеличении размера выделения, так как упругая энергия увеличивается с ростом объема как $(\Delta V)^2$.

Минимальная растворимость компонентов выделения C_α обеспечивается созданием в материале матрицы дисперсных частиц

второй фазы, например в виде малорастворимого оксида методами порошковой металлургии или внутреннего окисления. Низкая растворимость оксидов в большинстве металлов должна обеспечить высокое сопротивление частиц росту и высокую стабильность структурно-фазового состояния материала. Это направление создания жаропрочных материалов в современном материаловедении получило новый импульс к развитию в связи с возможностями нанотехнологий.

В настоящее время разрабатываются так называемые ODS (oxide dispersion steel) стали – это ферритно-мартенситные стали, полученные порошковыми технологиями: порошки стали размером 30–40 мкм смешивают с нанопорошками (20–30 нм) оксида иттрия (Y_2O_3), затем в специальных мельницах размалывают смесь в течение 80–100 ч, после чего проводят компактирование порошка методом горячего изостатического прессования (ГИП) или экструзии. В процессе перемешивания порошков в мельнице происходит механическое втирание (легирование) оксидного порошка в матричный порошок до полного растворения оксида. В процессе экструзии или ГИП в матрице стали выделяются наноразмерные (30–40 нм) частицы оксида Y_2O_3. При легировании стали титаном в состав оксида Y_2O_3 входит титан. Тройной оксид сохраняет высокое сопротивление укрупнению до температур 700–750 °С.

ODS-стали обладают более высокой жаропрочностью, высоким сопротивлением радиационному охрупчиванию по сравнению с традиционными ферритно-мартенситными сталями. Возрастание прочности при наноупрочнении происходит при незначительном снижении относительного удлинения. По длительной прочности при 700 °С на базе 10^5 ч (100–400 МПа) ODS-сталь с 9 % Cr приближается к аустенитным сталям. По коррозионной стойкости при температуре пароводяной среды выше 400 °С ODS-стали с 14, 16 и 19 % Cr превосходят аустенитные.

Замедление диффузии атомов возможно путем дополнительного легирования матрицы третьим компонентом. Практически для любой системы элементов можно подобрать элемент замещения, замедляющий диффузионную подвижность атомов в системе, и, следовательно, рост выделений второй фазы. Во многих сталях карбиды являются важным упрочняющим компонентом структуры.

Замедлить их рост (или растворение) можно легированием карбидообразующими элементами, т.е. элементами, которые могут входить в состав карбидов железа. В этом случае для роста карбида необходима диффузия и углерода, и третьего элемента, который, будучи элементом замещения, имеет более низкую диффузионную подвижность, чем углерод. Определенную сдерживающую роль в росте тройного карбида в железе (стали) будет играть и замедленная диффузия железа, как основного элемента, обеспечивающего объемные изменения матрицы, необходимые для роста выделения. Если вводимый карбидообразующий элемент понижает и растворимость углерода, то эффект замедления роста карбида будет усилен.

Общие выводы о росте выделений. На основе анализа экспериментальных результатов по росту выделений второй фазы можно сделать следующие обобщения.

В подавляющем большинстве случаев кинетика роста выделений контролируется объемной диффузией, особенно на начальной стадии роста, как самым медленным механизмом переноса атомов.

При росте пластинчатых выделений заметный вклад в кинетику роста может дать миграция межфазных границ, подвижность которых зависит от степени когерентности, так как когерентные и полукогерентные границы менее подвижны, чем некогерентные, и вследствие различия скоростей миграции разных участков границ формируется пластинчатая структура типа структуры Видманштетта.

Наличие дислокационной субструктуры, позволяющей диффузию атомов по дислокационным трубкам, ускоряет рост выделений. Разрушение субструктуры, например, при рекристаллизации сопровождается замедлением роста выделений.

Условиями стабильности дисперсных систем являются низкие значения энергии межфазных границ, растворимости и коэффициента диффузии.

19.6.3. Стабильность волокнистых и пластинчатых структур

Типичным представителем *волокнистых* структур являются композиционные материалы с волокнистой упрочняющей фазой. Наиболее типичными представителями *пластинчатых* структур

являются эвтектики (пластинчатые эвтектики). Практический интерес к этим структурам возникает в связи с существованием химического равновесия двух фаз, не подверженных распаду и обладающих прочной межфазной связью, способной эффективно передавать нагрузку от фазы к фазе. Кроме этого, эвтектики имеют высокую термическую стабильность, что обусловлено образованием низкоэнергетических межфазных структур, формирующихся в процессе затвердевания. Это следует из уравнения (19.59): для пластинчатой фазы ($r \to \infty$) движущая сила $\Delta\mu \to 0$.

Столбчатые (волокнистые) композиты и эвтектики. При нагревании столбчатых структур, например существующих в эвтектической системе Al–Al_3Ni, возможен их распад по одному из трех механизмов: вследствие роста по механизму Оствальда, неустойчивости формы Рэлея и эволюции дефектов поверхности (рис. 19.25).

Рост по механизму Оствальда – это укрупнение (рост диаметра) более массивных волокон за счет тонких, как это показано на рис. 19.25,*а* (направление переноса массы указано стрелкой). Этот механизм роста рассмотрен выше. Важным способом стабилизации таких структур является создание одинаковых по сечению волокон.

Неустойчивость формы впервые рассмотрена теоретически Рэлеем, показавшим, что любое волнообразное изменение поверхности волокна разбивает волокна на зоны с разными сечениями (см. рис. 19.25,*б*) и, следовательно, конечными радиусами $r < r_0$, где r_0 – радиус исходного сечения волокна. Это означает, что, как видно из формулы (19.59), чем меньше r, тем больше μ, т.е. больше движущая сила изменения формы. В результате процесса деградации волокна распадутся на отдельные отрезки волокон. Кстати, такое дробление наблюдается и на цилиндрических струях воды.

Рис. 19.25. Механизмы деградации волокнистых структур:
а – сечения волокон (коалесценция по Оствальду); *б* – неустойчивость формы (Рэлея); *в* – эволюция острых дефектов формы волокон

Эволюция дефектов формы волокон тоже протекает в соответствии с зависимостью (19.59) таким образом, что острые края ($r \sim 0$, $\mu \Rightarrow$ мах) притупляются так, как это показано на рис. 19.25,*в*: короткие участки укорачиваются, а длинные – утолщаются.

Пластинчатые эвтектики. В пластинчатых эвтектиках, таких, как в системе Al–Cu, где присутствуют две пластинчатые фазы Al и Al_2Cu, ни один из двух рассмотренных механизмов дестабилизации не встречается. Это связано с отсутствием кривизны (так как $r \Rightarrow \infty$) у междуфазных поверхностей, что делает химический потенциал (19.59) постоянным и $\Delta\mu \to 0$ (за исключением кромок конкретного образца, где межфазные границы выходят на поверхность). Нарушение поверхности пластин может залечиваться, но дефекты – единственный механизм дестабилизации пластинчатых эвтектик.

Эволюция пластинчатых и волокнистых эвтектик. Эксперименты показывают, что тщательно выращенные эвтектики Al–Al_3Ni, например путем направленной кристаллизации в системе Al–Ni, сохраняли свою морфологию и прочность даже после длительных отжигов при температуре вблизи точки плавления. При наличии морфологических дефектов возможна дестабилизация структуры за счет одного из выше перечисленных механизмов.

Пластинчатые и волокнистые эвтектики обладают высоким сопротивлением ползучести и обеспечивают длительную прочность материала. Поэтому имеется ряд технологий создания жаропрочных лопаток рабочих колес турбин методом *направленной кристаллизации*, например сплава ХН58КВТЮМБ – кристаллизации в заданном направлении (со скоростью порядка 4 мм/мин), совмещенным с определенным кристаллографическим направлением (ГЦК-сплавы с фазами γ и γ' вдоль направления <001>). В этом случае обеспечивается подавление ветвей дендритов с осями I и II порядка.

Вместе с тем известно, что значительная пластическая деформация способствует последующему термическому росту пластин. Например, после холодной деформации эвтектики Al–Al_3Ni более чем на 30–40 % (что приводит к значительной волнообразности волокон) в ней происходит быстрая сфероидизация структуры по меха-

низму Рэлея. Образцы пластинчатой эвтектики Cd–Zn сжимали по нормали к направлению роста пластинок, при этом возникали деформационные полосы сброса. Последующий отжиг приводил к быстрой сфероидизации и коалесценции этих деформационных полос. Предложено два объяснения этого явления. С одной стороны, появление полос сброса, возможно сопровождаемое рекристаллизацией, нарушило ориентационное соотношение между фазами и тем самым повысило энергию межфазных границ. С другой стороны, появление полос сброса могло привести к разрушению пластин по механизму миграции морфологических дефектов (см. рис. 19.25).

В общем, явление сфероидизации структурных элементов имеет место и в недеформированных материалах, содержащих различные структурные дефекты или особенности типа полигонизованных границ, образующих канавки на межфазных границах, ускоренная миграция малоугловых границ. Но основным дестабилизирующим фактором эвтектических и эвтектоидных структур являются *морфологические дефекты.*

Таким образом, для обеспечения стабильности пластинчатых и волокнистых структур необходимо обеспечить однородность по размерам (поперечным сечениям) структурных элементов, низкие значения энергии межфазных границ, отсутствие морфологических дефектов и отсутствие разрывов и деформаций структурных элементов.

19.6.4. Изменение микроструктуры под влиянием энергии межзеренных границ

При нагревании материалов происходит эволюция микроструктуры в направлении $\Delta G_{\text{пов}} \Rightarrow \min$. После первичной рекристаллизации, вызванной уменьшением деформационной составляющей свободной энергии (см. п. 19.3.2), в микроструктуре происходит собирательная рекристаллизация (нормальный рост зерна) и вторичная рекристаллизация (аномальный рост зерна).

Нормальный рост зерна. Межзеренные границы представляют собой поверхности раздела между кристаллитами с одинаковым составом, но с разной ориентировкой. После первичной рекристал-

лизации формируется микроструктура с различными по размеру зернами. Энергия межзеренных границ составляет порядка 1/3 поверхностной энергии, но в значительной степени зависит от ориентировки плоскостей. В процессе $\Delta G_{\text{пов}} \Rightarrow \min$ большие зерна должны расти, а малые уменьшаться или исчезать, так как только в этом случае снижается общая площадь межзеренных границ и избыток свободной поверхностной энергии. Это и есть *нормальный рост* зерен, или *собирательная* рекристаллизация.

Движущая сила нормального роста зерен много меньше (в 100 раз), чем для миграции границ при первичной рекристаллизации деформированного материала, поэтому нормальный рост происходит более медленно или при более высокой температуре, чем первичная рекристаллизация с перемещением границ. Форма границ зерен может быть различной и зависит от числа соседей.

Как видно на рис. 19.26, при условии, что углы при тройных точках равны 120°, прямыми могут быть только границы шестигранных зерен (рис. 19.26, *а*). При количестве соседних зерен менее шести – границы зерна выпуклые (рис. 19.26,*б*), а более шести – вогнутые (рис. 19.26,*в*). Средний радиус кривизны $r_{\text{с}}$ при заданном распределении зерен по их размерам и форме равен $r_{\text{с}} = \beta d_{\text{с}}$, где величина β зависит от распределения зерен по размерам (точнее, от распределения по числу соседних зерен) и равна константе при неизменном распределении по размерам и форме ($\beta \sim 1/2$); $d_{\text{с}}$ – средний «диаметр» зерна.

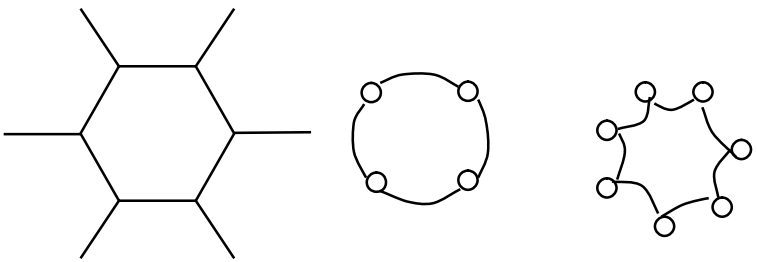


Рис. 19.26. Возможная форма зерен в зависимости от числа соседей:
а – шесть соседних зерен; *б* – менее шести соседних зерен;
в – более шести соседних зерен

При наличии кривизны границы в направлении, перпендикулярном к границе, возникает разность химического потенциала на один атом:

$$\Delta\mu = \sigma_{gb}\Omega/\beta d, \qquad (19.72)$$

где в отличие от формулы (19.59) множитель 2 отсутствует, поскольку поверхности в плоских образцах цилиндрические; Ω – атомный объем, а не молярный.

Из (19.72) следует, что чем крупнее зерно, тем меньше движущая сила для его изменения. Для правильного шестиугольника β становится δ-функцией с бесконечно большим значением и $\Delta\mu \to 0$, что свидетельствует о высокой стабильности такой структуры. При $\Delta\mu \neq 0$ имеется стимул для миграции границы с определенной скоростью. Скорость миграции границы v должна быть пропорциональна этой движущей силе:

$$v = M\Delta\mu \approx \mathrm{d}d_c/\mathrm{d}t, \qquad (19.73)$$

где M – как и в формуле (19.44) – подвижность границы.

После интегрирования (19.73) получают уравнение для зависимости роста среднего размера зерна во времени:

$$d_t^2 - d_c^2 \approx M\sigma_{gb}\Omega t/\beta. \qquad (19.74)$$

В процессе нормального роста происходит укрупнение зерен и, как видно на рис. 19.27, распределение зерен по размерам, практически не изменяя форму, сдвигается в сторону больших размеров (вправо).

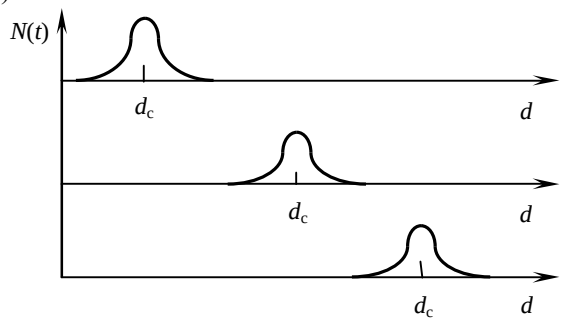


Рис. 19.27. Гистограммы распределения зерен по размерам $N(t)$ при нормальном росте по мере увеличения времени отжига

Как и при первичной рекристаллизации, при нормальном росте примеси и частицы второй фазы оказывают тормозящее влияние на процесс миграции границ.

Влияние примесей. Эффект торможения роста примесями можно описать на основе эмпирического уравнения для скорости роста, полученного из (19.73):

$$v = M(\Delta\mu - \mu^*). \qquad (19.75)$$

Уменьшение движущей силы на величину μ^* проявляется в замедлении нормального роста, пример которого показан на рис. 19.28, из которого видно, что скорость миграции границ v в свинце двойного вакуумного переплава при различных значениях кривизны $1/\beta d$ (т.е. движущей силы – уравнение (19.72)) уменьшается при увеличении в свинце содержания примесей олова. Величина μ^* имеет конечное значение, и есть основания считать, что рост зерна прекращается при достижении некоторого конечного размера. Этот вывод подтверждается экспериментальными наблюдениями, в которых зафиксировано достижение зернами *предельных стабильных* размеров. При примесном торможении наблюдается локальное искривление поверхностей границ зерен.

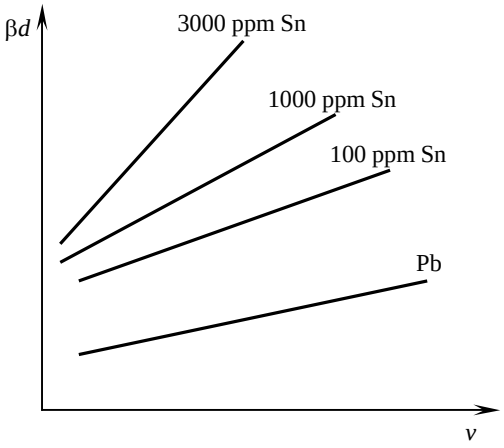


Рис. 19.28. Изменение скорости миграции границ v в свинце двойного вакуумного переплава при различных значениях кривизны $1/\beta d$ и различном содержании примесей олова

Есть мнение о том, что физической причиной торможения могут быть кластеры атомов примеси, связанные с дислокациями. Такие

кластеры в отличие от отдельных атомов растворенной примеси не могут легко перемещаться вместе с границей и ведут себя, как частицы второй фазы.

Влияние на рост зерна частиц второй фазы. Считают, что любые включения второй фазы задерживают движение границы. Такой процесс взаимодействия сферических частиц с границами показан на рис. 19.29.

Создаваемая включением тормозящая сила в направлении y равна $\pi r\sigma_{gb}\sin(2\theta)$. Максимальное значение тормозящей силы, равное $\pi r\sigma_{gb}$, возникает при $\theta = 45^{o}$. Если в единице объема сплава присутствует N таких частиц, то занимаемая ими доля объема f составит $(4/3)\pi r^3 N$. Единичная площадь поверхности границы пересекает все частицы в $2r$ или $2rN$ частиц. Отсюда число частиц, пересекаемых единицей площади поверхности границы, равно $n = 3f/2\pi r^2$. Таким образом, максимальное тормозящее усилие, действующее на единицу площади поверхности границы, определяется формулой:

$$P_r = 3f\sigma_{gb}/2r. \qquad (19.76)$$

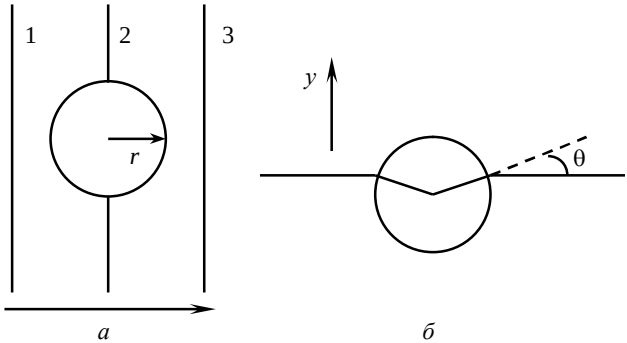


Рис. 19.29. Схематическое изображение сферической частицы радиусом r с границами зерен:
а – граница в трех положениях (1, 2 и 3); *б* – мигрирующая вверх граница;
θ – угол между радиусом частицы и плоскостью границы

Это соотношение получено в предположении, что взаимодействие между границей и частицами не зависит от их природы и что частицы равномерно распределены в объеме матрицы.

Из выражения (19.76) следует, что при заданной объемной доле частиц более мелкие частицы должны сильнее тормозить миграцию границы зерна.

Сила торможения границы (19.76) эквивалентна работе $P_r\Omega = 3f\sigma_{gb}/2r$, которая изменит кинетику роста зерна (19.74), ограничивая конечный размер зерна величиной d_z:

$$d_z = 2r/3f\,\beta \approx r\,(3/2 - 2/z)/3f, \qquad (19.77)$$

где z – отношение максимального размера зерна к среднему.

Таким образом, по мере роста зерна в присутствии частиц второй фазы скорость роста замедляется и прекращается при достижении размера d_z, т.е. текущий размер нормально растущего зерна будет связан с размером и объемной долей частиц второй фазы f.

Аномальный рост зерна. Торможение роста зерна частицами второй фазы оказывается наиболее эффективным при размере частиц от 50 до 100 межатомных расстояний и расстояниями между ними порядка $\lambda = 0{,}5d_c/(4\pi/3f)^{1/3}$. Замечено, что зерна размером выше среднего, граничащие более чем с *шестью* соседними зернами (см. рис. 19.26,*в*), могут расти быстрее соседей, при этом скорость их роста определяется не их собственным размером d_A, а средним размером зерен матрицы $d_м$.

Эта разновидность роста, названная *аномальным ростом* зерна (или *вторичной рекристаллизацией*), осуществляется при возникновении благоприятных условий, обеспечивающих как отбор на стадии зарождения произвольного зерна, которое должно быть быстрорастущим, так и его последующий рост. Одним из таких условий аномального роста зерен является *блокировка (подавление) нормального роста, например, частицами второй фазы*. В этой связи возникает серьезная помеха по использованию частиц второй фазы в качестве регулирующего и ограничивающего рост зерен фактора, поскольку аномальный рост ведет к полному распаду мелкозернистой структуры и её замене крупнозернистой. Фактически, при наличии одного зерна-зародыша можно получить монокристалл.

Аномальный рост наблюдается повсеместно и возможно, что предрасположенность к нему определяется микроструктурой, сформированной после первичной рекристаллизации. Кроме этого,

подавление нормального роста возможно за счет текстуры, образование которой приводит к снижению энергии границ (движущей силы нормального роста), но при этом могут существовать зерна-зародыши аномального роста.

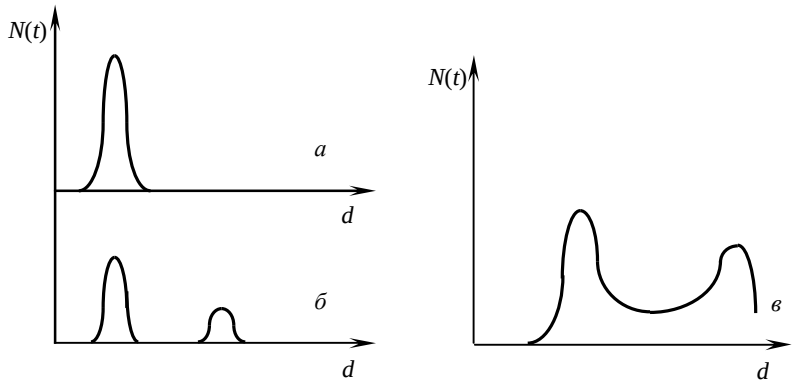


Рис.19.30. Распределение зерен по размерам при аномальном росте зерна в начальной (*а*) и средней стадии (*б*) и после завершения аномального роста (*в*)

Как видно на рис. 19.30, за счет аномального роста зерен формируется бимодальное распределение зерен по размеру.

Движущей силой аномального роста зерен является избыток всех видов свободной энергии сплава (см. п. 19.2) и, в первую очередь, деформационной и поверхностной составляющих.

Таким образом, существуют, по меньшей мере, два условия аномального роста зерна: в конце нормального роста (собирательной рекристаллизации) должно быть торможение (блокировка) роста, например, частицами второй фазы; после торможения нормального роста отдельные зерна-зародыши, с числом соседей более шести, должны расти сильнее других. *Скорость* аномального роста размера зерна d_A зависит от среднего размера зерен d_c следующим образом:

$$d_A = 2M\Omega\sigma_{gb}d_c/\beta. \qquad (19.78)$$

Из формулы (19.78) видно, что если рост зерна заблокирован (d_c = const), то и скорость аномального роста постоянная d_A = const.

19.7. Другие внешние причины нестабильности структурно-фазового состояния

Существует ряд дополнительных, не рассмотренных выше факторов, воздействие которых также может влиять на структуру материалов. Например, пластическая деформация и облучение, коррозионно-активная среда могут резко изменить природу и характер распределения дефектов в металлах и сплавах и способны разрушить не только микроструктуру, но и сплав. Рассмотрению подобных воздействий посвящено большое количество специальной литературы, поэтому в этой работе ограничимся обсуждением некоторых результатов исследований, посвященных стабильности дисперсных выделений второй фазы при пластической деформации и облучении, прежде всего, влиянию градиентов температуры, напряжений и концентрации дефектов на движение частиц второй фазы.

Частицы второй фазы (включения, газовые пузыри, расплав) могут перемещаться относительно решетки за счет направленного потока атомов в *поле внешних сил*, которое становится заметным при высоких температурах. Такие направленные диффузионные потоки приводят к постепенному уходу атомов из атомных слоев кристаллической решетки матрицы, находящихся по одну сторону от включения, и к последовательному исчезновению («стравливанию») этих слоев. Одновременно по другую сторону от включения будут нарастать новые атомные слои решетки матрицы. В результате микрополость вместе с находящимся в ней включением (или заполненная газом) будет перемещаться относительно кристаллической решетки.

Возможны *три механизма* диффузионного движения включений в твердых телах. *Первый* из них связан с *диффузионными потоками вакансий* φ_V, возникающими в кристалле матрицы под действием внешних сил, и создаваемыми ими потоками атомов, противоположно направленными и равными по величине: $\varphi_A = -\varphi_V$. Вдали от включения в кристалле или в зерне, размеры которых значительно превышают размеры включения, поток имеет постоянное значение φ_∞, но вблизи включения линии потока искажаются, и поток в рассматриваемой точке $\varphi(r)$ зависит от ее радиуса-вектора

r. В частности, будут возникать линии тока вакансий (и атомов), идущие от границ зерен (или от других источников) к включению или от одних участков поверхности включения к другим. Вследствие того, что потоки вакансий, попадающих на переднюю и заднюю части включения, различны, атомы будут постепенно переходить с атомных слоев кристалла перед включением на атомные слои позади включения, достраивая последние, и включение как целое будет перемещаться относительно кристаллической решетки матрицы.

В случае микропор скорости различных участков поверхности могут быть различны, так что под действием внешних сил пора не только совершает поступательное движение, но также изменяет свою форму и объем, а кроме того, еще поворачивается относительно матрицы.

При рассматриваемом механизме диффузионного перемещения включений (пор) их скорость будет зависеть от состояния границы между включением и матрицей, которое определяет граничные условия для диффузионных потоков вакансий в матрице. Идеальный плоский участок границы поверхности может быть стоком или источником ограниченного числа вакансий, поскольку образующиеся на поверхности избыточные вакансии повышают их химический потенциал, нарушают условия динамического равновесия и препятствуют дальнейшему стоку вакансий из объема на поверхность. Для того чтобы граница была эффективным стоком вакансий, она должна быть достаточно *шероховатой,* например, иметь большое число ступенек атомной высоты. Тогда вакансии могут переходить из объема на края таких ступенек поверхности, постепенно их разъедая, но не меняя концентрации поверхностных вакансий и их химического потенциала. Этот процесс сопровождается перемещением границы, причем если степень шероховатости не изменяется, то эффективность границы как источника или стока вакансий остается неизменной.

Наряду с условиями возникновения вакансий большое значение должна иметь легкость, с которой вещество включения заполняет пустые места, возникающие при диффузионном уходе атомов матрицы с передней части включения. В случае жидких, газообразных или достаточно пластичных твердых включений, а также в случае

аморфизованной или некогерентной границы и высокой диффузионной подвижности внутри включения появляющиеся пустые узлы сразу заполняются веществом включения. Однако в случае когерентно связанных с матрицей кристаллических включений и малой диффузионной подвижности их атомов образуются небольшие участки вакансий у границы с включением, которые не будут легко заполняться веществом включения и приведут к обратным диффузионным потокам. При этом скорость диффузионного движения таких когерентно связанных включений при любых механизмах диффузионного перемещения атомов матрицы будет, в конечном счете, лимитироваться скоростью заполнения образующихся пустых мест в матрице веществом включения, т.е. процессом объемной или поверхностной диффузии внутри включения.

Второй механизм диффузионного движения включений связан с *поверхностной диффузией* на поверхности микропоры или с *граничной* диффузией в тонком аморфизованном слое на границе твердого включения с матрицей. Такие направленные потоки (поверхностные или граничные), возникающие под действием движущих сил, приводят к переносу атомов матрицы с передней к задней половине включения, в результате чего частица (микропора) будет перемещаться. Роль этого механизма особенно существенна при умеренных температурах, когда велико отношение поверхностной (граничной) и объемной диффузии, и для малых размеров включений, когда отношение площади их поверхности к объму не очень мало.

Скорость диффузионного движения включений за счет поверхностной диффузии также должна существенно зависеть от условий на границе между включением и матрицей. Это связано, прежде всего, с очевидной сильной зависимостью поверхностных кинетических коэффициентов (поверхностного коэффициента диффузии) от состояния границы. Кроме того, и при движении включений за счет поверхностной диффузии существенна легкость образования вакансий в поверхностном слое матрицы и легкость, с которой вещество матрицы заполняет образовавшиеся пустые места.

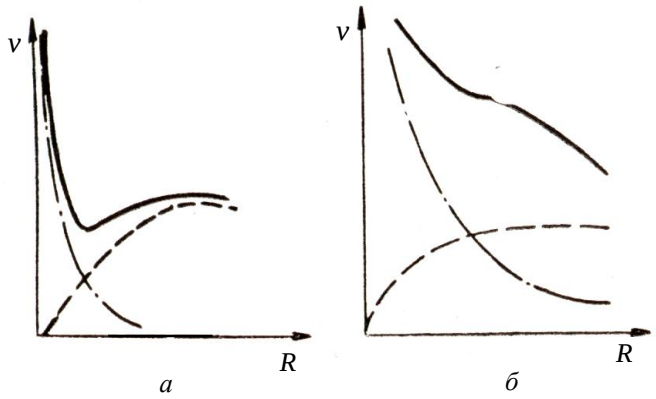
Третий механизм движения включений в твердых телах связан с *переносом атомов матрицы от одной части границы включения к другой через само включение.* В случае твердых и жидких включе-

ний такой механизм возможен, если растворимость атомов матрицы во включении и значение коэффициента диффузии этих атомов в объеме включения достаточно велики. За счет того, что атомы матрицы будут растворяться в передней стороне включения, диффундировать через него и снова осаждаться в матрице у задней стороны, образуя там новые атомные слои, включение должно перемещаться.

Для газовых включений такой механизм может осуществляться, если в рассматриваемой области температур достаточно велика скорость сублимации (испарения) атомов с поверхности и возникает направленный поток атомов матрицы через вакуум (или через газовую фазу) от одной части микропоры к другой.

В общем случае существенный вклад в скорость движения включений могут давать одновременно несколько рассмотренных выше механизмов.

Например, на рис. 19.31 показана зависимость скорости движения включений от их радиуса, обусловленная всеми механизмами диффузии (сплошная линия), причем штриховыми линиями обозначена зависимость скорости v от радиуса R для двух механизмов, связанных с объемной диффузией, а штрихпунктирными линиями – для механизма, связанного с поверхностной диффузией.



а *б*

Рис. 19.31. Скорость движения включений за счет всех механизмов диффузии:
а – малый коэффициент поверхностной диффузии;
б – высокий коэффициент поверхностной диффузии

Направленные диффузионные потоки, приводящие к движению включений, могут быть вызваны различными обобщенными термодинамическими силами, связанными с градиентом температуры, с электрическим полем, градиентом поля упругих напряжений, неоднородным магнитным полем, градиентом вакансий, например, созданных облучением материала, и др.

Движение включений в поле градиента температуры. Диффузия в поле градиента температуры вызывается как термодинамическими факторами (например, стремлением увеличения энтропии системы), так и увлечением атомов направленным потоком фононов (фононным ветром), вызванных градиентом температуры. При рассеянии на атоме, который преодолевает потенциальный барьер рядом с вакансией, фононы передают атому свой импульс и приводят к преимущественному движению атомов в направлении ∇T. Аналогично в металлах с несферической поверхностью Ферми диффундирующие атомы увлекаются также электронным ветром, возникающим в поле ∇T. Важными параметрами при этом являются *сечения рассеяния* фононов или электронов атомом.

При расчете скоростей движения включений в поле градиента температуры необходимо знать распределение температуры и распределение концентрации вакансий вблизи включения и в матрице, диффузионные потоки в объеме матрицы, во включении и на поверхности включения; оценить вклад каждого механизма в общую скорость движения включения; учесть природу, размер и форму самого включения. Это достаточно сложные расчеты, поэтому ограничимся анализом обобщенных выводов по экспериментальной оценке скоростей движения включений в поле градиента температуры.

Реальность определяющего влияния механизма поверхностной диффузии продемонстрирована при изучении кинетики движения газонаполненных пор под влиянием градиента температуры. Газонаполненные полости возникали в меди в процессе бомбардировки потоком α-частиц. При дозе $\sim 2\cdot10^{17}$ ион/см^2 атомная концентрация ^{4}He в меди была $\sim 10^{-3}$ и гелий (он не растворим в меди) собирался в изолированных полостях, радиусом ~ 30–40 нм. Градиент температуры создавался путем локального разогрева образца электронным пучком в микроскопе до 10^5 К/см. В электронном микроскопе

в режиме реального времени фиксировали движение гелиевых пузырьков ($R \approx 30$ нм) со скоростью $\sim 10^{-5}$ см/с при значениях коэффициента поверхностной диффузии атомов меди $\sim 10^{-6}$ см^2/с.

Аналогичные исследования проведены при изучении движения полостей в диоксиде урана, заполненных криптоном. Прямым доказательством движения газовых полостей в поле градиента температуры являются результаты, фиксирующие уменьшение плотности полостей вследствие их движения и выхода на поверхность фольги в микроскопе. В частности, установлено, что скорость движения полостей v обратно пропорциональна радиусу полости R, $v \sim 1/R$, что полностью соответствует теории миграции полостей по механизму поверхностной диффузии атомов матрицы.

В экспериментах по движению порошинок вольфрама в железе было установлено, что при 880 °С порошинки вольфрама двигались со скоростью $6 \cdot 10^{-10}$ см/с.

Скорость движения включений в поле градиента температуры можно представить в виде следующей зависимости:

$$v \sim \alpha D \nabla T / T. \qquad (19.79)$$

Здесь $\alpha = (\lambda - \lambda_0) / (2\lambda - \lambda_0)$, где λ – теплопроводность матрицы; λ_0 – теплопроводность включения; D – эффективный коэффициент диффузии.

Движение включений в металлах в электрическом поле. Внешнее электрическое поле вызывает направленные диффузионные потоки ионов в металлах, приводящие к перемещению включений. В электрическом поле вероятности перескока ионов в направлении действия силы и в противоположном направлении оказываются различными, и возникает направленный диффузионный электроперенос ионов металла.

В металлах на диффундирующий ион действуют две силы. Одна из них связана с внешним электрическим полем E, которое действует с силой $z_0 eE$ на ион $z_0 e$ (e – заряд электрона, взятый с обратным знаком). Другая сила связана с потоком электронов, движущихся в электрическом поле, которые, сталкиваясь с диффундирующим ионом, передают ему свой импульс и увлекают его в направлении своего движения с силой $z^* eE$ (где z^* – некоторый эффективный заряд). Результирующая сила, действующая на ион, равна сумме этих двух сил. Под действием этой силы в кристалле

(для простоты – в моноатомном) возникает направленный диффузионный поток ионов, падающих на поверхность включения. Скорость движения включения будет определяться диффузией в объеме матрицы с коррекцией (вычитанием) на скорость электропереноса атомов матрицы относительно решетки. Эта скорость зависит от соотношения электропроводности матрицы и включения. Например, в случае непроводящих включений $v \sim -E$, а если проводимость значительно больше проводимости матрицы, то скорость оказывается противоположно направленной: $v \sim E$.

Экспериментальное движение включений под действием электрического поля изучалось на многих металлах. Например, в меди изучали движение реперных проволочек вольфрама, в серебре в качестве репера были использованы царапины. В этих экспериментах определены коэффициенты диффузии и эффективные заряды ионов меди и серебра. Обычные значения скорости переноса включений в электрическом поле составляют величины порядка 10^{-7}–10^{-6} см/с.

Зависимость скорости движения металлических включений на примере почти сферических включений лития в ионных кристаллах (в монокристалле LiF) в зависимости от напряженности внешнего электрического поля и температуры показана на рис. 19.32. В эксперименте включения лития находились в жидком состоянии.

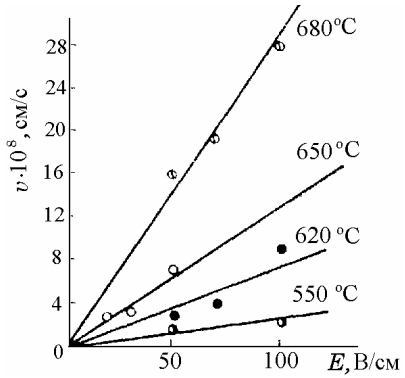


Рис. 19.32. Скорость движения включений лития в монокристалле LiF в зависимости от напряженности электрического поля при различных температурах

Как показал эксперимент, частицы лития, имевшие размер от 3 до 30 мкм, двигались со скоростью в соответствии с линейной зависимостью $v \sim eE$, не зависящей от размера включений.

Скорость движения включений в электрическом поле напряженностью E можно представить в виде следующей зависимости:

$$v \sim \alpha zeDE/\mathrm{k}T, \qquad (19.80)$$

где α – проводимость матрицы с включением; z – средний заряд ионов; e – заряд электрона; D – эффективный коэффициент диффузии; k – постоянная Больцмана.

Движение включений в поле градиента вакансий. Неоднородности (градиенты) возникают, например, на поверхности или границах зерен при выходе вакансий из пересыщенного ими закаленного или облученного быстрыми частицами кристалла. Потоки вакансий, падающие на различные участки поры или включения, находящихся в кристалле, неодинаковы и должны приводить к их движению как целого.

Поскольку градиент концентрации вакансий связан с градиентом их химического потенциала (обобщенной термодинамической движущей силой), движение включения и поры может рассматриваться как частный случай движения под действием внешних сил (D_V – коэффициент диффузии вакансий).

В отличие от включений, миграция пор может сопровождаться заметным искажением формы и размера радиуса поры R: $\mathrm{d}R/\mathrm{d}t \approx -D_V C_{VR} \nabla C_V / R$ из за зависимости концентрации вакансий C_{VR} вблизи поры от радиуса. Перемещение поры увеличивается при наличии в объеме кристалла источников вакансий, например других пор, поддерживающих градиент вакансий.

Скорость движения включений в поле градиента вакансий можно представить в виде следующей зависимости:

$$v \sim 2D_V \nabla C_V, \qquad (19.81)$$

где D_V – коэффициент диффузии вакансий.

Движение включений в поле напряжений. Однородное поле напряжений в кристалле вызывает только переориентацию включений, но не вызывает их перемещений. Однако в неоднородном поле напряжений диффузионные потоки приводят к поступательному движению со скоростью, пропорциональной градиенту напряжений.

Неоднородное поле напряжений может возникнуть в силу ряда причин: при приложении к поверхности *сосредоточенной нагрузки*, при деформации поликристаллического образца, когда из-за *упру-*

гой анизотропии в зернах, различным способом ориентированных одно относительно другого, напряжения неодинаковы и для их согласования на границах зерна напряжения должны быть неоднородными. Кроме того, в поликристаллах, состоящих из упруго изотропных зерен, при высоких температурах в поле однородных напряжений возникают диффузионные потоки вакансий между границами зерен, которые приводят к *диффузионно-вязкому* течению поликристаллов. При установлении такого стационарного течения также происходит подстройка напряжений, и внутри отдельных зерен они становятся неоднородными. Большие локальные градиенты напряжений могут создаваться около некоторых *типов дефектов в кристаллах*, например, вблизи дислокаций или дислокационных петель.

Диффузионные потоки в поле упругих напряжений. Поток вакансий в поле напряжений можно выразить согласно термодинамике необратимых процессов через градиент их химического потенциала μ_V: $\varphi_V = -K_V \nabla \mu_V$. При этом химический потенциал определяется как работа, необходимая для обратимого замещения вакансии атомом. Для химического потенциала слабых растворов $\mu_V = \mu_V^0 + kT\ln C_V$, откуда $\nabla \mu_V = kT \nabla C_V / C_V$ и $K_V \approx D_V C_V / kT$. Коэффициенты диффузии вакансий и самодиффузии атомов связаны уравнением $D \approx D_V C_V$. При наличии градиента напряжений химический потенциал будет зависеть от напряженного состояния в системе.

Скорость включений в поле градиента напряжений определяется диффузионными потоками в объеме матрицы и включения и на поверхности их раздела:

$$v \approx D \nabla \mu_V / kT. \qquad (19.82)$$

Оценки показывают, что если напряжения составляют ~ 10 МПа и не превышают предела текучести, то за счет *объемной диффузии* при $D \sim 10^{-10}$ см^2/с, $T = 10^3$ К, размере зерна 10^{-4} см скорость движения включения составляет 0,1 нм/с, т.е. за время 10^4 с включение пройдет расстояние порядка размера зерна. При движении включения в поле градиента напряжений 10^7 МПа/м, обусловленного *поверхностными* диффузионными потоками $D_S \approx 10^{-7}$ см^2/с, при $T = 10^3$ К, то при размере включения $R = 10$ нм скорость составляет 10 нм/с, а при $R = 10^3$ нм – 0,1 нм/с.

Следует подчеркнуть, что для точных оценок необходимо учитывать целый ряд факторов, включая диффузионные потоки атомов внутри включения, влияние напряжений в матрице на равновесные концентрации атомов матрицы во включении, радиальные диффузионные потоки вакансий, вызывающие релаксацию напряжений вокруг включения, а также релаксацию напряжений за счет движения дислокаций.

Скорость движения включений в поле градиента напряжений $\nabla\sigma$ можно представить в виде следующей зависимости:

$$v \sim D\nabla\sigma/\mathrm{k}T. \qquad (19.83)$$

В заключение подчеркнем, что нами рассмотрены элементарные представления о миграции включений в однокомпонентном твердом теле с учетом факторов внешнего воздействия. В действительности интерес представляет и броуновское движение включений, изменение их формы в процессе движения, упруго-диффузионное взаимодействие включений (и пор) с границами, коалесценция в ансамбле движущихся включений и пор. Важным является и рассмотрение движения включений в многокомпонентных сплавах, а также влияние движения включений на высокотемпературные процессы в твердых телах.

Движение включений в поле градиента концентраций. Наиболее удобным объектом для экспериментального изучения движения посторонних включений (или пор) в поле градиента концентраций является зона, которая формируется и расширяется в процессе взаимной диффузии компонентов, образующих непрерывный ряд твердых растворов. В диффузионной зоне имеется значительный градиент концентрации, т.е. имеются условия, необходимые для диффузионного движения включений.

При взаимной диффузии в условиях неравных парциальных коэффициентов диффузии, которые определяют встречные потоки компонентов $J_{A\to B}$ и $J_{B\to A}$ в диффузионной зоне в том из компонентов диффузионной пары, из которого исходит больший поток (например, в компоненте A) действует источник вакансий, мощность которого пропорциональна разности потоков атомов, т.е.

$$\sim | J_{A\to B} - J_{B\to A} |.$$

Равный по мощности источник атомов действует в фазе B. Речь идет не о появлении новых атомов, а о приходе в фазу B атомов A в

количестве, большем, чем число вакантных позиций в B. Так как источники вакансий и атомов пространственно разделены, необходимо иметь также пространственно разделенные стоки. Применительно к атомам роль стоков могут играть дислокации. Их движение, сопровождающееся поглощением атомов, приводит к формированию в B новых атомных плоскостей. Применительно к вакансиям, кроме дислокаций, роль стоков могут играть, в частности, микротрещины, поглощение вакансий которыми приводит к формированию пор. Эти поры являются посторонними включениями, которые должны перемещаться и под влиянием поля градиента концентрации.

Результаты движения пор в диффузионной зоне в образцах прозрачных монокристаллов KCl–KBr и в диффузионной зоне системы Cu–Ni показано на рис. 19.33. На рисунке видно, что в процессе изотермического отжига скорость движения поры уменьшается, потому что пора переходит в область диффузионной зоны с меньшим значением градиента концентрации.

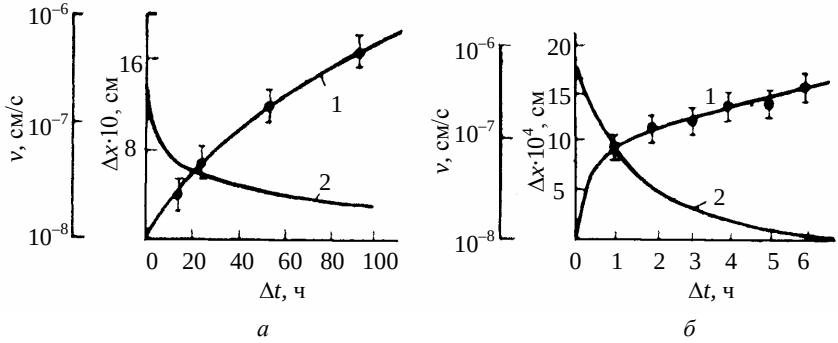


Рис. 19.33. Временные зависимости величины смещения *1* и скорости движения *2* пор в диффузионной зоне систем KCl–KBr (*а*) и Cu–Ni (*б*)

Прямым следствием зависимости скорости движения от ∇C является коалесценция пор при столкновениях из-за того, что поры, расположенные ближе к плоскости диффузионного контакта, т.е. в области с большим значением $|\nabla C|$, движутся быстрее и догоняют те, которые расположены в области с меньшим значением градиента.

19.8. Торможение и регулирование структурно-фазовых изменений

Формирование заданного и стабильного структурно-фазового состояния материала – сложный и многостадийный процесс выбора или разработки материала, включающий выбор легирующих элементов и легирующего комплекса, технологии получения материала и его термомеханической обработки, направленные на минимизацию избытка свободной энергии сплава (и химического потенциала), замедление диффузионных процессов.

На стадии выбора легирующего комплекса решаются задачи по стабилизации твердых растворов и замедлению диффузионных процессов, формированию стабильных (многокомпонентных) выделений второй фазы (в случае разработки прочных и жаропрочных материалов) или их недопущению, минимизации поверхностной энергии.

При выборе технологии получения материалов необходимо знать основные особенности технологий.

Как правило, *литые материалы*, полученные при затвердевании, требуют механико-термической обработки (однократного или многократного механического деформирования и нагревания) для разрушения литой структуры, регулирования распада пересыщенных (при литье) твердых растворов, создания анизотропных структур (текстуры), формообразования изделия с заданной структурой.

Основным недостатком этой технологии получения материалов является свойственное объемной кристаллизации *неоднородное строение* слитков сложнолегированных сталей и сплавов: *по составу легирующих элементов, размеру зерна, наличию ликвации легирующих компонентов и сегрегаций примесей, дефектов литья и последующей обработки*. На стадии выплавки важны подбор состава и качество шихты и добавок в шихту, температура и длительность плавки, температура разливки. При отклонениях в технологии выплавки в стали формируются внутренние дефекты, включая усадочные раковины, пузыри, неоднородности легирующих элементов, примесные включения, разнозеренная микроструктура и др. При разливке и последующем переделе образуются дефекты поверхности (пузыри, загрязнения, трещины, заусенцы, остатки

окалины и многое другое). Особую проблему создают растворимые примеси.

Структурная неоднородность изделий, получаемых по классической схеме выплавки и последующего передела заготовок, является одной из основных причин неоднородного распределения структурных остаточных напряжений, приводящих к выходу из строя полученных изделий в процессе эксплуатации. Реальным способом получения заданного и однородного структурно-фазового состояния сложнолегированных сплавов является диспергирование (максимальное измельчение) структурных элементов, достижимое в современной *порошковой металлургии*.

Порошковые материалы находят широкое применение в качестве конструкционных деталей, сверхтвердых материалов для инструмента, антифрикционных деталей, самосмазывающихся подшипников, фильтров, жаропрочных изделий, функциональных покрытий и др. *Прогресс в области порошковых материалов* связан с разработкой новых методов оптимизации фракционного состава порошков и совершенствованием технологии получения порошков, с получением *нанокристаллических* порошков и их компактированием, с использованием механоактивации порошков в специальных мельницах, позволяющей проводить измельчение исходных порошков и одновременно их механически легировать (см. гл. 21).

Механико-термическая обработка – необходимая операция стабилизации структурно-фазового состояния материалов, полученных литьем. Применяют такие виды контролируемой механико-термической обработки, как ММТО – многократная механико-термическая обработка, НТМО – низкотемпературная механическая обработка (при $T_{обр} < T_{рекр}$), ВТМО – высокотемпературная механическая обработка (при $T_{обр} > T_{рекр}$), термоциклическая обработка в интервале температур фазового перехода, термомеханическая обработка с прерванной закалкой и др.

Составной частью МТМО является *термическая обработка*. Например, для стабилизации структурно-фазового состояния применяют отжиг первого рода (для гомогенизации, рекристаллизации, устранения остаточных напряжений), отжиг второго рода (для фазовой перекристаллизации), закалку (для фиксации высокотемпе-

ратурного состояния) и отпуск для изменения закаленного состояния, распада пересыщенных твердых растворов.

Деформация пересыщенных твердых растворов и последующий отпуск позволяют добиться диспергирования выделений второй фазы путем увеличения плотности дислокаций как мест гетерогенного зарождения частиц второй фазы. Гомогенизирующий отжиг при температурах, на (100–150) °С превышающих температуру рекристализации материала, – необходимая операция по стабилизации СФС.

Морфологические приемы формирования структуры применительно к созданию гетерофазных жаропрочных материалов направлены на формирование оптимальной плотности выделений, создание когерентных границ раздела фаз, формирование совершенных (прямых, одинакового поперечного сечения и формы, и бездефектных) пластинчатых и волокнистых структур.

Модифицирование поверхностных слоев материалов и изделий направлено на дополнительное улучшение эксплуатационных свойств материалов. Эксплуатационные характеристики конструкционных материалов, к числу которых относятся коррозионная и эрозионная стойкость, сопротивление разрушению, трению и износу, трещиностойкость и ряд других, определяются *состоянием приповерхностных слоев* (далее поверхности) конкретных изделий. Например, зарождение разрушения на поверхности обусловлено, по крайней мере, двумя факторами. С одной стороны, поверхность обычно оказывается наиболее нагруженной по сравнению с объемом деталей, причем не редки случаи, когда возникающие в поверхностном слое напряжения превышают предельные уровни. В этой связи наличие технологических дефектов (царапин, рельефа) поверхности, с другой стороны, способствует (облегчает) зарождению трещин на поверхности.

В зависимости от характера напряженного состояния конкретных изделий и условий эксплуатации к структурно-фазовому состоянию материала поверхности и объема могут предъявляться разные требования. Например, для повышения сопротивления износу и усталостному разрушению (в условиях циклического нагружения) необходимо иметь прочную поверхность и вязкую сердцевину детали. Материал детали с изменяющимся по сечению со-

стоянием можно считать или *градиентным, или композиционным*. Состояние материала по сечению изделий, работающих в сложных эксплуатационных условиях, может быть многозонным.

В этой связи одной из важных задач является устранение дефектов поверхности, способных облегчать зарождение трещин, т.е. устранение резких нарушений сплошности (например, покрытий), царапин, коррозионных язв и продуктов коррозии, растягивающих остаточных напряжений и других дефектов.

Изменить состояние поверхности можно известными технологическими (металлургическими) операциями, включая:

нанесение покрытий и пленок, в том числе многослойных;

изменение топографии (рельефа) поверхности;

изменение структуры (и ее дефектов) приповерхностного слоя на различные глубины;

изменение элементного состава и фазового состояния определенного поверхностного слоя.

В результате этих операций осуществляется или упрочнение поверхностного слоя, или залечивание дефектов, или повышение пассивирующей способности поверхности, или то и другое одновременно.

Выбор той или иной технологической операции определяется конечной целью достижения определенного комплекса эксплуатационных свойств обрабатываемого материала и особенностями самой технологии. Среди широкого круга технологий модифицирования (обработки) поверхности материалов, все большее значение играют радиационно-пучковые технологии (РПТ). Наиболее продвинутыми в технологическом плане считают: ионно-пучковые (моно- и полиэнергетические пучки ионов); плазменные (равновесная и неравновесная плазма); ионно-плазменные; технологии, основанные на использовании концентрированных потоков энергии (КПЭ), создаваемых лазерным излучением, мощными электронными импульсными пучками, мощными ионными импульсными пучками и потоками высокотемпературной импульсной плазмы.

При радиационном модифицировании происходят различные структурно-фазовые изменения, определяемые параметрами радиационного воздействия. К числу наиболее заметных структурных и фазовых изменений в материалах следует отнести: увеличение па-

раметра кристаллической решетки; разворот плоскостей упаковки атомов; образование аморфной и ультрадисперсной фаз; диспергирование микроструктуры; накопление радиационных дефектов; загрязнение материала примесями; растворение и образование радиацинно-стимулированных и радиационно-индуцированных фаз; расслоение твердых растворов, упорядочение; массоперенос в приповерхностном слое и в объеме; создание пересыщенных твердых растворов; изменение магнитного состояния сплавов; радиационно-индуцированная сегрегация; образование слоистых структур; формирование дислокационно-дисклинационных субструктур; образование градиентных структурно-фазовых состояний и др.

Существует большое число технологий *получения пленок и нанесения покрытий* на различные изделия, начиная с получения функциональных пленочных изделий и изделий, на которые наносят специальные покрытия, обладающие разнообразными свойствами (жаростойкостью, износостойкостью, теплостойкостью, тепло- и электроизоляционными свойствами и т.д.), и кончая предметами повседневного потребления, на которые в основном наносят декоративные покрытия (пленки).

Формирование *заданного рельефа и очистка поверхности* являются важными и повсеместными технологическими операциями. Для снижения коэффициента сухого трения (без смазки) и повышения коррозионной стойкости требуется высокая чистота обработки поверхности, т.е. минимальная шероховатость. Формирование рельефа поверхности (шлифовка, полировка, травление, накатка и др.) достигается механическими, химическими (электрохимическими) и физическими методами. Среди физических методов перспективными являются технологии на основе ионного и плазменного распыления с возможным переосаждением распыленных атомов на поверхности или без переосаждения.

Для *залечивания неровностей и трещин* на поверхности целесообразно применение одного из видов воздействия на материал КПЭ. В этом случае важно правильно подобрать энергию, вводимую в поверхностный слой. При избытке энергии возможно не только оплавление поверхности, но и образование волн застывшего металла, т.е. рельефа поверхности, что потребует финишной ионно-плазменной полировки поверхности.

Изменение структуры приповерхностного слоя. В материаловедении хорошо известно, что изменения структуры происходят в процессе термомеханической или термической обработки. Предварительная холодная деформация и последующий отжиг, приводящий к рекристаллизации, позволяют регулировать размер зерен металлов и сплавов. При наличии фазового превращения размер зерна можно существенно изменять в процессе многократной фазовой перекристаллизации путем регулирования скоростей нагрева и охлаждения материала в интервале температур, включающем температуру фазового превращения. Например, изменяя скорость нагрева и охлаждения сплава, температуры перегрева или переохлаждения (относительно температуры фазового перехода) и времена выдержки при той или иной температуре, можно регулировать размер зерна в широком интервале размеров. При этом происходит соответствующее изменение механических свойств. Наиболее эффективный способ изменения структуры поверхностного слоя сложнолегированных материалов – термообработка приповерхностного слоя, включая закалку и последующий (при необходимости) отпуск.

Среди РПТ наиболее эффективным способом изменения структуры поверхностного слоя является воздействие КПЭ того или иного вида, позволяющих проводить сверхбыструю закалку сплавов, в том числе из жидкого состояния. При этом происходит изменение структуры (аморфизация, измельчение зерна, квазипериодические или многозонные структуры) материалов.

Результаты радиационного воздействия КПЭ на материалы в значительной степени зависят от состава и состояния исходного материала, его теплофизических свойств. Сверхбыстрая закалка узкого поверхностного слоя при воздействии КПЭ существенно изменяет кинетику и результаты структурно-фазовых изменений, протекающих при обычной закалке. Например, в сталях и других сплавах с мартенситными превращениями при сверхбыстрой закалке возрастает доля остаточного аустенита, что необходимо учитывать при отработке режимов обработки. Весьма эффективна обработка КПЭ сплавов без полиморфных превращений, например аустенитных сталей. В этом случае за счет быстрой перекристаллизации удается получить микрокристаллическую структуру со всеми ее достоинствами.

Изменение элементного и фазового состава приповерхностного слоя – один из наиболее эффективных способов модифицирования фазового состояния и, следовательно, свойств материала. Существует широкий ряд как традиционных, так и перспективных технологий изменения элементного и фазового состава приповерхностного слоя:

термохимическая обработка, включая группу технологий диффузионного насыщения поверхностного слоя различными элементами (C, N_2, Si, B и Me) из газовой, жидкой или твердой фаз: азотирование – N_2 (NH_3) при 500–600 °C, цементирование – C (CH_4, уголь + $BaCO_3$ + $CaCO_3$) при 910–930 °C, нитроцементирование – C + N_2 при 820–950 °C, борирование – B ($Na_2B_4O_7$, B_4C) при 930–950 °C, силицирование – Si при $T < T_{\alpha\to\gamma}$, металлизация – Cr, Al, Zn (составы и температуры указаны для стали);

электролитическое насыщение поверхностного слоя, включая хромирование, алитирование, титанирование, оксидирование;

механическое легирование;

ионная имплантация различных элементов;

ионное перемешивание атомов предварительно нанесенной тонкой (около десятков нанометров) пленки;

жидкофазное перемешивание атомов предварительно нанесенного покрытия при воздействии концентрированным потоком энергии.

В перечне технологий заметное место занимают РПТ, достоинством которых является высокая предсказуемость результата воздействия, возможность существенного изменения элементного состава и фазового состояния поверхностного слоя.

Отличительной особенностью модифицирования материалов РПТ является создание новых структурно-фазовых состояний в приповерхностных слоях, т.е., по сути, синтез новых материалов. Рассмотрим особенности и параметры различных видов РПТ применительно как к модифицированию материалов, так и к синтезу новых материалов.

Ионные пучки. Ускоренные ионы (и атомы) в виде моно- или полиэнергетических пучков являются рабочим телом ионно-пучковых и ионно-плазменных технологий. Для бомбардировки поверхности твердых тел используются ионы различных химиче-

ских элементов – газовые и твердотельные (металлические), получаемые в ионном источнике. Параметры ионного пучка (энергия ионов, поток, флюенс) выбирают в зависимости от решаемой задачи при обработке материалов. Например, для модифицирования конструкционных материалов методом имплантации достаточно иметь энергию ионов до 100 кэВ и флюенс до 10^{18} ион/см^2, методом ионного перемешивания – флюенс до 10^{17} ион/см^2.

Низкотемпературная плазма. Низкотемпературная плазма ($T \approx 10^4$ К) – основа широко распространенных плазменных технологий, достаточно подробно описанных в литературе. Низкотемпературная плазма может быть равновесная ($T_e \approx T_i \approx T_a$) или неравновесная ($T_a \approx T_i << T_e$), где T_a, T_i, T_e – температуры атомов, ионов и электронов в плазме соответственно.

Плазменные технологии нашли очень широкое применение во многих отраслях науки и техники, в медицине, биологии и химии, в космосе и металлургии, т.е. там, где требуются ввод высокой удельной энергии, высокие температуры, дополнительное возбуждение атомов, прохождение фазовых превращений или химических реакций. Перенос вещества в плазме осуществляется путем диффузии, конвективной диффузии, направленных потоков атомов под действием градиентов температуры. Рабочим телом плазмы являются газы (Ar, He, H_2, O_2, N_2 и др.) и воздух. Плазменные технологии позволяют синтезировать новые материалы, например наноматериалы, и модифицировать поверхность.

Ионно-плазменные технологии. Использование ионно-плазменных технологий расширяет возможности обработки по сравнению с ионно-пучковыми, так как дает возможность чередовать операции распыления, нанесения покрытий и имплантации ионов. Ионно-плазменная обработка (как процесс одновременной или последовательной обработки поверхности ионами и плазмой) весьма эффективна при создании функциональных покрытий и пленок на материалах. В этом случае осуществляется ряд операций, необходимых для получения прочного сцепления покрытий с подложкой в следующей комбинации или последовательности: предварительная очистка поверхности, напыление атомов, ионное перемешивание в процессе напыления покрытий (ионно-ассистированные покрытия). В результате улучшается адгезия ато-

мов пленки, повышается плотность пленок, снижается температура получения пленок, сохраняется стехиометрия пленок, возможно создание многослойных пленок и др. достоинства.

Концентрированные потоки энергии. Для различных видов КПЭ общим являются: высокие плотности мощности (~ 10^{12} Вт/см^2) и энергии (~ 100 Дж/см^2), высокие градиенты температуры, создаваемые в поверхностном слое (10^6–10^8 К/см) и высокие скорости нагрева и закалки (10^9–10^{11} К/с), достижимые при определенных условиях. Каждая КПЭ-технология имеет свои особенности воздействия на твердое тело. Это касается передачи энергии в твердом теле: электронам при лазерном излучении, электронам и ядрам при электронном облучении, атомам, электронам и ядрам при ионной и плазменной обработке. Вследствие этого наблюдаются отличия в характере энерговыделения по глубине мишени и, следовательно, в распределении температуры и термонапряжений в твердом теле.

Наибольшее проникновение в глубину мишени можно достичь при электронной обработке. Воздействие КПЭ на металлы с плотностью энергии до 10^6 Дж/кг вызывает испарение атомов, а при воздействии более 10^6 Дж/кг наблюдается гидродинамический выброс (взрыв) расплавленного вещества и образование плазменной «подушки». Плазменная «подушка» экранирует воздействие на поверхность «хвоста» импульса КПЭ и, следовательно, уменьшает жесткость воздействия потока энергии. При короткоимпульсном (приблизительно десятки наносекунд) воздействии КПЭ возможны следующие процессы: возбуждение и эволюция интенсивных механических возмущений в мишени; гидродинамическое движение расплава и образующегося пара; плазмообразование; интенсивное испарение вещества; дефектообразование, например, кратерообразование и формирование шероховатой поверхности.

КПЭ находят применение как для получения новых материалов, так и для модифицирования.

Заключение. В настоящее время для модифицирования материалов широкое применение нашли лазерная обработка, ионная имплантация и использование плазменных (плазмохимических) процессов, в том числе для обработки материалов, полуфабрикатов и изделий. В стадии технологического освоения находятся ионно-

плазменные процессы, мощные импульсные пучки ионов, электронов и потоки высокотемпературной плазмы.

Контрольные вопросы

1. Каковы представления о стабильности структуры материалов?
2. Назовите основную движущую силу и механизмы изменений структурно-фазового состояния сплавов.
3. Какие явления в сплавах сопровождаются увеличением химической составляющей свободной энергии атомов?
4. Какие явления в сплавах сопровождаются увеличением деформационной составляющей свободной энергии атомов?
5. Какие явления в сплавах сопровождаются увеличением поверхностной составляющей свободной энергии атомов?
6. Какие процессы протекают при нагревании сплава с избытком $\Delta G_{\text{хим}}$?
7. Какие процессы протекают при нагревания сплава с избытком $\Delta G_{\text{деф}}$?
8. Какие процессы протекают при нагревания сплава с избытком $\Delta G_{\text{пов}}$?
9. Назовите основные пути стабилизации выделений второй фазы.
10. В чем отличие понятий «поверхностная энергия» и «поверхностное натяжение»?
11. Каким образом изменяется химический потенциал при изменении формы частиц второй фазы?
12. Какой вид диффузии контролирует рост выделений в объеме зерна?
13. Какой вид диффузии контролирует рост выделений на границе зерен?
14. Какой вид диффузии контролирует рост выделений на субграницах?
15. Назовите причины разрушения волокнистых и пластинчатых структур.
16. Каковы особенности нормального роста зерна?
17. К каким последствиям приводит торможение нормального роста зерен?
18. При каких условиях развивается аномальный рост зерна?
19. Назовите способы регулирования структурно-фазовых изменений в твердом теле.
20. Назовите причины движения включений в твердых телах.
21. Какие особенности движения включений в поле градиента температуры, в электрическом поле и в поле напряжений?

22. Какие особенности движения включений в полях градиента вакансий и концентраций элемента?

Список использованной литературы

1. Физическое металловедение. В 3-х т. – 3-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. Т.2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами /Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.

2. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. / Под общей ред. Б.А. Калина. Том 1. Физика твердого тела/ Г.Н. Елманов, А.Г. Залужный, В.И. Скрытный, Е.А. Смирнов, В.Н. Яльцев – М.: МИФИ, 2007. – 636 с.

3. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. / Под общей ред. Б.А. Калина. Том 2. Основы материаловедения/ В.В. Нечаев, Е.А. Смирнов, С.А. Кохтев, Б.А. Калин, А.А. Полянский, В.И. Стаценко – М.: МИФИ, 2007. – 608 с.

4. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем /Пер. с англ. О.А. Алексеева и В.С. Хабарова. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.

5. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. – М.: Металлургия, 1971. – 344 с.

6. Структура и механические свойства металлов /М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский. – М.: Металлургия, 1970. – 472 с.

7. Карлов Н.В., Кириченко М.А., Лукьянчук Б.С. //Успехи химии, 1993. Т. 62. № 3. С. 223.

8. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии, 2004. Т. 73. № 9. С. 974 – 998.

9. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения // Металлы, 2003. № 3. С. 3–16.

10. Поверхностная энергия твердых металлических фаз / Д.М. Скоров, А.И. Дашковский, В.Н. Маскалец, В.К. Хижный. – М.: Атомиздат, 1973. 172 с.

11. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / Пер. с англ.; под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

12. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В.А.Грибков, В.Ф.Григорьев, Б.А. Калин, В.Л.Якушин / Под ред. Б.А. Калина. – М.: Круглый год, 2001. – 528 с.

Глава 20. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

При быстром охлаждении металлического расплава можно зафиксировать структурное состояние жидкости в твердом состоянии. Такие затвердевшие жидкости имеют ряд особенностей, включая отсутствие кристаллической структуры. При разломе или сколе поверхность такого твердого тела имеет произвольную форму, а различные свойства практически не зависят от направления их измерения, т.е. твердое тело является изотропным.

Такие тела называют *аморфными*, или аморфными металлическими сплавами (АМС). Рентгеновская дифракционная картина АМС характеризуется размытыми интерференционными кольцами. В АМС, как и в расплаве, существует конфигурационный беспорядок или, точнее, только ближний порядок в упаковке атомов, но межатомные расстояния фиксированы и близки расстояниям в кристалле.

Классическим примером аморфного материала, известного сотни лет, является стекло. В прошлом веке аморфное состояние установлено в тонких напыленных пленках (40-е годы), получен аморфный сплав при быстрой закалке расплава Au–Si (60-е годы) и палладия (70-е годы), аморфные пленки SiO_2 (1968 г.).

Металлические закаленные расплавы характеризуются сочетанием высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости, имеют уникальные физические характеристики.

20.1. Методы получения аморфных металлических сплавов

Аморфные металлические сплавы получают физическими и химическими методами, включая скоростное затвердевание расплава (группы II – X), паровой фазы (I), превращения в твердом состоянии (XI), синтез в процессе химических реакций (XII) (рис. 20.1).

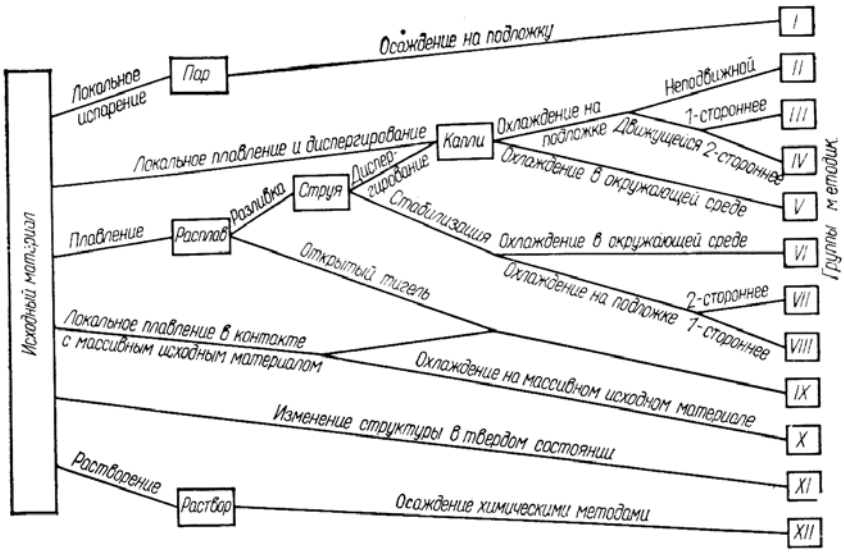


Рис. 20.1. Пути получения аморфных металлических сплавов

20.1.1. Скоростное затвердевание расплава

Это наиболее отработанный способ получения аморфных сплавов путем быстрой закалки расплава со скоростями $v > 10^{4–7}$ К/с различными методами. Рассмотрим наиболее распространенные методы.

1. *Распыление жидкого металла* или сплава с целью получения аморфных или нанокристаллических порошков в виде гранул или чешуек, причем при распылении сплавов возможно получение большого пересыщения твердого раствора. Например, распыление расплава в газовый поток позволяет закаливать капли размером 50–500 мкм при скоростях охлаждения до $10^{3–5}$ К/с. Распыление расплава на вращающийся барабан позволяет получать фрагменты в виде пленки (чешуйки) толщиной до 30 мкм при скоростях охлаждения порядка 10^6 К/с.

2. *Сплэт-закалка* – это закалка при выбросе расплава с помощью специального устройства (пушки) на охлаждаемую подложку. В этом случае получают пленку толщиной до 10–20 мкм при скорости затвердевания порядка 10^6 К/с. В случае «выстреливания»

расплава на внутреннюю поверхность цилиндрической подложки образуется лента толщиной 1–50 мкм при скорости затвердевания $10^{5–8}$ К/с.

3. *Одновалковое спинингование* – это процесс затвердевания расплава на быстровращающемся барабане-холодильнике. При двухвалковом спининговании расплав выливается в зазор между ними. Установка для одновалкового спинингования «Кристалл-702» показана на рис. 20.2.

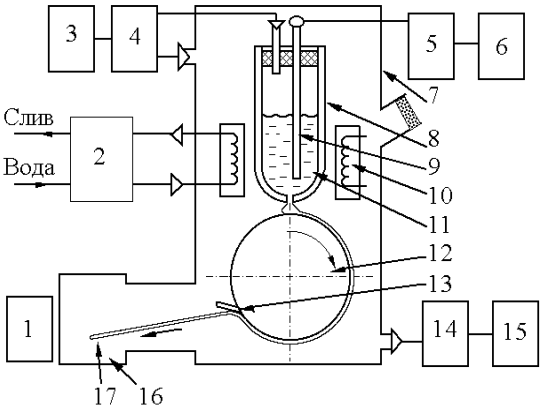


Рис. 20.2. Схема установки «Кристалл-702»:
1 – пульт; *2* – генератор; *3* – баллон с газом; *4* – система напуска газа; *5* – прибор Р111; *6* – потенциометр КСП-4; *7* – корпус; *8* – питатель; *9* – термопара; *10* – индуктор; *11* – расплав; *12* – медный диск; *13* – лентосъемник; *14*, *15* – вакуумная система; *16* – лентоприемник; *17* – быстрозакаленная лента

Как видно из рисунка, расплав *11*, полученный в кварцевом или керамическом питателе *8* с помощью нагревания высокочастотным индуктором *10*, выпускается на закалочный медный диск *12* и затвердевает в виде ленты со скоростью $10^{4–6}$ К/с. Лента *17* снимается с диска специальным съемником *13* и направляется в накопитель *16*. На установке «Кристалл-702» можно получать многометровые куски быстрозакаленной ленты толщиной 10–100 мкм и шириной до 50 мм.

4. *Экстрагирование расплава* с поверхности ванны быстро вращающимся диском, на котором расплав затвердевает со скоростью $10^{5–6}$ К/с в виде пленки, ленты или проволоки.

5. *Расплющивание капли металла* (сплава) между массивными медными холодильниками по принципу «молот и наковальня», в результате которого происходит быстрое затвердевание капли со скоростью $10^{5–8}$ К/с в виде фрагмента пленки толщиной порядка 60 мкм.

20.1.2 Локальное испарение

Локальное испарение с последующим охлаждением паровой фазы в атмосфере или на холодной подложке приводит к аморфизации осадка. В качестве источника создания паровой фазы используют термическое испарение; катодное, плазменное и лазерное распыление. Охлаждение паровой фазы в атмосфере камеры происходит по механизму теплопроводности в газовой фазе и позволяет получать аморфные наночастицы или порошки в результате закалки микрокапельной фазы. При осаждении пара на холодную подложку охлаждение пленок происходит по механизму теплопроводности в твердой фазе.

20.1.3. Изменение структуры в твердом состоянии

Аморфное состояние возникает в том случае, когда в твердом теле разрушается дальний порядок и сохраняется только *ближний порядок.* Это состояние может возникнуть при радиационном воздействии, в результате которого происходит такое большое накопление радиационных дефектов, что нарушается дальний порядок, например, в расположении атомов. Нарушение дальнего порядка в объеме материала возможно при нейтронном облучении. В случае ионного облучения в режиме ионной имплантации или ионного перемешивания аморфное состояние может быть создано за счет накопления дефектов и внедренных атомов только в приповерхностном слое. Здесь необходимо рассмотреть и варианты приповерхностной аморфизации в результате воздействия на массивное твердое тело импульсными концентрированными потоками энергии. Источниками такой энергии являются мощные импульсные лазерные, электронные и ионные потоки, а также импульсные потоки высокотемпературной плазмы с плотностью мощности до

$10^{6–10}$ Вт/м^2. При воздействии импульса энергии такой мощности поверхностный слой нагревается до плавления и охлаждается со скоростями порядка 10^6 К/с, которых может быть достаточно для аморфизации (путем быстрой закалки) некоторых аморфизуемых сплавов.

20.1.4. Аморфные осадки

Образование *аморфных осадков* широко распространено в химии водных растворов. Например, кремниевая кислота, многие гидрооксиды металлов и большое число основных солей образуют аморфные осадки. Возможно и электролитическое осаждение аморфных, оксидных слоев.

20.2. Особенности аморфного состояния

Переход вещества из жидкого состояния в стеклообразную фазу, например при быстром затвердевании, характеризуется особенностями, которых нет при обычной кристаллизации, так как возникает твердое тело с таким же расположением атомов, как в переохлажденном расплаве. Такое неравновесное твердое состояние называют состоянием стекла, а температуру, при которой происходит затвердевание, *температурой стеклования* T_g. Существует несколько определений температуры стеклования: это температура, при которой происходит затвердевание жидкости и резко возрастает вязкость, или температура, ниже которой время релаксации возникшего состояния настолько велико, что равновесие не достижимо за конечное время. При T_g вязкость возрастает от 10^{-2} Па·с (вблизи $T_{пл}$) до 10^{12} Па·с (в твердом теле вязкость – 10^{16} Па·с). Вязкость η, как известно, определяет время структурной релаксации τ по формуле $\tau = \eta/\mu$, где μ – модуль сдвига. В жидком состоянии энергия активации вязкого перемещения атомов почти всегда составляет $E \approx 3kT$ (при $T = 1000$ К величина $E \approx 1$ эВ). При кристаллизации жидкости вязкость возрастает очень сильно (в 10^{10} раз). Однако при температуре ниже $T_{пл}$ в случае подавления кристаллизации, когда жидкость находится в переохлажденном состоянии, вязкость с уменьшением температуры возрастает непрерывно. В

частности, изменение вязкости переохлажденной жидкости с температурой в интервале $\eta = 10^4$–10^{12} Па·с в хорошем приближении описывается выражением $\eta = \eta_0 \exp[B/(T - T_0)]$, где η_0 и B – постоянные, T_0 – температура «идеального» стеклования, являющаяся характеристикой данного сплава.

Анализ температурных зависимостей термодинамических функций (H, U, S, V) вблизи температуры стеклования показывает, что они изменяются непрерывно. Производные этих функций по температуре претерпевают скачок при T_g. Это видно на рис. 20.3, на котором показано изменение теплоемкости от температуры при нагревании и быстром охлаждении. Теплоемкость как производная энтальпии по температуре имеет скачок при T_g. Вторые производные термодинамических функций при T_g имеют максимум. Это означает, что *стеклообразование – фазовый переход второго рода.*

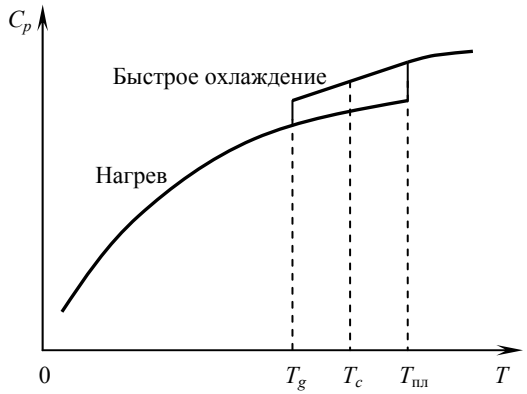


Рис. 20.3. Изменение теплоемкости сплава при нагревании и быстром охлаждении: T_g – температура стеклования; T_c – температура кристаллизации; $T_{пл}$ – температура плавления

В результате фазового перехода расплав–твердое тело при быстром охлаждении (замораживании расплава) создается метастабильное состояние твердой фазы вследствие того, что перестроение атомов в равновесное состояние (релаксация) не успевает завершиться. Иными словами, свободная энергия $G = H - TS$ не успевает достичь минимума – равновесия. Как известно, равновесную

структуру при затвердевании формируют два конкурирующих процесса: упорядочение (перестроение) атомов в кристалл (это дает минимум энтальпии – H) и стремление системы к беспорядку (это дает максимум энтропии – S). Возникает вопрос: при каких скоростях охлаждения возможно зафиксировать стеклоподобное, аморфное состояние того или иного сплава?

20.3. Критическая скорость охлаждения расплава

С теоретической точки зрения любая жидкость при достаточно большой скорости охлаждения может избежать кристаллизации и перейти в стеклообразное, аморфное состояние. Для каждого расплава существует *критическая скорость охлаждения* R_c, необходимая для аморфизации. Например, для очень чистого расплава R_c можно рассчитать по теории образования и роста зародышей кристаллов, так как при заданной температуре имеется совершенно определенное количество кристаллов, для зарождения которых требуется некоторое время t. Как известно из металловедения, процесс кристаллизации можно проследить с помощью так называемых *TTT*-кривых (temperature-time-transformation). На рис. 20.4 приведены *TTT*-диаграммы веществ A и B, которые, как видно, существенно различаются: линия, отвечающая началу кристаллизации вещества B, смещена в сторону больших времен. Для аморфизации обоих этих веществ требуются минимальные скорости охлаждения, определяемые по линиям, касающимся выступов диаграмм. При этих и больших скоростях охлаждения кристаллы не зарождаются и переохлажденная жидкость сохраняется вплоть до температуры стеклования T_g, при которой она превращается в стекло. По *TTT*-диаграммам можно оценить критическую скорость охлаждения расплава R_c и, как видно из рисунка, $R_c^A \geq R_c^B$. Таким образом, вещество A характеризуется меньшей способностью к аморфизации, чем вещество B.

Способность данного сплава к аморфизации можно оценить по критической скорости охлаждения, но необходимо учитывать то, что R_c зависит от температурной зависимости вязкости переохлажденного расплава и теплоты плавления сплава. Значения критиче-

ской скорости охлаждения R_c, рассчитанные для некоторых металлов и сплавов, приведены в табл. 20.1.

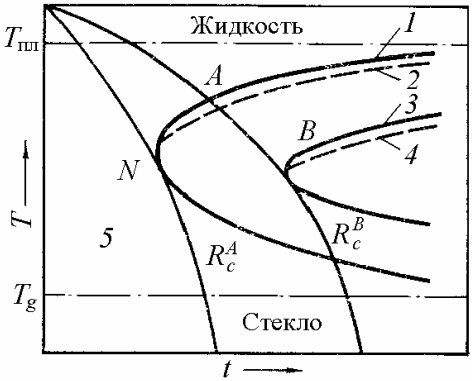


Рис. 20.4. Кристаллизация расплава:
1, *3* – *TTT*-диаграммы начала кристаллизации (изотермические условия);
2, *4* – диаграммы начала кристаллизации при непрерывном охлаждении расплава;
5 – переохлажденный расплав

Таблица 20.1

Критическая скорость охлаждения при аморфизации

Состав	R_c, К/с		Состав	R_c, К/с	
	Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет
Ni	–	$10^{10,5}$	$Fe_{83}B_{17}$	$10^{6,0}$	$10^{6,0}$
Ge	–	$10^{5,7}$	$Fe_{80}P_{13}C_7$	$10^{4,8}$	$10^{4,4}$
$Pd_{82}Si_{18}$	$10^{4,7}$	$10^{3,3}$	$Fe_{80}P_{13}B_7$	$10^{5,5}$	–
$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$	$10^{2,8}$	$10^{2,5}$	$Fe_{80}B_{13}P_7$	$10^{4,9}$	–
$Ni_{40}Pd_{40}P_{20}$	$10^{2,8}$	$10^{2,1}$	$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$	–	$10^{5,3}$
$Fe_{80}P_{20}$	$10^{4,9}$	–	$Ni_{75}Si_8B_{17}$	–	$10^{5,0}$
$Fe_{80}B_{20}$	$10^{5,4}$	–	$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	–	$10^{5,5}$

Из данных таблицы видно, что для аморфизации сплавов требуются заметно меньшие скорости охлаждения расплава по сравнению с чистым металлом (например, никелем). Это подтверждает известный факт, что способность металлов и сплавов к аморфизации зависит от их химического состава (см. п. 20.4). Опыт и расчеты показывают, что в любом случае R_c должно быть выше

10^2–10^3 K/c. Например, для чистых металлов R_c крайне велика (10^{10}–10^{12} K/c), поэтому их аморфизация сильно затруднена.

20.4. Физико-химические факторы формирования аморфного состояния

Для оценки способности сплава к аморфизации используют ряд критериев, носящих оценочный характер: термодинамические, кинетические, структурные и основанные на анализе природы химической связи атомов.

Термодинамические критерии основаны на анализе диаграмм состояния систем (ДСС) и рассматривают положение ликвидуса, концентрацию компонентов в эвтектике и «глубину» эвтектик, энтальпии смешения, термодинамические функции компонентов при кристаллизации расплавов. Так как эти критерии зависят от характеристик межатомного взаимодействия и состояния расплава, то не являются достаточными для выбора аморфизуемых систем.

Кинетические критерии стеклообразующей способности, основным из которых является критическая скорость охлаждения расплава, базируются на анализе процессов образования и роста зародышей кристаллической фазы. Трудность получения количественных кинетических критериев состоит в том, что структура расплава и потенциальные барьеры непрерывно изменяются при охлаждении, что делает невозможным ни экспериментальное, ни теоретическое определение критериев.

Структурные критерии для аморфизации сплавов, основанные на представлениях Бернала о структуре простых расплавов как о случайной плотной упаковке жестких сфер, сводятся к оценке размеров атомов и их разности для компонентов сплавов, при которых реализуется более плотная упаковка и максимальная энергия поверхности раздела расплав–твердое тело. Подобный подход может носить ориентировочный характер и не в состоянии дать количественный критерий.

Химическое взаимодействие между компонентами сплава. Реальная оценка специфики химического взаимодействия компонентов сплава может дать наиболее обоснованные критерии оценки аморфизующей способности. Однако в многокомпонентных спла-

вах, например переходных металлов, современная квантовая химия не в состоянии выделить составляющие химической связи, рассчитать параметры ближнего порядка.

Учитывая вышеизложенное, обратимся к анализу экспериментальных данных по оценке склонности металлических сплавов к аморфизации. Рассмотрим факторы, контролирующие способность металлов и сплавов к аморфизации, т.е. условия и критерии стеклообразования и, следовательно, принципы создания АМС. Введем понятия *приведенных* температур.

20.4.1. Приведенные температуры

Было отмечено, что аморфизация зависит от $T_{\text{пл}}$ – температуры плавления сплава. Для описания склонности к аморфизации используют следующие приведенные температуры.

Приведенная температура стеклования T_{gt}, определяемая как отношение температуры стеклования к температуре плавления сплава: $T_{gt} = T_g/T_{\text{пл}}$. Величина приведенной температуры стеклования обычно находится в интервале значений от 0,45 до 0,65 и зависит от энергии межатомной связи. Чем больше энергия связи атомов, тем больше T_g и T_{gt}. В целом, легирование сплава элементами, повышающими T_g и понижающими $T_{\text{пл}}$, благоприятно для аморфизации. Обычно температура T_g при легировании изменяется слабо, и поэтому роль легирования сводится к понижению $T_{\text{пл}}$ конкретного сплава. Как хорошо известно из металловедения, наименьшей температурой плавления обладают эвтектики. Следовательно, выбрав эвтектику нужно найти такие легирующие элементы, которые бы понижали эвтектическую температуру T_e в меньшей степени, чем $T_{\text{пл}}$, и сохраняли заметную разность $(T_{\text{пл}} - T_e)$, связанную с критической скоростью R_c. Хотя имеются некоторые несоответствия, все же можно считать, что чем больше разность $(T_{\text{пл}} - T_e)$, тем меньшие критические скорости R_c требуются для аморфизации сплава в эвтектической системе.

Приведенная температура плавления $t_{\text{пл}}$, определяемая по формуле $t_{\text{пл}} = (\text{k}T_{\text{пл}} / \Delta H)$, где k – постоянная Больцмана, ΔH – теплота испарения. Приведенная температура используется при построении температурных зависимостей вязкости (и текучести) расплавов.

Для легкоаморфизуемых полимеров и силикатов наблюдается сильная зависимость вязкости (и текучести) от приведенной температуры. Для металлов эта зависимость слабая. В материаловедении известно, что чем меньше $t_{пл}$, тем выше стеклообразующая способность сплава.

Приведенная температура переохлаждения ΔT_{mr}, определяемая по формуле $\Delta T_{mr} = (T^I_{пл} - T_{пл}) / T^I_{пл}$, где $T^I_{пл}$ – средняя температура плавления компонент A и B, т.е. $T^I_{пл} = 0{,}5(T^A_{пл} + T^B_{пл})$, $T_{пл}$ – температура плавления сплава данного состава. В материаловедении известно, что чем больше ΔT_{mr}, тем легче идет аморфизация. Для этого необходимо, чтобы температура плавления сплава была минимальной, а температуры плавления компонентов сплава – максимальными, т.е. $T_{пл} \Rightarrow \min$, а $T^A_{пл}$ и $T^B_{пл} \Rightarrow \max$. Этому требованию удовлетворяют эвтектические ДСС, особенно ДСС с устойчивым одним или несколькими химическими соединениями, как это показано на рис. 20.5.

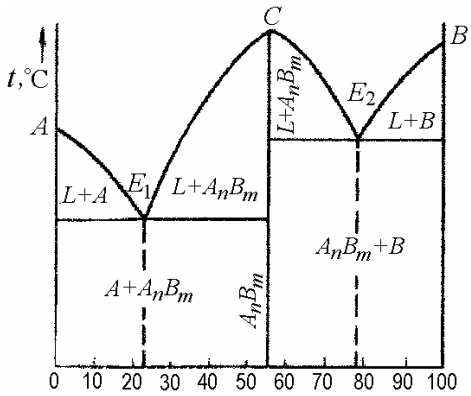


Рис. 20.5. Диаграмма состояния системы A–B с устойчивым химическим соединением A_nB_m

Из рисунка видно, что температура плавления эвтектики A–A_nB_m значительно ниже температуры плавления компонента A и особенно соединения A_nB_m. Наиболее легко аморфизуемый сплав лежит при концентрациях, соответствующих эвтектической точке E_1 и вблизи нее.

В целом очевидно, что в результате анализа *приведенных* температур $t_{пл}$, $T_{пл}$, ΔT_{mr} и ДСС можно оценить склонность сплава к аморфизации и выбрать аморфизуемые сплавы. Подчеркнем еще

раз, что наиболее подходящими для аморфизации являются эвтектики с минимумом T_e и максимумом $T_{\text{пл}}^A$ и $T_{\text{пл}}^B$.

Это связано с тем, что кристаллизация эвтектик требует зарождения и роста кристаллов двух фаз (или больше), отличающихся по составу от эвтектической жидкости, т.е. требуется диффузионное перераспределение компонентов в процессе затвердевания. Поэтому при быстром охлаждении эвтектического расплава термодинамически выгоднее такому сплаву аморфизоваться.

20.4.2. Физико-химические свойства компонентов сплава

Способность металлических сплавов к аморфизации сильно различается в зависимости от их химического состава (см. табл. 20.1). Важными при этом оказываются такие физические (физико-химические) параметры, как размер и валентность атомов, электроотрицательность и сжимаемость атомов, оказывающие сильное влияние на межатомное взаимодействие. В любом случае с усилением межатомного взаимодействия в сплаве и замедлением диффузионного перераспределения компонентов в фазы склонность сплава к аморфизации при быстром охлаждении возрастает.

Важную роль играет *размерное соотношение атомов*. Отмечено, что в АМС отношение радиусов атомов r_A/r_B либо менее 0,88, либо более 1,25. При таких соотношениях создается наиболее плотная упаковка атомов (сильное межатомное взаимодействие). Поэтому лучшие системы для АМС – это *металл–металлоид*. Если размер атома металлоида r_B очень мал, то возрастает его подвижность и склонность к аморфизации (например, такие элементы, как углерод и бор в некоторых сплавах). В частности, аморфизация при имплантации легче происходит тоже в тех случаях, когда размер имплантируемого атома лежит в интервале (0,59–0,88) атома мишени. Этому интервалу для многих мишеней соответствуют такие имплантанты, как Si, Ge и B.

В сплавах простых металлов (Li, Ca, Ba и др.) с простыми (Cu, Cd и др.), переходными (Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni и др.) или редкоземельными металлами при соотношении атомных радиусов $r_A/r_B = 1{,}15$ обычно формируются высокостабильные конгруэнтно

плавящиеся фазы при большой концентрации компонента *B*. Это способствует аморфизации таких сплавов. На рис. 20.6 показаны (заштрихованная область) составы, наиболее склонные к аморфизации.

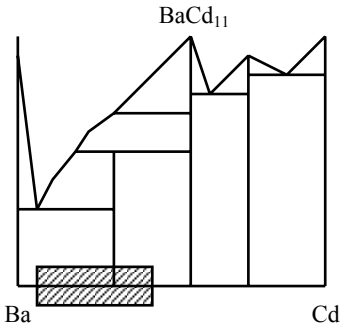


Рис. 20.6. Диаграмма состояния системы Ba–Cd, с конгруэнтно плавящейся фазой $BaCd_{11}$

В сплавах переходных металлов с переходными металлами при соотношении атомных радиусов $r_A/r_B = 1{,}15$ фазы типа FeCr (например, $Nb_{60}Ni_{40}$, $Ta_{55}Rh_{45}$) способствуют аморфизации.

При аморфизации эвтектических сплавов стеклообразующую способность можно повысить (подавить расслоения эвтектик) путем добавки избыточного числа атомов по отношению к стехиометрии (AB_2, AB_5 и др.) и формированием определенного класса соединений (фаз Лавеса и др.)

Различие в валентностях. Чем больше разница в валентностях, тем сильнее межатомное взаимодействие и легче осуществляется аморфизация. При выборе сплавов переходных металлов с металлоидами разница валентностей может быть равной до 3–5 ($\Delta n = 3$–5), а у сплавов различных переходных металлов до 5–6 ($\Delta n = 5$–6). При сплавлении таких элементов происходит гибридизация электронных оболочек атомов и усиление межатомной связи. Поэтому среди легко аморфизуемых сплавов много систем переходный металл–металлоид и переходный металл–переходный металл.

Различие в электроотрицательностях. Как показано ранее[1], по разности электроотрицательностей элементов можно судить о температурной устойчивости фаз, образованных элементами. Разность

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. С. 356.

электроотрицательностей $\Delta\chi$ является количественной характеристикой электрохимического взаимодействия элементов основы и легирующих элементов. Однако аморфизация сплавов не улучшается с ростом электроотрицательности. В большинстве АМС разница электроотрицательностей лежит в интервале $0{,}2 < \Delta\chi < 0{,}3$.

Сжимаемость атомов, атомный объем. Эмпирически установлено, что бинарные сплавы с наименьшим молярным объемом будут обладать наибольшей склонностью к аморфизации. Если обозначить через q_A и q_B – сжимаемости атомов A и B соответственно, то минимальное изменение объема сплава ($\Delta V/V$) наблюдается при концентрации компонента B (C_B) следующим уравнением, связанным со сжимаемостями: $C_B = (q_A / q_B)^{1/2}$.

На рис. 20.7 показаны заштрихованные области, соответствующие составам с максимальной сжимаемостью в системе A–B при концентрации (40–60) % B. Сплавы этих концентраций обладают максимальной склонностью к аморфизации.

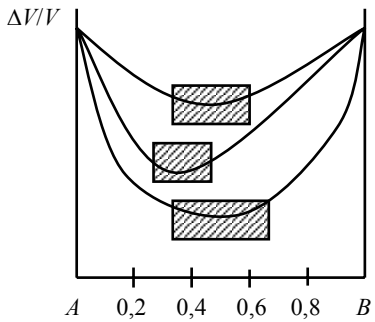


Рис. 20.7. Различные варианты относительного изменения объема (сжимаемости) в системе A–B

20.4.3. Влияние химической связи на аморфизацию сплавов

Аморфное состояние наиболее вероятно у элементов с большим количеством полиморфных форм, склонных к образованию различных фаз и высокой степенью анизотропии межатомной связи. Общим для всех аморфизующихся металлических расплавов является быстрый рост интенсивности *ковалентной составляющей* сил межатомного взаимодействия при понижении температуры, при неизменности металлической составляющей связи. Рост интенсивности ковалентного взаимодействия при переохлаждении расплава

приводит к связыванию компонентов в ассоциативные комплексы, что, с одной стороны, затрудняет процессы массопереноса и тормозит кристаллизацию, а с другой – создает упорядоченное состояние в жидкой фазе, которое обладает меньшим запасом энергии Гиббса по отношению к кристаллу. Таким образом, переход металлических расплавов при быстром охлаждении в стеклообразное состояние полностью контролируется ковалентной составляющей химической связи атомов.

Интервал составов, в котором это реализуется, находится в концентрационной области доминирования ассоциативных комплексов с низкой *энтропией образования*. Например, склонность расплавов Cu–Zr, Ni–Zr к стеклообразованию в широких концентрационных интервалах предопределяется тем обстоятельством, что все виды ассоциативных группировок, присутствующих в них, имеют большие отрицательные энтропии образования. Это видно из данных табл. 20.2, в которой представлены энтальпия ($-\Delta H$, Дж/моль) и энтропия ($-\Delta S$, Дж/(моль · К)) реакций образования ассоциаций и сведения о концентрационных интервалах аморфизации ряда сплавов.

Напротив, узкая концентрационная (x) область аморфизации расплава Ni–P объясняется тем, что комплексы Ni_4P характеризуются низкой энтропией образования комплекса. Следует отметить особую роль тройных и более сложных ассоциативных группировок атомов, например Fe_6SiB, AlLaNi, для которых, как правило, свойственны большие отрицательные значения энтропии. Именно энтропийный терм реакций ассоциации атомов в решающей степени определяет величины динамических вкладов в термодинамические (конфигурационная энтропия и теплоемкость) и кинематические (вязкость, энергия активации кристаллизации, скорость кристаллизации) свойства расплава, которые предопределяют его переход в аморфное состояние, минуя кристаллизацию при понижении температуры.

Это позволяет выбрать энтропию образования ассоциативных комплексов в качестве основной термодинамической величины для оценки склонности сплавов к аморфизации и для прогнозирования составов, наиболее склонных к аморфизации.

Таблица 20.2

Термодинамические параметры реакций ассоциации $-\Delta H$, Дж/моль и $-\Delta S$, Дж/(моль · К) и сведения о концентрационных интервалах аморфизации ряда сплавов

Система	Параметр	Значения параметров для ассоциаций				Интервал аморфизации
Fe–B	$-\Delta H$ $-\Delta S$	FeB 88100 17,0	Fe_3B 149900 63,5			$0{,}12 < x(\mathrm{P}) < 0{,}30$
Fe–Si	$-\Delta H$ $-\Delta S$	FeSi 99814 23,7	Fe_2Si 110860 16,28	Fe_3Si 143678 23,63	$FeSi_2$ 101345 29,37	–
Fe–P	$-\Delta H$ $-\Delta S$	FeP 81025 1,4	Fe_2P 145994 15,6	Fe_3P 207390 53,5		$0{,}14 < x(\mathrm{P}) < 0{,}23$
Ni–P	$-\Delta H$ $-\Delta S$	NiP 82800 7,9	Ni_2P 163200 9,6	Ni_3P 223300 33,6	Ni_4P 279500 95,0	$0{,}13 < x(\mathrm{P}) < 0{,}21$
Ni–Zr	$-\Delta H$ $-\Delta S$	NiZr 62000 38,4	Ni_2Zr 97400 40,3	Ni_3Zr 120800 60,2		$0{,}20 < x(\mathrm{Ni}) < 0{,}70$
Cu–Zr	$-\Delta H$ $-\Delta S$	CuZr 54800 40,5	Cu_2Zr 73100 40,3			$0{,}20 < x(\mathrm{Ni}) < 0{,}70$
Al–La	$-\Delta H$ $-\Delta S$	AlLa 74100 44,5	Al_2La 100800 24,1	Al_4La 169200 95,2		$0{,}20 < x(\mathrm{Al}) < 0{,}55$ $0{,}90 < x(\mathrm{Al}) < 0{,}93$
Fe–Si–B	$-\Delta H$ $-\Delta S$	Fe_6BSi 344700 94,7				$0{,}10 < x(\mathrm{B}) < 0{,}27$ $0 < x(\mathrm{Si}) < 0{,}20$

Вместе с тем, достаточно убедительно установлено, что интенсивность межатомного (межчастичного) взаимодействия в металлических расплавах в отличие от оксидных расплавов оказывает лишь косвенное влияние на их стеклообразующую способность. Это видно из сравнения сплавов Ni–Zr и Cu–Zr (см. табл. 20.2), имеющих близкую склонность к аморфизации, но существенно (в три раза) различные значения теплоты (энтальпии) ассоциации.

Аналогичную тенденцию можно проследить при рассмотрении аморфизации сплавов Fe–P и Ni–P, Fe–B и Fe–Si, в химической связи которых превалирует ковалентная составляющая связи. В част-

ности, несмотря на то, что взаимодействие Fe с Si является более интенсивным, чем с бором, жидкие сплавы Fe–Si вообще не получены в аморфном состоянии путем закалки расплава, в то время как расплав Fe–B относительно легко аморфизуется в довольно широком интервале концентраций (см. табл. 20.2).

Рассмотренная специфика взаимодействия атомов в металлических расплавах отражается на физико-химических и механических свойствах твердых аморфных сплавов. Например, исследование системы Al–La–Ni показало, что два интервала аморфизации сплавов Al–La на основе Al и La сохраняются и в тройных композициях Al–La–NI. Склонными к аморфизации оказываются составы как в диапазоне концентраций максимального химического взаимодействия, связанного с присутствием прочных ассоциативных группировок атомов AlNiLa, так и в областях концентраций на основе La и Al, существенно удаленных от первых. Переход от одной области АМС к другой влечет за собой резкое изменение физико-химических и механических свойств твердых АМС. В частности, наблюдается увеличение пластичности, снижение твердости, что закономерно связано со снижением доли ковалентной составляющей химической связи атомов в областях концентраций вблизи La и Al. И наоборот, ковалентный вклад в энергию Гиббса (ΔG) и энтальпию смешения (ΔH) расплава Al–La–Ni возрастает по мере приближения к концентрационной области образования ассоциаций AlNiLa.

Вышеизложенное свидетельствует, с одной стороны, о сохранении специфики химического взаимодействия компонентов при переходе расплава в аморфное состояние, а с другой – показывает возможность прогнозирования свойств АМС на базе анализа природы химического взаимодействия компонентов.

20.5. Классификация аморфных металлических сплавов

Многообразие АМС обычно относят к одному из двух типов: металл–металл и металл–металлоид. На рис. 20.8 показаны элементы в периодической системе Д.И. Менделеева, являющиеся компонентами сплавов, аморфизуемых методом закалки металлических

расплавов. Элементы, символы которых заключены в двойные рамки, входят в состав сплавов типа металл–металлоид, а элементы, символы которых заштрихованы, входят в состав сплавов типа металл–металл. Видно, что большая часть металлических элементов могут быть компонентами аморфизующихся сплавов.

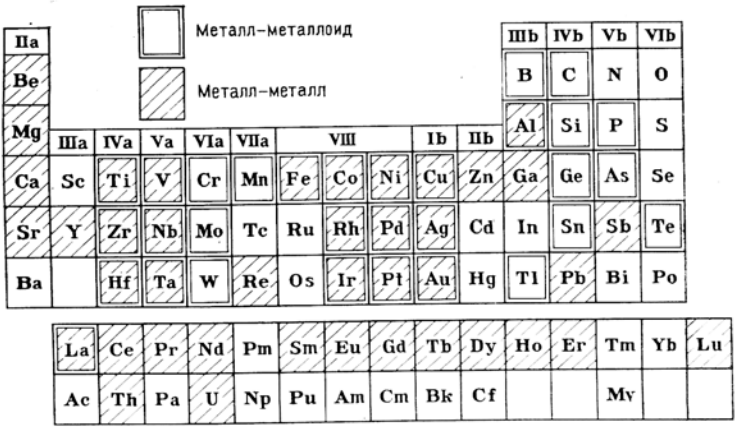


Рис. 20.8. Элементы, входящие в состав сплавов, аморфизуемых закалкой расплавов

Сплавы типа металл–металлоид почти без исключения аморфизуются при суммарном содержании металлоидов (B, C, Si, Ge и др.) 15–30 ат. %. Сплавы типа металл–металл, имеющие в качестве компонентов переходные металлы IIIa, IVa, Va, VIIб и Iб групп таблицы Д.И. Менделеева, аморфизуются в широкой области концентраций. Известны АМС из простых металлов (Mg–Zn, Ca–Mg, Ca–Zn и др.), а также сплавы, содержащие редкоземельные металлы (Gd–Co, Gd–Fe, La–Ga и др.).

Существует определенная индексация АМС, причем, как видно в табл. 20.3, российская и международная индексации несколько отличаются одна от другой.

Составы бинарных АМС с помощью международных индексов табл. 20.3 можно записать следующим образом: TM_1–TM_2 (бинарный сплав переходных металлов первой и второй групп); TM–S (переходный металл–простой металл); TM–M (переходный металл–металлоид) и т.д.

Таблица 20.3

Индексация аморфных металлических сплавов

Основные компоненты АМС	Индексация основных компонентов АМС	
	Российская	Международная
Переходные металлы Sc, Ti, V	Me_1	TM_1
Переходные металлы Mn, Fe, Co, Ni	Me_2	TM_2
Простые металлы Li, Mg	Me_A	S
Простые металлы Cu, Zn, Al	Me_B	S
Неметаллы	m	M
РЗМ	–	R

20.6. Бездиффузионное затвердевание расплава

Для получения АМС важно осуществить затвердевание жидкости без изменения состава расплава, без образования сегрегаций. Возможно ли это?

В практическом материаловедении имеются возможности осуществить процесс затвердевания расплава без изменения состава (без диффузионного обмена атомами между жидкой и твердой фазами) в определенной области концентраций расплава *A–B*. Если построить кривые свободной энергии атомов в твердой (G_S) и жидкой (G_L) фазах для различных температур (рис. 20.9), то получим линию T_e–a, на которой при любых концентрациях B в A $G_S = G_L$.

Линия T_e–a делит двухфазную область ($L+\alpha$) на две зоны I и II, причем концентрация $C(T_0)$ – критический состав для данной температуры. В области I $G_S > G_L$, а в области II $G_S < G_L$. Это значит, что при $C^B < C(T_0)$ $G_L > G_S$. Переохлаждение жидкости состава левее $C(T_0)$ ниже линии T_e–a, т.е. в зону II, имеет энергетический стимул ΔG^{I} перехода жидкости в твердую фазу того же состава. В то же время термодинамический стимул (ΔG^{II}) перехода фазы, образовавшейся бездиффузионным путем, в равновесную фазу при T_0 относительно мал и в условиях сверхбыстрого охлаждения метастабильная фаза может быть зафиксирована при низких температурах. Увеличение скорости закалки еще больше увеличивает разницу между ΔG^{I} и ΔG^{II}.

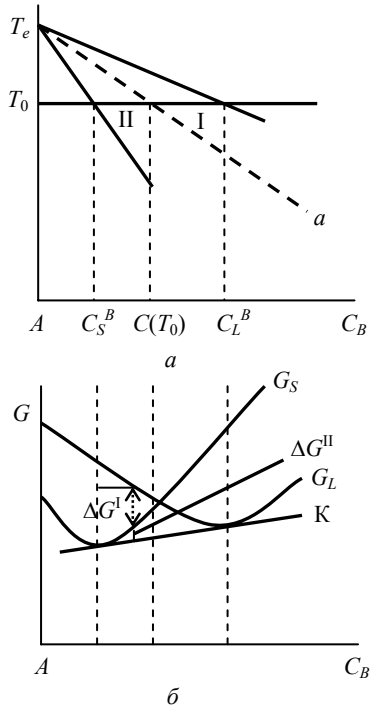


Рис. 20.9. Гипотетический угол ДСС *A–B* (*а*) и концентрационное изменение свободной энергии фаз (*б*), где $\Delta G^{I} = G_L - G_S$; $\Delta G^{II} = G_S - К$; К – конода равновесного состояния в системе *A–B*

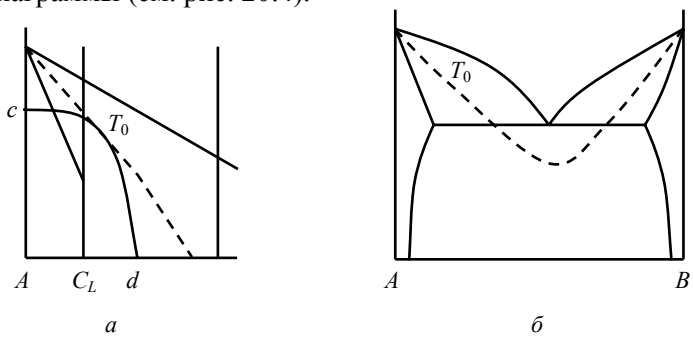
Существует ряд критериев, каждый из которых отражает разные условия затвердевания без разделения компонентов, т.е. бездиффузионного затвердевания: термодинамический, морфологический, тепловой и кинетический.

Термодинамический критерий бездиффузионного затвердевания расплава. Термодинамический критерий, основанный на представлении о температуре T_0, зависящей от состава, при которой твердая и жидкая фазы одного и того же состава $C(T_0)$ имеют одинаковую свободную энергию (см. рис. 20.9). Теоретически показано, что T_0 является максимальной температурой поверхности раздела твердая–жидкая фазы, при которой равновесный коэффициент распределения[1] k_0 может быть равен единице, т.е. затвердевание может происходить без какой-либо сегрегации растворенного элемента в твердой фазе. Только ниже температуры T_0 существует термодина-

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 379.

мическая движущая сила (ΔG^{I}) для перехода расплава в твердое состояние того же состава. Для этого необходимо переохладить расплав ниже температуры T_0. На рис. 20.10 на примере гипотетических ДСС *A–B* показано, какие составы (зона *cd* ниже пунктирных линий T_0) могут образовываться в твердом состоянии из расплава состава C_L (рис. 20.10,*а*) в случае плоской поверхности раздела расплав–твердая фаза в зависимости от температуры поверхности раздела. На рис. 20.10,*б* ниже пунктирной линии существует область, в которой термодинамически возможно бездиффузионное затвердевание сплавов. Напомним, что при быстрой закалке идет изменение ДСС: увеличение растворимости и снижение температур превращений.

Морфологический критерий бездиффузионного затвердевания расплава, определяющий, при каких условиях (скорости движения и термическом градиенте) поверхность раздела является морфологически стабильной (плоской), т.е. не образуется дендритов или ячеек, и происходит бездиффузионное затвердевание. Необходимо выбрать такую скорость затвердевания R_c, чтобы подавить образование кристаллической фазы и разделение компонент, используя *TTT*-диаграммы (см. рис. 20.4).



а *б*

Рис. 20.10. Гипотетические ДСС, показывающие различные варианты изменения температуры T_0 от состава (пунктирные линии)

Если удержание легирующего компонента в растворе при затвердевании невозможно, то скоростная закалка приводит к образованию тонких дендритов и формированию междендритных микросегрегаций.

Если представить распределение сегрегаций по длине затвердевшего тела (L) в виде синусоиды (рис. 20.11) с шагом λ (расстояние между ветвями дендрита), то распределение сегрегаций во время гомогенизирующего отжига можно описать следующей функцией:

$$\delta = \left[C_m(t) - C_0\right]/(C_B - C_0)\,, \qquad (20.1)$$

где $C_m(t)$ – концентрация компонента B после гомогенизирующего отжига за время t.

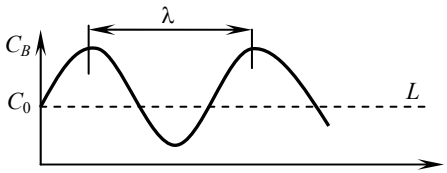


Рис. 20.11. Синусоидальное распределение легирующего компонента B по длине слитка

По закону Фика время отжига для выравнивания концентрации компонента B равно $t = \lambda^2 \ln\delta / 4\pi^2 D$. Процесс выравнивания концентрации, т.е. уменьшение концентрации компонента в максимуме синусоиды (C_B), зависит от температуры отжига, величин C_B и равновесной концентрации в растворе C_0, поэтому время отжига может быть достаточно большим.

Скорость охлаждения расплава зависит от технологии закалки. В случае спинингования и получения аморфной фольги (ленты) необходимо учитывать различие в скоростях закалки на поверхности ленты, контактирующей с диском-холодильником, и в объеме ленты. На рис. 20.12 показаны кривые скоростей охлаждения фольги на поверхности и в объеме. Видно существенное различие в скоростях охлаждения контактной поверхности и объема сплава.

В целом при определенной толщине фольги (d) скорость охлаждения расплава (R_{ox}) определяется теплопередачей к холодильнику (h), теплоемкостью сплава (C_p), его плотностью (ρ) и степенью переохлаждения (ΔT). Для спинингования:

$$R_{ox} = \frac{h \cdot \Delta T_0}{C_p \rho d}\,. \qquad (20.2)$$

С ростом скорости охлаждения происходит гомогенизация твердого раствора, получение микрокристаллического или аморфного состояния.

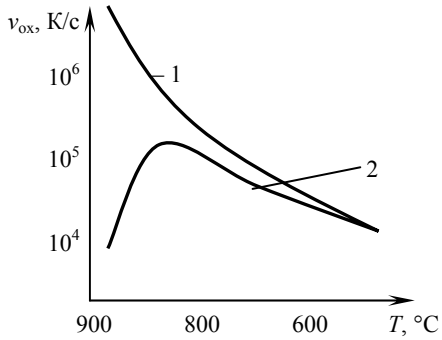


Рис. 20.12. Изменение скорости охлаждения фольги при спининговании с понижением температуры: 1 – охлаждение поверхности фольги; 2 – охлаждение середины фольги

Тепловой критерий бездиффузионного затвердевания расплава характеризует необходимую степень *переохлаждения жидкости* ($\Delta T_{кр}$) перед началом бездиффузионного зарождения твердой фазы. Переохлаждение, необходимое для подавления остаточной сегрегации, должно быть достаточным даже при отсутствии отвода тепла (теплоты плавления) в процессе закалки при $L \Rightarrow S$. Это очень важно, так как если выполнены термодинамический и морфологический критерии, но нет переохлаждения ($\Delta T_{кр}$), то произойдет сегрегация. Тепловой критерий записывается следующим образом:

$$\Delta T_{кр} \geq Q_L / C_L , \qquad (20.3)$$

где Q_L – скрытая теплота плавления (кристаллизации) сплава; C_L – теплоемкость расплава. Например, для Al это означает $\Delta T_{кр} \geq 330$ К. При выполнении этого критерия достигается получение гомогенного пересыщенного твердого раствора без сегрегаций.

Кинетический критерий бездиффузионного затвердевания расплава определяет необходимую *скорость охлаждения расплава* для полного подавления образования зародышей кристаллитов, так как главным условиям образования АМС является отсутствие образования каких-либо зародышей кристаллов. Теоретические оценки критической скорости охлаждения расплава R_c при неизотермических условиях определяются приведенной температурой стеклования $T_{gt} = T_g / T_{пл}$. Хотя в этой формуле представлена равновесная температура плавления $T_{пл}$, правильнее использовать равновесную температуру затвердевания расплава T_f. Чем больше T_{gt}, тем меньше R_c, т.е. легче идет стеклование (аморфизация).

Следует отметить, что значения T_g в меньшей степени зависят от состава сплава, чем T_f (особенно вблизи *глубокой* эвтектики – рис. 20.13), поэтому глубокой эвтектике соответствует состав (область составов III, где возможно получение аморфного состояния), благоприятный для образования АМС с большой величиной T_{gt} и малым значением R_c.

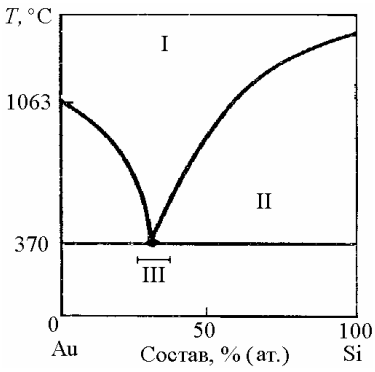


Рис. 20.13. Глубокая эвтектика в системе Au–Si

Напомним, что наиболее важным параметром расплава является его вязкость, и низкая температура затвердевания означает высокую вязкость при затвердевании, что, в свою очередь, способствует замедлению образования кристаллов.

На рис. 20.14 показаны оценки критических скоростей закалки для ряда аморфизуемых сплавов в зависимости от отношения T_g/T_f и соответствующие им предельные значения толщины лент h_l при спининговании, так как возможность достижения значения R_c по всей толщине ленты зависит от толщины ленты.

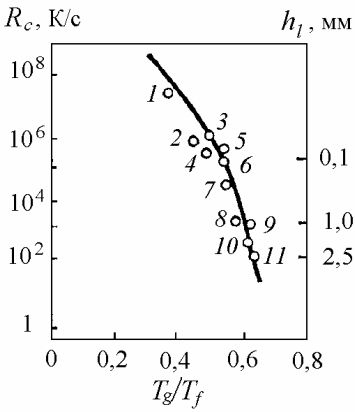


Рис. 20.14. Расчетные значения *Rc* для образования АМС и соответствующие им значения толщины лент (при спининговании) h_l для полностью аморфных лент:
1 – $Fe_{80}B_{20}$; *2* – $Au_{78}Ge_{14}Si_6$; *3* – $Fe_{83}B_{17}$; *4* – $Fe_{41,5}Ni_{41,5}B_{17}$; *5* – $Co_{75}Si_{15}B_{10}$; *6* – $Fe_{79}Si_{10}B_{11}$; *7* – $Fe_{80}P_{13}C_7$; *8* – $Pd_{82}Si_{18}$; *9* – $Ni_{63}Nb_{37}$; *10* – $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$; *11* – $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$

Итак, кинетический критерий, предсказывающий легкое образование АМС вблизи составов, соответствующих глубокой эвтектики (зона III на рис. 20.13), не позволяет точно выделять аморфизующиеся системы сплавов. Он хорошо работает в случае наиболее

известных аморфизующихся систем металл–металлоид (Pd–Si), но не работает для многих систем металл–металл (Cu–Zr, Ca–Cu–Mg). В некоторых сплавах, в которых согласно кинетическому критерию должны образовываться АМС, аморфизация не происходит или её удается получить при очень высоких скоростях закалки расплава. Например, почти эвтектический сплав системы Fe–C удается получить лишь в частично аморфном состоянии, что, по-видимому, обусловлено очень быстрой диффузией углерода в расплаве, способствующей зарождению кристаллитов.

Очевидно, что если можно предотвратить гетерогенное зарождение кристаллов, предельные значения толщин ленты могут оказаться другими (см. рис. 20.14). Экспериментально показано, что в легкоаморфизующихся сплавах с высоким значением T_{gt} наблюдается тенденция к малой скорости гомогенного зародышеобразования кристаллов. АМС $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ характеризуется особенно высоким значением T_{gt} и легко получается в аморфном состоянии при толщине ленты до 2,5 мм (см. рис. 20.14).

20.7. Структура аморфных сплавов

20.7.1. Порядок в расположении атомов в АМС

При быстром охлаждении расплава подавляется процесс кристаллизации и образуется метастабильная переохлажденная жидкость. Кроме того, при понижении температуры степень переохлаждения увеличивается, скорость движения атомов в жидкости значительно падает (соответственно, увеличивается вязкость и уменьшается коэффициент диффузии) и, в конце концов, движение атомов практически прекращается. В этом состоянии протекание кристаллизации и образование периодических атомных конфигураций невозможно – возникает твердое тело с таким (или очень близким) расположением атомов, как в переохлажденной жидкости. Такое неравновесное твердое состояние и является аморфным.

Структура АМС в большой степени зависит от структуры расплава, которая влияет на состав сплава (например, *A–B*), т.е. на тип межатомной связи (металлическая, ионная и ковалентная), и температуру расплава, определяющую микронеоднородности как концен-

трационного (C_A, C_B), так и структурного (топологического) характера (строение кластеров: A_j, B_j, A_iB_j). Структура расплава, как показано ранее[1], вблизи $T_{пл}$ связана со структурой исходного кристаллического сплава. Какая структура жидкости наследуется при быстрой закалке, определить экспериментально невозможно, так как структура жидкости может измениться в процессе переохлаждения.

Тем не менее, точно установлено, что в АМС типа ТМ–М структура твердого тела наследуется в аморфном состоянии в виде группировок атомов A_iB_j, причем состава, близкого к конгруэнтным интерметаллидам в системе переходный металл–металлоид.

Расположение атомов в АМС не является однообразным, а значительно и непрерывно изменяется по объему, сохраняя, как и расплав, только *ближний порядок*. Параметр ближнего порядка α в бинарном АМС (*A*–*B*) можно представить в виде следующей формулы:

$$\alpha = p_{12} + p_{21} - 1, \qquad (20.4)$$

где p_{ij} – вероятности соседства разнородных атомов.

Если распределение атомов беспорядочное (статистическое), то вероятности расположения атомов равны, т.е. $p_{12} = p_{21} = 0{,}5$ и, следовательно, параметр ближнего порядка $\alpha = 0$.

Если преимущественными соседями атомов *A* будут атомы *B*, то параметр порядка будет положительным, т.е. $\alpha > 0$.

Если произойдет микроразделение компонентов, т.е. атомы *A* будут окружены атомами *A*, а атомы *B* атомами *B*, то $\alpha < 0$, так как $p_{ij} \le 0{,}5$.

В большинстве случаев, например в сплавах типа ТМ–М, существует высокая степень ближнего атомного упорядочения разносортных атомов, т.е. химический состав вокруг атомов каждого из компонентов отличается от среднего. Для характеристики такого порядка в расположении атомов ввели понятие *химического (композиционного) ближнего порядка* – ХБП (КБП):

$$\alpha = 1 - \frac{z_{AB}}{\langle z \rangle c_B} = 1 - \frac{z_{BA}}{\langle z \rangle c_A}, \qquad (20.5)$$

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С 367.

где z_{ij} – число связей i–j (A–B); <z> – общее число связей, т.е. координационное число; c_A и c_B – концентрации атомов A и B соответственно.

ХБП можно выразить и формулой (20.6):

$$\alpha' = 1 - \frac{z'}{z\,(1 - 0{,}01C)}, \qquad (20.6)$$

где z' – среднее число атомов B вокруг A (выбранного атома); z – координационное число; C – концентрация A в сплаве $A_C B_{100-C}$.

Для одного и того же состава бинарного сплава A–B параметр химического ближнего порядка может иметь величины: $\alpha' = -0{,}13$ для жидкости и $\alpha' = -0{,}24$ для АМС.

Из этого примера видно, что параметр ХБП в АМС почти в два раза выше, чем в жидком состоянии. Знак «–» указывает на то, что число атомов B вокруг A больше среднего числа, соответствующего хаотическому распределению.

Для оценки степени хаотичности в расположении атомов (даже одного сорта) вводят понятие *геометрического (физического) ближнего порядка* – ГБП (ФБП). Параметр ГБП, по сути, состоит из двух составляющих: *топологической* (ТБП), характеризующей расстояния между атомами, определяемые гидростатическими (всесторонними) напряжениями в АМС, и *ближнего порядка искажений* – БПИ, определяемого влиянием напряжений сдвига на положение атомов, вносящих дополнительное искажение в расстояния между атомами. Соотношение ГБП = ТБП + БПИ показано на рис. 20.15.

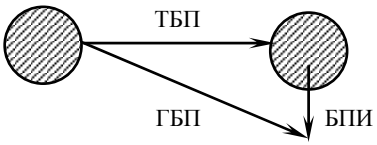


Рис. 20.15. Графическое представление ГБП в АМС

Угловое распределение атомов друг относительно друга (БПИ) можно определить методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР).

20.7.2. Структура АМС

В отличие от кристаллических тел, для которых возможно определение координат всех атомов элементарной ячейки, структуру АМС можно описать только статистически, так как в них нет элементарных ячеек и окружение отдельных, химически идентичных атомов различно.

Задача определения структуры АМС в методическом плане аналогична задаче определения структуры жидкости–расплава[1]. Как и для расплавов, о структуре АМС, характере расположения атомов можно судить по $g_{ij}(r)$, т.е. *радиальной (парной) функции распределения атомов* (ФРР) и различным парциальным функциям (I_{ij}, $a_{ij}(k)$, $S_{CC}(k)$ и др.). Функция $g(r)$ описывает вероятность, с какой соседний атом металла может находиться на расстоянии r от центрального произвольно выбранного (любого) атома. Пример функции радиального распределения напыленной аморфной пленки (АМП) железа и расплава железа при $T = 1560$ °С показан на рис. 20.16.

Рис. 20.16. Функция радиального распределения аморфной напыленной пленки и жидкого железа

Как видно из рисунка, функции $g(r)$ для АМП и расплава железа практически идентичны с некоторыми особенностями. Во-первых, хотя положение первых пиков одинаково, но у АМП он острее. Это обусловлено меньшим разбросом межатомных расстояний в АМП

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С 346.

по сравнению с расплавом. Во-вторых, второй пик АМП распадается на два с разной высотой (разный уровень связи).

Это может быть обусловлено тем, что АМП не достаточно чистая, и поэтому разделение пика, свидетельствующее о наличии двух разных межатомных расстояний, обусловлено присутствием примесных атомов (атомов второго сорта) и расслоением в АМП. Наконец, на рис. 20.16 видно, что третий и последующие пики $g(r)$ жидкого железа смещены в сторону больших расстояний (вправо) относительно АМП. Это свидетельствует о бóльших межатомных расстояниях в расплаве по сравнению с АМП и, следовательно, о меньшей величине свободного объема в АМП по сравнению с расплавом.

Как и при исследовании структуры расплавов, $g(r)$ позволяет определить в АМС распределение реальной плотности атомов, среднее межатомное расстояние $\bar{r}$ по положению максимума первого пика и координационное число по величине площади первого пика[1].

Значительную информацию по особенностям физической (физико-химической) природы структуры АМС, связям между термодинамическими параметрами и структурой можно получить и на основе анализа *парциальных структурных факторов*. Например, для бинарного АМС Co – 20 % P на основе анализа парциальных структурных факторов был изучен химический ближний порядок и определено взаимное расположение атомов кобальта и фосфора, их взаимодействие.

20.7.3. Модели структуры аморфных тел

Структуру АМС можно описать, исходя из двух подходов, представив аморфное тело или в виде *паракристалла*, или *квазижидкости*.

АМС как паракристалл можно представить в виде кристалла с чрезвычайно большой плотностью дефектов – дислокаций (порядка 10^{14} см$^{-2}$ и более), при которой расстояние между ядрами дислокаций становится порядка нескольких (пяти) атомных радиусов. При таких плотностях дефектов дальний порядок в расположении атомов разрушается и сохраняется только ближний порядок.

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С 351.

АМС как квазижидкость представляет собой замороженную жидкость с идентичным топологическим ближним порядком.

Дифракционные эксперименты из-за относительно низкой точности определения функций радиального распределения атомов не позволяют получить информацию об атомных конфигурациях, возникающих в том или ином типе АМС. Ни один из известных методов исследования структуры АМС на позволяет получить трехмерную геометрическую картину, давая только величину среднего радиуса-вектора атомов, окружающих данный конкретный атом.

Поэтому для описания структуры всего многообразия аморфных металлов и жидкостей теоретически разработаны ряд моделей упаковки атомов в аморфном состоянии.

Случайная плотная упаковка твердых сфер (СПУТС). Такую структуру можно создать, например, шариками, плотно набитыми в сжатый резиновый мешок. Подобная структура (геометрическая модель) просчитывается на ЭВМ по различным алгоритмам, чем создается многообразие СПУТС-структур. Трехмерные связи в объеме такой упаковки можно представить в виде различных многогранников – полиэдров. Если допустить, что колебания длины сторон полиэдров составляют до 15 %, то СПУТС-структура может быть составлена из 5 типов полиэдров, представленных на рис. 20.17.

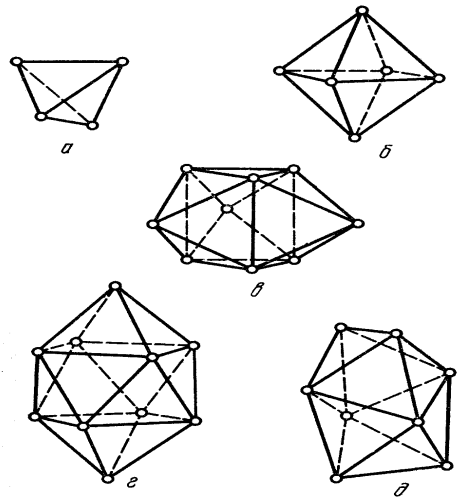


Рис. 20.17. Пять типов полиэдров Бернала в модельных СПУТС-структурах:
а – правильный тетраэдр;
б – правильный октаэдр;
в – тригональная призма;
г – архимедова антипризма;
д – тетрагональный додекаэдр

Хорошо известно, что правильные тетраэдр и октаэдр составляют структуру плотноупакованных ОЦК, ГЦК и других кристаллов.

Поры в полиэдрах, показанных на рис. 20.17, называются дырками Бернала, по имени ученого, применившего эту модель для изучения структуры жидкости. Размеры дырок Бернала в полиэдрах разных типов представлены в табл. 20.4.

Аморфная структура представляет собой мозаичный узор (непрерывный ряд), составленный из чередующихся многогранников, характерных для кристаллических и некристаллических структур. Все многогранники, имеющие различную локальную плотность, взаимно связаны друг с другом без границ. Эта модель удачно описывает структуры в сплавах ТМ–ТМ.

Таблица 20.4

Размеры центральных пор для различных типов полиэдров в модели СПУТС

Параметр	Кратчайшее расстояние от центра поры до вершины полиэдра (в долях радиуса атома)	Число полиэдров на 100 шариков модели
Правильный полиэдр	0,61	292,0
Правильный октаэдр	0,71	4,0
Тригональная призма	0,76	12,8
Архимедова антипризма	0,82	1,6
Тетрагональный додекаэдр	0,62	12,4

Определенная локальная координация (ОЛК), или квазикристаллическая модель структуры. По этой модели, описывающей структуру аморфных сплавов типа ТМ–М, металлические атомы имеют координацию (расположение) полиэдров (расположены в вершинах), встречающихся в соответствующих химических кристаллических соединениях, а центральные поры полиэдров (дырки) заняты металлоидами. ОЛК-структура формируется в результате сильных химических связей между переходными металлами и металлоидами (ТМ и М). Примером такого АМС являются сплавы системы Fe–B, структура которых – это искаженная «решетка» соединения Fe_3B. Параметры такого полиэдра имеют распределение по Гауссу:

$$P(a) \cong \exp\left[-\frac{1}{2}(a - a_0)/\Delta a\right],$$

где a_0 – среднее значение параметра (≅ 0,26 нм для Fe_3B); Δa – разброс значений параметра до 7,5 %. Для таких структур важны и ХБП, и ТБП.

Дислокационная модель. Дислокации, как уже обсуждалось, нарушают дальний порядок в кристалле. Если плотность дислокаций $\geq 10^{14}$ см$^{-2}$ и они расположены в беспорядке, то в твердом теле будет существовать только ближний порядок. В кристаллографии показано, что если в октаэдр (см. рис. 20.17,*б*) ввести дислокацию (краевую) под углом 60° к ребру, то правильный октаэдр становится деформированным тетрагональным додекаэдром (см. рис. 20.17,*д*). Моделирование показывает, что вблизи винтовой дислокации наблюдается часть тригональной призмы (см. рис. 20.17,*в*). Атомные конфигурации, возникающие в кристаллической структуре алмаза после введения туда дислокаций с плотностью порядка 10^{14} см$^{-2}$, совпадают со структурой аморфного германия. Это моделирование подтверждает пригодность дислокационной модели для описания некоторых аморфных твердых тел.

Кластерная модель. Согласно кластерной (поликластерной) модели структура аморфных сплавов состоит из множества неодинаковых атомных кластеров с различным ближним порядком. Межкластерные границы представляют собой двухмерные монослои с локальным несовершенным расположением атомов. Особое положение среди кластеров занимают субзародыши кристаллических фаз, локальный ближний порядок в которых соответствует ближнему порядку, свойственному кристаллической фазе. АМС составлен из нескольких типов атомных группировок (кластеров), например, атомные кластеры переходного металла (ТМ) с небольшим количеством металлоида (М). Экспериментально и моделированием показано, что если в расплаве содержится порядка 20 % металлоида, то молекулярные кластеры (A_iB_j) возникают даже в жидкости, причем атомы металла группируются вокруг атома металлоида ($i > j$). Это обусловлено сильной межатомной связью вследствие того, что $|U_{AB}| >> |U_{AA}|$ или $|U_{BB}|$. Возможны и другие виды класте-

ров: A_i, B_j. О наличии группировок (кластеров) высокой плотности легких элементов (например, *B*, *C*) в АМС можно судить по форме первого пика функции рассеяния рентгеновского излучения – $I(k)$[1]. На малых углах возрастает рассеяние и левая ветвь основного пика $I(k)$ будет иметь пологую форму.

20.7.4. Структурные дефекты в аморфных сплавах

По аналогии с кристаллами, в которых, как известно, имеются такие *структурные дефекты*, как вакансии и межузельные атомы, дислокации и др., в аморфных сплавах выделяют три типа дефектов.

Дефект n-типа. Это локальные места в твердом теле с пониженной плотностью атомов по сравнению со средней плотностью по всему объему. Такие дефекты называют *свободным объемом*. Свободный объем f_T определяется формулой

$$f_T = (V_T - V_0)/V_0, \qquad (20.7)$$

где V_T – объем АМС при температуре *T*; V_0 – объем АМС при 0 К.

Свободный объем является очень важной характеристикой аморфных сплавов, оказывающей влияние на макроскопические свойства АМС, включая вязкость. Например, вязкость $\eta = A\exp B/f_T$, где *A* и *B* – константы. В аморфных сплавах свободный объем достигает величины 3 %, т.е. $f_T = 0{,}025$–$0{,}03$, и возрастает с увеличением скорости закалки (охлаждения) расплава.

Дефект p-типа. Это локальные места в аморфных сплавах с повышенной плотностью атомов (типа межузлий в кристаллах).

Дефект τ*-типа*. Это локальные места в твердом аморфном теле с сильной сдвиговой деформацией. В определенных местах сдвиг может достигать значений до 10 % от среднестатистического сдвига по объему.

Следует подчеркнуть, что рассмотренные выше несовершенства (дефекты) структуры оказывают заметное влияние на диффузионные процессы, физические и механические свойства, определяют термическую стабильность аморфного состояния.

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С 350.

20.8. Термическая стабильность аморфных сплавов

Структура аморфных сплавов вследствие принудительного «замораживания» расплава является неравновесной и при нагревании должна претерпевать стабилизирующие изменения. Поэтому очень важно знать, каким образом происходит стабилизация аморфной структуры, как можно управлять этим процессом. Это необходимо и для определения условий эксплуатации АМС и изделий из них.

Структурные перестройки в аморфных сплавах можно изучать с помощью методов калориметрии или термического анализа, фиксирующих выделение (поглощение) тепла сплавом при нагревании. Типичная температурная зависимость теплового эффекта Q при дифференциальном термическом анализе (ДТА) показана на рис. 20.18.

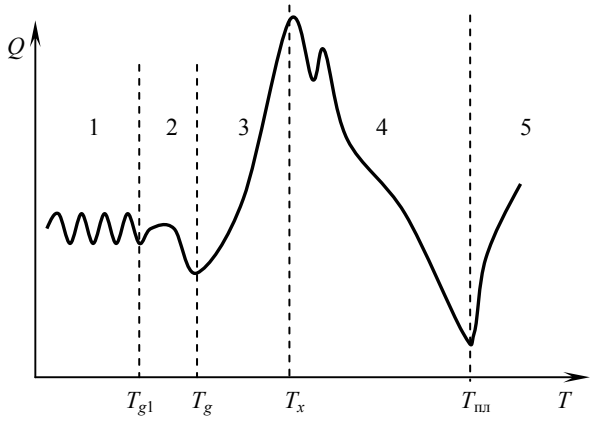


Рис. 20.18. Типичная зависимость теплового эффекта АМС от температуры: *1* – низкотемпературная релаксация; *2* – высокотемпературная релаксация; *3* – зона расслоения АМС; *4* – зона кристаллизации; *5* – зона плавления

Как видно из рисунка, по изменению теплового эффекта при нагревании АМС можно выделить несколько (например, пять) зон. При нагревании до температуры стеклования T_g ($T < T_g$) происходят так называемые *релаксационные процессы*. В интервале температур $T_g < T < T_x$ (T_x – температура кристаллизации) происходит переход из нестабильного состояния в состояние метастабильного равнове-

сия в условиях высокой вязкости, возможно расслоение аморфного сплава на две аморфные фазы (при высокой диффузии). При температуре, равной и выше температуры кристаллизации ($T \geq T_x$), происходит переход сплава в стабильное или метастабильное, но уже кристаллическое состояние. Наконец, при дальнейшем увеличении температуры до $T_{пл}$ происходит расплавление сплава (зона *5*, рис. 20.18). Как видно из рисунка, нет четких границ завершения одного процесса структурной перестройки и начала следующего, т.е. при нагревании происходит наложение процессов перестройки структуры сплава. С точки зрения понимания механизмов, перестройку структуры на каждом этапе целесообразно рассмотреть отдельно.

20.8.1. Структурная релаксация в аморфных сплавах

Нестабильные атомные конфигурации, возникшие в момент аморфизации при закалке расплава, при нагревании АМС переходят в стабильные конфигурации посредством небольших атомных смещений, в результате чего уменьшается свободный объем, но сохраняется аморфное состояние. Такое перестроение структуры при нагревании называют *структурной релаксацией*. Структурные изменения от комнатной температуры до температуры T_{g1} (см. рис. 20.18), примерно равной 150 °С, называют *низкотемпературной релаксацией*. Структурные изменения от T_{g1} до T_g называют *высокотемпературной релаксацией*. В зависимости от характера перестроения атомов в процессе релаксации, различают *локальную структурную релаксацию на малых расстояниях* (ЛСРМР) и *кооперативную структурную релаксацию на средних расстояниях* (КСРСР), т.е. одновременное перемещение множества атомов.

При ЛСРМР развивается структурная гетерогенность, формируются зоны с повышенной концентрацией одного из компонентов сплава. Например в сплаве Fe–P, формируются области богатые P, что приводит к уменьшению пластичности АМС. Степень этой структурной гетерогенности понижается за счет КСРСР.

Подчеркнем, что структурная релаксация сопровождается поглощением тепла (см. рис. 20.18) и не приводит к равновесному состоянию АМС. Равновесное состояние АМС практически не дос-

тигается, так как с ростом температуры наступает переход в кристаллическое состояние (кристаллизация).

Структурные перестройки при нагреве изменяют ближний порядок, что можно определить по изменению функции радиального распределения атомов $g(r)$. Для количественного описания структуры (регулярности) ближнего порядка аморфных фаз предлагают использовать параметр *степени аморфности* АМС в виде

$$\xi = r_s / r_1, \qquad (20.8)$$

где r_s – расстояние, на котором осцилляции пиков функции $g(r)$ полностью затухают; r_1 – кратчайшее межатомное расстояние, т.е. расстояние первого пика функции (рис. 20.19).

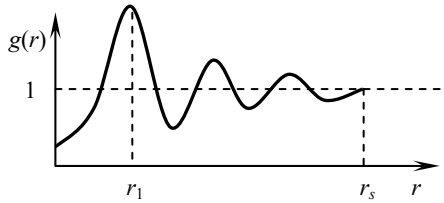


Рис. 20.19. Схема, поясняющая определение параметра степени аморфности

Величина r_s зависит от точности определения $g(r)$, которая в данном случае полагается равной 1±0,02. Для кристаллического состояния степень аморфности ξ стремится к бесконечности, а для газообразного – становится равной единице. Для различных сплавов в аморфном и жидком состояниях величина ξ принимает промежуточные значения. Так, для быстрозакаленных аморфных сплавов $\xi \approx 5{,}5 \pm 0{,}3$, что в 1,3 раза больше среднего значения для жидкого состояния ($\xi \approx 4{,}1 \pm 0{,}3$). Таким образом, области ближнего порядка в АМС в 1,3 раза шире, чем в расплаве. Определение параметра по формуле (20.8), конечно, не является строгим, но оно дает эффективную возможность для сравнительных суждений о степени регулярности структуры ближнего порядка при общей макроскопической неупорядоченности АМС.

Изменение (возрастание) параметра ξ при отжиге АМС сопровождается изменением физических свойств: уменьшается внутреннее трение, электросопротивление, увеличивается плотность и твердость. В целом нужно отметить, что структурные перестройки на стадии релаксации сопровождаются весьма заметным изменени-

ем свойств как в сторону роста, так и падения в зависимости от состава АМС.

В результате структурной релаксации могут как увеличиваться, так и уменьшаться: теплоемкость, электросопротивление, модуль упругости. Только растут теплопроводность и вязкость. Только уменьшаются свободный объем (на величину $\Delta f_t = 0{,}003–0{,}005$), диффузионная подвижность атомов (до двух порядков величины), пластичность. Величины изменения свойств в результате перестройки атомов и изменения структуры ближнего порядка зависят от состава АМС. В железосодержащих АМС в результате структурной релаксации возникает анизотропия магнитных свойств.

Следует подчеркнуть, что при незначительном изменении свободного объема (f_t) свойства изменяются заметно. Происходящее увеличение ТБП вызывает *необратимое изменение* тех свойств, которые определяются всей структурой АМС, например механических свойств. При изменении химического ближнего порядка свойства АМС могут изменяться обратимо в результате возможной смены соседних атомов.

В целом структурная релаксация – очень сложный многостадийный процесс, сопровождаемый перестроением атомов, в результате которого снижаются внутренние (закалочные) напряжения, создаются условия для зарождения фаз. Структурная релаксация при дальнейшем нагревании АМС ($T_x - T_g \approx 20$ °С) переходит в стадию кристаллизации.

20.8.2. Кристаллизация аморфных сплавов

Последовательный и непрерывный процесс перестроения аморфной структуры в кристаллическую (при нагревании) идет в несколько стадий, определяемых в основном составом АМС. При нагревании в процессе *кристаллизации* происходит выделение нескольких метастабильных фаз. Например, достаточно полно изученная кристаллизация сплавов типа ТМ–М проходит несколько состояний.

Перестроение атомов в начале кристаллизации приводит к изменению химического (композиционного) ближнего порядка, т.е.

атомы металла группируются вокруг металлоида, но структура пока аморфная.

Затем наступает стадия MS–I – образование первичной кристаллической метастабильной фазы в аморфной фазе путем гомогенного зарождения и роста, сопровождаемое выделением тепла (рис. 20.20), при этом сохраняется некоторое количество аморфной фазы. Фаза MS–I представляет собой мелкие кристаллы, часто основного металла.

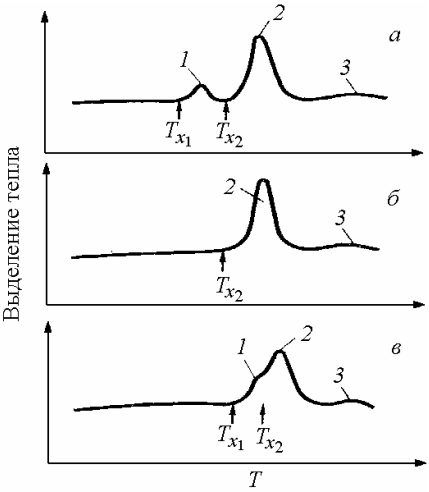


Рис. 20.20. Схема, поясняющая влияние металлоидов на кривые дифференциальной калориметрии для сплавов типа ТМ–М при суммарном содержании металлоидов (ат. %): *а* – до 25; *б* – около 25; *в* – более 25; *1* – выделение фазы MS–I; *2* – выделение фазы MS–II; *3* – стабильная фаза

Затем такая смешанная структура полностью переходит в кристаллическую метастабильную фазу MS–II, которая и превращается при высокой температуре в стабильную равновесную фазу (см. рис. 20.20), которая может иметь сверхструктуру. Вторичная фаза зарождается в остаточной аморфной фазе и растет очень быстро, в результате чего аморфная фаза полностью исчезает. Образуется однородное состояние, но сложная структура.

Структура этой фазы при низкой температуре образования однородна, а при высокой температуре представляет собой структуру подобную эвтектоидной.

Кроме этого механизма кристаллизации, при длительном отжиге при низких температурах образуется микрокристаллическая фаза SS, представляющая собой пересыщенный раствор металлоида в основном металле. При низких температурах дальнейший рост

микрокристаллитов не происходит вследствие их пересыщения атомами металлоида, которые при этих температурах еще не выделяются из твердого раствора. Далее, при продолжении отжига ниже определенной температуры, после того, как из аморфной фазы выделяется дисперсная кристаллическая фаза MS–I, содержащая основной металл и почти не содержащая металлоидов, из оставшейся аморфной матрицы выделяется небольшое количество фазы MS–II, быстрый рост которой приводит к исчезновению аморфной фазы.

Таким образом, в сплавах типа ТМ–М развитие процесса кристаллизации зависит от температуры отжига АМС и, что весьма важно, зависит от содержания металлоидов (см. рис. 20.20). В области концентраций металлоида до 25 % обнаруживается расщепление экзотермического пика. При этом низкотемпературный максимум соответствует выделению фазы MS–I, а высокотемпературный максимум – фазы MS–II (см. рис. 20.20,*а*). При повышении концентрации металлоида приблизительно до 25 % первый максимум исчезает и остается только один пик, соответствующий температуре выделения фазы MS-II (см. рис. 20.20,*в*). На рис. 20.20,*в* видно, что в сплавах со значительной концентрацией металлоида фазы MS–I и MS–II выделяются почти одновременно (наложение пиков).

Состав выделяющихся фаз также зависит от концентрации в АМС металлоида. Фаза MS–I, как показано выше, обычно состоит из атомов основного металла, но может выделяться и в виде химического соединения. Состав фазы MS–II тоже близок к химическому соединению M_3X (М – металл, Х – металлоид). Например, в двойных сплавах Fe–B первый максимум на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (T_{x1}) обнаруживается до концентрации бора ~ 17 % (ат.), а выше этой концентрации остается только пик T_{x2}. При содержании 20 % (ат.) бора фаза MS–II представляет собой эвтектоидную смесь кристаллов α-Fe и Fe_3B, а при 25% (ат.) бора в фазе MS–II остаются только кристаллы Fe_3B.

Энергия активации выделения кристаллов в аморфной фазе составляет величины 145–250 кДж/моль. Для сравнения укажем, что энергия активации самодиффузии металлических атомов ~ 250 кДж/моль, а энергия активации диффузии углерода равна 125–145 кДж/моль. На основе анализа диффузионной подвижности

атомов можно предположить, что энергия активации диффузии атомов в аморфной фазе несколько ниже, чем в кристаллической. Однако хорошо известно, что диффузионные подвижности атомов металлов и металлоидов в аморфных сплавах отличаются между собой значительно меньше, чем в кристаллических аналогах. При этом, если металлы диффундируют в АМС при одних и тех же температурах намного быстрее, чем в кристаллах, то металлоиды, наоборот, – медленнее. Энергия активации диффузии металлов в АМС обычно в 2–3 раза меньше по сравнению с таковой в кристаллах. Однако в случае атомов металлоидов она или одного уровня, или даже выше, чем в кристаллических аналогах. Для процесса диффузии металлов в АМС характерным является низкое значение предэкспоненциального (D_0) множителя (на 6–10 порядков меньше, чем в кристаллах). Кроме того, диффузионная подвижность атомов в аморфной фазе сильно зависит от степени структурной релаксации, что, по-видимому, оказывает большое влияние на диффузию атомов.

Механизмы кристаллизации различных сплавов. В зависимости от состава АМС кристаллизация может проходить по различным механизмам.

Полиморфной называется кристаллизация без изменения состава, когда аморфная фаза переходит в одну кристаллическую. В этом случае возникает один пик T_x на кривой ДТА (см. рис. 20.18).

Эвтектическая кристаллизация. При кристаллизации формируются две эвтектические фазы, которые растут во взаимодействии. На кривой ДТА присутствуют два пика при температурах T_{x1} и T_{x2}, как показано на рис. 20.18.

Последовательная кристаллизация происходит с выделением первой кристаллической фазы, например MS–1, состав которой существенно отличается от состава матрицы, и перестроением матрицы и её превращением в кристаллическую. На кривых ДТА (см. рис. 20.18) и ДСК (см. рис. 20.20) будут присутствовать два пика кристаллизации. В других случаях последовательная кристаллизация протекает через процесс разделения АМС на фазы и их отдельную кристаллизацию. В этом случае на кривой ДТА будут присутствовать несколько пиков. Например, при кристаллизации аморфного сплава $Fe_{78}B_{10}Si_{12}$ обнаружены фазы: α-Fe, Fe_3B и Fe_2B.

Процесс кристаллизации протекает во времени в соответствии с кинетическим уравнением, описывающим долю кристаллической фазы:

$$x(\tau) = 1 - e^{-K\tau^n}, \qquad (20.9)$$

где τ – время кристаллизации; K – константа; показатель степени $n = 1{,}5–4{,}0$.

Стабилизация аморфного состояния. С точки зрения практического использования АМС наиболее важным обстоятельством является неравновесность аморфной фазы. В связи с этим необходимо изыскивать методы повышения стабильности структуры. Наиболее эффективным способом стабилизации является повышение температуры кристаллизации (T_x) путем выбора состава сплавов.

На рис. 20.21 показано влияние металлоидов на температуру кристаллизации АМС и видно, что для повышения T_x наиболее эффективным элементом по замене бора в сплаве $Fe_{80}B_{20}$ (рис. 20.21,*а*) является кремний, а германий, фосфор и углерод не дают заметного эффекта. У сплава $Fe_{80}P_{20}$ (рис. 20.21,*б*) температура кристаллизации довольно низкая и легирование другими металлоидами повышает T_x. В этом случае тоже наиболее эффективной добавкой является кремний.

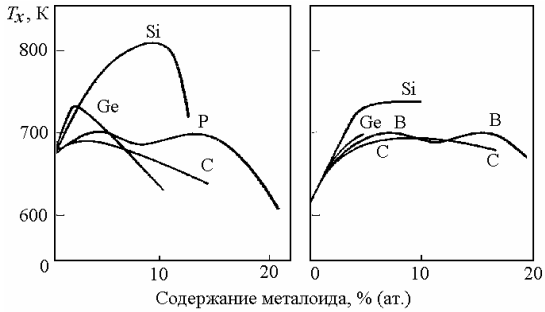


Рис. 20.21. Зависимость температуры кристаллизации АМС на основе железа от типа и концентрации металлоидов М:
а – $Fe_{80}B_{20-x}M_x$; *б* – $Fe_{80}P_{20-x}M_x$

Изменение температуры кристаллизации в АМС $Fe_{80}P_{13}C_7$ при замене железа на другие металлы (Cu, Ni, Co, Cr, Mn, V, Ti) показано на рис. 20.22. Как видно на рисунке, элементы, стоящие пра-

вее железа в периодической таблице Д.И. Менделеева (см. рис. 20.8), понижают величину T_x, а элементы, расположенные левее (Cr, V), повышают её.

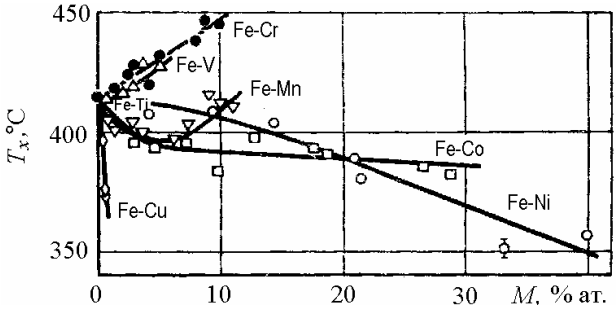


Рис. 20.22. Влияние металлов (М) на температуру кристаллизации АМС – $Fe_{80-x}M_xP_{13}C_7$

Следовательно, T_x сильно зависит от электронной структуры сплава, а точнее от среднего числа внешних электронов, определяющих связь между атомами металла в сплаве (рис. 20.23).

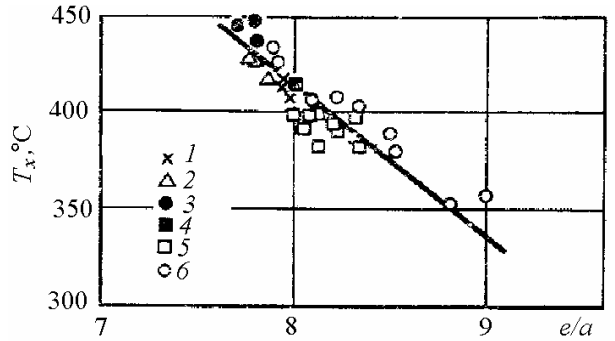


Рис. 20.23**.** Корреляция между T_x и средним числом валентных электронов (e/a) сплавов типа $Fe_{80-x}M_xP_{13}C_7$:
1 – Fe–Ti–P–C; *2* – Fe–V–P–C; *3* – Fe–Cr–P–C;
4 – Fe–P–C; *5* – Fe–Co–P–C; *6* – Fe–Ni–P–C

Если путем легирования увеличить концентрацию *s*- и *d*-электронов, дающих вклад в связь атомов металла, то температура кристаллизации повысится. При этом усиливается связь между атомами металла и металлоидов (P, C).

Таким образом, увеличение силы межатомной связи приводит к снижению подвижности атомов (диффузии), что, в свою очередь, выражается в повышении температуры кристаллизации АМС.

В процессе структурной релаксации и кристаллизации свободная энергия сплава постоянно уменьшается, что свидетельствует о переходе структурно-фазового состояния сплава в более стабильное состояние по сравнению с исходным, закаленным состоянием. В результате создается новое структурно-фазовое состояние, существенно изменяющее свойства материала.

20.9. Механические свойства аморфных сплавов

Отсутствие кристаллической структуры делает АМС упругоизотропными телами, придает им особые механические свойства.

20.9.1. Упругие характеристики

Упругие постоянные аморфных и кристаллических (для сравнения) тел представлены в табл. 20.5.

Таблица 20.5

Константы упругости металлов и аморфных сплавов на их основе

Материалы	E, ГПа	G, ГПа	B, ГПа	ν	B/G
Аморфные сплавы:					
$Pd_{80}Si_{20}$	68	35	182	0,40	5,5
$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$	90	32	168	0,41	5,2
$Ni_{76}P_{24}$	95	35	111	–	3,2
$Co_{74}Fe_6B_{20}$	179	68	166	0,32	2,4
$Fe_{80}B_{20}$	169	65	141	0,30	2,2
Кристаллические металлы:					
Pd	137	45	200	0,39	4,4
Ni	233	81	180	0,30	2,2
Co	220	84	194	0,31	2,3
Fe	209	82	174	0,28	2,1

В таблице: E – модуль Юнга, G – модуль сдвига, B – модуль объемной упругости, ν – коэффициент Пуассона. Между этими четырьмя константами упругости существуют соотношения:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu). \qquad (20.10)$$

Из данных, представленных в табл. 20.5, видно, что во всех случаях модули E, G и B аморфных сплавов на 30–50 % меньше, чем модули кристаллических металлов, являющихся основой аморфных сплавов.

Известно, что для твердого тела, в котором учитываются только силы кулоновского взаимодействия между атомами (твердое тело Коши), величина B/G должна составлять 1,7. Из данных табл. 20.5 видно, что это отношение больше чем 1,7. Это обстоятельство отражает тот факт, что для аморфных металлов характерна межатомная связь некулоновской природы, а именно, металлическая связь.

Тот факт, что упругие константы аморфных сплавов меньше соответствующих констант кристаллических металлов, можно объяснить тем, что средняя сила межатомного взаимодействия в аморфном состоянии меньше (решетка более «рыхлая»), чем в кристаллическом состоянии (рис. 20.24).

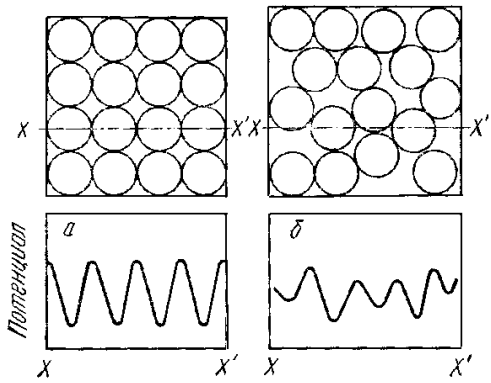


Рис. 20.24. Схема, поясняющая различия в структуре и виде потенциала кристаллов (*а*) и аморфных тел (*б*), где X–X' – секущая плоскость

Однако одна из характеристик упругого поведения АМС, а именно, *неупругость* (внутреннее трение) достаточно большая. Это вызвано отсутствием регулярности в расположении атомов. Как видно на рис. 20.24, атомы, находящиеся в неустойчивом положении в АМС, могут сравнительно легко смещаться под действием внешних напряжений. В целом неупругость АМС связана с наличи-

ем свободного объема: если свободный объем мал, то мала и неупругая деформация. Следовательно, неупругость связана и с плотностью АМС: по мере роста плотности, неупругость снижается.

20.9.2. Прочность аморфных сплавов

Важной особенностью АМС являются высокие значения *прочности и твердости*. Предел прочности АМС на основе Fe существенно больше, чем у сталей, и может достигать значений выше 4 ГПа. В целом прочность и твердость существенно зависят от состава. Наиболее прочными АМС на основе железа является сплав $Fe_{40}Cr_{16}Mo_{20}C_{18}$ (~ 4 ГПа), на основе кобальта – сплав $Co_{34}Cr_{28}Mo_{20}C_{18}$ (4,1 ГПа), на основе никеля – сплав $Ni_{34}Cr_{24}Mo_{24}C_{18}$ (3,5 ГПа), на основе меди – сплав $Cu_{50}Zr_{50}$ (1,9 ГПа). Эти значения больше, чем максимальные значения прочности (и твердости) используемых металлических сплавов. Эти примеры показывают, что важным фактором, определяющим прочность АМС, является химический состав сплавов, т.е. основа и легирующие элементы.

Для бинарных АМС типа ТМ–М на основе железа важную роль играет концентрация металлоида. Например, с увеличением концентрации бора от 12 до 22 % в сплаве Fe–B твердость и прочность возрастают линейно. При добавлении второго металлоида (B, C, Si) в сплав $Fe_{80}P_{20}$ твердость возрастала, а при добавлении Ge – снижалась. В сплаве $Fe_{80}B_{20}$ твердость всегда снижалась при добавке P, C, Si и Ge. На основе анализа экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что, чем выше в периодической системе Д.И. Менделеева порядковый номер группы и период металлоида, тем ниже твердость сплавов на основе железа.

Влияние на механические свойства дополнительного легирования АМС металлами показано на рис. 20.25 на примере сплава $(Ni–M)_{75}Si_{18}B_{17}$. Символ M означает металл, замещающий в этом сплаве никель так, что суммарная концентрация металлов остается равной 75 %. В верхней части рисунка показано изменение параметра e/a (число валентных электронов, приходящееся на атом), при изменении состава легирующего металла в сплаве. Видна отчетливая взаимосвязь между всеми тремя механическими характеристиками (HV, E и σ_y), с одной стороны, и величиной электронной

плотности (e/a) – с другой: если среднее число электронов в сплаве снижается, то HV, E и σ_y повышаются. Это может быть свидетельством того, что изменения твердости и прочности АМС отражают изменения в химической связи между металлическими и металлоидными атомами. Можно предположить, что в результате перехода электронов от атомов металлоидов к атомам металлов на валентные уровни возникает частичная связанность электронных состояний за счет *sd*-гибридизации в атомах металлов и *sp*-гибридизации в атомах металлоидов. Это и приводит к возрастанию твердости и предела текучести.

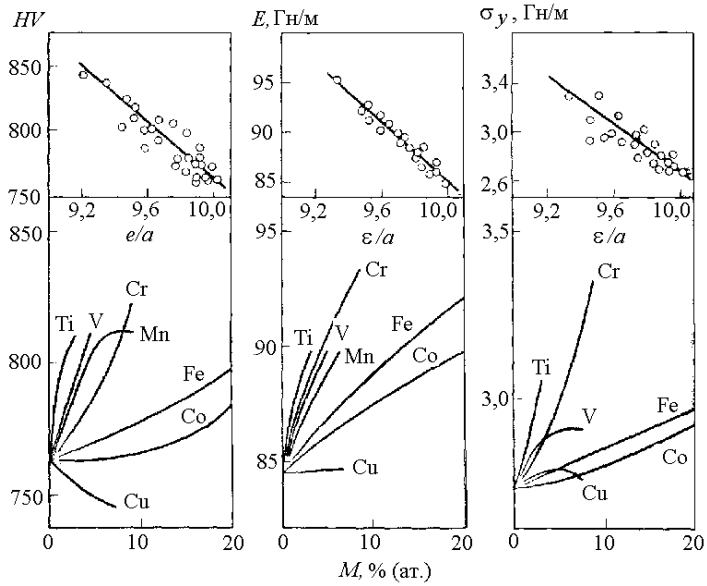


Рис. 20.25. Влияние легирования 3*d*-переходными металлами M на твердость HV, модуль упругости E и предел текучести σ_y аморфного сплава $(Ni–M)_{75}Si_{18}B_{17}$

Важной характеристикой материалов является отношение предела прочности к модулю упругости (теоретическое значение $\sigma_в/E \approx 0{,}05$). Так как АМС обладают меньшими значениями модуля упругости и большими значениями предела прочности по сравнению с кристаллическими сплавами, то у АМС $\sigma_в/E = 0{,}02–0{,}03$, что составляет половину теоретического значения. Это существенно

выше, чем для наиболее прочных металлических материалов, для которых $\sigma_в/E \approx 10^{-5}$–$10^{-2}$.

20.9.3. Пластичность аморфных сплавов

При одноосном растяжении АМС при комнатной температуре отмечается малое относительное удлинение $\delta \approx 0{,}02$–$0{,}3$ %. Это небольшая величина, но в отличие от классических стекол ($\delta \approx 0$), АМС можно считать пластичными. Об этом свидетельствует и то, что АМС поддаются прокатке, и, следовательно, пластически деформируются. Упругая деформация АМС достигает 2 %.

По мере нагревания и развития структурной релаксации пластичность АМС уменьшается, причем это уменьшение в зависимости от химического состава может начинаться при достаточно низких температурах по сравнению с температурой кристаллизации. Появление первых кристаллитов в аморфной фазе вызывает охрупчивание аморфных сплавов.

Для выявления изменений пластичности обычно используют испытания на изгиб. Например, изгиб ленточных образцов АМС позволяет определить максимальную деформацию до разрушения. Образец, толщиной t помещается между двумя параллельными пластинами, расстояние между которыми – L. Деформацию ленты при сближении пластин можно определить по формуле

$$\varepsilon_f = t/(L - t). \qquad (20.11)$$

При изгибе образцов с плотным прилеганием пластин к согнутой вдвое ленте ($L = 2t$) деформация $\varepsilon_f = 1$. Во многих АМС на основе Pd, Ni, Co лента не разрушается в состоянии $\varepsilon_f = 1$ при температуре отжига 300 °С, а в сплаве $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ разрушение наступает при образовании кристаллической фазы MS–I (кристаллов кобальта). В сплаве $Ni_{75}Si_8B_{17}$ охрупчивание возникает с образованием фазы MS–II.

В АМС на основе железа ($Fe_{80}P_{13}C_7$, $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$) разрушение наступает на ранних стадиях отжига, что свидетельствует или о сильном расслоении аморфной фазы, например образовании зародышей с ОЦК-структурой перед кристаллизацией, или о низкотемпературной кристаллизации.

Высоким сопротивлением охрупчиванию обладают безметаллоидные аморфные сплавы на основе кобальта и особенно никеля, например никелид титана.

Анализ диаграмм деформации в координатах растягивающее усилие–удлинение, получаемых на разрывных машинах, показывает, что АМС обладают достаточно высокой (до 2 %) упругой деформацией и небольшой пластической деформацией. Возникает вопрос: как же деформируется пластически материал с беспорядоченным расположением атомов, без плоскостей с плотной упаковкой атомов?

В отличие от кристаллических тел, пластическая деформация которых осуществляется перемещением дислокаций по кристаллографическим плоскостям, в аморфных сплавах при приложении касательных напряжений деформация осуществляется путем перемещения групп атомов. При этом, если нет сопротивления движению групп атомов, то деформация должна проходить непрерывно. Предполагается, что так называемое деформационное упрочнение в кристаллических телах, обусловленное размножением дислокаций и междислокационным взаимодействием, взаимодействием дислокаций со структурными дефектами и частицами вторых фаз, в аморфных твердых телах отсутствует. В случае отсутствия деформационного упрочнения максимальное напряжение, достигаемое с ростом деформации, равно пределу текучести, после чего деформация происходит перемещением групп атомов, при этом деформация начинается и развивается в одной и той же части образца в плоскости максимального касательного напряжения. В этой же плоскости происходит и разрушение.

Вследствие крайне неоднородной по образцу деформации диаграмма деформации аморфного сплава будет выглядеть так, как показано на рис. 20.26,*б*: после достижения предела текучести напряжение линейно снижается и разрушение образца, как предполагают, должно происходить при нулевом его значении (напряжение не путать с нагрузкой). Конечная величина пластической деформации АМС при одноосном растяжении крайне мала по сравнению с кристаллическим сплавом. Однако величина деформации существенно зависит от характера деформирования, т.е. реализуемого напряженно-деформированного состояния.

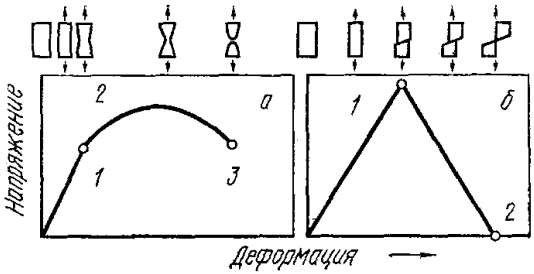


Рис. 20.26. Схема, показывающая вид диаграммы деформации и изменение формы образца (сверху диаграмм) в ходе деформации кристаллических (*а*) и аморфных (*б*) сплавов:
1 – предел текучести; *2* – разрушение; *3* – область деформационного упрочнения

При испытании на изгиб деформация проходит (в условиях многоосного напряженного состояния) по многим плоскостям, и разрушение может не наступить, даже если довести изгиб до соприкосновения половинок образца. Значительная пластическая деформация является следствием последовательного протекания процессов возникновения полос деформации в различных частях образца. В результате появляется возможность подвергать АМС прокатке с обжатием до 50–60 % и волочению со степенями деформации до 90 %.

20.9.4. Вязкость разрушения аморфных сплавов

Аморфные сплавы обладают очень высокой *вязкостью разрушения* (K_{1C}). Это обусловлено тем, что, не имея плотноупакованных атомами (кристаллографических) плоскостей, АМС не разрушаются сколом, как кристаллы. Концентрация напряжений в вершинах трещин[1] в АМС сопровождается большой локализованной пластической деформацией, поэтому энергия, необходимая для распространения трещин в таком материале, становится очень высокой. Например, энергия разрыва АМС и для сравнения некоторых других материалов имеет следующие значения (кДж/м^2): $Fe_{80}P_{13}C_7$ – 110; $Pd_{80}Si_{20}$ – 40; Сталь Х200 – 17; силикатное стекло (SiO_2) – 0,01; резина и полимеры – (1–10); сплав алюминия – 10.

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 419.

Одним словом, других материалов, кроме АМС, которые бы, обладая высокой прочностью, имели столь высокую работу разрушения, пока не найдено. Вязкость разрушения K_{1C} для сплава $Fe_{80}P_{13}C_7$ составляет около 95 МПа/м$^{1/2}$, для сплава $Pd_{80}Si_{20}$ – 48 МПа/м$^{1/2}$, что значительно выше вязкости разрушения высокопрочной ($\sigma_в = 2$ ГПа) мартенситостареющей стали – $K_{1C} \approx \approx 11$ МПа/м$^{1/2}$.

Необходимо отметить, что вязкость разрушения, как и пластичность АМС, существенно зависит от состава, технологии получения и термообработки.

20.9.5. Зависимость механических свойств от температуры и скорости деформации

Зависимость вида деформации АМС от температуры показана на рис. 20.27 в виде схемы. По оси ординат отложено напряжение, необходимое для начала пластической деформации; скорость деформации предполагается постоянной.

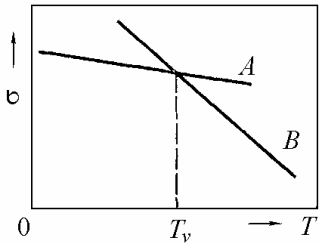


Рис. 20.27. Схема, иллюстрирующая развитие разных видов деформации в зависимости от температуры: *A* – неоднородная деформация; *B* – равномерная деформация

При комнатной температуре АМС разрушаются после протекания крайне неоднородной деформации. При повышении температуры до значений, близких к температуре кристаллизации T_x, вид деформации изменяется, и она становится однородной. При температурах ниже T_p напряжение, необходимое для осуществления неоднородной деформации, меньше, чем напряжение, требуемое для протекания однородной деформации, а при температурах выше T_p, наоборот, однородная деформация требует меньшего напряжения. С ростом скорости деформации T_p смещается в сторону высоких температур. Характерно, что в области неоднородной деформации прочность слабо зависит от скорости деформации, тогда как в тем-

пературной области однородной деформации эта зависимость довольно значительна.

Эксперименты на АМС $Pd_{80}Si_{20}$ показали, что с повышением температуры напряжение разрушения ($\sigma_в$) постепенно уменьшается, но при температуре вблизи 200 °С скорость этого снижения заметно возрастает. Одновременно резко увеличивается предельное (до разрушения) удлинение, однако при температурах более 300 °С оно снижается вследствие развития процесса кристаллизации. Разупрочнение с ростом температуры и переход в область однородной деформации важны с точки зрения осуществления прокатки, перфорирования АМС.

О процессах высокотемпературной деформации АМС при температурах более T_p можно судить по результатам испытаний на ползучесть (рис. 20.28 и 20.29). На рис. 20.28 приведена типичная для АМС кривая *ползучести,* полученная для сплава $Pd_{80}Si_{20}$ при 125 °С и напряжении 640 МПа (ε_0 – упругая деформация; ε_1 – деформация на неустановившейся стадии; ε_2 – деформация установившейся ползучести; ε_3 – упругая деформация после снятия нагрузки; ε_4 – деформация ползучести, восстановленная после снятия нагрузки). Таким образом, процесс ползучести можно разбить на две стадии: сначала следует стадия неустановившейся ползучести, которая затем переходит в установившуюся ползучесть.

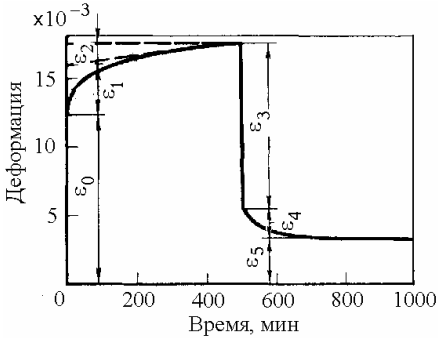


Рис. 20.28. Кривая ползучести аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ при 125 °С и напряжении 640 МПа

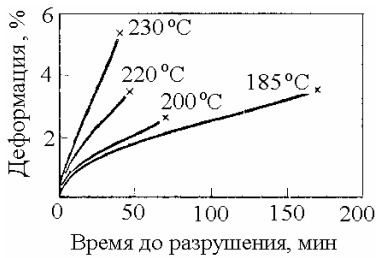


Рис. 20.29. Кривая ползучести аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ под напряжением 640 МПа при различных температурах

Для установившейся стадии процесс ползучести сплава $Pd_{80}Si_{20}$ термически активируемый, причем из анализа энергии активации и других параметров следует, что ползучесть протекает по механизму, близкому к вязкому течению, и осуществляется путем диффузии атомов.

В зависимости от температуры испытаний кривые ползучести трансформируются таким образом (см. рис. 20.29), что проявляется и стадия ускоренной ползучести (T = 200–230 °C), на которой наступает разрушение образца.

20.9.6. Усталость аморфных сплавов

Известно, что при переменных механических (и термических) нагрузках различные материалы разрушаются при напряжениях ниже предела текучести. Это явление называют усталостью (термоусталостью). На рис. 20.30 показана кривая усталости в координатах напряжение–число циклов нагружения для АМС $Pd_{80}Si_{20}$.

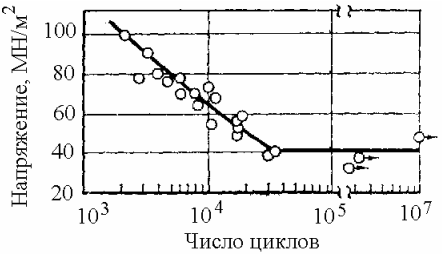


Рис. 20.30. Диаграмма усталости аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ при симметричном цикле нагружения

Как видно из этого рисунка, при снижении переменного напряжения число циклов до разрушения образца возрастает, причем примерно при $4 \cdot 10^4$ циклах достигается предел усталости. Отношение предела усталости к пределу текучести составляет в данном случае порядка 0,18. Это отношение близко к отношениям предела усталости к пределу текучести для высокопрочных и других аморфных сплавов (0,2–0,3).

Усталостное разрушение в АМС, как и в кристаллических материалах, происходит путем зарождения и распространения трещин. Трещины зарождаются на дефектах внешней поверхности или вблизи внутренних неоднородностей, например границах зерен в кристаллических материалах. Признаком пластической деформа-

ции и скачкообразного распространения трещины в АМС служит появление характерных полос в вершине трещины, как и в кристаллических сплавах. Однако в АМС в отличие от кристаллических сплавах движение трещины начинается в плоскости сдвига под углом около 45^{o} к направлению приложения нагрузки, а затем трещина распространяется в направлении ширины ленты, и при достижении критического напряжения происходит нестабильное разрушение.

20.9.7. Механизмы деформации аморфных сплавов

Итак, деформация аморфных сплавов имеет ряд особенностей: отсутствует деформационное упрочнение, т.е. плотность дефектов изначально так велика, что деформация не приводит к их увеличению; предел текучести приблизительно равен пределу прочности; свойства существенно зависят от состава, типа межатомной связи и достигают значений $\sigma_в$ = 1600–3850 МПа, HV = 5800–7300 МПа; с ростом температуры (и релаксации) АМС охрупчиваются, так как уменьшается свободный объем, образуются кластеры и сегрегации, АМС распадается на фазы или аморфные, или аморфные и кристаллические, причем достаточно присутствия 1–2 % кристаллической фазы для охрупчивания АМС.

Каковы же *механизмы пластической деформации* в материале, лишенном плотноупакованных атомами плоскостей, плоскостей скольжения? В настоящее время нет общепринятой теории деформации АМС, но предложено большое число различных моделей: модель вязкого течения с разновидностями (модель свободного объема, модель адиабатической деформации) и дислокационные механизмы деформации с разновидностями (дислокационная модель Гилмана, модель дислокационной решетки Ли, модель дезъюнкции Эшби).

Обобщение изложенных выше данных позволяет классифицировать механизмы деформации АМС с учетом двух важнейших параметров: напряжение и температура. Рассмотрим два крайних случая.

Первый случай: при малых напряжениях ($\sigma << \sigma_в$) и высоких температурах ($T \approx T_g$) имеет место *гомогенная деформация* всего объема типа ползучести, т.е. термически активируемый процесс

диффузионной перестройки атомов в поле напряжений. Замечено, что при $T \approx T_g$ относительное удлинение может достигать $\delta \approx 100$ %, т.е. можно говорить о сверхпластичности АМС. В этом случае разрушение происходит с заметным вкладом вязкого течения.

Второй случай: большие напряжения ($\sigma \le \sigma_в$) и низкие температуры ($T << T_g$). Как отмечено выше (п. 20.9.5), наблюдается *неоднородная деформация*, т.е. узкие (10–20 мкм) полосы скольжения, в которых содержится вся деформация, и недеформированная (точнее, слабодеформированная) остальная часть АМС.

С точки зрения практического использования АМС интерес представляет деформация второго типа. Существуют две гипотезы неоднородной деформации при низких температурах, а именно: локализованное вязкое течение и движение дислокаций.

Локализованное вязкое течение. Под действием больших напряжений свободный объем локализуется в определенных местах (местах локально высоких напряжений), в которых формируются области избыточного свободного объема и, следовательно, в этой области атомы имеют повышенную подвижность.

Элементарный акт течения – перегруппировка атомов вблизи свободного объема на малые расстояния, что в итоге приводит к перемещению свободного объема и его локализации в плоскостях будущего сдвига, при этом итоговая плотность изменяется мало ($\approx 0{,}3$ %).

Дислокационный механизм. Дислокация в АМС – необычные дислокации. По сути, это сам фронт сдвига и поле деформации вокруг него. Это обобщенная (специфичная) дислокация, состоящая из микродислокаций, вектор Бюргерса которых изменяется и по величине, и по направлению вдоль фронта сдвига, т.е. длина дислокации имеет размеры атомного масштаба. Вокруг ядра дислокации формируется расширенный микрообъем, который снижает вязкость АМС и способствует вязкому течению.

20.10. Магнитные свойства аморфных сплавов

Основные типы магнитного состояния вещества. Магнитные свойства вещества определяются магнитными свойствами атомов, а конкретнее – магнитными свойствами электронов атома, так как

магнетизм протонов и нейтронов в ядрах очень мал (приблизительно в тысячу раз меньше магнитного момента электронов оболочки атома). Все вещества в природе можно считать магнетиками, так как они обладают определенными магнитными свойствами и соответствующим образом взаимодействуют с внешним магнитным полем[1].

Магнетики можно классифицировать по их магнитной восприимчивости $\chi = I/H = B/H$, где I – намагниченность; B – магнитная индукция; H – напряженность внешнего магнитного поля. В зависимости от значения χ, характера её зависимости от H и температуры выделили следующие основные типы магнетиков: диамагнетики ($\chi = -10^{-5}$), парамагнетики ($\chi > 0$), ферромагнетики ($\chi >> 0$), антиферромагнетики ($\chi \geq 0$) и ферримагнетики ($\chi \geq 0$). В силу ограниченности объема учебника рассмотрим только ферромагнетики – вещества, обладающие атомным магнитным упорядочением (порядком) вследствие сильного обменного взаимодействия между элементарными носителями магнетизма, энергия которого превышает энергию теплового движения. При температуре выше точки Кюри у ферромагнетиков и точки Нееля у антиферромагнетиков и ферримагнетиков атомный магнитный порядок разрушается, и вещества переходят в парамагнитное состояние.

В ферромагнетиках (3*d*-металлах) все магнитные моменты атомов параллельны друг другу и в этом случае говорят о коллинеарном магнитном упорядочении. (В ферромагнетиках редкоземельных металлов наблюдается более сложное, неколлинеарное магнитное упорядочение магнитных моментов.) В ферримагнетиках магнитные моменты атомов антипараллельны и имеют различную величину, так что суммарный момент отличен от нуля. Обычно это сложные по составу оксиды ферромагнитных металлов.

Магнитные свойства АМС. Магнитные свойства того или иного материала в значительной степени определяются его химическим составом и в некоторой степени, например ферромагнетизм, его структурой, влияющей на характер доменной структуры. Доменная структура, как правило, коррелирует с микроструктурой материала. К ферромагнетикам относятся железо, никель, кобальт,

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. С. 521.

их соединения и сплавы, а также некоторые сплавы марганца, серебра, алюминия и др. При относительно низких температурах ферромагнитны редкоземельные элементы (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий и тулий). Все ферромагнетики характеризуются большим положительным значением магнитной восприимчивости, способностью намагничиваться до насыщения при обычных температурах даже в слабых полях, точкой Кюри, т.е. температурой, выше которой материал теряет ферромагнитные свойства.

При циклическом перемагничивании кривая намагничивания образует *петлю гистерезиса* (рис. 20.31) и характеризует зависимость магнитной индукции от напряженности внешнего магнитного поля при перемагничивании ферромагнетика. Основными характеристиками петли гистерезиса являются *остаточная индукция* (значение B при $H = 0$, т.е. после снятия внешнего магнитного поля), *коэрцитивная сила* H_C и *площадь петли*, характеризующая потери энергии на гистерезис за один цикл перемагничивания. Коэрцитивная сила – это размагничивающее поле ($-H$), которое должно быть приложено к предварительно намагниченному образцу, для того чтобы индукция в нем стала равной нулю.

Как видно на рис. 20.31, при изображении петли гистерезиса в координатах $B_i = f(H)$ остаточная индукция сохраняет то же значение, что и в координатах $B = f(H)$, а коэрцитивная сила по намагниченности ${}_I H_C$ отличается от коэрцитивной силы по магнитной индукции H_C. Эта разница становится весьма заметной для магнитотвердых материалов.

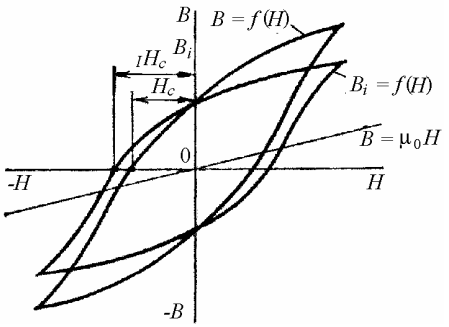


Рис. 20.31. Петли гистерезиса в координатах $B = f(H)$ и $B_i = f(H)$, где $B_i = f(H)$ – внутренняя индукция или магнитная поляризация ($B_i = 4\pi\mu_0 I^2$)

Рассмотренные выше ферромагнетики при затвердевании становятся кристаллическими металлами или сплавами, и можно было бы предположить, что для ферромагнетизма важно наличие регулярного расположения атомов. Однако экспериментально (в 1947 г.) наблюдали явление ферромагнетизма в полученной электролитическим осаждением аморфной пленке Co–P. Позже теоретически было доказано, что для магнитного упорядочения регулярность и симметрия атомных конфигураций необязательны.

АМС являются уникальными материалами. Получаемые, например, быстрой закалкой АМС имеют гомогенную структуру с достаточно равномерным распределением легирующих элементов в твердом растворе с регулируемой степенью пересыщения раствора до уровня растворимости легирующих элементов в расплаве. Сама технология закалки расплава со значительной растворимостью в нем химических элементов позволяет вводить в сплавы заданные концентрации легирующих элементов, превышающие равновесные концентрации в поликристаллических сплавах. Это является одним из факторов, стимулирующих пристальное внимание к свойствам АМС, в том числе к магнитным. Привлекательным является рассмотрение свойств *магнитомягких* материалов на основе АМС.

Основное различие свойств АМС и кристаллов обусловлено не структурным разупорядочением, а локально изменяющимся электронным окружением каждого атома, связанным с присутствием атомов металлоида. В АМС переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) с металлоидами (B, C, Si, P) наблюдаются различные типы магнитного упорядочения в зависимости от природы металла. Например, системы Fe–P–B, Fe–P–C, Co–P–B, (Fe, Co, Ni) + (B, C, P, Si) являются магнитомягкими ферромагнетиками, Ni–P–B – парамагнетиками, Mn–P–C – антиферромагнетиками. В АМС носителями магнетизма являются атомы переходных металлов, а атомы металлоидов стабилизируют аморфное состояние, но являются немагнитными. Наибольший магнитный момент (и лучшая намагниченность) установлен у атомов железа, поэтому АМС типа Fe–B–Si имеют высокие значения магнитного момента, температуры Кюри и индукцию насыщения (~1,7 Тл). При легировании АМС типа ТМ–М металлами ферромагнетизм снижается, но довольно плавно.

Ближайшее окружение атома в АМС аналогично кристаллу, а средние межатомные расстояния в АМС не намного больше, чем в кристалле, поэтому тип и величина обменных взаимодействий в аморфном и кристаллическом состояниях близки. Магнитный момент определяется только величиной магнитного момента атомов металлов и их концентрацией. При намагничивании ферромагнитных АМС, например, вдоль быстрозакаленной ленты, наблюдают магнитное насыщение и петлю гистерезиса, точно такие же, как в обычных кристаллических ферромагнетиках (см. рис. 20.31). Отсюда следует, что в аморфных металлических сплавах внутренняя намагниченность тоже разбита на части, т.е. магнитные домены.

Доменная структура АМС не чувствительна к локальным изменениям ближнего порядка, плотности и химического состава. Кроме того, поскольку неупорядоченная аморфная структура макроскопически однородна во всем объеме образца, свойства также должны быть однородны. Однородность структуры проявляется и в том, что в АМС отсутствуют такие дефекты, как границы зерен, поры, включения и т.д., препятствующие перемещению доменов. Поэтому благодаря таким особенностям структуры аморфные ферромагнетики имеют высокую магнитную проницаемость.

Предполагается, что намагничивание АМС происходит путем перемещения границ магнитных доменов и вращения вектора спонтанной намагниченности. В начале процесса намагничивания, как видно на рис. 20.31, величина магнитной индукции B (и B_i) растет пропорционально напряженности внешнего магнитного поля H, однако с увеличением H выходит на насыщение. Для магнитомягких аморфных металлических лент намагниченность насыщения ($B_S = B$ при $H = H_{max}$) достигается при весьма высоких значениях H (в интервале $(8–80)\cdot10^3$ А/м). Величина спонтанной намагниченности уменьшается с ростом температуры и в точке Кюри становится равной нулю.

В целом аморфные металлические ферромагнетики характеризуются следующими особенностями. АМС по сравнению с кристаллическими сплавами имеют меньшие значения индукции насыщения – B_S, коэрцитивной силы – H_C и температуры Кюри. Это связано с тем, что структурные напряжения закалки в затвердевшем АМС порождают флуктуации обменного взаимодействия, за-

крепляют границы магнитных доменов и тормозят их подвижность. В этой связи намагниченность оказывается ниже, а спад намагниченности с ростом температуры идет быстрее, чем в кристаллах (в том числе и из-за флуктуаций обменного взаимодействия).

В АМС обычно отсутствует магнитная анизотропия, но при необходимости ее можно создать отжигом в магнитном поле благодаря парному упорядочению атомов переходных металлов. Однако в процессе получения АМС спинингованием в ленте, затвердевающей на вращающемся барабане, внутренняя часть расплава, находящаяся в контакте с барабаном, испытывает сжатие, а внешняя – растяжение. В результате в ленте возникают напряжения с составляющей, перпендикулярной поверхности ленты. Эти напряжения влияют на ориентацию образующихся доменов, и возникает магнитная анизотропия в направлении толщины ленты.

АМС на основе переходных металлов группы Fe – магнитомягкие материалы с низкой H_C и высокой χ. При $H_C \geq 0$ можно легко перемагничивать изделия из АМС. Например, у сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ при частотах намагничивания $\nu = 5–500$ кГц и при $H_C \approx 0$ имеются очень низкие гистерезисные потери (по сравнению с кристаллом). Однако при низких частотах пермаллои (Fe–Ni) лучше, чем АМС.

К достоинствам аморфных магнитных сплавов следует отнести однородность состава и широкие области растворимости, возможность регулировать долю кристаллических фаз, низкие потери на перемагничивание (удельные потери энергии у трансформаторов, изготовленных из АМС, в сотни раз меньше, чем у прокатанной поликристаллической ленты), малую чувствительность магнитных свойств к внешним механическим нагрузкам из-за отсутствия анизотропии, высокое электросопротивление (см. п. 20.11).

Применительно к изготовлению трансформаторов и других перемагничивающихся устройств следует отметить технологическое преимущество АМС, так как при спининговании получают ленту необходимых конечных размеров. Однако для конкуренции с уникальными кристаллическими магнитомягкими сплавами типа Fe–6,5%Si, т.е. для снижения потерь на перемагничивание, необходима весьма тонкая лента (толщиной порядка 5 мкм), так как потери пропорциональны квадрату толщины ленты (провода). Это яв-

ляется сложной технологической задачей. Необходимы исследования структуры и свойств расплавов, контактного взаимодействия расплав (лента) – диск (барабан), регулирование доменной структуры в процессе получения ленты и др.

Способы улучшения свойств магнитомягких АМС. Определенного улучшения свойств можно добиться термической обработкой АМС и приложением растягивающих нагрузок.

При нагреве в определенном интервале температур в процессе структурной релаксации происходит снижение уровня внутренних (закалочных) напряжений. В результате этого у некоторых АМС, например на основе никеля, значительно уменьшаются магнитная анизотропия и торможение доменов, возрастают коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. Однако при превышении температуры термообработки выше определенного значения, например 350 °С для сплава $Ni_{40}Fe_{40}P_{14}B_6$, наблюдается заметный рост коэрцитивной силы вследствие появления частиц кристаллической фазы. Кстати, заметим, что кристаллизация вредна только для магнитомягких сплавов, но полезна для магнитотвердых АМС. Иногда термическая обработка приводит к ухудшению свойств АМС, например, у некоторых сплавов на основе железа и кобальта расширяется петля гистерезиса, т.е. возрастает коэрцитивная сила по сравнению с закаленным состоянием. Такие сплавы отжигают в магнитном поле, которое тормозит рост коэрцитивной силы.

Растяжение также является эффективным средством улучшения свойств магнитомягких АМС. Так, если магнитоупругая энергия ленты при растяжении снижается, то намагничивание в этом направлении идет достаточно легко. В этом случае вследствие высоких значений предела упругости АМС при растяжении не возникает пластическая деформация, которая обычно закрепляет домены. Экспериментально установлено, что, подбирая вид деформации АМС (растяжение, кручение) и, следовательно, напряженное состояние, можно регулировать изменение величин магнитной индукции и коэрцитивной силы в определенных пределах, т.е. оптимизировать магнитные свойства.

Магнитные свойства и состав сплавов. Магнитные свойства АМС существенно зависят от состава. Сплавы с высоким значением магнитной проницаемости и малой коэрцитивной силой обна-

ружены в системах (Co–Fe) + (Si–B) и (Co–Fe) + (P–B) при содержании железа около 5%. При замене железа марганцем и цирконием происходит уменьшение коэрцитивной силы. Положительный эффект достигается при легировании кобальта никелем, молибденом и цирконием. Практически нулевые значения H_C имеют АМС: $Co_{66,8}Fe_{4,5}Ni_{1,5}Nb_{2,2}Si_{10}B_{15}$ (H_C = 0,4 А/м) и $Co_{81,5}Mo_{9,5}Zr_{9,0}$ (H_C = 0,24 А/м) и др.

20.11. Электрические свойства аморфных сплавов

Электросопротивление АМС, имеющих неупорядоченные атомные конфигурации, заметно выше электросопротивления кристаллических аналогов, имеющих дальний порядок в атомной структуре[1]. Атомно-разупорядоченная структура хорошо рассеивает электроны. Это хорошо видно на рис. 20.32, на котором показана качественная температурная зависимость удельного электросопротивления аморфного и кристаллического сплава системы Nb–Ni.

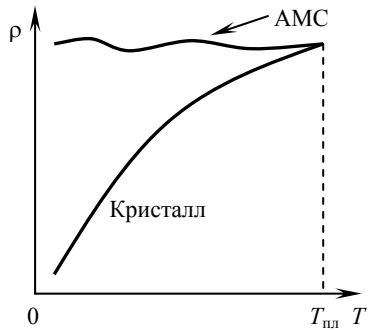


Рис. 20.32. Схема изменения удельного электросопротивления аморфного сплава и кристаллического аналога от температуры; $T_{пл}$ – температура плавления

Обычно, как и у кристаллических материалов, важную роль играет состав АМС. Из анализа экспериментальных данных можно отметить, что удельное электросопротивление АМС лежит в интервале ρ = 100–400 мкОм·см, что в 2–4 раза больше, чем у кристаллов. Кроме этого, электросопротивление АМС в отличие от кристаллических аналогов очень мало изменяется с температурой.

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. С. 486.

Так, температурный коэффициент сопротивления $dr/\rho dT = (10^{-4} – –10^{-5})$ 1/K, причем это значение может быть и отрицательным.

По величине электросопротивления АМС можно выделить три группы сплавов: а) простой металл–простой металл (S–S); б) переходный металл–металлоид (ТМ–М); в) переходный металл–переходный металл или переходный металл–РЗМ (ТМ–ТМ).

Сплавы простой металл–простой металл. Классическими представителями этой группы являются сплавы систем: Mg–Zn, Ca–Al, Cu–Sn, Ag–Cu–Ge и др. Характерным признаком этих сплавов является относительно низкое электросопротивление (до 100 мкОм · см). Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) этих сплавов может быть как положительным (электросопротивление растет с ростом температуры), так и отрицательным (электросопротивление падает с ростом температуры).

Сплавы переходный металл–металлоид. Это сплавы переходных металлов Fe, Co, Ni с металлоидами B, C и P, электросопротивление которых изучено достаточно подробно, в том числе и в зависимости от состава, и имеет величины в интервале 100–200 мкОм·см. ТКС изменяется от положительных значений на отрицательные, когда сопротивление превышает ~ 150 мкОм·см. Это изменение знака ТКС зависит от химического состава, а именно, когда концентрация металлоида составляет 24–25 %. Из АМС этой группы, например состава Ni–Si–B, можно изготавливать прекрасные резисторы.

Сплавы переходный металл–переходный металл. К этой группе относятся сплавы систем Zr–Ni, Zr–Co, Nb–Ni, Pd–Zr и некоторые другие. Электросопротивление этой группы сплавов зависит от состава и, как правило, выше 200 мкОм·см, а величина ТКС отрицательна во всем диапазоне аморфизующихся составов.

На рис. 20.33 представлена диаграмма, на которой сведены значения электросопротивления и ТКС аморфных сплавов, входящих в рассмотренные выше три группы сплавов, при температурах выше температуры Дебая. Видно, что при высоком сопротивлении $\rho \geq 200$ мкОм·см ТКС < 0. Предполагается, что отрицательные ТКС при низком сопротивлении $\rho < 100$ мкОм·см, наблюдаемые в аморфных сплавах и в расплавах двухвалентных металлах (напри-

мер, в цинке), обусловлены идентичностью распределения и строения рассеивающих центров электронов.

Изменение электросопротивления АМС может быть разделено на четыре температурные области: $T < T_{min}$, $T_{min} < T < \theta_D$, $\theta_D < T < T_{нас}$ и $T_{нас} < T$. Здесь T_{min} – температура, при которой проявляется минимум электросопротивления (обычно около 10–20 К); θ_D – температура Дебая АМС; $T_{нас}$ – температура, при которой высокотемпературный ТКС начинает стремиться к насыщению, отклоняясь от закона пропорциональности T или T^2.

У АМС с высоким сопротивлением, принадлежащих ко второй и третьей группам, если при высоких температурах $T > T_{нас}$ кристаллизация не происходит, электросопротивление имеет тенденцию к насыщению, отклоняясь от закона пропорциональности $\pm T$ или $\pm T^2$. У АМС, принадлежащих к первой и второй группам, при температуре $\theta_D < T < T_{нас}$ ТКС изменяется по закону $\pm T$, а при промежуточных температурах $T_{min} < T < \theta_D$ ТКС практически всех АМС пропорционален $\pm T^2$. В области низких температур $T < T_{min}$ сопротивление АМС пропорционально $\ln T$ и при снижении температуры повышается, однако скорость такого изменения сильно зависит от состава АМС.

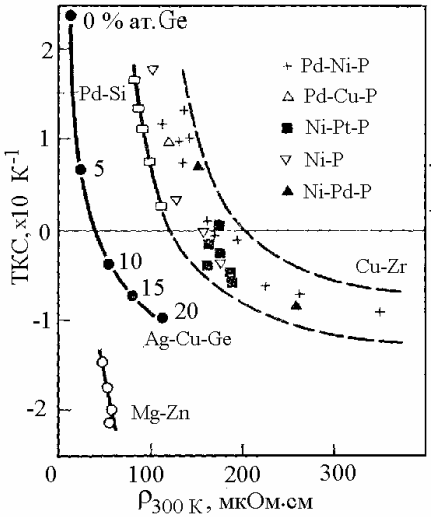


Рис. 20.33. Диаграмма соотношений между температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) и электросопротивлением при температуре 300 К ρ_{300K} различных аморфных сплавов

20.12. Химические свойства аморфных сплавов

АМС, полученные быстрой закалкой расплава при высоких скоростях охлаждения, представляют собой пересыщенные гомогенные твердые растворы с равномерным распределением компонентов сплава по объему. В них отсутствуют дефекты, присущие сплавам, охлажденным с обычными скоростями затвердевания, и обусловливаемые диффузионными процессами, а именно в АМС нет границ зерен, ликваций и сегрегаций, скоплений дислокаций и включений второй фазы, других неоднородностей. Следовательно, структура АМС, хотя и является термодинамически неравновесной, в химическом отношении близка к идеально однородной, и практически никак не связанна с равновесными диаграммами состояний.

Так как коррозионное взаимодействие кристаллических материалов начинается на тех участках внешней поверхности, где проявляется химическая неоднородность (состава или фазового состояния), АМС должны быть очень устойчивы к коррозии[1]. Однако компоненты АМС могут качественно по-разному влиять на *химические свойства* сплава в целом. В частности, весьма важным является наличие в АМС металлоидов, в больших количествах содержащихся в сплавах типа ТМ–М. Одним словом, химические свойства АМС определяются, в первую очередь, их химическим составом.

Коррозия аморфных сплавов на основе железа. Коррозионная стойкость бинарных сплавов железо–металлоид невысокая – хуже, чем у сталей. Однако замена части железа на хром приводит к резкому увеличению коррозионной стойкости АМС в водных растворах, содержащих различные концентрации солей и кислот. Характерным является отсутствие *питтинговой* коррозии, тогда как в кристаллических Fe-Cr сплавах и коррозионно-стойкой аустенитной стали при наличии металлического блеска на поверхности, в некоторых локальных метах появляются питтинги, растущие вглубь материала[2].

Экспериментально показано, что добавление второго металлического элемента в бинарный сплав ТМ-М обычно увеличивает

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 510.
[2] Там же, с. 447.

коррозионную стойкость АМС, даже в водных растворах соляной и серной кислот. Хорошей стойкостью обладают сплавы Fe–Cr–P–C. Наилучшей коррозионной стойкостью среди сплавов железа обладают АМС типа Fe–Cr–Mo–P–C.

Коррозия аморфных сплавов на основе кобальта и никеля. Положительная роль хрома отмечена и в АМС на основе кобальта и никеля. В никелевых сплавах при концентрации хрома более 7% скорость коррозии при 30 °C в 10 %-ном водном растворе $FeCl_36H_2O$ падает до нуля. Кстати, такой водный раствор применяется в экспериментах по изучению щелевой коррозии. Особенностью АМС на основе никеля и кобальта является их *самопассивация* в двунормальном водном растворе H_2SO_4, отсутствие *питтинговой* коррозии. При добавлении в АМС на кобальтовой и никелевой основе, кроме хрома, других металлических элементов наблюдаются примерно те же тенденции, что и в случае АМС на основе железа.

Коррозия аморфных сплавов типа металл–металл. АМС этого типа также имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с кристаллическими аналогами. Например, скорость коррозии в однонормальном водном растворе HCl кристаллического сплава Zr–50Cu в два раза выше, чем аморфного. Экспериментально показано, что коррозионная стойкость этой группы АМС тоже зависит от состава сплава и коррозионной стойкости входящих компонентов. Кремний в бинарных АМС существенно повышает коррозионную стойкость и ведет себя как металл. Например, сплавы Fe–Si, Pd–Si в аморфном состоянии имеют существенно более высокую стойкость по сравнению с кристаллическими сплавами, причем стойкость возрастает с увеличением концентрации кремния. В бинарных АМС добавление металлоида, как правило, увеличивает коррозионную стойкость сплава, при этом возрастает склонность к *самопассивации*[1].

Причины высокой коррозионной стойкости АМС. Одним из факторов, определяющих высокую коррозионную стойкость АМС, является их *легкая пассивация*, обусловленная высоким уровнем свободной энергии атомов, в том числе в поверхностных слоях, и,

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. С. 534.

следовательно, высоким сродством к кислороду, возможностью создавать прочные оксидные пассивирующие пленки. Известно, что высокая коррозионная стойкость в различных средах достигается благодаря тому, что металл переходит в пассивное состояние за счет образования прочной оксидной пленки на поверхности. Например, пассивное состояние аустенитных и ферритных сталей связано с повышенной концентрацией хрома в этих поверхностных пленках, представляющих собой гидратированные оксид-гидрооксиды хрома и железа. Накопление хрома в пассивирующих пленках, пропорциональное его содержанию в объеме, наблюдается и в хромосодержащих АМС. В отличие от кристаллических сплавов железа, которые переходят в пассивное состояние при концентрации хрома более 13 %, аморфные сплавы, напротив, даже при невысокой концентрации хрома в объеме переходят в пассивное состояние. Например, у АМС типа Fe–3Cr–13P–7C в пассивирующей пленке содержится более 50 % хрома. Следовательно, при введении в АМС даже небольших концентраций хрома концентрация его в поверхностной пленке становится высокой.

Коррозионная стойкость АМС типа ТМ-М сильно зависит от типа основы, т.е. металла и концентрации *пассиватора.* Быстрое растворение основы (например, железа) в растворе способствует быстрому накоплению в поверхностном слое пассиватора – хрома. Это означает, что в такой сплав можно не вводить большие концентрации хрома. Наоборот, медленное растворение в растворе основы (например, кобальта) потребует для пассивации вводить большие концентрации хрома (до 50 %).

Большое влияние на коррозионную стойкость железных сплавов оказывают металлоиды, причем наиболее сильно замедляет коррозию фосфор, а также фосфор в комбинации с кремнием, углеродом и бором. Металлоидный эффект сводится, во-первых, к ускорению образования пассивирующей пленки благодаря ускорению растворения сплава в начале процесса. Во-вторых, металлоиды изменяют тип аниона в пассивирующей пленке, образуя фосфаты, бораты, силикаты и т.п.

Вторым фактором, определяющим высокую коррозионную стойкость АМС, является их *гомогенность*, которая определяет

однородность и равномерность роста пассивирующей пленки. Отсутствие фазовой неоднородности, сегрегаций, выделений и других мест зарождения коррозии, свойственных кристаллическим материалам, выдвигает аморфные металлические сплавы в класс коррозионно-стойких материалов, которые не подвержены межкристаллитной и питтинговой коррозии.

20.13. Радиационная стойкость аморфных сплавов

Отсутствие дальнего порядка в аморфных сплавах должно специфически отражаться на результатах воздействия нейтронов и других частиц, на развитии каскадных процессов. В целом, на основе представлений о существовании ближнего порядка в расположении атомов существует мнение о достаточно высокой *радиационной стойкости* АМС, которая зависит и от состава сплава.

При облучении кристаллических материалов по мере накопления дефектов степень дальнего порядка понижается настолько, что некоторые материалы можно *аморфизовать*. В АМС изначально существует ближний порядок и определенный свободный объем, поэтому естественно предположить, что облучение не может усилить в них структурный беспорядок.

При облучении АМС нейтроны, как и в кристалле, выбивают атомы и образуют вакансии, но в условиях беспорядочного расположения атомов эти дефекты нестабильны и с большой вероятностью на исходе динамической стадии взаимодействия нейтрона с атомами образуются флуктуации плотности в виде дефектов *n*- и *p*-типов (см. п. 20.7.4). Хотя сами элементарные акты выбивания атомов и образования первично-выбитых атомов аналогичны актам в кристаллах. В АМС невозможно образование скоплений вакансий и межузельных атомов не только из-за их нестабильности, но и потому, что каскадный процесс в беспорядочной структуре не приводит к образованию ни «обедненной зоны» (скопления вакансий внутри каскада), ни «шубы» (скопления межузельных атомов на периферии каскада), из-за невозможности длинных (как в кристаллах) сфокусированных цепочек столкновений атомов или краудионов. Одним словом, при облучении АМС происходит некоторое

перераспределение областей свободного объема и протекание процесса структурной релаксации (см. п. 20.8.1).

Изменение свободного объема и ближнего порядка в расположении атомов при нейтронном облучении АМС можно рассматривать как изменение устойчивости аморфного состояния, которое может проявиться в снижении (увеличении) температуры кристаллизации (особенно при температуре облучения более (0,6–0,7) $\cdot T_{пл}$), изменении свойств материалов. Так, снижение температуры кристаллизации обнаружено в АМС системы Au–Si при электронном облучении, системы Fe–B при низкотемпературном нейтронном облучении. В то же время температура кристаллизации АМС Fe–B–P, наоборот, увеличилась после нейтронного облучения. Снижение температуры кристаллизации связывают с радиационным ускорением диффузии в АМС и (или) образованием радиационно-стимулированных сегрегаций компонентов сплава. С другой стороны, в результате облучения быстрыми нейтронами сплава $Ni_{33,3}Zr_{66,7}$ наблюдали уменьшение в нем диффузии атомов золота. Данный эффект связывают с радиационно-стимулированным увеличением степени химического ближнего порядка, сопровождаемого уменьшением свободного объема и замедлением диффузии.

Методом структурной нейтронографии исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами (флюенс ~ 10^{20} см$^{-2}$, температура облучения 340 К) на ближний порядок сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, аморфизованного быстрой закалкой из расплава. Было обнаружено, что аморфная лента, содержащая до облучения небольшую долю кристаллической фазы, после облучения полностью переходит в аморфное состояние, но ближний порядок аморфного сплава не изменяется под действием быстрых нейтронов. Кстати, это свидетельствует о том, что атомная структура АМС оказывает существенное влияние на конечное состояние структуры после внешнего воздействия.

При облучении нейтронами (флюенс $5\cdot10^{20}$ см$^{-2}$) сплава $Pd_{80}Si_{20}$ было установлено, что предел прочности (в исходном состоянии – 1263 МПа) практически не изменился (1268 МПа), как и предельное удлинение (0,2 %), а модуль нормальной упругости уменьшился с 64 до 56 ГПа, т.е. на 10 %, что вызывает увеличение упругой деформации.

Имеются сведения о том, что под действием нейтронного облучения наблюдается ухудшение исходных магнитных свойств АМС на основе железа или кобальта.

Облучение аморфных сплавов $Fe_{75,5}Si_2B_{16}Ni_{3,5}Mo_3$ и $Fe_{78,5}Si_6B_{14}Ni_1Mo_{0,5}$ жестким γ-излучением (источник ^{60}Co, E = =1,2 МэВ, доза $2–10^{19}$ Р) вызвало снижение магнитных свойств, в частности магнитной проницаемости. Однако имеются сведения о том, что при γ-облучении свежеприготовленных АМС системы Fe–Co–B наблюдается некоторое улучшение магнитных свойств. Все это свидетельствует о сложности радиационно-стимулированных процессов структурной и композиционной релаксации АМС, о зависимости этих процессов от химического состава сплавов и их термической истории. Например, показано, что радиационно вносимые структурные изменения способны релаксировать в процессе последующей выдержки сплава.

Имеются данные о том, что при нейтронном облучении АМС возрастают электросопротивление, намагниченность и коэрцитивная сила (сплав $Fe_{80}B_{20}$). В АМС $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ при нейтронном облучении до 26 сна (380 К, $\Phi = 4 \cdot 10^{19}$ нейтр./см^2) установлен факт гелиевого охрупчивания вследствие накопления трансмутационного гелия на боре ^{10}B по (n,α)-реакции.

Безусловным является тот факт, что развитие процессов перестроения структуры под облучением существенно зависит от природы, состава и, следовательно, исходной структуры АМС.

20.14. Применение аморфных сплавов

Аморфные сплавы являются тем классом материалов, которые интенсивно изучаются с точки зрения их практического применения, использования тех свойств, которые присущи только аморфным состояниям. Но аморфное состояние и свойства АМС формируются под действием большого числа различных факторов, основные из которых представлены в табл. 20.6.

При разработке материалов для практического использования необходимо в полной мере учитывать все эти факторы. Кроме этого, необходимо учитывать и *технологические особенности* произ-

водства АМС. Отсюда вытекают две проблемы производственного использования АМС.

Во-первых, при получении АМС быстрой закалкой из расплава необходимо знать, что *структурная стабильность* сплавов сохраняется в узком интервале температур, как правило, достаточно низких вследствие возможных процессов структурной релаксации, разделения АМС на фазы и кристаллизации, и определяется строением атомов, электронным состоянием, химическим составом.

Таблица 20.6

Факторы, контролирующие свойства АМС

Свойство АМС	Контролирующие факторы	
	Внешние	Внутренние
Способность к аморфизации	Температура Давление Скорость охлаждения Деформация Атмосфера	Атомные конфигурации Электронные состояния Химический состав Структура Диффузия Превращения
Термическая стабильность		
Электросопротивление		
Упругость		
Прочность, твердость		
Пластичность, вязкость		
Магнитная проницаемость		
Коррозионная стойкость		

Поскольку аморфное состояние является термодинамически неравновесным, оно в большей степени, чем кристаллическое, чувствительно к таким внешним воздействиям, как температура, давление, деформация. Поэтому структурную стабильность можно рассматривать в узких интервалах этих факторов и при условии сохранения аморфного состояния. Можно предположить, что стабильность аморфного состояния сплавов возрастает пропорционально их склонности к аморфизации, и состояние полностью контролируется ковалентной составляющей химической связи атомов и энтропией образования ассоциативных комплексов (см. п. 20.4.3). Другими словами, чем больше ковалентная составляющая междуатомной связи и отрицательная энтропия, тем «устойчивее» будет аморфное состояние.

Обращая внимание на данные табл. 20.2, отметим, что дополнительное легирование ряда систем третьим компонентом способствует образованию более устойчивых тройных и более сложных ас-

социативных группировок атомов, например Fe_6SiB, AlLaNi, для которых, как правило, свойственны большие отрицательные значения энтропии и, по-видимому, более высокая температурная стабильность аморфного состояния, более высокое сопротивление структурной релаксации и кристаллизации. В целом можно утверждать, что легирование металлических сплавов элементами с малым атомным радиусом (B, P, C, Si) снижает скорость закалки для аморфизации, т.е. повышает стабильность аморфного состояния. Например, стеклообразное состояние бинарных сплавов на основе $Pd_{80}Si_{20}$ дополнительно стабилизируют небольшими (до 10 %) добавками металлов подгруппы Iб таблицы Д.И. Менделеева. В результате легирования сплав $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$ аморфизуется при низкой скорости закалки ~ 10^2 К/с и, что весьма важно, не кристаллизуется до температуры 686 К, что на 20 К выше, чем у бинарного сплава. Этот тройной сплав относится к разряду массивных АМС (см. п. 20.15). На пути создания стабильных АМС важными являются поиски составов интерметаллических тройных систем с эвтектиками. Перспективны такие системы, в расплавах которых формируются не кристаллические кластеры, т.е. расплавы, склонные к сильному переохлаждению. Температура кристаллизации таких сплавов должна быть максимальной.

Во-вторых, наиболее приемлемыми формами (сортаментом) АМС являются лента, проволока, пленка и порошки, что, с одной стороны, является материалом для изготовления конкретных изделий, т.е. технологически подходящей формой для использования в производстве, например электротехнических устройств. Однако, с другой стороны, при использовании АМС в качестве конструкционного материала потребуется компактирование или сварка, например порошка или ленты, что весьма сложно осуществить без разрушения аморфного состояния.

Наряду с вышеизложенным, перспективы использования АМС определяются способом их получения, т.е. условиями охлаждения, химическим составом, влиянием деформации, атмосферы и термической обработки.

Высокопрочные АМС. Уже 30 лет назад высказывались предположения о возможности использования ленточных АМС в качестве армирующих материалов в сочетании с бетоном, пластиками и

резинами, а также для изготовления пружин и малогабаритного (хирургического) режущего инструмента. Основная проблема в этом применении – стоимость. Тем не менее, прочность особенно высока в сплавах системы Fe–B (у сплава $Fe_{80}B_{20}$ предел прочности – 3500 МПа). Проволока (диаметром 200 мкм) из АМС $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ по прочности и пластичности превосходит даже стальную рояльную проволоку. Из АМС на основе Ti возможно изготовление легких, прочных и миниатюрных деталей приборов, на основе Ni – изготовление упругих элементов.

Коррозионно-стойкие АМС. Существует достаточно широкий круг коррозионно-стойких АМС. В сплавах на основе железа наилучшую коррозионную стойкость имеют сплавы системы Fe–Cr–Mo–P–C. Например, 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, почти не корродирует, превосходя тантал. Такие сплавы, как и сплавы систем Ti–Ni–Si, Pd–Ir–Ti–P, применимы для изготовления электродов, фильтров, работающих длительное время в воде, в растворах кислот, в морской воде, сточных водах и т.п.

Магнитно-мягкие АМС. Аморфные сплавы, содержащие большие количества ферромагнетиков, обладают довольно высокой магнитной индукцией насыщения (B_S). Поскольку АМС не имеют дефектов, повышающих сопротивление движению границ магнитных доменов, и в них отсутствует кристаллографическая анизотропия, то они представляют собой превосходные практически изотропные магнитно-мягкие материалы. Кроме того, магнитное состояние АМС можно изменять в широких пределах, варьируя их химический состав, т.е. получать сплавы с заданным уровнем магнитных характеристик. Это, кстати, является большим преимуществом магнитных АМС перед кристаллическими.

АМС обычно содержат значительное количество металлоидных аморфизаторов, и поэтому у них ниже, чем у кристаллических сплавов, намагниченность насыщения и температура Кюри, но и меньше коэрцитивная сила, что важно для перемагничивающихся устройств. Среди магнитно-мягких материалов широкое применение в трансформаторах и преобразователях находят АМС системы типа $(Fe,Co,Ni)_{78}Si_8B_{14}$ и $(Fe,Co,Ni)_{90}Zr_{10}$, имеющие превосходную магнитную проницаемость, сочетающуюся с высокими электросо-

противлением, твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью.

АМС материалы находят применение при изготовлении магнитострикционных вибраторов, мощных трансформаторов, преобразователей, магнитных усилителей, модуляторов и фазовращателей, магнитных сепараторов и фильтров, магнитных головок, экранов, магнетометров, сигнальных устройств, термочувствительных элементов и многого другого.

Другие применения АМС. Имея высокое электросопротивление и низкие значения температурного коэффициента электросопротивления, АМС на основе системы Zr–Ti–Be–Mn являются превосходными резисторами, а сплавы системы Ni–Si–B можно использовать в качестве эталонов электросопротивления.

Отсутствие границ зерен в аморфных сплавах придает им высокое сопротивление усталости при колебаниях. Поэтому АМС системы Pd–Si–As находят применение в акустике.

Аморфные припои. Припои, получаемые быстрой закалкой из расплава, имеют аморфное или нанокристаллическое состояние и обладают уникальными физико-химическими особенностями. Высокая химическая однородность припоя предопределяет узкий температурный интервал плавления (и равномерное плавление припоя по объему), хорошую смачиваемость поверхности и высокую капиллярную активность припоя, высокую диффузионную активность компонентов. Это обеспечивает эффективное распределение компонентов в зоне пайки, позволяет исключать флюсы (экологическая чистота), снижает вероятность непропаев и образования хрупких фаз, и в итоге – обеспечивает оптимальную прочность соединений и их высокую коррозионную стойкость.

Технология быстрого затвердевания расплава на вращающемся диске-холодильнике позволяет получать калиброванные припои в виде тонкой гибкой ленты толщиной 20–100 мкм и шириной 2–50 мм, которые можно размолоть в порошок. Это дает возможность точно дозировать количество припоя и получать качественные паяные соединения различных материалов.

Высокая физико-химическая активность компонентов быстрозакаленных припоев (БЗП) позволяет проводить достаточно быструю пайку (время пайки до 1 мин), т.е. по сути, проводить *активную прецизионную пайку* (АПП).

Отличительными особенностями строения зоны пайки БЗП являются узкая зона шва (менее толщины исходной ленты), отсутствие крупных интерметаллидов (соединений) в шве и примыкающей диффузионной зоне. Как видно на рис. 20.34, на котором представлены структуры зоны пайки (слева) и распределения компонентов (справа) припоя Zr–Ti–Ni–Cu и паяного сплава титана (ВТ–1) в зоне пайки, полученные с использованием аморфного БЗП (внизу) и поликристаллического припоя (вверху) одинаковых составов и размеров исходной ленты, зона пайки, полученная с использованием БЗП имеет более гомогенное строение.

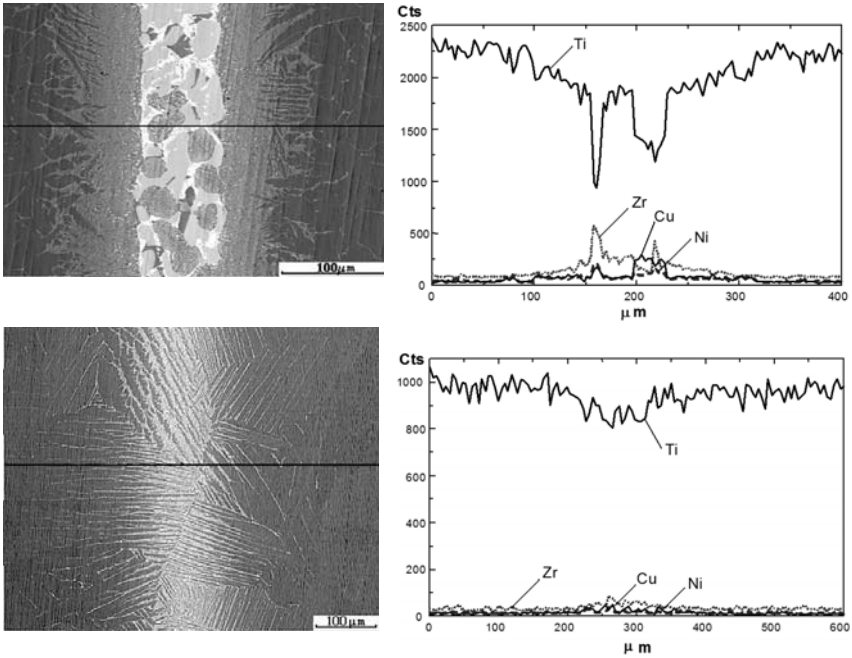


Рис. 20.34. Структуры и распределения компонентов припоя Zr–Ti–Ni–Cu и паяных сплавов титана (ВТ–1) в зоне пайки, полученные с использованием аморфного БЗП (внизу) и поликристаллического припоя (вверху) одинаковых составов и размеров исходной ленты

В случае кристаллического припоя четко видима зона пайки и образование выделений (фаз) компонентов (например, циркония). Это свидетельствует о существенном различии структуры и физи-

кохимии расплавов, полученных при плавлении исходных аморфных и кристаллических сплавов одинакового состава.

Различие в строении расплавов связывают с тем, что расплавы исходных кристаллических припоев содержат заметную долю двойных и более сложных по составу кластеров атомов (типа $A_mB_nC_k$), соотношение атомов в которых подобно соотношению в интерметаллических соединениях (на соответствующих равновесных ДСС), образующихся в кристаллических сплавах. Эти кластеры распадаются при перегреве расплава выше определенной для каждого сплава температуре, при этом вязкость расплава повышается. Расплавы БЗП, как показывают результаты изучения их вязкости с ростом температуры, не имеют заметного количества таких кластеров, т.е. содержат, по-видимому, *дисперсные* динамические объединения (ассоциаты) атомов и подавляющую долю отдельных атомов (ионов). Вязкость такого расплава выше, чем расплава кристалла. Высокая доля несвязанных атомов в БЗП позволяет объяснить описанные выше особенности процессов при пайке и, в частности, сильное взаимодействие атомов припоя с поверхностью паяемых материалов (смачиваемость и капиллярные силы), высокую диффузионную подвижность атомов в процессе пайки.

В настоящее время разработаны, исследованы и применяются быстрозакаленные припои на основе различных металлов, предназначенные для высокотемпературной пайки достаточно широкого круга материалов: меди и медных сплавов, никеля и его сплавов, коррозионно-стойких сталей, титана и его сплавов, сплавов циркония, бериллия, тугоплавких металлов, твердых сплавов (например, типа ВК), оксидной керамики, графита и др.

Припои системы *алюминий–кремний* (Al–12Si) с добавками упрочняющих элементов пригодны для бесфлюсовой вакуумной пайки бериллия, меди, алюминия и его сплавов. Ряд БЗП на *медной* основе, например Cu–9Ni–3Sn–8P и Cu–12Sn–9In–2Ni–1,2 (Mn,Cr,P), применяют для пайки меди, медных сплавов, сталей, меди со сталями и бериллием. *Никелевые* припои, например Ni–7Cr–3,0Fe–4,6Si–3,1B и Ni–19,0Cr–10,0Si–0,1_{max}C, применимы для пайки коррозионно-стойких сталей, дисперсионно-упрочненных сталей, жаростойких никелевых сплавов, твердых сплавов с инструментальными сталями и др. *Титановые* припои, например Ti–25Cu–12Zr–12Ni и 50Ti–50Cu, применяют для пайки титана и

его сплавов, тугоплавких металлов, металлов с графитом, с оксидной керамикой. *Циркониевые припои,* например Zr–5,5Fe–2,5Be–8Cu, Zr–20Ti–4Fe–2Cu–1Ni–2Be и Zr–11Ti–14Ni–13Cu, применяют для пайки сплавов циркония, циркония с аустенитной сталью и др.

Температура начала плавления лучших титановых и циркониевых припоев менее 800 °С, что позволяет паять сплавы (титана, циркония) ниже температуры фазового $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, обеспечивая тем самым не только сохранение высоких механических свойств соединений, но и высокую коррозионную стойкость сплавов. Это особенно важно для изделий из сплавов циркония для атомной техники.

Таким образом, БЗП находят применение для получения неразъемных соединений в конкретных изделиях новой (атомной и аэрокосмической) техники, при производстве твердосплавного инструмента. Так, никелевые припои использованы для изготовления дистанционаторов космической ядерной энергетической установки «Топаз». Титановые припои применены при изготовлении корпусов радиоэлектронной аппаратуры для космических аппаратов и теплообменников авиационной техники. Медно-фосфористые припои хорошо себя зарекомендовали при изготовлении волноводов для электронных ускорителей, при сборке медных трубопроводов и электротехнических устройств. Термоядерный реактор типа ИТЭР будет содержать трехслойную конструкцию первой стенки из обращенных к плазме пластин бериллия (вольфрама или углеграфитового С/С-композита), соединенных с теплоотводящим медным сплавом, который соединен с несущей плитой из аустенитной стали-316. Поэтому интерес представляет пайка бериллия (вольфрама, С/С-композита) с медными сплавами, медного сплава с аустенитной сталью и тройной композиции: Be (W, C/C) – Cu – сталь.

Основным критерием оценки качества паяных соединений разнородных материалов для ИТЭРа является термостойкость соединения под действием тепловых импульсных нагрузок, эквивалентных нагрузкам в реакторе. Первый опыт пайки материалов, перспективных для термоядерного реактора (ТЯР), показал перспективность БЗП. Получены весьма термостойкие соединения бериллия с бронзой БРНХ. В частности, благодаря гомогенному строению узкой зоны пайки (менее 3 мкм) паяные соединения выдержа-

ли механические напряжения 125±12 МПа и плотность теплового потока 16,6 МВт/м^2 без заметных повреждений зоны пайки. Специально изготовленные паяные образцы фрагмента первой стенки Be//бронза успешно выдержали термоциклические испытания (1000 циклов) при плотности теплового потока 13,5 МВт/м^2.

Модифицированный марганцем БЗП на медной основе был применен для получения тройного паяного соединения Be с дисперсно-упрочненным сплавом меди (GlidCop) и аустенитной сталью-316: «Be – GlidCop – SS316». Тройное соединение выдержало без повреждений тепловой импульс в 11 МВт/м^2 и термоциклирование тепловым потоком 8 МВт/м^2 в течение 1000 циклов.

Опыт использования быстрозакаленных ленточных припоев в аморфном и микрокристаллическом состояниях показывает, что этот класс припоев кардинально изменяет классические представления о пайке. Вследствие физико-химических особенностей БЗП позволяют соединять разнородные материалы с прочностью соединений порядка 0,9 от прочности соединяемых материалов, т.е. не ниже диффузионной сварки. Паяная зона при соединении металлов (сплавов) представляет собой гомогенный сплав переходного состава от одного металла (сплава) к другому.

Опираясь на имеющийся опыт, можно уже сейчас ставить вопрос об изучении возможности использования БЗП для создания прочных соединений, обеспечивающих конструктивную прочность теплонагруженных элементов конструкций атомной техники. Это может быть ряд конструктивных элементов активной зоны действующих и будущих атомных реакторов, например переходники сплав циркония–сталь каналов РБМК, заглушки твэлов и труб, и др.

20.15. Массивные аморфные сплавы

Ранее неоднократно подчеркивалось, что большинство сплавов удается аморфизовать при высоких, критических для каждого сплава, скоростях охлаждения порядка 10^6–10^7 К/с, достижимых на тонких (до 100–120 мкм) лентах, пленках, порошках и проволоке. Но постоянно стоит вопрос о возможности получении АМС в таких сечениях (например, в виде полос, прутков толщиной несколько миллиметров), которые позволяют изготавливать из них конструк-

тивные детали. Такие АМС называют *массивными*, и в настоящее время идет поиск таких систем сплавов, которые аморфизуются при низких скоростях охлаждения. Например, сплавы $Ni_{63}Nb_{37}$, $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ аморфизуются при скоростях закалки порядка 10^2 К/с (см. рис. 20.14). При закалке расплава Ti + Zr + Cu удается получить аморфные стержни размером до 5 мм.

Направления поиска систем для получения массивных АМС включают оценку аморфизующей способности, анализ приведенных температур стеклования сплавов (см. п. 20.4.1) и кристаллизации, выбор интерметаллических тройных систем с эвтектиками. Перспективны такие системы, в расплавах которых формируются некристаллические кластеры, т.е. расплавы, склонные к сильному переохлаждению. Температура кристаллизации таких сплавов должна быть максимальная.

Контрольные вопросы

1. Какие основные факторы отличают аморфное состояние от кристаллического?
2. При каких условиях возможно получение АМС состава, равного составу расплава?
3. Чем отличается российская классификация АМС от международной?
4. Какие приведенные температуры можно использовать для оценки склонности сплава к аморфизации?
5. Какие физико-химические характеристики компонентов сплава необходимо учитывать при оценке возможности аморфизации сплава?
6. Какими моделями можно описать структуру АМС?
7. Каковы отличия структурных дефектов АМС и кристаллических сплавов?
8. Назовите процессы, протекающие в АМС при нагревании от комнатной температуры до плавления.
9. Какие методы применяют для изучения структуры АМС?
10. Какими методами можно исследовать ближний порядок в расположении атомов в АМС?
11. Как Вы представляете себе ближний порядок в расположении атомов в АМС?
12. Чем структурная релаксация отличается от кристаллизации АМС?
13. Назовите отличия в механических свойствах АМС от кристаллических аналогов.

14. Каковы особенности магнитных и электрических свойств АМС?

15. Какие факторы определяют высокую коррозионную стойкость АМС?

16. Приведите примеры применения АМС.

17. Как оцениваются перспективы использования АМС?

Список использованной литературы

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т./ Под общей ред. Б.А. Калина. Том 1. Физика твердого тела/Г.Н. Елманов, А.Г. Залужный, В.И.Скрытный, Е.А. Смирнов, В.Н. Яльцев – М.: МИФИ, 2007. – 636 с.

2. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т./ Под общей ред. Б.А. Калина. Том 2. Основы материаловедения/ В.В. Нечаев, Е.А. Смирнов, С.А. Кохтев, Б.А. Калин, А.А. Полянский, В.И. Стаценко – М.: МИФИ, 2007. – 608 с.

3. Аморфные металлы / К. Сузуки, Х. Фудизимори, К. Хасимото /Под ред. Ц. Масумото / Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

4. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела /Пер. с нем. – М.: Мир, 1986. – 558 с.

5. Аморфные металлические сплавы / В.В. Немошкаленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский и др. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 248 с.

6. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Люборского: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.

7. Металлические стекла / Под ред. Дж. Дж. Гилмана и Х. Дж. Лими / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1984. – 264 с.

8. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 192 с.

9. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. – М.: Наука, 1983. – 145 с.

10. Бакай А.С. Радиационная повреждаемость аморфных и мелкокристаллических тел // Структура и радиационная повреждаемость конструкционных сталей / Под ред. И.В. Горынина и А.М. Паршина. – М.: Металлургия, 1996. – 168 с.

11. Зайцев А.И. Термодинамический подход к количественной оценке склонности металлических расплавов к аморфизации // Металлы, 2004. № 5. С. 64–78.

12. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. – М.: Наука, 1999.

Глава 21. НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Приставка «нано» (10^{-9} м) прочно вошла в современный научно-технический обиход настолько, что выражения «наноматериалы», «наноэлектроника», «нанотехнологии», «нанонаука» и др. являются широко используемыми терминами в научно-технической литературе и программах НИР. В фокусе «нано» направлений, родившихся на стыке физики, химии, материаловедения, биологии, электронной и компьютерной техники, и получивших особенно интенсивное развитие в последние 15–20 лет, находятся наноразмерные объекты величиной приблизительно от 1 до 100 нм. К нанообъектам относят как индивидуальные частицы, пленки, стержни или трубки, так и консолидированные наноструктурные и нанопористые материалы, получаемые компактированием нанопорошков, интенсивной деформацией поликристаллов и кристаллизацией аморфных сплавов.

Наноматериалы – материалы, содержащие структурные элементы размером от 1 до 100 нм (или точнее – характерные элементы структурно-фазового состояния которого имеют размеры до 100 нм), которые определяют или существенно влияют на их свойства и функциональные характеристики.

Наноустройства (нанообъекты, наносистемы) – устройства (объекты, системы), линейный размер которых хотя бы в одном направлении составляет от 1 до 100 нм.

Нанотехнологии – технологии, позволяющие оперировать элементами размером от 1 до 100 нм.

Наноиндустрия – комплекс производственных, научных, образовательных и финансовых организаций, осуществляющих целенаправленную деятельность по созданию продукции, относящейся к сфере нанотехнологий.

Научный интерес к нанокристаллическому состоянию твердого тела в дисперсном или компактном виде связан с ожиданием возможного влияния размера наночастиц и нанокристаллитов на их

свойства и свойства материала. Эти размеры, во-первых, соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления, или характерная длина (например, длина пробега электронов, длина волны упругих колебаний, размер магнитного домена и др.), и, во-вторых, таковы, что возникает уникально большой вклад поверхностной энергии в суммарную свободную энергию наночастицы. Малый размер зерен обусловливает большую развитость и протяженность межзеренных границ раздела, что вызывает комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие возрастания доли вклада поверхности в общие свойства системы. Благодаря этому нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине уменьшение размера зерна рассматривают как эффективный метод изменения свойств материалов.

Однако в поведении и строении наноматериалов, как метастабильных твердых тел, еще много неясных положений, касающихся микроструктуры, т.е. строения границ раздела и их атомной плотности, влияния нанопор и других форм свободных объемов на свойства. В целом наноструктурные материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли ультрамалых частиц (кристаллитов), необычные свойства которого обусловлены как особенностями этих частиц, так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

Предметом этой главы являются рассмотрение и обсуждение эффектов нанокристаллического состояния, строения и свойств дисперсных тел (порошков) и компактных твердых тел с нанометровым размером основных структурных элементов – зерен и частиц фаз.

21.1. Классификация наноматериалов

По физической классификации наноматериалов предельные значения размеров структурных элементов различны для разных свойств и материалов. В табл. 21.1 приведены расчетные значения размеров частиц и зерен, в которых отсутствуют призматические

дислокационные петли и краевые дислокации. Следовательно, размер бездефектных частиц значительно больше размера бездефектных зерен в поликристаллах, и критерий «наноразмерности» отличен для частиц и зерен, если следовать физической классификации.

Таблица 21.1

Расчетные значения размеров бездефектных частиц и зерен, нм

Вид материала	Вид дефекта	Cu	Al	Ni	α-Fe
Отдельные частицы	Дислокационная петля	250	60	140	23
Зерна в поликристалле	Дислокационная петля	38	18	16	3
	Краевая дислокация	24	11	10	2

По геометрической классификации, представленной на рис. 21.1, можно выделить нанодисперсии (кластеры и частицы), многослойные и волокнистые материалы, наноструктурные покрытия и пленки, а также объемные наноструктурные материалы.

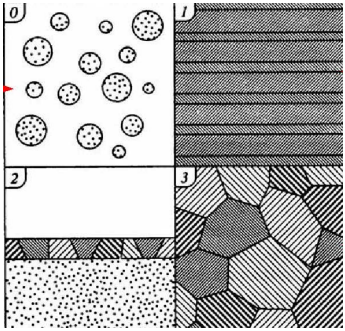


Рис. 21.1. Классификация наноматериалов:
0 – атомные кластеры и частицы,
1 – многослойные и волокнистые материалы,
2 – наноструктурные покрытия и пленки,
3 – объемные наноструктурные материалы

Нанодисперсии состоят из однородной среды диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело) и наноразмерных включений, распределенных в этой среде и изолированных друг от друга. Расстояние между включениями может изменяться от десятков нанометров до долей нанометров (для нанопорошков). Термин "*кластер*" применяют для обозначения наночастиц, имеющих размеры менее 1 нм. Для *наностержней* и *нанопроволок* (одномерных нано-

объектов) один из размеров на порядок превышает два других размера, лежащих в нанометровом диапазоне. К двумерным нанообъектам относят планарные структуры – нанодиски, тонкопленочные структуры, слои частиц и др., для которых два размера на порядок и более превышают третий размер, лежащий в нанодиапазоне.

С уменьшением размера зерен объемная доля границ раздела, включая границы зерен и тройные стыки зерен, увеличивается, их влияние на свойства наноматериалов возрастает. На рис. 21.2 представлены расчетные зависимости объемных долей границ раздела ΔV, границ зерен $\Delta V_{г.з.}$ и тройных стыков $\Delta V_{т.с.}$ (с учетом того, что $\Delta V = \Delta V_{т.с.} + \Delta V_{г.з.}$) от размера зерна при толщине границы зерен 1 нм. С уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты увеличивается от 0,3 до 87,5 %. Объемные доли межзеренной компоненты и внутризеренной компоненты равны (т.е. по 50 %) при размере зерна около 5 нм. Объемная доля тройных стыков значительно возрастает при размерах зерен менее 10 нм.

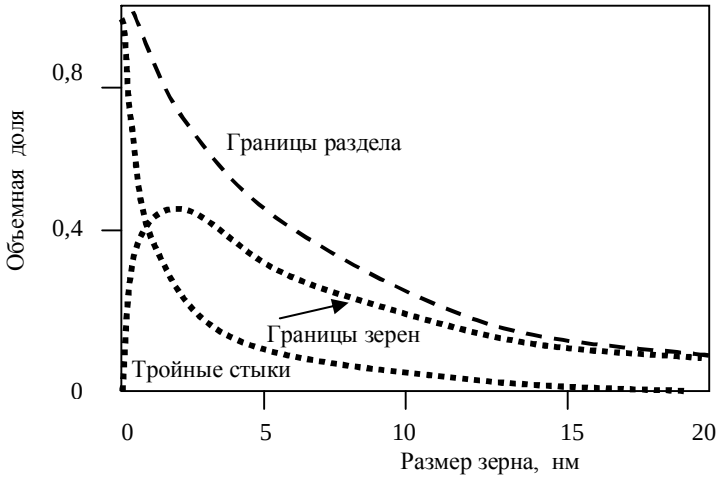


Рис. 21.2. Зависимость объемной доли границ зерен и тройных стыков от размера зерна (при толщине границы зерна 1 нм)

21.2. Свойства изолированных наночастиц

Приведенное выше определение – «наночастицами называют образования из связанных атомов или молекул с размерами от 1 до 100 нм» – не учитывает различия между большими молекулами и наночастицами, поскольку между ними невозможно провести четкой границы. Наночастицы могут быть получены как посредством *сборки* отдельных атомов, так и *дроблением* объемного материала.

При минимизации объема и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой для объемных тел можно вывести количество атомов в частице называемое *магическими структурными* числами.

Для материалов с ГЦК решеткой наименьшая из теоретически возможных частиц состоит из 13 атомов. Такая частица называется кубоктаэдром и состоит из 14 граней – 6 квадратных граней и 8 граней в форме равностороннего треугольника. Если нарастить на частицу еще один слой, то есть добавить еще 42 атома, то получится частица из 55 атомов. Добавляя слои к такой частице, можно получить еще большие наночастицы, которые образуют ряд кластеров с суммарным числом атомов N = 1, 13, 55, 147, 309, 561 и т.д., которые называются структурными магическими числами. Для n слоев количество атомов N в такой ГЦК частице определяется по формуле:

$$N = (1/3)\,[10\,n^3 - 15\,n^2 + 11\,n - 3], \qquad (21.1)$$

где число атомов на поверхности $N_{\text{пов}}$ определяется по формуле:

$$N_{\text{пов}} = 10\,n^2 - 20\,n + 12. \qquad (21.2)$$

Для каждого значения n в табл. 21.2 дается количество атомов на поверхности и их процент от всех атомов частицы, а также диаметр такой частицы, выражающийся формулой $(2n - 1)d$, где d – межцентровое расстояние ближайших соседей и $d = a/\sqrt{2}$, где a – постоянная решетки.

Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому повышению энергии упругой деформации, которая пропорциональна объему; в результате в кластере большого размера рост упругой энергии превышает снижение поверхностной энергии, следствием

чего является дестабилизация икосаэдрической структуры. Таким образом, существует некоторый критический размер, выше которого икосаэдрические структуры становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные, характерные для наночастиц размером более 10 нм. Если использовать эту процедуру для построения частиц с ГПУ структурой, то получим несколько отличный от предыдущего ряд структурных магических чисел: 1, 13, 57, 153, 321, 581,…

Таблица 21.2

Количество атомов (структурные магические числа) для наночастиц с ГЦК структурой

Номер оболочки, *n*	Диаметр частицы, *d*	Количество атомов в ГЦК наночастице		
		Всего	На поверхности	% на поверхности
1	1	1	1	100
2	3	13	12	92,3
3	5	55	42	76,4
4	7	147	92	62,6
5	9	309	162	52,4
6	11	561	252	44,9
7	13	923	362	39,2
8	15	1415	492	34,8
9	17	2057	642	31,2
10	19	2869	812	28,3
11	21	3871	1002	25,9
12	23	5083	1212	23,8
25	49	$4{,}09\cdot10^4$	$5{,}76\cdot10^3$	11,7
50	99	$4{,}04\cdot10^5$	$2{,}40\cdot10^4$	5,9
75	149	$1{,}38\cdot10^6$	$5{,}48\cdot10^4$	4,0
100	199	$1{,}28\cdot10^6$	$9{,}80\cdot10^4$	3,0

На рис. 21.3 представлен график зависимости доли атомов на поверхности частицы от ее диаметра для частиц Fe, Pb и Al.

ГЦК наночастицы чистых металлов, такие как Au_{55}, обычно очень реакционноспособны и имеют малое время жизни. Их можно

стабилизировать лигандами, добавляя атомные группы между атомами кластера и на его поверхность. Наночастицы Au_{55} изучались в лиганд-стабилизированном виде $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ с диаметром ~1,4 нм, где PPh_3 – органическая группа. В качестве примеров больших кластеров с магическими числами можно привести соединения Pt_{309}(1,10-фенантролин)$_{36}O_{30}$ и Pd_{561}(1,10-фенантролин)$_{36}O_{200}$.

Иногда фактором, определяющим энергетический минимум структуры частицы, является взаимодействие валентных электронов, составляющих частицу атомов с усредненным молекулярным потенциалом, поэтому электроны находятся на орбитальных уровнях, определяемых именно этим потенциалом. Конфигурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы и порождают электронные магические числа. Их атомные структуры отличаются от ГЦК. Меньшие кластеры определяются электронной структурой, а большие – структурой кристаллической решети.

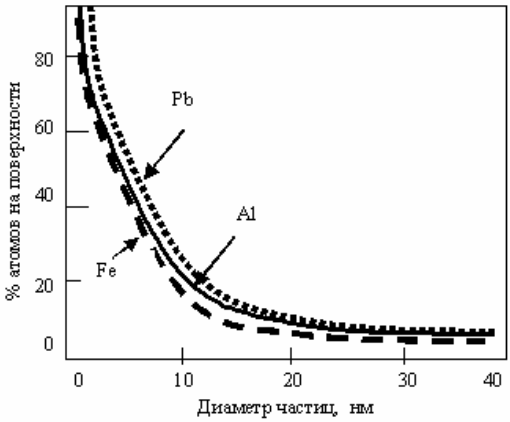


Рис. 21.3. График зависимости доли атомов на поверхности частицы от ее диаметра для частиц Fe, Pb и Al

21.2.1. Структурные и фазовые превращения

Развитая поверхность изолированных наночастиц оказывает значительное влияние на их свойства. Наблюдаются размерные эффекты термодинамических величин. В случае наночастиц необходимо учитывать также зависимость поверхностного натяжения

от размеров частиц. Влияние поверхностной энергии сказывается, в частности, на термодинамических условиях фазовых превращений. В наночастицах могут возникать фазы, которые не существуют в данном веществе в массивном состоянии. С уменьшением размера частиц вклад поверхности G_s в полную свободную энергию частицы $G = G_v + G_s$ (где G_v – объемный вклад) увеличивается. Если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза 1, т. е. $G_v(1) < G_v(2)$, то при уменьшении размера с учетом G_s может оказаться, что

$$G_v(2) + G_s(2) \leq G_v(1) + G_s(1) \qquad (21.3)$$

и при достаточно малых размерах частицы устойчивой будет фаза 2.

Поскольку поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной, то из условия (21.3) следует, что для понижения полной энергии системы более выгодна такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия будет понижаться. Подобное понижение может быть реализовано изменением кристаллической структуры наночастицы по сравнению с массивным образцом. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны ГЦК или ГПУ структуры, что и наблюдается экспериментально. Так, электронографическое исследование нанокристаллов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама размером 5–10 нм показало, что они имеют ГЦК или ГПУ структуру, тогда как в обычном состоянии эти металлы имеют ОЦК решетку. В наночастицах бериллия и висмута найдены кубические фазы, хотя в массивном состоянии эти элементы имеют ГПУ решетку.

Уменьшение размера частиц некоторых элементов (Fe, Cr, Cd, Se) приводило к потере кристаллической структуры и появлению аморфной структуры. Понижение поверхностной энергии частицы может происходить путем не только полного изменения ее кристаллической структуры, но и некоторой деформации структуры. Например, малые частицы могут иметь множественно двойниковую структуру, которая в массивных образцах существует только как метастабильная.

21.2.2. Параметры решетки

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки. Для металлических наночастиц наблюдается уменьшение параметров решетки. Методом электронографии показано, что уменьшение диаметра частиц алюминия от 20 до 6 нм приводит к снижению периода решетки на 1,5 % (рис. 21.4).

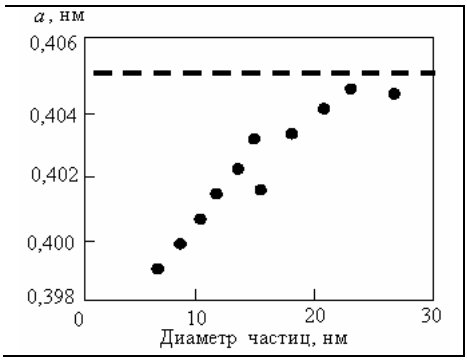


Рис. 21.4. Зависимость периода решетки *a* от диаметра наночастиц алюминия; пунктирной линией показано значение периода решетки массивного крупнозернистого алюминия

Уменьшение параметров решетки примерно на 0,1% установлено при уменьшении диаметра частиц серебра и золота от 40 до 10 нм (рис. 21.5).

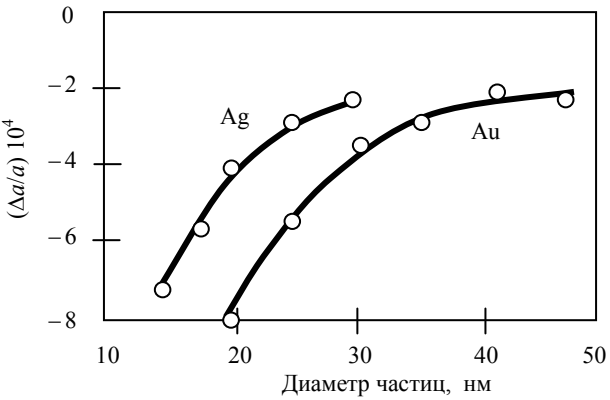


Рис. 21.5. Относительное изменение периода решетки $\Delta a/a$ в зависимости от диаметра наночастиц золота и серебра

Для химических соединений наблюдается как уменьшение параметра решетки (например, у нитрида титана), так и увеличение (у оксида церия CeO_2, рис. 21.6).

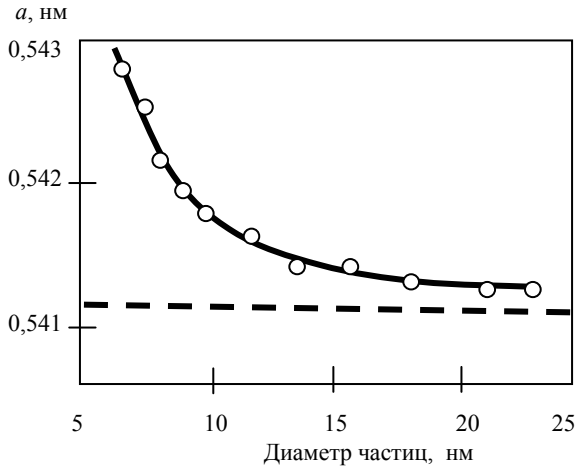


Рис. 21.6. Зависимость периода решетки *a* от диаметра наночастиц оксида церия; пунктирной линией показано значение периода решетки массивного крупнозернистого оксида церия

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц по сравнению с массивным веществом является нескомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы и, как следствие этого сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т.е. *поверхностная релаксация*. Действительно, атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объеме, и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний, сдвиговым деформациям, сглаживанию вершин и ребер. Поверхностная релаксация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает изменение объема частицы. Поверхностная релаксация наночастиц максимальна на поверхности, уменьшается от поверхности к центру частицы и при некоторых условиях может быть ос-

циллирующей. Необходимо заметить, что в зависимости от параметров решетки и размера кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшать, но и увеличивать его объем.

21.2.3. Фононный спектр и теплоемкость

Наличие большого количества атомов на поверхности частиц оказывает значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним термические свойства (теплоемкость, тепловое расширение, температуру плавления). В фононном спектре наноматериалов появляются дополнительные моды, происходит увеличение амплитуды колебаний атомов.

Основной причиной изменения термодинамических характеристик наночастиц в сравнении с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра. В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы d, поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой $\omega_{мин} \sim c/2d$, где c – скорость звука; в массивных образцах такого ограничения нет. Численная величина $\omega_{мин}$ зависит от свойств вещества, формы и размеров частицы. Можно ожидать, что уменьшение размера частиц должно смещать фононный спектр в область высоких частот. Особенности колебательного спектра наночастиц, в первую очередь, будут отражаться на теплоемкости.

На рис. 21.7 представлена температурная зависимость теплоемкости наночастиц палладия диаметром 3 нм (*1*) и 6,6 нм (*2*) и массивного палладия (*3*). Теплоемкость наночастиц палладия выше, чем теплоемкость массивного палладия.

21.2.4. Температура плавления

Экспериментальное понижение температуры плавления малых частиц наблюдалось для наночастиц Sn, Pb, In, Ag, Cu, Al, Bi, Ga, Au. Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления наночастицы и ее размером. Обусловленное размерным эффектом заметное пони-

жение температуры плавления наблюдается, когда размер наночастиц становится меньше 10 нм (рис. 21.8).

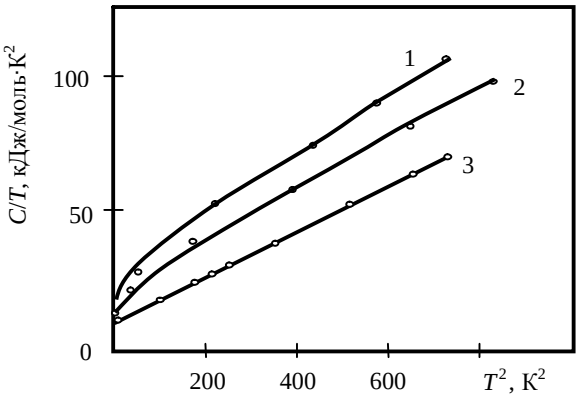


Рис. 21.7. Температурная зависимость теплоемкости наночастиц палладия диаметром 3 нм (*1*) и 6,6 нм (*2*) и массивного палладия (*3*)

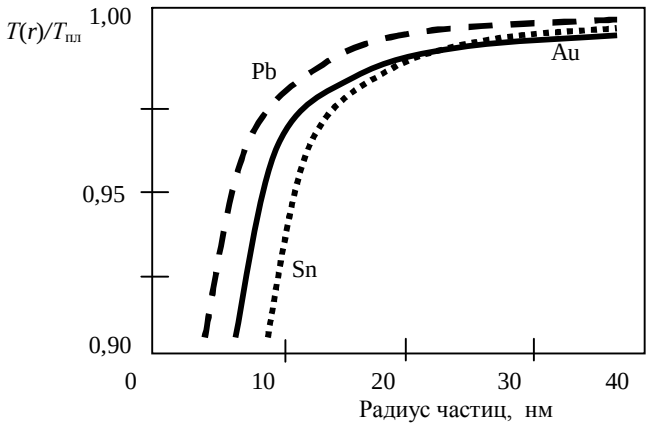


Рис. 21.8. График зависимости отношения температуры плавления наночастицы $T(r)$ к температуре плавления объемного материала $T_{пл}$ от радиуса частицы r для наночастиц свинца, олова и золота

21.2.5. Магнитные свойства

Электрон в атоме можно рассматривать как точечный заряд, вращающийся вокруг ядра, хотя, строго говоря, это утверждение неверно и может привести к ошибочным предсказаниям некоторых свойств. Электрон при таком движении обладает угловым (или вращательным) моментом и создает магнитное поле (за исключением *s*-состояния). Картина магнитного поля при таком движении сходна с полем стержневого магнита. Говорят, что электрон обладает орбитальным магнитным моментом. Существует и другой вклад в магнитный момент, возникающий вследствие того, что электрон имеет спин. В классическом рассмотрении электрон можно представить себе как сферический заряд, вращающийся вокруг некоей оси. Таким образом, для получения полного магнитного момента электрона следует сложить спиновый и орбитальный магнитный моменты.

Полный магнитный момент атома получается векторным суммированием моментов всех его электронов и ядра. В первом приближении ядерным магнитным моментом можно пренебречь ввиду его малости. На энергетических уровнях, занятых четным количеством электронов, их магнитные моменты попарно противоположны, так что полный момент атома равен нулю. Таким образом, большинство атомов в твердых телах не имеют магнитного момента. Однако существуют ионы переходных элементов, таких, как железо, марганец и кобальт, у которых внутренние *d* орбитали заполнены лишь частично, и, следовательно, эти атомы обладают ненулевым магнитным моментом. Кристаллы из таких атомов могут быть ферромагнитными, если магнитные моменты всех атомов направлены одинаково.

В кластере магнитный момент каждого атома взаимодействует с моментами других атомов, что может выстроить все моменты в одном направлении по отношению к какой-либо оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным ненулевым магнитным моментом; говорят, что он намагничен.

Однако измеренный магнитный момент магнитных частиц обычно оказывается меньше, чем ожидается при полностью сона-

правленном положении элементарных моментов в кластере. Атомы в кластере колеблются, причем энергия колебаний увеличивается с ростом температуры. Эти колебания вызывают некоторое разупорядочивание магнитных моментов отдельных атомов кластера, так что его полный магнитный момент становится меньше, чем он был бы в случае строго параллельного положения всех атомов.

Магнитный момент отдельного кластера взаимодействует с приложенным постоянным полем таким образом, что его расположение по полю становится более вероятным, чем против поля. Полный магнитный момент понижается при повышении температуры, точнее, он обратно пропорционален температуре. Этот эффект называют *суперпарамагнетизмом*. Когда энергия взаимодействия магнитного момента кластера с приложенным магнитным полем больше энергии колебаний, усреднения из-за осцилляции не происходит, зато происходит усреднение из-за вращения кластера как целого. Такая ситуация называется магнетизмом вмороженных моментов.

Одно из наиболее интересных наблюдавшихся свойств наночастиц – это наличие полного магнитного момента у кластера, состоящего из немагнитных атомов. Например, кластеры рения демонстрируют отчетливое увеличение магнитного момента, если в них меньше 20 атомов. На рис. 21.9 показана зависимость магнитного момента от размера рениевого кластера. Магнитный момент велик при n меньше 15.

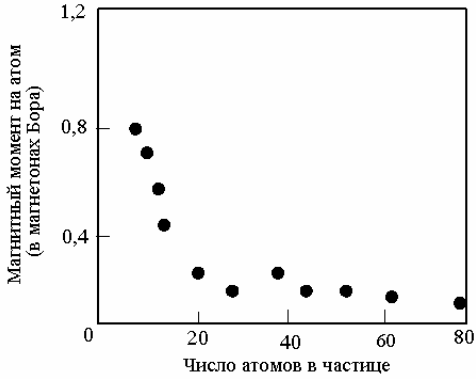


Рис. 21.9. Зависимость магнитного момента наночастиц рения от количества атомов в частице

21.2.6. Оптические свойства

Рассеяние и поглощение света наночастицами по сравнению с макроскопическим твердым телом имеет ряд особенностей. Экспериментально наиболее отчетливо они проявляются при изучении большого числа частиц. Так, коллоидные растворы и гранулированные пленки могут быть интенсивно окрашены вследствие специфических оптических свойств наночастиц. Классическим объектом изучения оптических свойств дисперсных сред является золото. Еще Фарадей обратил внимание на подобие цвета коллоидного раствора и пленки золота и высказал предположение о её дисперсном строении. При поглощении света тонкозернистыми пленками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов, в которых оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн λ. Например, гранулированные пленки из частиц Au диаметром 4 нм в области длин волн 560–600 нм имеют отчетливо выраженный максимум поглощения. Спектры поглощения наночастиц Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимумы в оптическом диапазоне. Еще одной особенностью гранулированных пленок является уменьшение их поглощения при переходе из видимой области в инфракрасную область спектра в отличие от сплошных металлических пленок, у которых оно растет с увеличением длины волны.

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышает 10–15 нм. Различия спектров поглощения наночастиц и массивных металлов обусловлены различием их диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Для наночастиц с дискретным энергетическим спектром она зависит как от их размера, так и от частоты излучения. Более того, значение диэлектрической проницаемости зависит от частоты не монотонно, а осциллирует вследствие переходов между электронными состояниями. Минимальное число частиц, необходимое для экспериментального исследования оптических свойств, составляет не менее 10^{10}. Поскольку практически невозможно получить 10^{10}–10^{13} частиц одинакового размера и

формы, то в реальном эксперименте для ансамбля частиц эти осцилляции сглаживаются. Тем не менее, даже усредненное по ансамблю значение диэлектрической проницаемости отличается от такового для массивного вещества. Мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу r частицы

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{\infty 2}(\omega) + A(\omega)/r, \qquad (21.4)$$

где $\varepsilon_{\infty 2}(\omega)$ – мнимая часть диэлектрической проницаемости макроскопического кристалла, $A(\omega)$ – некоторая функция частоты. Экспериментальные результаты, полученные для частиц золота радиусом 0,9–3,0 нм при постоянной длине волны 510 нм, подтверждают зависимость $\varepsilon_2 \sim 1/r$. Размером частиц также определяются ширина полосы поглощения и форма низкочастотного края полосы поглощения. Другим размерным эффектом является смещение резонансного пика поглощения света.

В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический полупроводниковый кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары – экситона. Область делокализации экситона может во много раз превосходить период кристаллической решетки полупроводника. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, влияет на его свойства.

Таким образом, специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что размер наночастиц сравним как с размерами молекул, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле. Для полупроводников боровский радиус экситона изменяется в широких пределах – от 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs. Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно заметно больше энергии межзонного перехода (ширины запрещенной зоны) в макроскопическом полупроводнике. Отсюда следует, что при переходе от кристалла к молекуле, т. е. при уменьшении размера частицы, должна существовать область размеров, в которой энергия электронного возбуждения плавно изменяется от меньшего значения к большему. Иначе

говоря, уменьшение размера полупроводниковых наночастиц должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область. Этот эффект проявляется в голубом смещении экситонной полосы поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров.

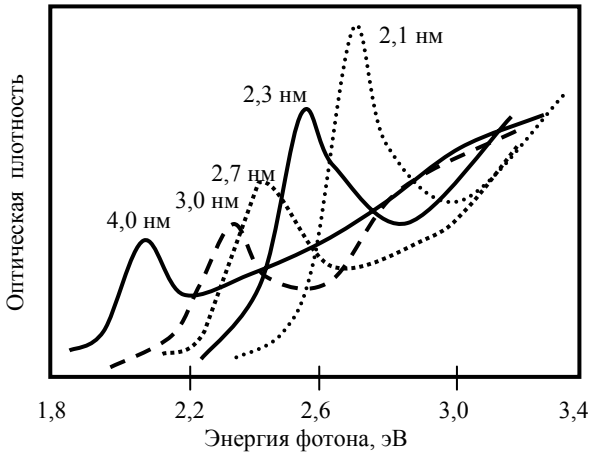


Рис. 21.10. Оптические спектры поглощения наночастиц CdSe диаметром от 2,1 до 4,0 нм при 10 К (указан средний диаметр частиц)

На рис. 21.10 показаны оптические спектры наночастиц CdSe. При уменьшении диаметра частиц полоса поглощения сдвигается в область более высоких энергий, т. е. наблюдается голубое смещение. Видно, что *наименьшая энергия поглощения, называемая границей поглощения, сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастицы*. Отметим также увеличение интенсивности поглощения при уменьшении размеров наночастицы. Пики на больших энергиях связаны с экситонами, и они сдвигаются в голубую сторону при уменьшении размеров частицы. Эти эффекты объясняются локализацией экситонов. По существу, при уменьшении размеров частицы электрон и дырка приближаются друг к другу, что ведет к изменению расстояний между энергетическими уровнями.

21.2.7. Реакционная способность

Из-за того, что электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность реагировать с другими веществами также должна зависеть от ее размеров. Этот факт имеет большое значение для проектирования катализаторов. Изучение взаимодействия наночастиц алюминия с кислородом показало, что кластеры Al_{12}, Al_{24}, Al_{19}, Al_{20} интенсивно взаимодействуют с кислородом, а кластеры Al_{13} и Al_{23} практически не взаимодействуют с кислородом. Такие результаты являются явным свидетельством зависимости реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них.

На рис. 21.11 приведен график зависимости скорости реакции железа с водородом от размеров наночастиц железа, откуда видно, что частицы, состоящие из 10 атомов и более чем 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные.

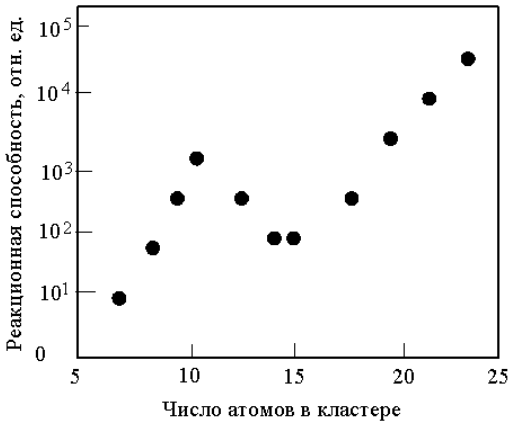


Рис. 21.11. Скорость реакции газообразного водорода с наночастицами железа в зависимости от размеров частиц

Обнаружена высокая каталитическая активность у наночастиц золота с размером менее 3–5 нм, имеющих в отличие от ГЦК решетки объемного материала икосаэдрическую структуру. Аналогичная зависимость от размера наблюдается и для реакционной способности других металлов.

21.2.8. Механические свойства

С уменьшением размера частицы во все большей части объема частицы силы изображения приводят к удалению дислокаций из объема частицы. В табл. 21.1 приведены расчетные значения размеров частиц и зерен, в которых отсутствуют призматические дислокационные петли и краевые дислокации. Расчеты проводили по формуле:

$$d \leq \alpha \frac{Gb}{\sigma_{\text{П}}}, \qquad (21.5)$$

где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, $\sigma_{\text{П}}$ – напряжение Пайерлса, α – численный коэффициент, определяемый видом границ раздела и видом дефекта. Причем дислокации в поликристаллах с когерентными границами абсолютно стабильны.

Экспериментальные исследования структуры малых частиц методами просвечивающей электронной микроскопии показали отсутствие в них дислокаций. Косвенно это также подтверждается *значительным возрастанием давлений прессования с уменьшением размера частиц порошков.* Но дислокации в поликристаллах с когерентными границами зерен стабильны, что также подтверждается результатами структурных исследований. Например, в компактах из порошков палладия с размером частиц 20 нм и из порошков молибдена с размером частиц 10 нм обнаружены дислокации в объеме зерен.

Модуль Юнга углеродных нанотрубок 1,3–1,8 ТПа, что превышает модуль Юнга стали на порядок. Предел прочности углеродных нанотрубок составляет 45 ГПа, т.е. углеродные нанотрубки в 20 раз прочнее стали и являются самым прочным материалом в мире.

21.3. Методы синтеза нанокристаллических порошков

Свойства нанопорошков (НП) с размером частиц от 1 до 100 нм во многом определяются физико-химическими условиями их синтеза. Расширение областей применения НП требует изучения и развития методов их получения. К настоящему времени разработаны различные способы получения НП. Общим принципом получения

НП различными методами является сочетание высокой скорости образования центров зарождения частиц с малой скоростью их роста. Основные требования к методам получения НП заключаются: в возможности контроля и управления параметрами процесса, узком распределении частиц по размерам, воспроизводимом получении порошков контролируемой дисперсности, химического и фазового состава.

Газофазный синтез заключается в испарении металлов, сплавов и других материалов и последующей конденсации атомов (кластеров) в условиях контроля температуры и атмосферы. Для получения наночастиц предпочтительной является атмосфера инертного газа, позволяющая увеличить (по сравнению с вакуумом) скорость охлаждения частиц. Эти методы делятся по способу испарения материала, а состояние, в котором находится исходный материал (слиток, порошок, проволока) и среда, в которой происходит конденсация пара (инертные газы, азот, метан и др.), могут быть различными. Образующиеся частицы имеют сферическую или ограненную форму. При размерах менее 5 нм частицы склонны к образованию *агрегатов,* а при размерах частиц более 25 нм – это почти всегда одиночные частицы. Распределение частиц по размерам (от 5 до 100 нм) обычно широкое (логарифмически-нормальное), обусловленное их коалесценцией, и зависит от давления газа и паров металла (способа и температуры нагревания)

Этим способом получены аморфные (Al_2O_3, SiO_2) и кристаллические (Fe_2O_3, MgO, Y_2O_3, In_2O_3) оксидные порошки, порошки металлов Ag и Pd со средним размером частиц от 10 до 100 нм. Результаты экспериментов со сплавами Fe–Cr, Fe–Ni, Fe–Co, Fe–V, Fe–Ni–Co, Co–Ni показали, что средний по объему состав частиц совпадает с составом исходного материала.

Важной особенностью *левитационно-струйного* метода является испарение металла в потоке инертного газа, например, из непрерывно подпитываемой и разогреваемой высокочастотным электромагнитным полем жидкой металлической капли. С увеличением скорости потока газа средний размер частиц уменьшается от 500 до 10 нм, при этом распределение частиц по размеру сужается. Были получены НП Mn с размером частиц (ромбической формы) от 20 до

300 нм, Sb с аморфной структурой и средним размером частиц 20 нм и др. НП.

При *электрическом взрыве проводников* материал проволочки при прохождении по нему мощного импульса тока разрушается, в результате чего образуются частицы размером от 5 нм до 1 мм, часть материала проволочки может испариться, а другая часть разлетается в виде жидких капель. Из первой фазы за счет процесса конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малого размера. Размер частиц существенно зависит от плотности введенной в проводник энергии и скорости ее ввода. Этим методом можно получать металлические и оксидные НП.

Большое распространение получил *плазмохимический* метод, для которого нагрев и испарение материала происходят в струе плазмы. Достоинством метода является возможность получения НП тугоплавких металлов W, Mo, Nb, Ta и др. со средним размером частиц от 100 до 10 нм, а также соединений (карбиды, нитриды, карбонитриды, оксиды, бориды и силициды). Метод включает в себя следующие процессы: генерацию плазмы, смешение сырья с плазмой, нагрев сырья, химическую реакцию, образование и рост частиц, охлаждение. Из-за высокой температуры плазмы и, как следствие, особых газодинамических и теплофизических условий, процессы в плазмохимическом реакторе (нагрев, испарение, термическое разложение, химическое взаимодействие, образование зародышей и рост частиц) протекают с высокими скоростями – за времена порядка 0,01–0,001 с. Сырье используют в газообразном, жидком (растворы солей) и твердом (в виде порошка) состоянии. Выбор сырья определяется требованиями, предъявляемыми к целевому продукту, а также особенностями технологической схемы его получения. Распределение частиц по размерам, как видно на рис. 21.12, удовлетворяет нормальному логарифмическому закону, удельная поверхность составляет 13–28 $м^2/г$.

К недостаткам переработки в плазме газообразных соединений следует отнести высокую коррозионную активность летучих соединений и их значительную стоимость. Для порошкового сырья возможна его неполная переработка, а также присутствие примесей исходных металлов и восстановителя.

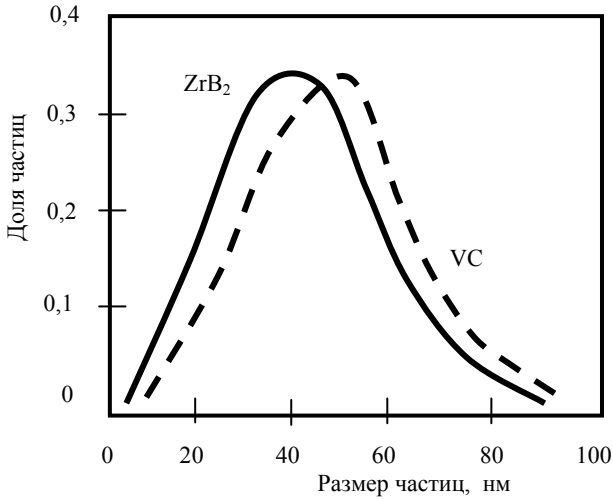


Рис 21.12. Распределение по размерам частиц диборида циркония и карбида ванадия, полученных плазмохимическим методом

К плазмохимическому методу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси.

Электролитический метод используют для синтеза металлических порошков (Fe, Ni, Cu и других), которые выделяются в виде осадка на катоде. Подбором электролита и электрических характеристик возможно варьирование порошка по размерам. В зависимости от режима получения и состава электролита порошок может иметь различную форму, включая многогранники или иголки.

Криохимический метод синтеза порошков включает в себя растворение солей, быстрое замораживание полученного раствора, сублимацию растворителя и далее, при получении оксидов, термическое разложение продуктов криохимического синтеза. Преимуществом данного метода является возможность получения гомогенных порошков сложного состава.

Одним из перспективных способов получения НП является *разложение нестабильных соединений*. Спиртовые производные металлов (алкоголяты) нашли в настоящее время применение в каче-

стве исходных веществ для получения оксидных НП. Оксиды получают в результате реакций термолиза, окисления и гидролиза. Высокая чистота образующихся оксидов определяется возможностью глубокой очистки алкоголятов от соединений других металлов ввиду их летучести и растворимости в органических растворителях. Размер частиц конечного продукта является компромиссом двух процессов – разложения и спекания частиц конечного продукта. Термическое разложение в среде водорода оксалатов металлов позволяет получать НП Ni, Cu, Ag, Pb и Cd, оксиды Al_2O_3, Cr_2O_3 и Fe_2O_3. Распределение по размерам частиц нанопорошка серебра, полученного быстрым разложением азида серебра, показано на рис. 21.13.

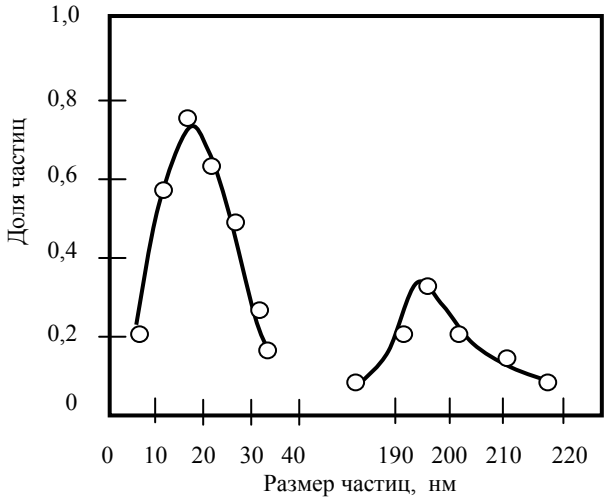


Рис. 21.13. Распределение по размерам частиц нанопорошка серебра, полученного быстрым разложением азида серебра

Одним из наиболее изученных методов получения НП является *химическое осаждение из растворов*. Метод включает в себя приготовление растворов солей соответствующих металлов, создание подходящих условий осаждения (регулирование pH путем добавления буферных растворов, поддержание необходимой температуры), добавление осадителя и отделение осадка гидроокиси. В качестве осадителя наиболее часто используют растворы аммиака,

углекислый аммоний, щавелевую кислоту, оксалат аммония, а в качестве осаждаемых веществ предпочтительно использовать растворимые азотнокислые соли. Метод позволяет получать оксидные НП или, после термообработки в восстановительной среде, НП металлов. Основными недостатками метода является использование больших объемов жидкостей, значительное содержание примесей, заметный рост частиц в процессе синтеза, значительный разброс частиц по размерам.

Другим перспективным методом является золь-гель процесс, разработанный для оксидной керамики. Процесс включает в себя приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, после чего следует конденсационная полимеризация с дальнейшим гидролизом. В результате образуется оксидный полимер (гель), который затем подвергается старению, промывке, сушке и термообработке. Метод характеризуется сложностью аппаратурного оформления, высокой чистотой синтезированных соединений (99,95 %), однородностью и разнообразием получаемых порошков.

Метод *химического (или жидкофазного) восстановления* из растворов применим в основном к таким металлам, как Cu, Ag, Ni, имеющим невысокие значения восстановительного потенциала. Метод заключается в приготовлении раствора органической соли соответствующего металла с последующим добавлением сильного восстановителя и отделением выпавшего в осадок металлического порошка, причем порошки имеют размер части 20–40 нм и узкое фракционное распределение.

Способ *газофазных реакций* заключается в использовании химических реакций паров соединений металлов, гомогенном образовании зародышей из газовой фазы и дальнейшем их росте. При этом можно использовать реакции термического разложения соответствующих газообразных соединений на твердые и газообразные вещества. В качестве исходного сырья в основном применяются хлориды металлов, а также оксихлориды, алкоксиды и алкильные соединения. Размер получаемых частиц зависит от температуры пламени или плазмы и скорости охлаждения.

Гидротермальный синтез основан на процессах, происходящих в водных средах при повышенных температурах (100–370 °С) и

давлениях (до 100 МПа), при которых реализуются химические реакции (гидротермального разложения, окисления), не происходящие в обычных условиях. Метод позволяет получать оксидные НП с узким распределение частиц по размерам.

Микроэмульсионный метод включает приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей (водный раствор и масло), осаждение гидроксида металла в пределах капель водной фазы, посредством добавления органического осадителя, разделение компонентов и сушку продукта осаждения. Получали порошки Y_2O_3 со средним размером частиц 0,8–1 мкм сферической формы, не склонные к агломерированию, а также частицы Ag размером 2–2,5 нм.

Химико-металлургический метод получения НП заключается в синтезе маловодных гидроксидов (методом гетерофазного взаимодействия) и их термообработке в восстановительной среде (например, в водороде) в случае получения металлических (или металлокерамических) порошков или на воздухе в случае получения оксидных порошков. Метод позволяет получать НП узкого фракционного состава с низким содержанием примесей, не требует использования дорогого технологического оборудования. Распределение по размерам частиц нанопорошка никеля, железа и меди, полученных химико-металлургическим методом показано на рис. 21.14.

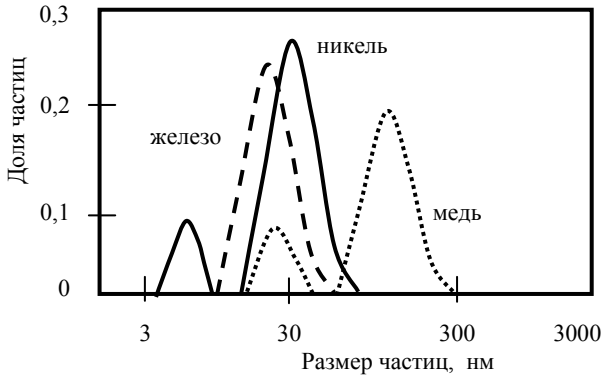


Рис. 21.14. Распределение по размерам частиц нанопорошка никеля, железа и меди, полученных химико-металлургическим методом

21.4. Методы получения объемных наноматериалов

Для получения объемных нанокристаллических материалов используют различные методы, которые можно разделить на четыре группы:

- консолидация нанопорошков;
- кристаллизация аморфных сплавов;
- интенсивная пластическая деформация;
- методы формирования высокопористых структур (слоистые гидроксиды, мезопористые молекулярные сита и др.).

Размер зерен, морфология и текстура могут меняться в зависимости от соответствующих технологических параметров процесса получения (табл. 21.3).

Таблица 21.3

Методы получения объемных нанокристаллических материалов

Компактирование нанопорошков	Прессование и спекание. Спекание под давлением	Металлические материалы, керамика, композиционные материалы, полимеры
Кристаллизация аморфных сплавов	Кристаллизация аморфных сплавов Консолидация аморфных порошков с последующей кристаллизацией	Аморфизующиеся металлические сплавы
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование Деформация кручением при высоких давлениях Всесторонняя ковка	Металлические материалы
Методы формирования высокопористых структур	Слоистые гидроксиды, мезопористые молекулярные сита и др.	Керамика, композиционные материалы, металлокерамика

21.4.1. Консолидация нанопорошков

Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используются методы компактирования при комнатной температуре, с возможным последующим спеканием, и спекание под давлением.

Прессование нанопорошков. Многообразие методов консолидации, используемых в порошковой металлургии, обеспечивает достаточно широкие технологические возможности для получения высокоплотных или пористых материалов. На уплотнение дисперсных порошков значительное влияние оказывают такие параметры, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования.

Для прессования нанопорошков наиболее широко распространено одноосное прессование: статическое (в пресс-формах, штамповка), динамическое (магнитно-импульсное, взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование. Для получения высокоплотных однородных материалов используется всестороннее (изостатическое) прессование: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое (в специальных пресс-формах под высоким давлением). Также применяется метод интенсивного пластического деформирования – кручение под высоким давлением. В отдельных случаях для получения лент применяют прокатку.

На рис. 21.15–21.16 представлены зависимости относительной плотности прессовок от среднего размера частиц порошков железа и никеля.

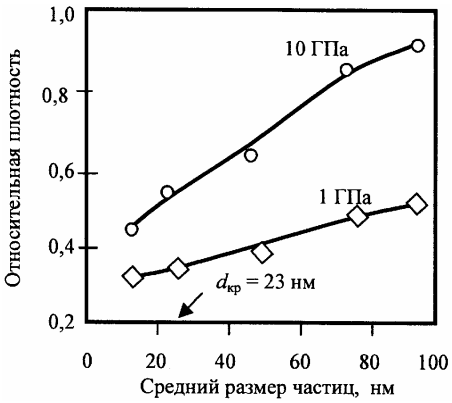


Рис. 21.15. Зависимость плотности прессовок порошков железа от среднего размера частиц при квазигидростатическом прессовании

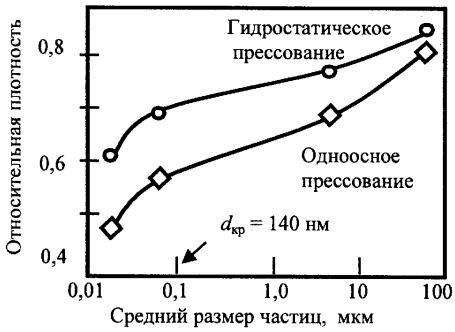


Рис. 21.16. Зависимость плотности прессовок порошков никеля от среднего размера частиц при давлении прессования 1 ГПа при одноосном и гидростатическом прессовании

Применение квазигидростатического прессования позволяет повысить плотность прессовок по сравнению с одноосным прессованием. Например, для никелевых порошков при давлении прессования 1 ГПа применение квазигидростатического прессования позволяет повысить относительную плотность прессовок примерно в 1,2 раза (см. рис. 21.16). С увеличением давления квазигидростатического прессования от 1 до 10 ГПа относительная плотность компактов железа возрастает примерно в 1,5 раза (см. рис. 21.15). С уменьшением размера частиц при одинаковом давлении прессования плотность компактов уменьшается. При размере частиц меньше некоторого критического $d_{кр}$ частицы становятся бездислокационными, соответственно значительно возрастает давление, необходимое для их деформирования, поэтому при комнатной температуре известными методами пока не удается получить компакты с плотностью выше 0,7 от теоретической плотности материала.

Метод магнитно-импульсного прессования позволяет также повысить плотность компактов по сравнению со статическим прессованием (рис. 21.17). Ультразвуковое компактирование позволяет повысить равномерность плотности прессовок.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при теплом прессовании. На рис. 21.18 представлены результаты исследования зависимости плотности компактов из НП железа от размера частиц. Образцы диаметром 8 мм и толщиной 0,15 мм прессовали в вакууме при температуре 130 °С и давлении 3,1 ГПа.

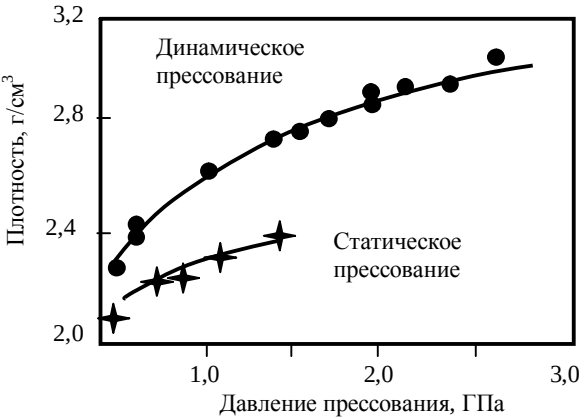


Рис. 21.17. Зависимость плотности компактов из нанопорошка оксида алюминия от давления прессования при статическом и магнитно-импульсном прессовании

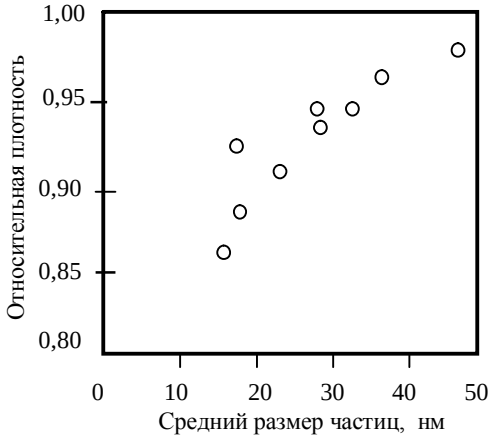


Рис. 21.18. Зависимость плотности компактов из нанопорошков железа от среднего размера частиц, полученных при 130 °С и давлении прессования 3,1 ГПа

Перспективным представляется компактирование методами интенсивной деформации. Компактирование порошков меди со средним размером частиц 28 нм, полученных механическим размолом в шаровой мельнице, кручением под высоким давлением позволило

получить образцы диаметром 20 мм и толщиной 0,5 мм, имеющих при размере зерна 75 нм пористость 2 %.

Для получения пористых материалов, в отдельных случаях, для компактирования используют обычную прокатку. Например, пористые ленты, полученные компактированием прокаткой НП никеля с размером частиц 0,1–0,5 мкм, используют в приборостроении в качестве промежуточных прокладок при диффузионной сварке разнородных материалов.

Спекание нанопорошков. На рис. 21.19 представлены механизмы спекания – пути, по которым происходит перенос вещества к перешейку между частицами.

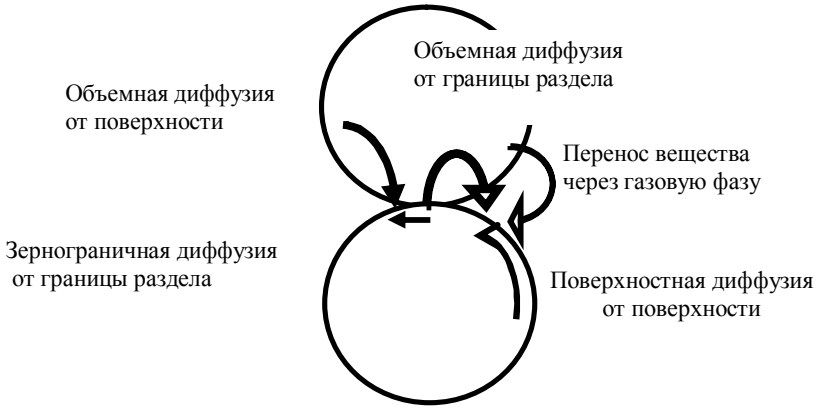


Рис. 21.19. Механизмы спекания

При спекании порошковых компактов в начальный момент времени частицы соприкасаются лишь на отдельных участках контакта, имеющих меньший размер по сравнению с размером частицы. При спекании происходит увеличение площади контакта между частицами и сближение их центров. Однако вследствие того, что одни частицы в местах контакта более благоприятно ориентированы, чем другие, взаимное припекание частиц начнется в разные моменты времени, следовательно, будет наблюдаться некоторая временная зависимость числа появления контактов, где началось спекание. С другой стороны, увеличение площади контактов между частицами и сближение центров частиц эквивалентно исчезнове-

нию части объема, занятого порами. В такой постановке задача об определении кинетики спекания аналогична задаче о кинетике фазовых превращений. В качестве исходной фазы здесь выступает "фаза пустоты", которая превращается в фазу вещества.

На рис. 21.20 приведены экспериментальные кинетические кривые спекания – зависимости усадки от времени изотермической выдержки для НП меди (средний радиус частиц около 50 нм). На кривых спекания наблюдается несколько участков, соответствующих различным стадиям спекания.

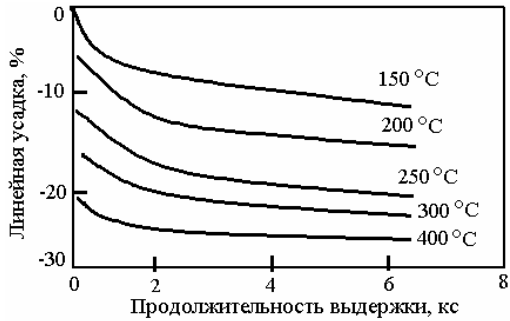


Рис. 21.20. Зависимость линейной усадки от времени изотермической выдержки в водороде компактов из нанопорошка меди при различных температурах

Анализ экспериментальных кривых зависимости усадки от времени показывает, что наиболее интенсивно процесс спекания протекает на первой стадии. При этом рост частиц порошка заканчивается одновременно с окончанием усадки.

Линейная усадка по механизму вязкого течения описывается уравнением

$$У_{лин} = (3/8)\ \sigma_{тг}\ t/\ \eta\ r. \qquad (21.6)$$

Здесь $\sigma_{тг}$ – поверхностное натяжение, r – радиус частицы, t – время, η – коэффициент вязкости, определяемый по формуле

$$\eta = \eta_0 \exp(E/RT), \qquad (21.7)$$

где η_0 и E – константы, T – температура, R – газовая постоянная.

Спекание нанопорошков без давления при сравнительно низких температурах также не позволяет получить материал с малым размером зерна без пор. При высоких же температурах плотность образцов возрастает, но увеличивается размер зерна.

Проблему, в какой-то мере, позволяет решить микроволновый нагрев с высокой скоростью, что позволяет увеличить линейную усадку при спекании нанопорошков. Например, увеличение скорости нагрева от 10 до 300 град/мин позволяет снизить температуру спекания от 1050 до 975 °С, увеличить относительную плотность спеченных образцов с 93 до 99 %, при этом размер зерна спеченных компактов из нанопорошка диоксида титана снизился с 2,8 до 0,5 мкм (табл. 21.4).

Таблица 21.4

Микроволновое спекание порошка TiO_2 со средним размером частиц 100 нм (исходная плотность компакта 75 %)

Скорость нагрева, град/мин	Температура спекания, °С	Относительная плотность, %	Размер зерна, мкм
10	1050	93	2,8
100	975	98	1,9
300	975	99	0,5

Перспективным является метод контролируемого спекания, позволяющий получить наноструктуру без пор. В случае контролируемого изотермического спекания отсутствие пористости прессовок из оксида иттрия достигается при росте зерна до 400 нм. Контролируемое двухступенчатое спекание с перегревом до 1250–1310 °С и последующим спеканием при 1150 °С позволяет достичь размера зерна около 100 нм при отсутствии пористости в этих прессовках.

Спекание нанопорошков под давлением. Перспективным способом получения объемных наноматериалов является спекание нанопорошков под давлением. Для получения объемных металлических наноматериалов предварительно прессуют заготовку до низкой плотности (30–40 %), затем ее нагревают до температуры восстановления оксидов с выдержкой до полного их восстановления и прессуют под давлением, необходимым для достижения плотности, близкой к теоретической плотности материала. Схема установки для спекания под давлением показана на рис. 21.21.

С целью обеспечения свободного поступления водорода к образцу *8*, нагрев и последующее прессование образцов осуществля-

ют в специальной камере, без использования пресс-формы. Герметичность сосуда осуществляется за счет использования уплотнения – прокладки *3* и сильфона *10*, приваренного к крышке сосуда. Подачу газа (водорода или аргона) осуществляют по трубке *1*, а выход газа по трубке *5*. Нагрев образца проводят с помощью электропечи *4*. Температуру образца измеряют термопарой *7*.

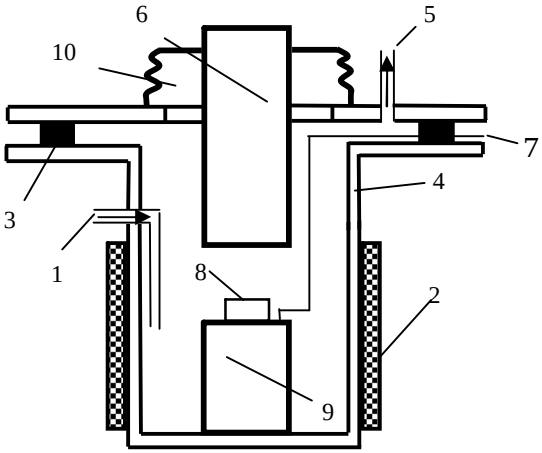


Рис. 21.21. Схема установки для спекания под давлением:
1 и *5* – вход и выход газа, *2* – нагревательный элемент, *3* – прокладка, *4* – сосуд, *6* – пуансон, *7* – термопара, *8* – образец, *9* – наковальня, *10* – сильфон

На рис. 21.22 представлен график зависимости относительной плотности компактов из нанопорошков железа от температуры спекания при различных давлениях прессования.

С увеличением давления прессования до 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, уменьшается с 700 до 350 °С, размер зерна спеченных компактов при этом уменьшается с 1,2 до 0,08 мкм, т.е. больше, чем на порядок.

Метод газовой экструзии, заключающийся в получении прессовки гидростатическим методом при комнатной температуре, предварительной ее термической обработке в среде водорода при низкой температуре и экструдировании при повышенной температуре, позволяет компактировать порошки при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших давлениях.

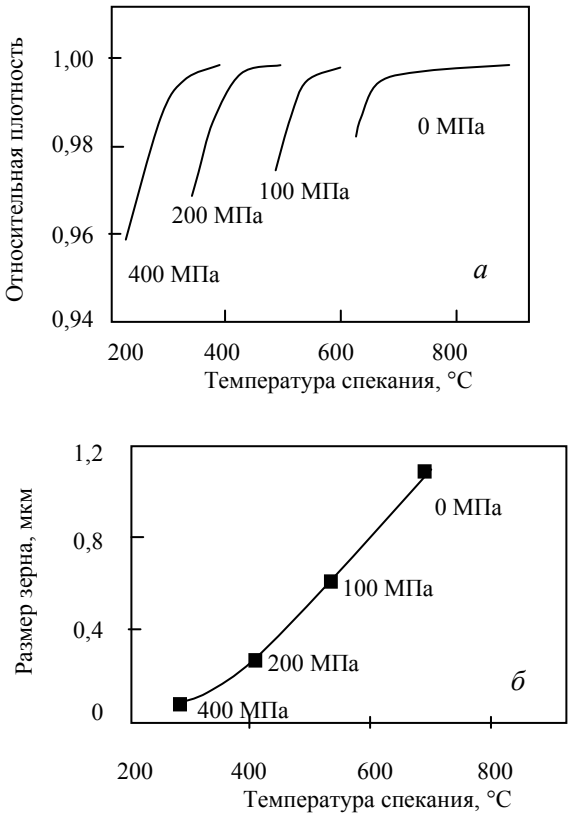


Рис. 21.22. Зависимость относительной плотности (*а*) и размера зерна (*б*) компактов из нанопорошков железа от температуры спекания

Метод газовой экструзии отличается от других методов получения объемных наноматериалов тем, что обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзией) в условиях высокого гидростатического давления инертного газа при высокой температуре. В этом методе применяется локальный нагрев обрабатываемой заготовки в зоне очага деформации. Процесс позволяет регулировать скорость и температуру деформации. При локальном нагреве обрабатываемый материал находится в зоне нагрева минимально необходимое время, что

может иметь важное значение при консолидации нанопорошков, поскольку необходимо затормозить рост зёрен во время нагрева и деформации.

Обработка порошковых материалов этим методом может осуществляться двумя вариантами. По первому варианту порошки предварительно прессуют и спекают, а затем подвергают экструзии, по второму варианту порошки помещают в тонкостенную металлическую оболочку трубчатой формы, оболочку вакуумируют, герметически запаивают и вместе с порошковой массой выдавливают. Порошковая масса при этом подвергается горячему газостатическому прессованию, спеканию и последующей интенсивной деформации. Типичный график параметров процесса горячей газовой экструзии во времени показан на рис. 21.23.

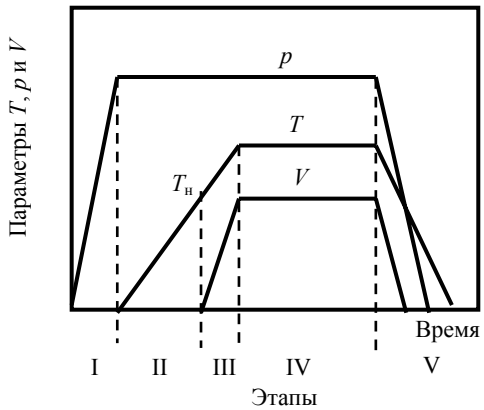


Рис. 21.23. График изменения параметров газовой экструзии во времени: p – давление, T – температура, V – скорость экструзии, $T_н$ – температура начала экструзии, I–V – этапы процесса экструзии

Процесс состоит из следующих этапов: I – создание в камере давления газа P; II – нагрев зоны деформации до температуры начала экструзии $T_н$; III – продолжение нагрева зоны деформации до установившейся температуры T и повышение скорости экструзии V от нулевой до установившейся, IV – экструзия заготовки при постоянных параметрах, V – остановка процесса, т.е. снижение тем-

пературы зоны деформации и скорости экструзии до полной остановки, а затем сброс давления в камере до атмосферного давления. В результате обработки заготовок методом газовой экструзии получают изделия в форме тонкого стержня или проволоки круглого или профильного сечения с точными размерами и гладкой поверхностью.

21.4.2. Кристаллизация аморфных сплавов

Перспективным способом получения объемных наноматериалов является контролируемая кристаллизация объемно-аморфизирующихся сплавов. Кристаллизацию аморфных сплавов осуществляют в процессе контролируемой термической обработки.

Важное значение для аморфизации имеет химический состав используемого сплава. Наиболее распространенным и изученным способом получения объемно-аморфизирующихся сплавов является закалка из расплава. Максимальные размеры образцов объемно-аморфизирующихся сплавов, достигающие десятков миллиметров, были получены при закалке из расплава стержней из сплавов на основе циркония. Но аморфные сплавы на основе циркония имеют недостаточно высокую прочность, склонны к образованию оксидов, включений и пленок, а также взаимодействуют с материалом тигля.

Более перспективными являются объемно-аморфизирующиеся сплавы на основе железа. Толщина образцов таких сплавов достигает 1–6 мм. Для этих сплавов показана возможность формирования нанокристаллической структуры не только при кристаллизации из аморфного состояния, но и при закалке расплава со скоростью немного ниже критической. Представляется перспективным использование аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа для изготовления режущего инструмента, высокоэнергетических пружин, электромагнитных устройств и износостойких деталей.

21.4.3. Метод интенсивной пластической деформации

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД), заключающийся в деформировании заготовок с большими степенями деформации при относительно низких температурах (ниже 0,3–0,4

температуры плавления материала) и высоком давлении, позволяет получать объемные беспористые металлические наноматериалы. Методы ИПД должны давать возможность формировать однородную по всему объему заготовки наноструктуру с большеугловыми границами зерен. К настоящему времени разработано несколько схем ИПД:

- кручение под высоким давлением (КВД);
- равноканальное угловое (РКУ) прессование;
- всестороння ковка;
- мультиосевая деформация;
- знакопеременный изгиб;
- аккумулируемая прокатка;
- винтовое прессование и другие методы.

Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) – это метод ИПД, при котором образец, обычно имеющий форму диска диаметром 10–20 мм и толщиной 0,3–1,0 мм, подвергается деформации кручением в условиях высокого приложенного гидростатического давления. Диск помещается внутрь полости, прилагается гидростатическое давление (p), и пластическая деформация кручением достигается за счет вращения одного из бойков (рис. 21.24).

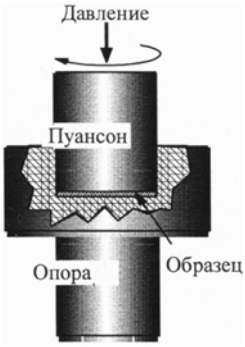


Рис. 21.24. Принципиальная схема метода интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением

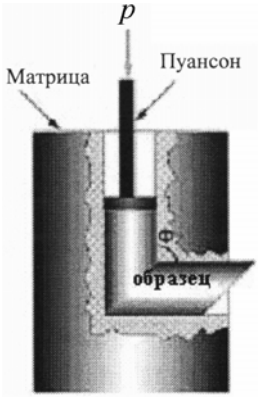


Рис. 21.25. Принципиальная схема метода равноканального углового прессования

Равноканальное угловое прессование (РКУП) в настоящее время является наиболее широко используемым методом ИПД. Как показано на рис. 21.25, образец, имеющий форму прутка круглого или квадратного сечения, продавливается в матрице через сопрягающиеся под определенным углом каналы. Деформация сдвигом происходит, когда заготовка проходит через зону их пересечения. Так как размеры заготовки в поперечном сечении не изменяются, продавливание может производиться многократно с целью достижения высоких степеней пластической деформации.

Обычные методы деформации – прокатка, волочение, прессование и др., в конечном счете, приводят к уменьшению поперечного сечения заготовки и не позволяют достигать больших степеней измельчения зерна. Кручение под давлением и равноканальное угловое прессование позволяют деформировать заготовку без изменения конечного сечения и формы и достигать необходимых высоких степеней деформации и измельчения зерна. К настоящему времени наноструктура в ходе интенсивной пластической деформации получена на алюминии, железе, магнии, вольфраме, никеле, титане и их сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств: значительное повышение прочности при хорошей пластичности, повышение износостойкости, проявление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности материалов.

Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, имеет свои особенности. При наноразмерном зерне, малой плотности свободных дислокаций, преимущественно большеугловых границах зерен эти границы находятся в очень неравновесном состоянии. Для получения равновесных границ следует применять термическую обработку после интенсивной пластической деформации, либо теплую деформацию с большими степенями.

Развитие методов ИПД, основанных на использовании деформации сдвига, открывает возможность получать субмикрозернистые и нанокристаллические структуры в массивных заготовках. Наиболее перспективным методом является метод РКУ прессования. Полученные образцы позволили провести предварительные исследования механических свойств на растяжение и продемонстрировать возможность получения повышенных прочностных

свойств и реализации сверхпластичности при значительно более низких (на 200–300 К) температурах деформации, чем температуры традиционно наблюдаемой сверхпластичности.

Для структуры нано- и субмикрозернистых материалов, полученных с помощью интенсивной пластической деформации, характерны: практически равноосные зерна размером от 80 до 400 нм, в основном неравновесные границы зерен, обычно отсутствие дислокаций внутри зерен, но их повышенная плотность в приграничных областях, наличие значительно высоких внутренних напряжений. Повышенные характеристики прочности нанокристаллических металлических материалов и их зависимость от размера зерен показаны на примере экспериментальных данных, полученных при испытаниях образцов титана, алюминия и других металлов и сплавов.

Создание нано- и субмикрокристаллической структуры в материалах позволяет реализовать их сверхпластичность при существенно более низких температурах и/или более высоких скоростях деформации. Иллюстрацией этому могут служить экспериментальные данные, полученные на сплаве Al–5%Mg–2,2%Li–0,12%Zr–0,2%Sc (сплав 1421), размер зерен составлял 200–250 нм. О реализации сверхпластичности судили по получению максимальных значений относительного удлинения до разрушения δ и коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения $m = d(\ln\sigma)/d(\ln\varepsilon)$, где σ – напряжение и $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации. Как показали опыты оптимальным для проявления сверхпластичности являлось деформирование при 623 К и $\dot{\varepsilon} = 0{,}02$ с$^{-1}$, в то время как на сплаве с размером зерен 5-20 мкм сверхпластичность проявляется при 773 К и $\dot{\varepsilon} = 10$ с$^{-1}$.

21.5. Физико-механические свойства наноматериалов

21.5.1. Модули упругости

Упругие модули не зависят от размера зерна, но в области размеров зерен менее 5 нм наблюдается падение модулей упругости (около 5 %), обусловленное значительным (до 50 %) увеличением доли атомов находящихся в границах зерен и в тройных стыках зерен.

21.5.2. Механические свойства наноматериалов

Уменьшение размера зерна d приводит к росту твердости H в соответствии с соотношением Холла–Петча

$$H = H_0 + k\, d^{-1/2}, \qquad (21.8)$$

где H_0 и k – константы. Однако это соотношение зависит от метода, используемого для формирования размера зерна материала. Если рост зерна происходит вследствие отжига образца, то по мере роста размера зерна сначала наблюдается увеличение, а затем падение прочности образца. Для образцов, полученных консолидацией порошков (при комнатной температуре) и электроосаждением, эта зависимость объясняется снижением пористости, переходом к равновесным границам зерен и локальной структурной релаксацией. Для материалов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, обнаружены нелинейные зависимости твердости от $d^{-1/2}$, т.е. существует критический размер зерна (около 50 нм), ниже которого твердость уменьшается. Такая зависимость объясняется увеличением вклада зернограничного проскальзывания.

Снижение размера зерна d приводит к росту предела текучести $\sigma_т$ и временного сопротивления $\sigma_в$ в соответствии с соотношением Холла–Петча:

$$\sigma_{т(в)} = \sigma_0 + k{\cdot}d^{-1/2}, \qquad (21.9)$$

где σ_0 и k – константы. Для иллюстрации этого соотношения на рис. 21.26 представлен график зависимости предела текучести меди от размера зерна.

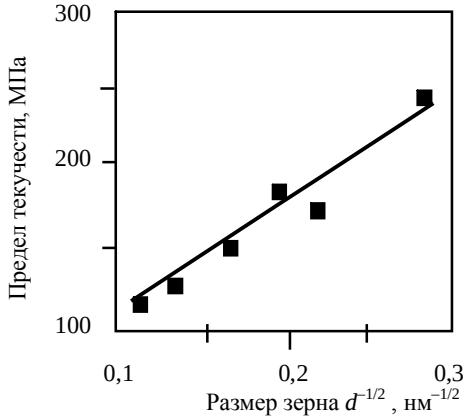


Рис. 21.26. Влияние размера зерна на предел текучести меди

Однако для материалов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, обнаружены нелинейные зависимости $\sigma_т$ и $\sigma_в$ от $d^{-1/2}$: существует критический размер зерна (около 20–50 нм), ниже которого прочность уменьшается. Это объясняется увеличением вклада зернограничного проскальзывания, а затруднение процесса проскальзывания приводит к хрупкому поведению наноматериалов.

Значительное влияние на механические свойства наноматериалов оказывают границы зерен. Прямые наблюдения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что структура границ зерен наноматериалов подобна структуре высокоугловых границ. Важным фактором, определяющим деформационное поведение наноматериалов, являются внутренние напряжения, наличие которых обусловлено большим числом близко расположенных границ зерен и тройных стыков зерен, а также особенностями методов получения наноматериалов.

Прочность при растяжении нанокристаллического никеля (размер зерна 100 нм), полученного методом экструзии, превышает прочность крупнозернистого аналога в 1,7 раза. Прочность при растяжении нанокристаллического золота (размер зерна 36 нм), полученного методом конденсации из паровой фазы, превышает прочность крупнозернистого аналога в три раза. Истинное напряжение течения при динамическом сжатии нанокристаллического тантала (размер зерна около 100 нм) со скоростью деформации $2{,}5 \cdot 10^3$ $с^{-1}$ больше, чем у крупнозернистого тантала (с размером зерна 15 мкм) в два раза, а относительная деформация до разрушения – в четыре раза.

Теоретическая прочность материалов равна $E/15$, где E – модуль Юнга. В табл. 21.5 приведены данные о прочности различных типов сталей при растяжении в сравнении с теоретической прочностью для E = 210 ГПа. Обычные промышленные стали имеют прочность равную 15–20 % от теоретической прочности.

Разработаны режимы получения методом интенсивной пластической деформации высокопрочных массивных полуфабрикатов из низкоуглеродистых малолегированных сталей, имеющих прочность при комнатной температуре в 2–2,5 раза выше, чем серийно выпускаемые аналоги, при сохранении удовлетворительной пла-

стичности и высокой вязкости разрушения. На рис. 21.27 представлены соотношения между прочностью и пластичностью для различных сталей. Из рисунка видно, что сталь с нанокристаллической структурой обладает наилучшим соотношением прочности и пластичности, по сравнению с другими сталями.

Таблица 21.5

Прочность сталей

Материал	$\sigma_в$, ГПа	% от теоретической прочности
Малоуглеродистая сталь	0,4	3
Нелегированная углеродистая сталь	0,5–1,9	4–13
Низколегированная сталь	0,7–2,4	5–17

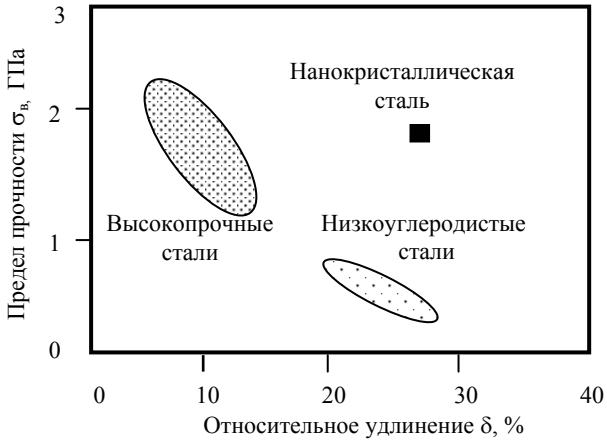


Рис. 21.27. Соотношение между прочностью и пластичностью для сталей.

Высокопрочные промышленные дисперсно-упрочненные алюминиевые сплавы имеют прочность при растяжении около 14 % от теоретической прочности алюминия, которая равна 4,7 ГПа. Однако механизм дисперсионного упрочнения ограничен верхним пределом растворимости легирующих элементов в алюминии. Одним из методов увеличения вклада этого механизма упрочнения является использование аморфных фаз.

Алюминиевые сплавы, легированные редкоземельными и переходными металлами, содержащие 85–90 ат.% алюминия, могут быть полностью аморфизированы закалкой. Выделения нанокристаллов алюминия размером 3–10 нм приводит к значительному (около 50 %) повышению прочности на растяжение (при сохранении достаточной пластичности) тонких лент из таких сплавов: $\sigma_в \sim$ 1,6 ГПа при комнатной температуре и $\sigma_в \sim 1$ ГПа при температуре 300 °С, что превышает прочность промышленных алюминиевых сплавов, соответственно, в 3 и 20 раз. Прочность при комнатной температуре составляет 33 % от теоретической прочности алюминия.

Износостойкость таких сплавов значительно превышает износостойкость промышленных сплавов. На рис. 21.28 представлено соотношение между износостойкостью и твердостью для чистого алюминия, алюминиевого сплава 7475, аморфного и нанокристаллического алюминиевых сплавов. Наибольшей износостойкостью обладает алюминиевый сплав с нанокристаллической структурой.

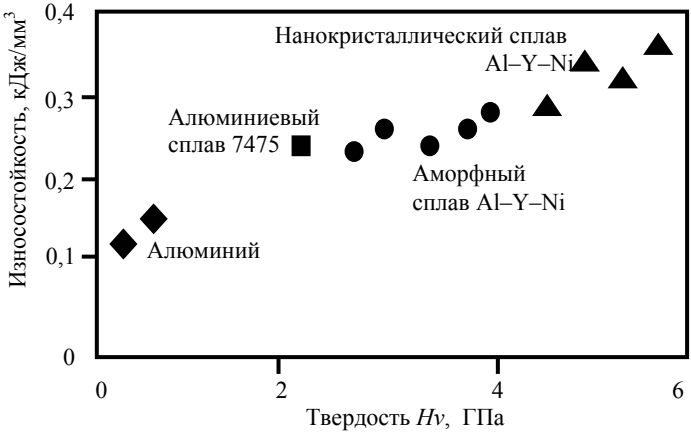


Рис. 21.28. Соотношение между износостойкостью и твердостью алюминиевых сплавов

Массивные образцы алюминиевых сплавов, имеющие наиболее высокие прочностные свойства, изготовлены из аморфных порошков. Например, уменьшение размера зерна до 30 нм привело к рос-

ту прочности термически стабильного промышленного сплава 5083 на 30 % при сохранении пластичности. Предел усталости сплава $Al_{94}Cr_1Mg_3Cu_2$, полученного методом консолидации порошков, на 30–50 % выше, чем у промышленных аналогов.

Методом консолидации аморфных порошков сплава $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ получены объемные образцы, имеющие высокие свойства при сжатии $\sigma_в$ = 1420 МПа и δ = 1 %. Получен жаропрочный алюминиевый сплав системы Al–Zr–Ni, имеющий при комнатной температуре $\sigma_в$ = 620 МПа и δ = 12 %, а при повышенных температурах механические свойства в три раза выше свойств промышленных сплавов. На рис. 21.29 представлены соотношения между прочностью и пластичностью для различных алюминиевых сплавов.

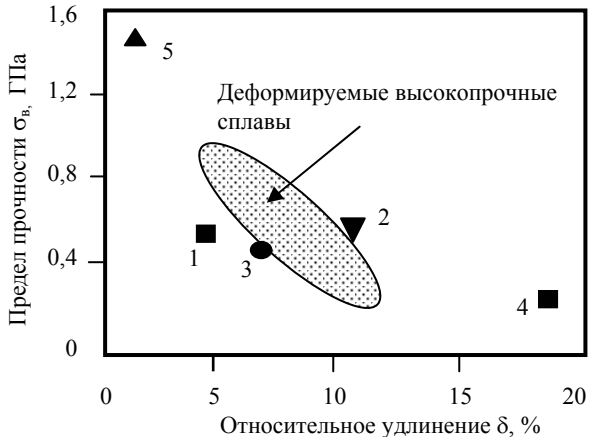


Рис. 21.29. Соотношения между прочностью и пластичностью для различных алюминиевых сплавов:
1 – сплав системы Al–Mg–Li после ИПД;
2 – компакты из порошков системы Al–Zr–Ni;
3 – сплав 5083; *4* – сплав системы Al–Mg–Cr–Zr после ИПД;
5 – компакты из порошков аморфного сплава $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$

Сочетанием теплого равноканального углового прессования с последующей термомеханической обработкой получены титан (ВТ–1) и его сплавы (ВТ–6 и ВТ–8) с мелкозернистой структурой,

имеющие более высокие прочностные свойства, чем промышленные высокопрочные сплавы (рис. 21.30). Например, предел выносливости при постоянной амплитуде напряжения повышается более чем в два раза.

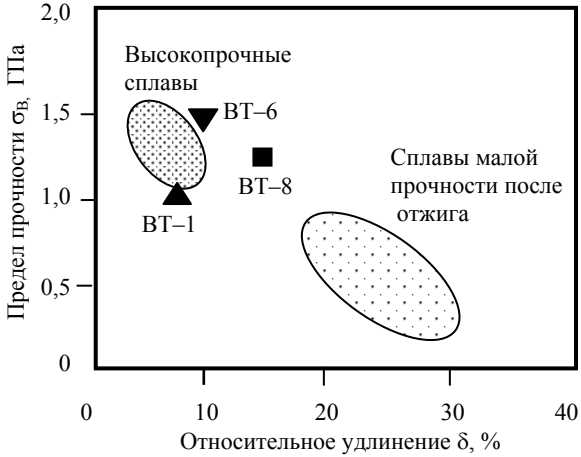


Рис. 21.30. Соотношение между прочностью и пластичностью для титановых сплавов

21.6. Применение наноматериалов

Уникальные свойства наноматериалов (частиц, волокон, пленок и объемных материалов с размером структурных фрагментов от 1 до 100 нм) обусловлены двумя причинами. Во-первых, число атомов на поверхности частиц или на границах зерен сравнимо с числом атомов, расположенных в объеме частиц или зерен, поэтому физико-химические свойства наноматериалов в значительной степени определяются свойствами этих атомов. Во-вторых, при малых размерах структурных фрагментов начинают проявляться квантовые эффекты. Такие фундаментальные свойства химических элементов, как температура плавления, модуль упругости, электропроводность и другие, которые ранее считались структурно-независимыми, зависят от размера структурных фрагментов (размера частиц, размера зерна).

Наноматериалы находят применение в таких отраслях промышленности, как химия, электроника, медицина, автомобильная промышленность, косметика и др. Это обусловлено экономическим потенциалом нанотехнологий – возможностью создания новых продуктов и материалов, обладающих новыми свойствами, возможностью сократить потребление энергии и природных ресурсов, уменьшить вредные экологические последствия. Рассмотрим области применения наноматериалов в виде отдельных частиц, покрытий и объемных материалов.

Наночастицы диаметром от 1 до 100 нм различаются по структуре (могут быть кристаллическими или аморфными), по форме (сферические, игольчатые и др.) и другим параметрам. Например, такие наноматериалы, как сажа, различные оксиды (кремния, титана, алюминия и железа), производятся многие годы в промышленных масштабах в виде сухих порошков, жидких суспензий или паст. Такие нанопорошки, как полупроводниковые теллурид кадмия CdTe и арсенид галлия GaAs, нанопорошки металлов (серебро, золото) и сплавов, а также фуллерены, производятся в небольших количествах. Рост производства нанопорошков растет из года в год.

Разработаны технологии получения углеродных, металлических и полупроводниковых наноматериалов в виде проводов, трубок и стержней. Углеродные нанотрубки находят все большее применение в электронике, в производстве новых композиционных материалов и различных устройств (например, туннельный микроскоп, нанотвердомер).

Нанесение наноструктурных покрытий и слоев, а также изменение свойств поверхности материалов открывает широкие возможности для применения новых функциональных свойств материалов. Высокие твердость и износостойкость наноструктурных покрытий применяются для защиты от износа деталей машин и механизмов. Высокие термостойкие, теплоизоляционные и коррозионные свойства покрытий используются для защиты машин и оборудования, турбин, двигателей и строительных сооружений. Высокие магниторезистивные свойства применяют для изготовления сенсоров и памяти для хранения данных, ультратонкие диэлектрические покрытия применяют в полевых транзисторах. На медицинские импланты наносят биосовместимые покрытия, используют антимик-

робные покрытия, изготавливают стерильные медицинские инструменты и перевязочный материал. Антиадгезионные, гидрофобные или гидрофильные смачивающие свойства поверхности применяют для получения самоочищающихся тканей и керамики, для создания защитных покрытий от граффити и наростов. Широко применяются оптические свойства: просветленные, фото- и электрохромные покрытия. Допированные наночастицами полупроводников стекла получили применение в качестве оптических фильтров.

Применение материалов с порами размером около нескольких нанометров, например, цеолитов (природные или синтетические алюмосиликаты) и аэрогелей, обусловлено наличием у них уникальных свойств, таких, как большая удельная поверхность (до 1000 $м^2/г$), упорядоченная система мезопор, однородное распределение пор по размерам. Пористые материалы используются в катализе, в качестве фильтров и мембран, селективных адсорбентов, сенсорных материалов (например, пористый оксид алюминия применяют в качестве сенсора влажности) и матриц для получения большого количества композиционных материалов, находят применение вследствие особых теплоизоляционных свойств. Используя пористые материалы с упорядоченной структурой пор, таких как мезопористый оксид кремния и цеолиты, удается получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической формы (в зависимости от типа пористой структуры) с узким распределением по размерам. В таких материалах удается совместить свойства свободных наночастиц с жесткостью матрицы, поскольку твердая матрица позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий, что существенно облегчает практическое применение таких материалов. Проводятся исследования по использованию магнитных нанокомпозитов на основе эпитаксиальных пленок мезопористого диоксида кремния в качестве запоминающих устройств с плотностью записи до 1 $Тб/дюйм^2$.

Разработаны методы получения объемных наноматериалов с повышенными механическими свойствами: консолидация нанопорошков, интенсивная пластическая деформация и кристаллизация из аморфного состояния. Однако они пока широкого применения еще не получили. Нанокристаллическая никелевая лента, получен-

ная методом импульсного электроосаждения, имеет высокие механические и коррозионные свойства и применяется для плакирования поверхности парогенераторов, изделий добывающей промышленности и военной техники.

Наноматериалы также находят применение в медицине, в микроэлектромеханических системах и других областях техники.

В заключение отметим, что в настоящее время становится возможным формировать наноструктуры, которые позволяют существенно улучшить свойства материалов (в несколько раз, а в ряде случаев – на порядок и более). Это, в свою очередь, позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с такими эксплуатационными параметрами, которые недостижимы при использовании традиционных материалов.

Например, повышение конструкционной прочности и износостойкости материалов при сохранении достаточной пластичности позволит: увеличить надежность и долговечность машин и конструкций, уменьшить расход металла на изготовление машин и конструкций, увеличить полезную грузоподъемность различных видов транспорта, увеличить скорость движения машин, уменьшить расход топлива и загрязнение окружающей среды.

Создание наноматериалов с повышенными в 2–3 раза демпфирующими свойствами имеет существенное значение при создании ряда новых изделий космической и медицинской техники.

Титановые наноматериалы и никелид титана являются весьма перспективными для применения в медицине вследствие их полной биосовместимости с живой тканью человеческого организма. По прогнозам экспертов в ближайшее время предполагается разработать конструкционные и специальные функциональные наноматериалы с уровнем прочностных и других физико-химических свойств, в 2–3 раза превышающих уровень лучших отечественных и зарубежных аналогов, применительно к требованиям авиакосмической, электротехнической, электронной, химической, инструментальной промышленности, вычислительной, сенсорной и медицинской техники, систем экологической безопасности.

Важную роль играет термическая стабильность наноструктурных материалов. Термическая стабильность структуры и механиче-

ских свойств НМ определяется методом их получения. Для НК Cu, Pd и Ag, полученных компактированием НП при комнатной температуре, наблюдается значительный рост зерна даже при комнатной температуре. Размер зерна около 10 нм для компактированных (до плотности 95 %) при комнатной температуре механически легированных порошков железа сохраняется до температур отжига 350 °С, при более высоких температурах отжига происходит интенсивный рост зерна. НМ, полученные методом осаждения из паровой фазы, обладают более высокой термостабильностью. Например, отжиг при 800 °С пленок золота с размером зерна 7–20 нм, полученных методом осаждения из пара, привел к росту зерна только в 2 раза.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение терминам наноматериалы, нанотехнологии и наноиндустрия.
2. Приведите примеры методов получения наноматериалов.
3. Приведите примеры методов получения нанопорошков.
4. Чем характеризуется дисперсность материала?
5. Дайте определение удельной поверхности порошка.
6. Каков размер частиц нанопорошков?
7. Назовите методы интенсивной пластической деформации.
8. Зависят ли упругие модули материала от размера зерна?
9. В чем преимущество и недостатки получения нанопорошков методом испарения и конденсации?
10. Назовите методы консолидации нанопорошков.
11. Какие методы прессования порошков Вы знаете?
12. В чем преимущество методами гидростатического прессования по сравнению с методом одноосного прессования?
13. Почему для спекания нанопорошков применяют метод микроволнового нагрева?
14. Почему применяют методы спекания под давлением?
15. Каким образом из аморфных сплавов получают наноматериалы?
16. Каким законом описывается зависимость твердости или прочности от размера зерна?
17. Влияет ли пористость на свойства материалов?

Список использованной литературы

1. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики// Рос. хим. ж., 2002, Т. XLVI. № 5. С. 4–6.

2. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: ЭЛИЗ. 2007. – 148 с.

3. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов.– М.: Академиздат, 2007. – 169 с.

4. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005. – 334 с.

5. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия кластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига. 2006. – 592 с.

6. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. – М.: Металлургия, 1988. – 192 с.

7. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

8. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.

9. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр "Академия", 2005. – 192 с.

10. Баринов С.М., Шевченко В.Я.. Прочность технической керамики. – М.: Наука. 1996. – 159 с.

11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

12. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов.// Успехи химии, 2004. Т. 73. № 9. С. 899–916.

13. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. – СПБ.: Янус, 2001. – 180 с.

14. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.

15. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005. – 432 с.

16. Падалко А.Г. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 267 с.

17. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год. /Под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2006. – 152 с.

18. Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений. – М.: Техносфера, 2006. – 424 с.

19. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое – в малом. М. http://www.nanonewsnet.ru. 2005. – 434 с.

20. Сайт журнала «Российские нанотехнологии» http://www.nanorf.ru.

21. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.

Глава 22. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Многообразие функциональных материалов (см. п. 16.1.4) настолько велико, что ни один учебник не в состоянии разместить о них полную информацию. Поэтому в настоящей главе рассмотрены в основном металлические материалы или их соединения, материалы с особыми ядерно-физическими свойствами, включая материалы с малыми и большими сечениями захвата нейтронов, поглотители, замедлители и отражатели нейтронов. Рассмотрены материалы с особыми магнитными, электрическими и тепловыми свойствами, высокими значениями твердости, упругих модулей, материалы со сверхпластичностью, с эффектом памяти формы.

22.1. Материалы с особыми ядерно-физическими свойствами

В числе материалов с особыми ядерно-физическими свойствами рассмотрим материалы с низким и высоким сечением захвата нейтронов. Для исключения паразитного захвата нейтронов материалы активной зоны должны иметь минимальное сечение захвата нейтронов. Это особенно важно для материалов активной зоны реакторов на тепловых нейтронах. Наоборот, материалы органов управления реактором, элементов защиты должны иметь максимальные сечения захвата или отражения нейтронов.

22.1.1. Материалы с малым сечением захвата тепловых нейтронов

Материалы оболочек твэлов, деталей ТВС и внутрикорпусных устройств (ВКУ) реакторов на тепловых нейтронах – это материалы с минимальными сечениями захвата нейтронов. К их числу можно отнести бериллий, магний, цирконий и алюминий (табл. 22.1). По-сути, это материалы двойного назначения, так как, являясь конструкционными, они выполняют функцию материалов, защищающих ядерное топливо от взаимодействия с теплоносителем.

Таблица 22.1

Сечения поглощения тепловых нейтронов σ_a, 10^{-28} м^2, некоторых реакторных конструкционных материалов (основы сплава)

Al	Zr	Mg	Be	Fe
0,235±0,005	0,185±0,005	0,066±0,003	0,009±0,001	2,53±0,06

Физические и механические свойства этих металлов будут изложены далее[1]. Здесь же отметим следующие моменты.

Алюминий с массовым числом 27 не имеет изотопов. Он обладает хорошими ядерными свойствами: малым сечением поглощения тепловых нейтронов (в 10 раз меньше, чем у Fe – основы сталей) (см. табл. 22.1), слабой наведенной активностью, имеет малую плотность, высокую стабильность под облучением, достаточно хорошую коррозионную стойкость в воде и воздухе, технологичен, доступен и имеет невысокую стоимость. К недостаткам алюминия следует отнести низкую температуру плавления (660 °С) и низкую жаропрочность. Именно преимущества алюминия явились причиной выбора его в качестве оболочечного материала топливных элементов исследовательских реакторов, работающих при низких температурах. В целом сплавы на основе алюминия находят применение в активной зоне реакторов на тепловых нейтронах в качестве оболочек твэлов, канальных труб, арматура и др.

Алюминий и его сплавы применяют при изготовлении матриц дисперсных твэлов для исследовательских и транспортных реакторов.

При использовании алюминиевых оболочек твэлов в реакторах, где в качестве ядерного топлива применяется металлический уран или его сплавы, температурные ограничения в активной зоне связаны с тем, что при температуре выше 200 °С при контакте уранового сердечника с алюминиевой оболочкой могут образовываться интерметаллические соединения $UA1_2$, $UA1_3$ и $UA1_4$, существенно снижающие ее прочностные характеристики.

По совокупности свойств практическое применение в ЯЭУ находят главным образом малолегированные алюминиевые сплавы[1].

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2008. Т. 6. Кн. 1.

Выбор легирующих элементов для сплавов алюминия, применяемых в реакторостроении, обусловлен необходимостью обеспечения достаточной коррозионной стойкости в воде и паре при температурах до 200–250 °С. Установлено, что *необходимым условием* приемлемой коррозионной стойкости является наличие в структуре сплава интерметаллида $FeNiAl_9$.

Определенное влияние на степень коррозионных разрушений оказывает *дисперсность интерметаллидных* фаз. Как правило, более высокую коррозионную стойкость имеют сплавы с высокодисперсными и равномерно распределенными в алюминиевой матрице частицами интерметаллидов. Поэтому положительное значение имеет легирование цирконием и титаном (до 0,15 %), так как при этом происходит измельчение структуры сплавов и сварных швов (проявляется *модифицирующее влияние* Zr и Ti).

Высокой жаропрочности и коррозионной стойкости алюминиевых сплавов можно достигнуть при использовании *порошковой металлургии.* Например, высокой стойкостью против коррозионного разрушения в водяном паре при температуре до 400 °С обладает сплав САП (спеченный алюминиевый порошок) с 10 % Al_2O_3.

Ядерные свойства сплавов типа САП лучше, чем у алюминия, так как кислород обладает ничтожным сечением поглощения тепловых нейтронов. Однако неудовлетворительные технологические свойства САП (прежде всего, плохая свариваемость) сдерживают использование этого материала для изготовления трубчатых или пластинчатых оболочек твэлов.

Кроме алюминия и его сплавов, в ядерной технике находит применение оксид Al_2O_3 в качестве уплотняющего, изолирующего, герметизирующего материала.

Цирконий обладает весьма низким сечением захвата тепловых нейтронов (см. табл. 22.1) и по совокупности необходимых свойств считается «реакторным материалом № 1 атомного века». В естественной смеси Zr состоит из пяти изотопов с массовыми числами 90 (51,46 %), 91 (11,23 %), 92 (17,11 %), 94 (17,4 %) и 96 (2,8 %). Основной вклад в величину сечения захвата σ_a вносит изотоп с массовым числом 91 ($\sigma_a = 1{,}58 \cdot 10^{-28}$ м^2).

---

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2008. Т. 6. Кн. 1. П. 23.1.

Необходимо иметь в виду, что в природе спутником циркония является гафний, содержание которого в руде достигает 1–3 %. Гафний имеет сечение захвата тепловых нейтронов в 500 раз выше, чем цирконий. Поэтому в производстве циркония проблемой является выделение гафния и снижения его содержания в цирконии до 0,010–0,015 %.

Сплавы циркония находят применение в изготовлении конструктивных элементов активных зон реакторов на тепловых нейтронах различного назначения[1]. Работоспособность циркониевых изделий определяется оптимальным сочетанием коррозионной стойкости, сопротивления радиационной ползучести и радиационному росту, приемлемого уровня пластичности, трещиностойкости и технологичности.

Магний в природе состоит из трех стабильных изотопов с массовыми числами 24 (78,6 %), 25 (10,11 %) и 26 (11,29 %), которые имеют малое сечение захвата тепловых нейтронов, что обеспечивает весьма низкое значение σ_a естественного Mg (см. табл. 22.1). Магний является материалом для оболочек твэлов реакторов на тепловых нейтронах. Специфика магния состоит в том, что он имеет низкую температуру плавления, склонность к самовоспламенению, низкую коррозионную стойкость на воздухе (особенно во влажном воздухе), в воде, Na и эвтектике Na–K, большую склонность к росту зерна. Кроме того, сплавы системы Mg-Al-Zn обладают большой склонностью к коррозионному растрескиванию под напряжением. Только в *атмосфере сухого углекислого газа* магниевые сплавы обладают *достаточной коррозионной стойкостью* при температуре до 550 °С и давлении до 5 МПа. Поэтому магниевые сплавы применяют в качестве оболочек твэлов в реакторах с графитовым замедлителем, использующих в качестве теплоносителя *углекислый газ.*

Для сплавов на основе Mg получило распространение легирование следующими элементами: A1, Zn, Mn, Zr, Be и др[1]. Легирующие элементы положительно влияют на жаропрочность и улучшают коррозионную стойкость магниевых сплавов, но существенно увеличивают сечение захвата тепловых нейтронов.

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2008. Т. 6. Кн. 1. П. 23.5.

Реакция окисления технического Mg (99,9 %) в углекислом газе, содержащем 0,06 % кислорода и 0,48 % паров воды, при температуре 400–550 °С и давлении 1,5 МПа протекает значительно медленнее, чем на воздухе, и может описываться уравнением:

$$CO_2 + Mg \rightarrow MgO + CO. \qquad (22.1)$$

Наиболее важным элементом, *повышающим коррозионную стойкость* магниевых сплавов в CO_2, является бериллий. Небольшие добавки Be (0,005–0,02 %) также повышают пластичность сплава и облегчают его обработку, уменьшают способность магниевых сплавов к самовозгоранию и повышают сопротивление окислению. Но эти же сплавы имеют и существенный *недостаток:* пониженную по сравнению с чистым Mg температуру плавления и относительно низкую жаропрочность.

Выбор магниевых сплавов для оболочек твэлов в реакторах с газовым теплоносителем CO_2 обусловлен возможностью использования в качестве ядерного топлива природного урана. С физической точки зрения это связано с необходимостью иметь минимальную потерю нейтронов деления. Поэтому легирующие элементы магниевых сплавов должны иметь минимальное сечение захвата тепловых нейтронов.

Поскольку магниевые сплавы не могут обеспечить достаточной жаропрочности при рабочей температуре 350–450°С, характерной для активной зоны реакторов с CO_2, то основным требованием, предъявляемым к ним, кроме высокой коррозионной стойкости, является не столько жаропрочность (сопротивление ползучести и разрушению), сколько наличие достаточной пластичности, препятствующей разгерметизации оболочек твэлов при деформации сердечника из делящегося материала. В этом случае важной является способность сплава компенсировать деформацию металлического урана без нарушения сплошности оболочки. Механическую прочность твэла обеспечивает сам урановый металлический сердечник.

Бериллий. Естественный Be с массовым числом 9 не имеет изотопов. Уникальные свойства бериллия, имеющего высокие значения коэффициентов тепло- и электропроводности, низкое сечение захвата тепловых нейтронов и высокое сечение рассеяния нейтронов (см. табл. 22.1), малый удельный вес и большое значение моду-

ля нормальной упругости делают его весьма привлекательным материалом для использования в активных зонах реакторов на тепловых нейтронах. Среди легких металлов Be обладает максимальной температурой плавления (1284 °C).

Сопротивление коррозии Be в воде в присутствии хлоридов и сульфатов, а также с увеличением $pH > 6{,}5$ уменьшается; оно падает с ростом температуры выше 300 °C. Бериллий стоек в сухом кислороде до 650 °C, в водяном паре и влажном кислороде – до 600 °C, в CO_2 – до 700 °C. При $T = 500$ °C он стоек в Na, содержащем 0,01 % O_2; при $T = 600$ °C стоек в Li и эвтектике Pb-Bi.

Бериллий находит применение в нейтронных источниках для пуска ядерных реакторов. Материалы этих источников (^{239}Pu–^{9}Be, ^{226}Ra–^{9}Be, ^{210}Po–^{9}Be, ^{124}Sb–^{9}Be) способны по реакциям типа (α, n) и (γ, n) рождать нейтроны:

$$^{9}\mathrm{Be} + {}^{4}\mathrm{He} \rightarrow {}^{12}\mathrm{C} + {}_{0}n^{1}; \qquad (22.2)$$

$$^{9}\mathrm{Be} + \gamma \rightarrow {}^{8}\mathrm{Be} + {}_{0}n^{1}, \qquad (22.3)$$

где ^{239}Pu и ^{210}Po являются источниками α-частиц, ^{226}Ra – источником и α-, и γ-лучей, а ^{24}Sb – только γ-лучей.

22.1.2. Материалы органов регулирования работы ядерного реактора

В процессе работы активная зона реактора находится в критическом состоянии при регулируемом избытке реактивности. Необходимая реактивность поддерживается путем поглощения избыточных нейтронов деления ядерного топлива специальными *поглощающими материалами*. К поглощающим относят материалы с высокими значениями сечений захвата нейтронов, например более $100 \cdot 10^{-28}$ м^2 для тепловых нейтронов и $1 \cdot 10^{-28}$ м^2 для быстрых нейтронов. Управление реактивностью осуществляется также изменением концентрации борной кислоты в теплоносителе.

В ядерной физике известно, что в зависимости от энергии нейтронов и размера ядер материалов поглощение может проходить в режиме *резонансного* или *нерезонансного* поглощения. Исходя из этих представлений поглощающие материалы можно отнести к группе резонансного и нерезонансного поглощения нейтронов. К

последней группе материалов относятся боросодержащие материалы. Во всем диапазоне энергии нейтронов их сечение поглощения изменяется по закону $1/v$, где v – скорость нейтронов. К резонансным поглотителям относятся Hf, Eu, Dy, Gd, Sm и другие.

С точки зрения реакций взаимодействия нейтронов с ядрами поглощающие материалы являются (n, α)- и (n, γ)-поглотителями. К первой группе относятся материалы на основе изотопа ^{10}B, в которых при поглощении нейтронов образуется гелий и радиоактивный тритий по реакциям:

$$^{10}\mathrm{B} + n \rightarrow {}^{3}\mathrm{H} + 2^{4}\mathrm{He}, \qquad (22.4)$$

$$^{10}\mathrm{B} + n \rightarrow {}^{7}\mathrm{Li} + {}^{4}\mathrm{He}. \qquad (22.5)$$

Остальные материалы относятся к (n, γ)-поглотителям, в которых при захвате нейтрона образуется изотоп с большей массой или другой элемент с испусканием γ-кванта.

Поглощающие материалы бывают *выгорающие* и *невыгорающие*. К первым относятся материалы, плотность поглощающих ядер которых в процессе облучения уменьшается. Например, гадолиний и европий. Наличие цепочки дочерних изотопов последнего с большим сечением поглощения нейтронов не только не снижает его эффективность, но в определенных случаях может вызвать ее увеличение. К выгорающим относятся также (n, α)-поглотители.

Таким образом, материалы можно характеризовать сечениями поглощения тепловых нейтронов, представляющими интерес для реакторов на тепловых нейтронах, и сечениями поглощения быстрых нейтронов, представляющими интерес для реакторов на быстрых нейтронах. В табл. 22.2 перечислены элементы с большими сечениями поглощения тепловых нейтронов.

Наиболее часто используются такие элементы, как бор, кадмий, гадолиний и гафний, причем бор и гадолиний только в виде соединений. Например, бор используют в трех модификациях: в соединении с углеродом (B_4C), в металлических матрицах (коррозионностойкие стали или сплавы) и в виде боридов. Редкоземельные элементы (Eu, Gd, Dy и Sm) применяют в соединениях с кислородом (оксиды) или в виде дисперсных включений в сталях, цирконии, алюминии и тугоплавких металлах.

Таблица 22.2

Свойства поглощающих материалов

Элемент	Атомная масса, а.е.м.	$T_{пл}$, °С	ρ, 10^3 кг/м^3	σ_a, 10^{-28} м^2	Относительное содержание в земной коре, 10^{-4} %
Бор (^{10}B)	10,0	2300	2,4	3840	2,8
Бор (природный)	10,82	2300	2,45	755	14,0
Кобальт	58,94	1495	8,71	37	0,23
Родий	102,91	1960	12,4	156	0,001
Серебро	107,88	961	10,5	63	0,04
Кадмий	112,41	321	8,65	2450 2400	0,15
Индий	114,82	156	73	196	0,1
Самарий	150,35	1052	7,75	5600 6500	6,5
Европий	153,0	900	5,22	4300 4500	1,1
Гадолиний	157,26	1350	7,95	46000 44000	6,4
Диспрозий	162,51	1400	8,56	950 1100	4,5
Эрбий	167,27	1550	91,1	173 166	2,5
Тулий	168,94	1650	9,35	127	0,2
Лютеций	174,99	1750	9,74	112 108	0,8
Гафний	178,5	2222	13,1	105 115	20
Тантал	180,95	2996	16,6	21	0,1
Рений	186,22	3180	21,0	86	0,001
Иридий	192,2	2442	22,4	440	0,001
Золото	197,0	1063	19,3	99	0,005
Ртуть	200,61	–39	13,6	380	0,5

Примечание: разброс значений σ_a – по данным разных источников.

При наличии большого сечения поглощения нейтронов (как у Gd) происходит быстрое истощение (выгорание) ядер вследствие их перехода в слабо поглощающие ядра. Поэтому органы регулирования, изготовленные из сильных поглотителей нейронов, будут

терять свою эффективность к концу топливного цикла. Благодаря особенностям поглощения нейтронов сильные поглотители, например редкоземельные элементы, используются в качестве выгорающих поглотителей. Количество ядер этих элементов в активной зоне постепенно снижается, что необходимо учитывать при формировании загрузки активной зоны.

Поглощающие материалы должны обладать рядом необходимых свойств для успешной работы в реакторных условиях: механической прочностью; высокой коррозионной стойкостью; химической и размерной стабильностью; доступностью и низкой стоимостью; технологичностью.

Поглощающие материалы в виде стержней используются для регулирования мощности реактора и его быстрой остановки (система управления и защиты – СУЗ). В этом случае их можно назвать стержнями *аварийной защиты*.

Основными материалами, используемыми для изготовления регулирующих стержней легководных реакторов, являются сплав 80%Ag–15%In–5%Cd и карбид бора (B_4C), причем карбид бора и в реакторах на быстрых нейтронах. Сплав Ag–In–Cd обладает достаточной размерной стабильностью, срок службы его в реакторных условиях может достигать до 10 и более лет, но является достаточно дорогим из-за высокой стоимости серебра и индия, и по стоимости превышает гафний. Температура плавления сплава составляет около 800 °C.

При применении сплава Ag–In–Cd как поглощающего материала СУЗ существуют сложности. Во-первых, сплав имеет низкую коррозионную стойкость в высокотемпературной воде, насыщенной кислородом. Поэтому при нарушении герметичности оболочки стержней СУЗ возникает проблема, связанная с коррозией поглощающего материала. Во-вторых, в сплаве образуются долгоживущие изотопы, испускающие γ-излучение. Это затрудняет захоронение сборок СУЗ в конце срока их службы.

В последние годы, особенно после известных аварий на АЭС, возросли требования к поглощающим материалам и другим элементам активной зоны реакторов при работе в аварийных ситуациях, связанных, например, с набросом мощности и повышением

температуры активной зоны. Поэтому необходимы материалы-поглотители с высокой температурой плавления. За рубежом на реакторах PWR проводят работы по замене металлического сплава 80%Ag–15%In–5%Cd на другие поглотители.

Общая тенденция для органов регулирования ядерных реакторов – переход на (n, γ)-поглотители, комбинированное их использование с (n, α)-поглотителями, повышение эффективности материалов (например, применение двойных поглотителей – HfB_2 и обогащение по изотопу ^{10}B), использование поглощающих материалов с высокой температурой плавления и коррозионной стойкостью.

Карбид бора недорогой и является основным материалом органов регулирования реакторов. Природный бор состоит из двух изотопов (19% ^{10}B и 81% ^{11}B). Первый изотоп имеет очень высокое сечение поглощения тепловых нейтронов ($\sim 3{,}84 \cdot 10^{-24}$ м$^{-2}$). Естественный бор имеет более низкую поглощающую способность из-за разбавления бора-10 бором-11. Для изготовления изделий из B_4C (в этом виде бор употребляется наиболее часто) преимущественно используются методы порошковой металлургии. Карбид бора представляет собой тугоплавкий материал, имеющий температуру плавления между 2340 и 2480 °С. Для заполнения труб из коррозионно-стойкой стали карбидом бора используется метод вибрационного уплотнения. Могут применяться также таблетки, изготовленные методом горячего прессования в графитовых формах при температуре 2200°С.

Бор можно использовать также в комбинации с металлическими матрицами из таких материалов, как алюминий, медь или железо. Смесь Al с 35–50 % бора известна под названием *борал*. Листовой борал в алюминиевых оболочках используют, прежде всего, в качестве материала защиты. Однако его можно применять и для органов регулирования. Основная проблема при использовании B_4C заключается в его распухании в результате образования газообразного гелия по реакциям (22.4) и (22.5). Выделяющийся газообразный гелий вызывает распухание поглощающего материала, в результате чего в коррозионно-стойких стальных трубках возникают напряжения, которые могут привести к их разрушению.

Примеры использования поглощающих материалов в органах управления реакторов приведены в табл. 22.3.

Таблица 22.3

Использование поглощающих материалов в органах регулирования ядерных реакторов

Тип реактора	Поглощающий материал	Страны Запада	Россия*
		Доля поглотителя, %	
Водо-водяной под давлением (ВВЭРД)	B_4C $Dy_2O_3 \cdot TiO_2$ Бористая сталь Ag-In-Cd(Hf)	33 – 2 65	95 (ВВЭР-1000) 5 (ВВЭР-1000) 100 (ВВЭР-440) –
Водо-водяной кипящий (ВВЭРК)	B_4C Бористая сталь	99,8 0,2	– 100 (ВК-50)
С графитовым замедлителем	B_4C Бористая сталь Cd, Hf	15 81 4	100 (РБМК-1000) – –
На быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем	B_4C B_4C EuB_6, Ta Eu_2O3 + Mo	92 92 8 –	95 (БН-600) 60 (БОР-60) 40 (БОР-60) 5 (БН-600)
Тяжеловодный	B_4C Ag-In-Cd Бористая сталь Hf, Cd, Co	7 7 1 85	– – – –

* Данные 1995 г.

Номенклатура поглощающих материалов постоянно обновляется. Так, в реакторах ВВЭР-1000 в России с конца 1995 г. началось внедрение титаната диспрозия Dy_2TiO_5, с 1997 г. в реакторах ВВЭР-1000 Украины – металлического гафния. Ведутся работы по замене в органах регулирования РБМК-1000 (РБМК-1500) и ВВЭР-440 карбида бора на титанат диспрозия. В реакторах PWR и BWR планируется использование Hf вместо сплава Ag-In-Cd, а также диборида HfB_2 и B_4C с обогащением 40–70 % по изотопу ^{10}B для реакторов PWR. Стержни СУЗ с различными поглощающими материалами имеют разные сроки эксплуатации (табл. 22.4).

Таблица 22.4

Достигнутые эксплуатационные характеристики стержней СУЗ

Тип реактора	Поглощающий материал	Максимально достигнутый ресурс, лет	
		Россия	В мире
Водо-водяной под давлением (ВВЭР, PWR)	B_4C (порошок)	3*	–
		5**	–
	B_4C (таблетки)	–	8
	Бористая сталь	18	–
	$Dy_2O_3 \cdot TiO_2$ (порошок)	4*	–
	80%Ag-15%In-5%Cd		21
	Hf (без оболочки)	–	15
Водо-водяной кипящий (ВК-50, BWR)	Бористая сталь	31	–
	B_4C (порошок)	–	6
	Hf (пластины)	–	8
С графитовым замедлителем (РБМК)	B_4C (кольцо)	7	–
	B_4C (порошок)	4	–
	Бористая сталь	3	
На быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем	B_4C (80–90 % ^{10}B)	550 эфф. сут	550 эфф. сут
	Eu_2O_3 + Me	3	–
	B_4C (природный)	2	–
		–	
Исследовательские	Eu_2O_3 (порошок)	12	–
	$Dy_2O_3 \cdot TiO_2$	18	–
	Cd	2	–
	B_4C	85	–
	Hf	9	6

* Стержни автоматического регулирования.

** Стержни аварийной защиты.

Ранее рассматриваемые тантал, гексаборид европия EuB_6 и бориды металлов с различным обогащением по изотопу ^{10}B как в России, так и за рубежом признаны неперспективными и не нашли практического применения из-за предъявляемого жесткого требования по обеспечению высокой физической эффективности поглощения быстрых нейтронов с энергией $E > 0{,}1$ МэВ.

Требованию обеспечения высокой эффективности поглощения быстрых нейтронов удовлетворяют только ^{10}B и изотопы Eu в комбинации с замедляющими материалами, например с гидридом цир-

кония, что создает «ловушечный» эффект – снижение энергии нейтронов и более эффективное их поглощение.

22.1.3. Перспективные материалы органов регулирования

Поскольку сплав Ag–In–Cd имеет высокую стоимость, а при использовании B_4C встречаются определенные технические проблемы, поиски материалов органов регулирования реакторов не прекращаются. Некоторые такие материалы и данные по их свойствам приведены в табл. 22.5.

Гафний привлекает все большее внимание как материал органов регулирования, который можно использовать вместо дорогостоящего сплава Ag–In–Cd и вместо B_4C, склонного к газовому распуханию под действием гелия. Естественный гафний является смесью из шести изотопов, два из которых (^{174}Hf и ^{177}Hf) имеют очень большие сечения поглощения тепловых нейтронов. Большое сечение резонансного поглощения надтепловых нейтронов делает Hf особо эффективным поглощающим материалом.

Принципиальные преимущества Hf заключаются в том, что его коррозионная стойкость превышает коррозионную стойкость циркония и его сплавов, так что он может применяться без оболочки; обладает необходимой механической прочностью, хорошей стабильностью и способен сохранять высокие механические свойства при облучении; легко обрабатывается с помощью общепринятых методов обработки металлов. Гафний имеет меньшую стоимость, чем сплав Ag–In–Cd, но большую, чем B_4C. Срок службы стержней из гафния может превышать срок службы регулирующих стержней из сплава Ag–In–Cd и карбида B_4C.

Гафний используется во многих ядерных реакторах, включая реакторы военно-морского флота, и показывает хорошую работоспособность. В реакторах типа BWR предполагается использовать регулирующие стержни из сплава гафния, легированного небольшими добавками циркония, без оболочек. Рассматривается также возможность использования комбинации различных материалов. Пирогафнаты (см. табл. 22.5) представляют собой смеси одного или нескольких редкоземельных элементов с гафнием.

Таблица 22.5

Сравнение характеристик B_4C и сплава Ag–In–Cd с характеристиками альтернативных материалов регулирующих стержней

Материал*	Компенсирующая способность относительно B_4C	Стоимость относительно B_4C	Коррозионная стойкость в воде при 315 °C
B_4C	1	1	Плохая
AgInCd	0,85	Выше в 10–15 раз	Средняя
Hf	0,85	Выше в 4–8 раз	Хорошая
B	1,1	Выше в 3–5 раз	Плохая
Eu	~ 0,9	Выше в 30 раз	То же
Eu_2O_3	~ 0,95	Выше в 20–25 раз	Нет данных
EuB_6	~ 1,1	Выше в 20–30 раз	То же
Eu_2O_3+70%B_4C	> 1	Вероятно 10	Плохая
CdB_6	> 1	Вероятно > 5	То же
Пирографнаты**	0,93	Вероятно > 2	Хорошая
W + 70 % B_4C	~ 1	Вероятно > 2	Плохая

* Все материалы, кроме металлического Eu, имеют $T_{пл}$ > 2000 °C; все совместимы с оболочками из сплавов на основе железа и никеля.

** Смесь оксидов гафния и редкоземельных металлов; типичный состав $DySmHf_2O_7$.

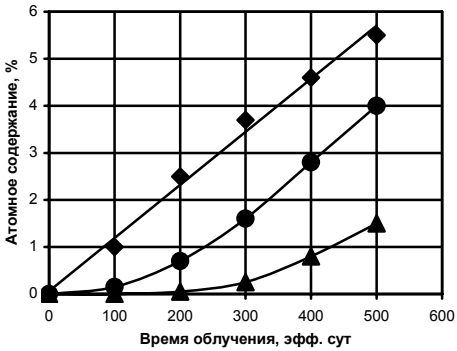


Рис. 22.1. Зависимость изменения содержания изотопов тантала и вольфрама в гафнии от времени облучения в реакторе СМ: ^{181}Ta (■), ^{183}W (●) и ^{184}W (▲)

Таблица 22.6

Максимальные скорости поглощения нейтронов изотопами Hf, Ta и W в активной зоне ректора СМ-2

Изотоп	Скорость поглощения нейтронов, 10^{-9} $с^{-1}$			
	$E < 0{,}6$ эВ	0,6 эВ $< E <$ 0,1 МэВ	$E >$ 0,1 МэВ	Всего спектра
^{176}Hf	123,74	0,68	0,04	14,46
^{177}Hf	218,02	8,52	0,33	226,87
^{178}Hf	49,10	1,88	0,03	51,01
^{179}Hf	23,97	1,28	0,07	25,31
^{180}Hf	7,62	0,33	0,02	7,97
^{181}Hf	23,38	1,02	0,02	12,42
^{182}Hf	0,00	0,00	0,61	0,61
^{181}Ta	12,15	33,82	0,43	46,51
^{182}Ta	5085,2	182,78	0,07	5268,1
^{183}Ta	23,90	1,14	0,08	25,12
^{182}W	12,48	31,00	0,04	43,51
^{183}W	6,21	18,49	0,05	24,74
^{184}W	1,08	0,84	0,03	1,95

При нейтронном облучении изменяется изотопный и химический состав гафния (рис. 22.1). После облучения в реакторе СМ-2 в течение 500 эфф. суток накопление тантала в гафнии может составлять более 5 %, причем его накопление растет линейно. Наряду с танталом при больших временах облучения накапливаются изотопы вольфрама ^{183}W и ^{184}W. При этом, как видно из табл. 22.6, некоторые образующиеся в Hf изотопы имеют высокую скорость поглощения нейтронов, особенно – изотоп ^{182}Ta.

22.1.4. Выгорающие поглотители

В легководных реакторах современных конструкций применяются *стержневые выгорающие поглотители* (СВП), предназначенные для компенсации избыточной реактивности в начале топливного цикла, а также для профилирования мощности в активной зоне для достижения оптимального выгорания топлива. Они представляют собой стержневые конструкции из твердых поглотителей, расположенные в определенных участках активной зоны реактора. При нейтронном облучении количество ядер поглощающего мате-

риала постепенно уменьшается, причем это уменьшение приблизительно соответствует уменьшению количества делящихся ядер в активной зоне.

В качестве выгорающих поглотителей используют материалы на основе бора: либо таблетки из смеси оксида алюминия и карбида бора ($A1_2O_3$–B_4C), либо боросиликатное стекло. Стержневые выгорающие поглотители размещают в определенных тепловыделяющих сборках (ТВС) либо в свободных направляющих каналах для регулирующих стержней, либо вместо некоторых твэлов. В реакторах BWR в каждой ТВС имеется несколько твэлов, полностью заполненных таблетками из однородной смеси диоксида урана и оксида гадолиния (UO_2–Gd_2O_3). Концентрация Gd_2O_3 изменяется в пределах от 1 до 5 %.

Выгорающие поглотители применяют в виде таблеток из смеси $A1_2O_3$ с 3,5–6,9 % B_4C и боросиликатного стекла. Таблетки изготавливают методом горячего прессования или методом холодного прессования и спекания порошков с плотностью менее 90 % от теоретической, загружают в циркониевые трубки и устанавливают в определенные ТВС. Основная проблема заключается в возможном гидрировании циркониевых трубок. При использовании боросиликатного стекла (массовое содержание B_2O_3 около 12,5 %) возникает проблема обращения с трансмутационным гелием, выделяющимся внутри оболочки.

Большой интерес представляет использование в качестве выгорающего поглотителя гадолиния в водо-водяных реакторах. Во-первых, Gd обеспечивает хорошую компенсацию реактивности в начале топливного цикла. Во-вторых, оксид гадолиния в отличие от бористых соединений можно легко смешивать с UO_2, а не загружать его в отдельные стержни. В результате большого сечения захвата тепловых нейтронов (обусловленного высокими сечениями захвата нечетных изотопов гадолиния ^{155}Gd и ^{157}Gd) гадолиний более полно выгорает к концу топливного цикла, превращаясь в изотопы ^{156}Gd и ^{158}Gd с низкими значениями сечения захвата нейтронов. Это приводит к лучшему балансу нейтронов и, следовательно, к лучшему использованию топлива.

В хорошо спроектированных и правильно расположенных СВП можно добиться более равномерного распределения мощности и меньшей утечки нейтронов. Применение Gd в смеси с UO_2 упрощает расчеты физики активной зоны, так как нет замещения воды, необходимо очень слабое замещение топлива, можно легко оптимизировать размещение ТВС. Кроме этого, исключаются проблемы, связанные с обработкой и захоронением стержней, заполненных активированным поглощающим материалом.

Применение Gd не лишено недостатков и, в частности, смесь UO_2–Gd_2O_3 имеет меньшую (по сравнению с UO_2) теплопроводность и более низкую температуру плавления, что вынуждает осуществлять эксплуатацию при пониженных тепловых нагрузках и изготовление ТВС становится более сложным.

Однако преимущества применения гадолиния весьма весомые и существует несколько возможных конфигураций взаимного расположения диоксидов урана и гадолиния, показанных на рис. 22.2.

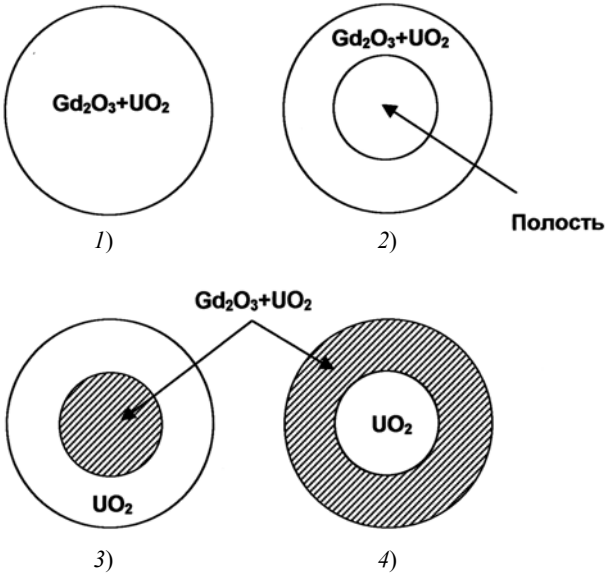


Рис. 22.2. Различные конструкции (*1*–*4*) таблеток из смесей оксидов гадолиния и урана. Конструкция *1* наиболее проста в изготовлении

Комбинированные таблетки могут иметь определенные преимущества, однако они более сложны по конфигурации и требуют больших материальных затрат при изготовлении.

Влияние гадолиниевых таблеток на общую реактивность топлива в зависимости от выгорания показано на рис. 22.3. Из представленных на рисунке графиков видно, что чем выше массовое содержание гадолиния, тем меньше изменяется реактивность в течение всего срока службы активной зоны, и при использовании таблеток, содержащих однородные уран-гадолиниевые смеси, реактивность топлива может быть практически постоянной в течение всего топливного цикла.

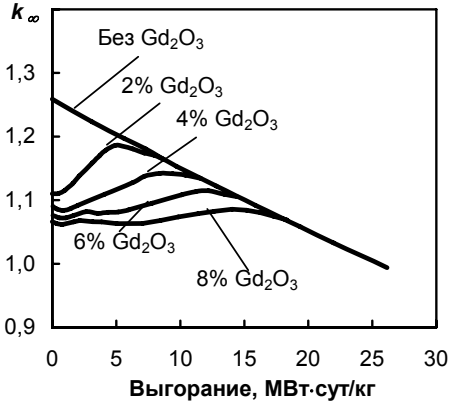


Рис. 22.3. Изменение общей реактивности реактора в процессе выгорания топлива. Рассмотрены случаи, когда среднее обогащение топлива составляет 3,7 % и в ТВС содержатся по 26 стержней с таблетками из гомогенных смесей Gd_2O_3 и UO_2

22.1.5. Материалы – замедлители нейтронов

Реакторы на тепловых нейтронах работают на медленных или тепловых нейтронах (с энергией около 0,025 эВ). При этом используется то преимущество, что медленные нейтроны легче поглощаются ядрами ^{235}U и вызывают большее число делений, чем нейтроны более высоких энергий. Однако образующиеся при делении нейтроны имеют высокую энергию, которая в среднем составляет от 1 до 2 МэВ, что требует их замедления. Процесс замедления можно наглядно продемонстрировать на примере бильярдных шаров, сталкивающихся с другими шарами. При столкновении с шаром той же массы движущийся бильярдный шар может терять

большую часть своей энергии и даже всю энергию, если столкновение лобовое и без вращения. Если бильярдный шар сталкивается со значительно более тяжелым шаром, скажем, с шаром для игры в кегли, то последнему будет передана очень малая часть энергии, и бильярдный шар просто отскочит в другую сторону. Этот пример показывает, что эффективными замедлителями нейтронов являются материалы с легкими ядрами. С этой точки зрения ядра водорода, масса которых почти равна массе нейтронов, являются наилучшими замедлителями нейтронов.

Вода – хороший замедлитель, поскольку она содержит большое количество водорода. Расчеты показывают, что нейтрон с энергией 2 МэВ претерпевает в воде в среднем 19,6 столкновения, прежде чем он замедлится до энергии 0,025 эВ. Другое требование к хорошему замедлителю заключается в том, что он должен иметь высокое сечение рассеяния нейтронов. В этом случае будет иметь место большое число столкновений в единицу времени и повысится вероятность замедления нейтрона до того, как он будет захвачен или потеряется в результате утечки. Произведение среднего числа столкновений ξ до *термолизации* нейтрона на макроскопическое сечение рассеяния Σ_s называется *замедляющей способностью* материала.

Еще одно требование к хорошему замедлителю состоит в том, что он должен иметь низкое сечение поглощения нейтронов Σ_a, чтобы баланс нейтронов не слишком ухудшался из-за непродуктивного поглощения нейтронов в массе замедлителя. Мерой этой характеристики может служить отношение $\xi\Sigma_s/\Sigma_a$, которое называется *коэффициентом замедления*. В табл. 22.7 перечислены широко используемые материалы замедлителей и их наиболее важные характеристики.

Обычная вода имеет наиболее высокую замедляющую способность, но и наиболее высокое сечение поглощения (микроскопическое сечение поглощения водорода составляет около $0{,}33\cdot10^{-28}$ м^2). Из-за этого вода в некоторых случаях не может быть использована в качестве замедлителя. Например, ядерный реактор с природным ураном нельзя сделать критическим, если нейтроны будут замед-

ляться обычной водой. Воду можно с успехом использовать в качестве замедлителя, если топливо будет слегка обогащено.

Таблица 22.7

Характеристики наиболее широко используемых замедлителей

Характеристика	Замедлитель				
	H_2O	D_2O	Be	BeO	C
Относительная атомная масса	18,0	20,0	9	25,0	12,0
Плотность ρ, кг/м^3	1000	1100	1840	2860	1570
Макроскопическое сечение рассеяния Σ_s, м$^{-1}$	164	35	74	66	39
Макроскопическое сечение поглощения Σ_a, м$^{-1}$	2,2	$8{,}5\cdot10^{-3}$	0,11	$6{,}2\cdot10^{-2}$	$3{,}7\cdot10^{-2}$
Среднее число столкновений до термализации ξ	19,6	35,7	88,4	107	115
Замедляющая способность $\xi\Sigma_s$, м$^{-1}$	150	18	16	11	6,3
Коэффициент замедления $\xi\Sigma_s/\Sigma_a$	70	2100*	150	180	170

* Коэффициент замедления чистой тяжелой воды составляет 12000. Величина 2100 приведена для материала, содержащего 99,8 % D_2O и 0,2 % H_2O.

Низкая стоимость воды, отличная замедляющая способность и возможность ее использования в качестве теплоносителя послужили основанием для разработки наиболее широко используемых энергетических реакторов на тепловых нейтронах, в которых применяется топливо, обогащенное до 2–4 % (ВВЭР, РБМК и др.). Используемая в реакторах вода должна быть свободна от примесей, чтобы свести к минимуму процессы коррозии, образования отложений и активации теплоносителя.

Вода в реакторе подвержена радиолизу, в процессе которого образуются газообразные водород и кислород. Это – процесс разложения воды под действием ионизирующего излучения. Вследствие специфических условий реакторной установки (высокие температуры, дополнительные химические добавки в теплоноситель первого контура) процесс радиолиза может изменяться. Если для радио-

лиза чистой воды при низкой температуре реакция имеет вид: $2H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$, то, например, для первого контура реакторов с водой под давлением: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$, а в кипящих реакторах радиолиз протекает в условиях, особо благоприятствующих разложению водного теплоносителя, так как водород и кислород удаляются вместе с паром и концентрация продуктов радиолиза в водной фазе стремится к нулю.

Кроме водорода H_2, кислорода O_2 и перекиси водорода H_2O_2, при радиолизе воды могут образовываться также радикалы H, OH, HO_2 и др. и новые устойчивые в воде ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- в результате целого ряда промежуточных реакций. Например, $H_2O \rightarrow H_2O^+ + e$, после чего появляющийся ион H_2O^+ и свободный электрон за время, измеряемое ничтожными долями секунды, реагируют с молекулами воды: $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$, $e + H_2O \rightarrow H_2O^- \rightarrow H + OH^-$.

Процесс радиолиза воды необходимо контролировать. Обычно на практике радиолиз водного теплоносителя не вызывает заметных изменений его физико-химических свойств. Однако следует иметь в виду возможность вторичных неблагоприятных явлений в результате радиолиза: отрицательное влияние некоторых продуктов разложения воды на коррозионную стойкость конструкционных материалов; возможность образования взрывоопасной смеси кислорода и водорода; отрицательное влияние газообразных продуктов разложения на условия теплопередачи и на реактивность реактора. Бороться с этими неблагоприятными факторами можно, вводя в теплоноситель водород. Для поддержания необходимой концентрации водорода, обеспечивающей подавление процессов радиолиза, в контур, как правило, вводят аммиак, в результате разложения которого по реакции: $2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$ создается необходимая концентрация водорода в водном теплоносителе.

Другая проблема, связанная с использованием воды, заключается в том, что она взаимодействует с цирконием при повышенных температурах с образованием оксида циркония и водорода. Основной недостаток воды – низкая температура кипения. С одной стороны, этот факт лимитирует наивысшую температуру пара (тепловой КПД АЭС), а с другой стороны – требует использования высо-

кого давления, что налагает определенные требования на конструкционные материалы.

Тяжелая вода вместо атомов водорода содержит атомы дейтерия. Ее замедляющая способность не так высока, как у обычной воды, однако сечение поглощения нейтронов тяжелой воды значительно меньше, чем легкой (см. табл. 22.7). Из всех материалов-замедлителей тяжелая вода характеризуется наиболее высоким коэффициентом замедления. Гетерогенный реактор с природным ураном может быть сделан критическим, если в качестве замедлителя используется тяжелая вода, например, канадские реакторы *CANDU*. В реакторе тяжелая вода применяется в качестве замедлителя, а легкая вода – в качестве теплоносителя, но тяжелая вода может использоваться одновременно для обеих целей. Основной недостаток тяжелой воды заключается в ее высокой стоимости. Из 6666 молекул обычной воды одна является молекулой тяжелой воды. Для разделения воды на тяжелую и легкую фракции были разработаны промышленные методы. Физические свойства тяжелой воды похожи на свойства обычной воды. Она замерзает при температуре 3,82 °С и закипает при 101,42 °С, в связи с чем в тяжеловодных реакторах, как и в легководных, необходимо поддерживать высокое рабочее давление. Плотность тяжелой воды при комнатной температуре составляет 1100 кг/м^3.

Замедлители из других водородосодержащих материалов. Водород в замедлителях может использоваться в форме органических углеводородов и в форме гидридов металлов. Идея использования в реакторах органических полифенилов (воскоподобных материалов) изучалась в течение ряда лет, но не вышла за пределы экспериментальной стадии. Были изучены замедлители в виде различных смесей изомерных полифенилов, характеристики замедления которых не очень сильно отличались от характеристик замедления воды. Однако было установлено, что свойства органических материалов ухудшаются в результате совместного воздействия облучения и температуры.

Другая форма водородосодержащего замедлителя – гидрид циркония ZrH_2, получаемый путем нагревания металлического Zr в газообразном водороде при температуре около 350°С. Материал имеет хорошие характеристики замедления и используется в экспе-

риментальных реакторах. Например, в конструкции реактора *TRIGA* (США), предназначенного для обучения, исследований и получения изотопов замедлитель в виде ZrH_2 однородно перемешан с ураном в твэлах. Поэтому температура замедлителя точно и быстро повторяет температуру топлива. Ввиду этого реакторам *TRIGA* свойственны безопасность и высокая стабильность, так как они характеризуются большими отрицательными температурными коэффициентами реактивности.

Графит широко используется в энергетических реакторах в качестве замедлителя. В России и ближнем зарубежье работают несколько канальных реакторов большой мощности с графитовым замедлителем и легководным теплоносителем (РБМК), в США на АЭС *Fort St. Vrain* – охлаждаемый гелием, в Великобритании – углекислым газом реакторы с графитовым замедлителем.

Графит высокой чистоты имеет хорошие характеристики замедления нейтронов и удовлетворительные механические свойства. Он является хорошим проводником тепла и относительно недорогостоящим материалом. Реакторный графит получают искусственно (встречающийся в природе графит довольно сильно загрязнен) путем графитизации нефтяного кокса.

Графит является аллотропической формой углерода и стабилен при всех температурах. В процессе нагрева при атмосферном давлении графит не плавится, а переходит в газообразную фазу (сублимирует) при 3650 °С. Графит имеет гексагональную кристаллическую структуру, состоящую из слоев атомов углерода, плотно упакованных в базовой плоскости, расположенных друг над другом. Из-за относительно большого расстояния между слоями напряжение сдвига слоев небольшое (это делает порошок графита хорошим смазочным материалом). Благодаря специфической кристаллической структуре графит является чрезвычайно анизотропным. Его электрические, тепловые и механические свойства зависят от кристаллографической ориентации. Свойства различных изделий из графита изменяются в широких пределах. Плотность реакторного графита составляет 1600–1700 кг/м^3, что существенно меньше теоретической плотности, равной 2260 кг/м^3 вследствие пористости изготавливаемого промышленностью графита.

В табл. 22.8 приведены характеристики реакторного графита в двух направлениях: вдоль оси экструзии и перпендикулярно этой оси. Прочность на растяжение, измеренная в двух направлениях, сильно отличается: увеличивается с ростом температуры, достигая максимума при температуре около 2500 °С (при этой температуре прочность почти в 2 раза выше, чем при комнатной температуре). С дальнейшим повышением температуры прочность быстро падает. Графит имеет высокое сопротивление ползучести при температурах ниже 1500 °С, однако при более высоких температурах эта характеристика снижается. Графит хорошо переносит воздействие термических ударов и термических напряжений. Благодаря этому материал может с успехом использоваться при высоких температурах (например, в высокотемпературных реакторах).

Таблица 22.8

Свойства реакторного графита вдоль и поперек оси экструзии

Свойства	Вдоль оси	Поперек оси
Коэффициент термического расширения α, $К^{-1}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность λ, Вт/(м·К)	172	130
Прочность на растяжение $\sigma_в$, МПа	13,8	4,8
Прочность на изгиб $\sigma_{из}$, МПа	14,5	14,5
Прочность на сжатие $\sigma_{сж}$, МПа	41,4	41,4
Модуль упругости E, ГПа	10,3	7,6

Основные проблемы, возникающие при использовании графита, связаны с его химическим сродством к кислороду, парам воды, диоксиду углерода и металлам. Эти проблемы решаются путем применения инертного газообразного гелия в качестве теплоносителя и строгого контроля за отсутствием паров воды в системах первого контура.

Особое внимание уделялось поведению графита при облучении. Бомбардировка нейтронами может привести к изменению размеров изделия, хотя при повышенных температурах этот эффект менее выражен вследствие влияния отжига на кристаллическую структуру графита.

Хорошо известное воздействие облучения на графит заключается в *накоплении внутренней энергии* и в последствиях, связанных с

выделением этой энергии. Явление имеет название «*эффект Вигнера*». При температурах ниже 350 °С, когда отжиг радиационных дефектов не происходит, степень радиационного повреждения графита со временем увеличивается и в кристаллической решетке аккумулируется накопленная энергия. Если метастабильный материал (с накопленной энергией) быстро переходит в стабильную форму, накопленная избыточная энергия может мгновенно выделяться и вызывать резкое повышение температуры. Например, в результате облучения при невысоких температурах до флюенса нейтронов ~ 10^{23} $м^{-2}$ в материале может накопиться до 1,69 МДж/кг графита. При выделении этой энергии графит может нагреться до 1000 °С. Реакторы с графитовыми замедлителями, работающие при низких температурах, периодически подвергаются контролируемому медленному нагреву так, чтобы отжиг радиационных повреждений происходил без катастрофического повышения температуры графита. Крупная авария с перегревом реактора, предназначенного для производства плутония, произошла в 1957 г. в Уиндскейле (Великобритания). Авария началась при нормальном периодическом отжиге реактора для удаления накопленной энергии, вызвала серьезные повреждения реактора и привела к большому выделению радиоактивности в окружающую среду.

В случае работы при высоких температурах эта проблема несущественна, поскольку отжиг и выделение накопленной энергии происходят непрерывно.

22.1.6. Материалы – отражатели нейтронов

Нейтроны, находящиеся вблизи поверхности активной зоны ядерного реактора, могут покинуть ее и, следовательно, не будут принимать участие в цепной реакции. Такая утечка нейтронов наружу активной зоны ухудшает баланс нейтронов и должна быть сведена к минимуму. Для уменьшения потерь нейтронов в результате утечки вокруг активной зоны используют *отражатели,* назначение которых состоит в рассеянии нейтронов, покидающих активную зону, и отражении их обратно в зону без поглощения. Отношение числа нейтронов, отраженных в активную зону с по-

верхности отражателя, к числу нейтронов, достигших поверхности отражателя, называется *альбедо*. К хорошим отражателям предъявляются те же требования, что и к хорошим замедлителям. Поэтому в качестве *отражателей тепловых нейтронов* используются такие материалы-замедлители, как обычная и тяжелая вода, бериллий и графит. Их альбедо составляет от 0,82 (для H_2O) до 0,97 (для D_2O). В быстрых реакторах замедление нейтронов нежелательно, и для отражателей можно использовать материалы, хорошо рассеивающие нейтроны. Материалами *отражателей быстрых нейтронов* обычно являются тяжелые элементы, имеющие высокую плотность и большое сечение рассеяния быстрых нейтронов. В качестве отражателей можно использовать также воспроизводящие материалы (^{232}Th и ^{238}U).

Низкое сечение захвата тепловых нейтронов и малая плотность обеспечили широкое применение Be и его оксида BeO в ядерно-энергетических установках подводных лодок и космических спутников, в исследовательских реакторах в качестве замедлителя и отражателя нейтронов. По этой причине Be и его оксид нашли применение в различных конструкциях испытательных реакторов типа *MTR* (материаловедческий), *ETR* (технологический) и др.

22.1.7. Материалы защиты от излучения

Материалы защиты от нейтронов и излучения используют в ядерных установках для защиты персонала и оборудования. Защита осуществляется окружением источника излучения защитными или строительными стенами, которые поглощают большую часть испускаемого излучения и доводят это излучение до безопасного уровня. Применительно к ядерно-энергетическим установкам требуется защита от нейтронов, гамма-излучения, электронов и тяжелых ионизированных частиц, включая α-частицы, протоны, осколки деления и т. д..

Тяжелые ионы и β-частицы имеют небольшую длину свободного пробега, и защита от них не представляет проблемы. Поток нейтронов и γ-излучение необходимо ослаблять для защиты персонала. Следует отметить, что β-частицы дают вторичное излучение в процессе ослабления и поглощения в материалах. Это излучение со-

стоит из рентгеновского излучения, имеющего непрерывный спектр (так называемое тормозное излучение), и из пар γ-квантов с энергией 0,51 МэВ, образующихся при аннигиляции позитрона и электрона.

Для *защиты от нейтронов* материал должен обладать хорошей замедляющей способностью (включать легкие элементы) и иметь большое сечение поглощения нейтронов.

Для *защиты от γ-излучения* материал должен иметь высокие характеристики рассеяния и поглощения γ-излучения. Ослабление γ-излучения происходит в результате его взаимодействия с электронами и электромагнитным полем ядер. Поэтому если объем защиты имеет критическое значение, предпочтительно использовать тяжелые материалы (например, свинец), имеющие большое число электронов, хотя при равной массе все материалы имеют более или менее одинаковые характеристики защиты.

Вода из-за ее хороших свойств и низкой стоимости является широко распространенным материалом защиты. Она отлично замедляет нейтроны, хорошо их поглощает и при наличии слоя достаточной толщины обеспечивает необходимую защиту от γ-излучения. Во многих исследовательских реакторах активные зоны расположены в бассейнах глубоко под водой, которая одновременно является теплоносителем, замедлителем, отражателем и материалом защиты, а также позволяет осуществлять визуальный контроль активных зон. Отработавшее топливо, выгруженное из легководных реакторов, хранится в заполненных водой бассейнах на территории АЭС, причем для обеспечения защиты над топливом предусмотрен слой волы достаточной толщины (около 4 м).

Другими водородосодержащими материалами, используемыми для создания защиты, могут быть парафин и полиэтилен.

Для ослабления γ-излучения используются материалы различной формы (листы, кирпичи и т. д.) из таких тяжелых элементов, как свинец, железо или вольфрам. Борал, представляющий собой смесь карбида бора с алюминием, в виде листов, плакированных алюминием, широко использовался для защиты от нейтронов и γ-излучения. Таким образом, для защиты от реакторного излучения можно использовать и легкие, и тяжелые элементы. Однако нет

смысла выбирать наиболее эффективный материал защиты, так как любое вещество взаимодействует с излучением и, если это вещество имеется в достаточном количестве, поглощает его. При нахождении оптимального решения необходимо учитывать вопросы, связанные со стоимостью материалов и наличием свободного пространства для размещения защиты. В промышленных энергетических реакторах, где свободного пространства много, а стоимость материалов должна быть сведена к минимуму, используются такие распространенные и дешевые материалы, как вода и бетон (тяжелый бетон). Последний является дешевым и эффективным материалом защиты и используется в качестве строительного материала для создания элементов конструкций.

22.2. Материалы с особыми магнитными и электрическими свойствами

22.2.1. Магнитные материалы

Особенности воздействия магнитного поля на диа-, пара- и ферромагнетики. Магнитные свойства твердого тела[1] определяются магнитными моментами его атомов, ионов и электронов проводимости, а также их взаимодействием с ближайшими атомами в кристаллической решетке. Частицы, имеющие электрический заряд, обладают магнитным моментом, пропорциональным массе частиц. Исключением являются нейтроны, обладающие магнитным моментом, но не имеющие заряда. Электроны – основной источник магнетизма вещества. Они обладают двумя магнитными моментами: орбитальным и спиновым (внутренним механическим).

Напомним, что для характеристики магнитных свойств материалов используют определенные физические величины: H – напряженность магнитного поля; B – индукция; μ – проницаемость. Между ними существует соотношение:

$$B = \mu H. \qquad (22.6)$$

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2008. Т. 1. П. 3.6.

Для характеристики магнитных материалов используют термин *намагниченность* (магнитный момент единицы вещества), которая связана с напряженностью магнитного поля соотношением:

$$I_m = \chi_m H, \qquad (22.7)$$

где χ_m – магнитная восприимчивость.

Под действием внешнего магнитного поля в материале возникает собственное магнитное поле B_i, расположенное параллельно или антипараллельно внешнему магнитному полю:

$$B = B_0 + B_i = \mu_0 H + \mu_0 I_m = \mu_0 H(1 + \chi_m) = \mu_0 \mu H, \qquad (22.8)$$

где B_0 – магнитная индукция в вакууме; μ_0 – магнитная постоянная (магнитная проницаемость вакуума); μ – относительная проницаемость материала, которая показывает, во сколько раз магнитная индукция в материале больше, чем в вакууме:

$$\mu = B/B_0. \qquad (22.9)$$

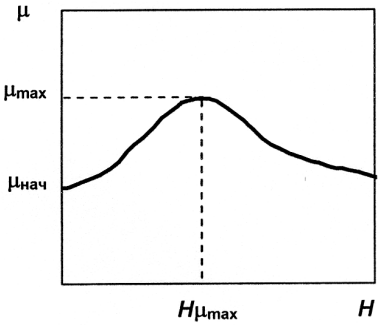


Рис. 22.4. Зависимость магнитной проницаемости от приложенного магнитного поля

В электротехнике используются начальные и максимальные значения магнитной проницаемости в зависимости от величины индукции B и приложенного магнитного поля H (рис. 22.4):

$$\mu_{нач} = \lim_{H \to 0} B/\mu_0 H \text{ и } \mu_{max} = B_{max}/\mu_0 H_{max}. \qquad (22.10)$$

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества делятся на *сильномагнитные* (ферромагнетики и ферримагнетики) и *слабомагнитные* (диамагнетики и парамагнетики). В сильномагнитных веществах даже в отсутствие внешнего поля существует магнитное упорядочение, и это связано с взаимодействием между атомами.

Классификацию веществ по магнитным свойствам осуществляют по их реакции на воздействие магнитного поля.

В *диамагнетиках* магнитный момент является результатом воздействия внешнего магнитного поля на молекулярные токи и направлен навстречу внешнему магнитному полю: $\chi_m = -(10^{-6}–10^{-7})$;

$|\mu| < 1$. Магнитная восприимчивость слабо изменяется с температурой. Диамагнетиками являются все вещества с ковалентной связью, щелочено-галоидные кристаллы, неорганические стекла, полупроводники $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, а также ряд металлов: Cu, Ag, Au, Zn, Hg, Ga и др.

Парамагнетики – это вещества с некомпенсированными магнитными моментами. Магнитный момент парамагнетика равен нулю. Магнитная восприимчивость слабо зависит от температуры: $\chi_m = (10^{-6}–10^{-3})$; $|\mu| < 1$. К парамагнетикам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, соли железа, никеля, кобальта, а также ряд металлов: Al, Na, Mg, Ta, W и др.

В *ферромагнетиках* при определенном значении темпера туры θ_K – температуре Кюри, наблюдается магнитная упорядоченность, соответствующая параллельному расположению спинов в макроскопической области материала даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Магнитная восприимчивость достигает больших положительных значений (до 10^6) и сильно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. В целом магнитные свойства ферромагнитных материалов обусловлены особенностями электронного строения атомов и взаимодействием между ними. К ферромагнитным материалам относятся переходные металлы, атомы которых имеют недостроенные внутренние электронные оболочки- Fe, Ni, Co, а также их сплавы и соединения. При низких температурах ферромагнетиками становятся некоторые редкоземельные материалы – Gd, Tb, Tm, Er, Dy и некоторые соединения редкоземельных металлов типа RCo_5, где R – Sm, Pr, Ce.

В ферромагнетиках между электронными оболочками соседних атомов происходит обменное взаимодействие и возникает так называемая обменная сила *Z*, ориентирующая магнитные моменты атомов параллельно друг другу. Это приводит к образованию в ферромагнитных материалах областей однородной намагниченности – *магнитных доменов*. Обменная сила зависит от отношения межатомного расстояния к радиусу незаполненной электронной оболочки a/r. Ферромагнитные свойства материалов проявляются при отношениях $a/r = 3{,}1–6{,}6$.

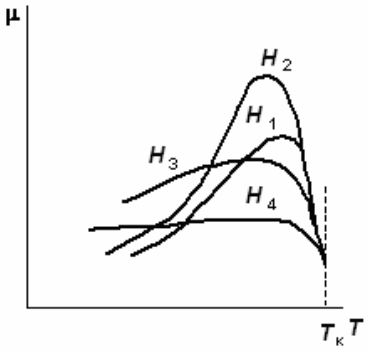


Рис. 22.5. Температурная зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика при различных значениях напряженности магнитного поля: $H_4 > H_3 > H_2 > H_1$; H_1 соответствует $\mu_{нач}$

Другая особенность ферромагнитных материалов – сильная зависимость магнитного состояния от напряженности внешнего магнитного поля и температуры. При температурах выше точки Кюри (для Fe – 768 °C; Ni – 358 °C; Co – 1130 °C) материал теряет ферромагнитные свойства и становится парамагнетиком. На рис. 22.5 показана температурная зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика при различных значениях напряженности внешнего магнитного поля.

Возрастание магнитной проницаемости μ с увеличением температуры связано с ослаблением сил, препятствующих смещению доменных границ и повороту магнитных доменов. Резкий спад магнитной проницаемости при высокой температуре вызван резким уменьшением спонтанной намагниченности доменов. На начальных этапах (малые значения H) имеет место упругое смещение границ доменов.

Начальный этап обратим, поскольку при снятии слабого магнитного поля доменные границы возвращаются в исходное положение и остаточной намагниченности не возникает. При дальнейшем увеличении H происходит необратимое смещение доменных границ и этому моменту соответствует максимальный угол наклона кривой магнитной проницаемости (см. рис. 22.5). В области высоких значений H (сильные магнитные поля) снижение μ объясняется техническим насыщением ферромагнетика.

Поскольку магнитная проницаемость связана с напряженностью магнитного поля H и индукцией B соотношением

$$\mu = B/\mu_0 H, \qquad (22.11)$$

то она соответствует тангенсу угла наклона и величины взаимосвязаны, т.е. когда все магнитные моменты ориентированы, состояние магнитного насыщения характеризуется индукцией насыщения B_s.

Одной из важных особенностей ферромагнитных материалов является *магнитная анизотропия* (т.е. зависимость от направления в кристаллической решетке). Для различного типа кристаллических решеток существует разные направления легкого, среднего и трудного намагничивания (табл. 22.9).

Таблица 22.9

Направления характерного намагничивания металлов с разной кристаллической решеткой

Материал	Направление характерного намагничивания		
	Легкое	Среднее	Трудное
ОЦК (Fe)	[100] или [001]	[110]	[111]
ГЦК (Ni)	[111]	[110]	[010]

При намагничивании и перемагничивании ферритного материала его геометрические размеры могут изменяться. Это явление называется *магнитострикцией*.

Явление *магнитного гистерезиса* связано с отставанием магнитной индукции от напряженности внешнего поля. Если проводить цикл *перемагничивания* ферромагнетика, то получим замкнутую кривую – петлю гистерезисного цикла.

Потери при перемагничивании. При перемагничивании ферромагнетика в переменных полях происходят потери энергии, связанные, как правило, с нагревом материала. Потери – это мощность электрического тока, рассеиваемая в ферромагнетике при перемагничивании.

В электротехнике часто используют значение *удельных потерь*, отнесенных к единице массы материала. Суммарные потери мощности складываются из *потерь на гистерезис* $P_г$ и на *вихревые токи* $P_в$ (Вт/кг):

$$P = P_г + P_в. \qquad (22.12)$$

Потери на гистерезис обусловлены необратимыми процессами перемагничивания:

$$P_г = \eta f B^n_{max}, \qquad (22.13)$$

где η – коэффициент, зависящий от вида материала; f – частота тока, Гц; B_{max} – максимальная индукция, Тл; n = 1,6–2,0.

Потери на гистерезис за один цикл перемагничивания прямо пропорциональны площади петли гистерезиса.

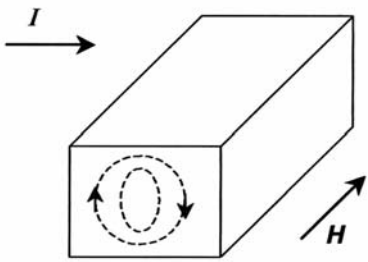


Рис. 22.6. Схематическое изображение возникновения вихревых токов в ферромагнетике при перемагничивании

Потери на вихревые токи связаны с возникновением ЭДС индукции I и появлением вихревых токов в сердечнике, находящемся в переменном магнитном поле в плоскости, перпендикулярной направлению вектора $\boldsymbol{H}$ (рис. 22.6). Потери на вихревые токи могут быть оценены по формуле:

$$P_{\text{в}} = \xi B^2_{\max} f^2 h/d\rho, \quad (22.14)$$

где ξ – коэффициент, зависящий от материала и геометрии сердечника; h – толщина материала; d – плотность; ρ – удельное сопротивление материала сердечника.

Потери на вихревые токи пропорциональны частоте тока и при высоких значениях f составляют примерно 80–90 % потерь. В технической литературе употребляют следующее обозначение: $P_{1,0/400}$ = 0,1 Вт/кг.Это означает, что при максимальной индукции 1,0 Тл и частоте тока 400 Гц потери составляют 0,1 Вт/кг.

В ферромагнетиках возможны также дополнительные потери, связанные с *магнитной вязкостью* материала (*магнитным последействием*), зависящей от времени действия магнитного поля.

Классификация магнитных материалов. *Магнитомягкие* материалы способны намагничиваться до насыщения в слабых полях и обладают высокой магнитной проницаемостью и малыми потерями при перемагничивании. Считают, что намагничивание магнитомягких материалов происходит в основном за счет *смещения междоменных* границ. Условно к магнитомягким материалам относят материалы со значением коэрцитивной силы H_c < 800 А/м. Эти материалы находят свое применение в деталях трансформаторов, электромагнитах, электрических машинах и т.д.

Магнитотвердые материалы отличаются высокой удельной энергией, возрастающей с увеличением индукции B_r, и высокой коэрцитивной силой H_c > 4 кА/м. Намагничивание происходит за

счет *вращения вектора намагниченности*, хотя в некоторых сплавах на основе редкоземельных элементов преобладает смещение междоменных границ. Основное применение этих материалов – постоянные магниты.

Магнитные материалы специального назначения – особая категория магнитных материалов. К ним относятся термомагнитные и магнитострикционные материалы, СВЧ-ферриты, материалы с прямоугольной петлей гистерезиса и др.

Магнитомягкие металлы и сплавы. *Технически чистое железо* (армко-железо) является основным компонентом при изготовлении магнитных материалов, представляет собой низкоуглеродистую сталь с содержанием углерода менее 0,05 % и минимальным количеством примесей других элементов. Процесс получения технически чистого железа связан с восстановлением чистой руды, а также электролитическими и карбонильными процессами, например металлокерамическая технология конденсации газообразного пентакарбонильного железа $Fe(CO)_5$. Магнитные и электрические свойства железа, полученного различными методами, приведены в табл. 22.10.

Таблица 22.10

Магнитные и электрические свойства электротехнического железа

Материал	Проницаемость		$H_{коэр}$, А/м	B_s, Тл	ρ, мкОм·м
	$\mu_{нач}$	μ_{max}			
Технически чистое	250–400	3500–4500	50–100	2,18	0,1
Электролитическое	600	15000	30	2,18	0,1
Карбонильное	2000–3000	20000	6,4	2,18	0,1

Карбонильное железо обладает высокими значениями магнитной проницаемости и индукции насыщения, а также низкой коэрцитивной силой. Вследствие высокого значения потерь на вихревые токи основная область его применения – полюсные наконечники электромагнитов, электроприводы реле, экранирующие корпуса и т.д.

На магнитные свойства железа существенно влияют химический состав, структура, размер зерна, искажения кристаллической ре-

шетки и механические напряжения. Поэтому для улучшения магнитных свойств необходимо проводить отжиг напряжений и очищение материала от примесей путем переплавки в вакууме или в водородной атмосфере, а также термообработку, позволяющую получать структуру с крупным зерном.

Электротехнические стали – твердорастворные сплавы железа с кремнием Fe–(0,5–5)% Si. Кремний позволяет переводить углерод из цементитной фазы в графит (действует как раскислитель), а также связывает вредные газы (прежде всего, кислород), способствует росту зерен и уменьшению магнитной анизотропии и магнитострикции. Добавки кремния снижают электросопротивление сплава, и, соответственно, потери на вихревые токи. При содержании Si выше 5% механические свойства ухудшаются за счет увеличения хрупкости и твердости. Магнитные свойства электротехнической стали можно улучшить в процессе холодной деформации (образование текстуры) и последующего отжига.

Магнитные и электрические свойства различных марок сталей представлены в табл. 22.11.

Первая цифра в маркировке электротехнических сталей обозначает вид прокатки и структурное состояние: 1 – горячекатаная изотропная; 2 – холоднокатаная изотропная; 3 – холоднокатаная анизотропная с ребровой структурой. *Вторая цифра* обозначает содержание кремния в массовых процентах, *третья* и *четвертая* – значения гарантированных потерь и магнитную индукцию соответственно.

Высокое содержание Si (класс 5) применяют, если требуются малые потери при гистерезисе и вихревых токах и высокая магнитная проницаемость в слабых и средних полях. Холоднокатаные текстурированные стали имеют высокую магнитную проницаемость в слабых полях и более низкие удельные потери по сравнению с горячекатаными сталями. Холодная деформация обычно приводит к ухудшению магнитных свойств материала. В большинстве своем пределы изменения электротехнических характеристик следующие: $\mu_{нач}$ = 200–600, μ_{max} = 3000–8000, H_c = 10–65 А/м, B_s = =1,95–2,02 Тл, ρ = 0,25–0,6 мкОм·м.

Таблица 22.11

Магнитные и электрические свойства сталей (толщиной листа 0,35 мм), применяемых в энергетическом машиностроении

Марка стали	Магнитная индукция B, Тл, при различных значениях напряженности поля H		Удельные потери P, Вт/м, при перемагничивании с параметрами поля:		Удельное электросопротивление ρ, мкОм·м
	1 кА/м	10 кА/м	1,0/50 Тл/Гц	1,5/50 Тл/Гц	
1511 горячекатаная	1,3	1,9	1,35	3,0	0,6
2412 холоднокатаная	1,35	1,95	1,15	2,5	0,5
3415 холоднокатаная анизотропная	0,1*	2,5**	0,46	1,03	0,5

* При H = 1,61 кА/м.
** При H = 1,9 кА/м.

Пермаллои представляют собой железоникелевые сплавы с высокой проницаемостью в слабых полях. Их разделяют на *низконикелевые* (40–50 % Ni) и *высоконикелевые* (72–80 % Ni). Такая разница связана с различным сочетанием магнитоэлектрических свойств сплавов в зависимости от содержания никеля (рис. 22.7).

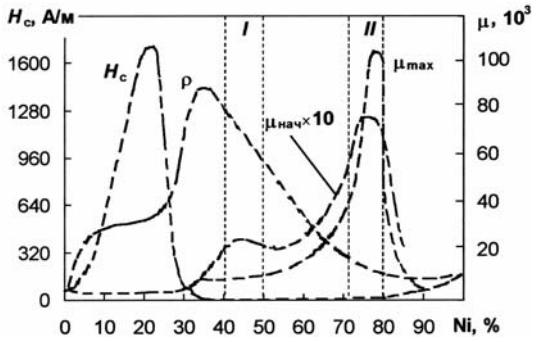


Рис. 22.7. Зависимость магнитных характеристик железоникелевых сплавов от содержания никеля

Характерным для данной зависимости является то, что кривая $\mu_{нач}$ при различном содержании никеля имеет два максимума, а также существенное различие в удельном электросопротивлении для низконикелевой (*I*) и высоконикелевой (*II*) областей. Такое изменение характеристик расширяет область применения данных сплавов.

Обе группы пермаллоев для улучшения электромагнитных свойств легируют различными элементами, включая Mo, Cr, Cu и др. Изделия из данных сплавов выпускают в виде тонких холоднодеформированных листов и ленты, которые при последующем высокотемпературном отжиге приобретают высокие магнитные характеристики. Поверхность деталей покрывают тонким слоем оксидов кремния, магния или алюминия. В процессе сборки и эксплуатации сердечников из пермаллоев недопустимы механические напряжения (например, сдавливание обмоткой).

Высокие магнитные характеристики у пермаллоев связаны с низкими значениями намагниченности насыщения и малой кристаллографической анизотропией (табл. 22.12).

Таблица 22.12

Электромагнитные характеристики разных групп пермаллоев

Содержание никеля, %	$\mu_{нач}$	μ_{max}	H_c, А/м	B_s, Тл	ρ, мкОм·м
50	2000–3000	50000–60000	6	1,55	0,5
78,5	7000–14000	100000–200000	2	1,05	0,25

Марки пермаллоев и их характерные свойства представлены в табл. 22.13. Сплавы групп 1 и 3 чаще всего используются для изготовления малогабаритных трансформаторов, реле, магнитных экранов; группы 2 – для сердечников импульсных трансформаторов, аппаратуры высоких частот, работающей без подмагничивания.

Альсиферы – сплавы на основе железа, содержащие алюминий и кремний. Для получения высоких магнитных характеристик (например, $\mu_{нач}$ = 35400, μ_{max} = 117000 и H_c = 1,76 А/м) используют следующий оптимальный состав сплава: Fe–9,6%Si–5,4%Al.

Таблица 22.13

Марки пермаллоев и их свойства

Группа сплавов	Типичные марки	Характерные свойства
1	79НМ, 80НХС, 81НМА, 83НФ	Наивысшая магнитная проницаемость в слабых полях
2	50НХС	Высокая магнитная проницаемость и повышенное удельное сопротивление в слабых полях
3	45Н, 50Н	Повышенная магнитная проницаемость и индукция насыщения
4	50НП, 79НМП, 34НКМП, 65НП	Прямоугольная петля гистерезиса, анизотропия магнитных свойств

Альсиферы характеризуются высокой твердостью и повышенной хрупкостью, поэтому легко размалываются в порошки, которые часто являются ферритной составляющей *магнитодиэлектриков.*

Область применения альсиферов – магнитные экраны, корпуса приборов, фасонные детали магнитоприводов и другие изделия, работающие в постоянных магнитных полях. Однако из-за их повышенной хрупкости толщина изделий должна находиться в пределах 1–2 мм.

Магнитомягкие ферриты наиболее широко представлены шпинельной структурой $MeFe_2O_4$, где Me – двухвалентный катион металла (чаще всего это Ni, Zn и Mn). Самопроизвольная намагниченность ферритов обусловлена спиновыми магнитными моментами трехвалентных ионов железа и двухвалентных ионов металла, между которыми существует косвенное обменное взаимодействие через ионы кислорода. Магнитомягкие ферриты применяют в деталях магнитоприводов, работающих в слабых и сильных магнитных полях в импульсном режиме с частотой до 100 МГц, а также при изготовлении магнитных усилителей, катушек индуктивности и т.д.

Механические свойства магнитомягких ферритов сходны со свойствами керамических материалов: хрупкость и недопустимость обработки резанием, но возможна шлифовка.

Для обозначения марок ферритов используется величина магнитной проницаемости. Магнитные и электрические свойства трех марок никель-цинковых ферритов приведены в табл. 22.14.

Таблица 22.14

Магнитные свойства некоторых магнитомягких ферритов

Марка феррита	μ_{max}	H_c, А/м	ρ, Ом·м
2000 НН	7000	12	10
200 НН	300	160	10^3
10 ВЧ	40	3700	10^8

Специальные магнитные материалы представляют собой материалы с цилиндрическими магнитными доменами. Для них характерна малая коэрцитивная сила $H_c < 10$ А/м. Специальные магнитные материалы используют при изготовлении запоминающих устройств, где величина коэрцитивной силы сильно влияет на быстродействие устройства. В качестве примера таких материалов можно привести следующие.

Ортоферриты типа $RFeO_3$, где R – редкоземельный элемент (Y, Sm, Eu, Yb, Er). Ортоферриты характеризуются высокой подвижностью магнитных доменных границ. На таких носителях помещается информация плотностью 10^4–10^5 Кбит/м^2.

Аморфные магнитные пленки (см. пп. 20.10, 20.14) сплавов систем Gd–Co и Gd–Fe обладают относительно низкой стоимостью. Плотность информации на таких носителях 10^6–10^7 Кбит/м^2.

Гексагональные ферриты типа $BaFe_{12}O_{13}$. Их применение ограничено вследствие высокой намагниченности насыщения и низкой подвижности доменных границ.

Магнитодиэлектрики применяются для изготовления устройств, работающих в высокочастотных полях. Они обладают более стабильными свойствами, чем ферриты, но по ряду магнитных характеристик уступают им. Магнитодиэлектрики – композиционный материал, в котором мелкоизмельченные частицы ферромагнетика (альсифер, карбонильное железо, пермаллой) связаны немагнитной матрицей – жидким стеклом, стеклоэмалями и др. (табл. 22.15).

Магнитодиэлектрики используются в качестве сердечников электротехнических устройств, получаемых прессованием под давлением $\sim 2 \cdot 10^3$ МПа.

Таблица 22.15

Магнитные свойства некоторых ферромагнетиков

Основа магнитодиэлектрика	Марка	$\mu_{нач}$
Альсифер	ТЧ-90	79–91
	ВЧ-22	19–24
Карбонильное железо	Р10	2,9
	Р100	1,55

Магнитотвердые материалы применяются для изготовления постоянных магнитов многочисленных устройств, используемых в электротехнике, автоматике, приборостроении, электронике и т.п. Характерная особенность таких материалов – высокая коэрцитивная сила. Для сохранения этого свойства необходимо затруднить перемагничивание материала, для чего помимо выбора химического состава используют следующие виды термомеханической обработки, оптимизирующей структуру материала: закалка на мартенсит; дисперсионное твердение сплава; создание высоких внутренних механических напряжений и др. Основная цель такой обработки – затруднение процессов смещения доменных границ. Высококоэрцитивные сплавы получают специфическую магнитную структуру в результате охлаждения в сильном магнитном поле.

Сплавы на основе Fe–Ni–Al. Сплавы могут быть дополнительно легированы кобальтом, медью и титаном, характеризуются высокой твердостью и хрупкостью, и поэтому магниты из них изготавливают методом литья с последующей обработкой шлифованием с применением алмазного инструмента, ультразвука и т.д. Рассмотрим некоторые марки этих сплавов.

Бескобальтовый сплав марки ЮНД обладает небольшой стоимостью, но также и невысокими магнитными характеристиками.

Высококобальтовые сплавы ЮНДК15, ЮНДК18 содержат более 15 % кобальта. Это магнитоизотропные сплавы с высокими магнитными характеристиками. Добавка титана (сплав ЮНДК40Т8), позволяет получить наиболее высокую коэрцитивную силу.

Металлокерамические магниты получают из различных сплавов методом порошковой металлургии. Для получения порошка используют литые сплавы Fe–Ni–Al–Co и деформируемые сплавы

типа Cu–Ni–Co, Cu–Ni–Fe, Fe–Co–Ni, Pt–Co и Ag–Mn–Al. Механическая прочность металлокерамических магнитов в 3–6 раз выше, чем у литых, но пористость (3–5 %) снижает остаточную индукцию на 10–20 %.

Магнитотвердые ферриты изготавливают на основе бария ($BaO{\cdot}6Fe_2O_3$), кобальта ($CoO{\cdot}Fe_2O_3$) и стронция ($SrO{\cdot}6Fe_2O_3$). Высокая коэрцитивная сила этих соединений связана с малым размером кристаллических зерен и сильной магнитокристаллической анизотропией. Магниты из ферритов можно использовать при высоких частотах, что обусловлено высоким значением удельного сопротивления (у бариевых ферритов $\rho \sim 10^4$–10^7 Ом·м). Недостатками таких магнитов являются высокая хрупкость, твердость и сильная температурная зависимость свойств, но стоимость их в 10 раз ниже, чем у высококобальтовых сплавов.

Сплавы на основе РЗМ. Наибольший интерес представляют соединения RCo_5 и R_2Co_{17}, где R – редкоземельный металл (Sm, Pr). Также иногда используют сложные тройные сплавы $R_2(Co_{1-x}Fe_x)$ со значением $x < 0{,}6$. Сплавы на основе РЗМ обладают высоким значением коэрцитивной силы. Магниты из этих сплавов получают жидкофазным спеканием из порошков после прессования при высокой температуре в атмосфере инертного газа.

22.2.2. Материалы с особыми электрическими свойствами

Электропроводность металлов в теории свободных электронов описана достаточно подробно[1]. Согласно квантовой теории, движение электрона сквозь решетку металла можно рассматривать как распространение волны де Бройля. Волна рассеивается при соударении с ионным остовом кристаллической решетки, и средняя длина свободного пробега, т.е. расстояние, проходимое волной без рассеяния, в зависимости от чистоты металла может составлять $\bar{l} \sim 100a$ (a – параметр решетки).

Длина свободного пробега зависит от интенсивности тепловых колебаний решетки, в результате чего возможно появление локаль-

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2007. Т. 1. П. 3.5.

ных неоднородностей электронной плотности и рассеяния электронов на фононах.

Характеристика электропроводящих материалов. При описании электропроводящих материалов используют следующие характеристики.

Удельная электрическая проводимость:

$$\gamma = (8\pi/3)e^2n^{2/3}\ \bar{l}/\hbar, \qquad (22.15)$$

где e – заряд электрона; n – концентрация свободных электронов; $\bar{l}$ – средняя длина свободного пробега между соударениями с узлами решетки.

Удельное электросопротивление представляет собой обратную величину по отношению к проводимости:

$$\rho = 1/\gamma. \qquad (22.16)$$

При низких температурах (вблизи абсолютного нуля) сопротивление практически не зависит от температуры. Согласно правилу Маттисена

$$\rho = \rho_{пр} + \rho_{т}, \qquad (22.17)$$

где $\rho_{пр}$ и $\rho_{т}$ – примесная и тепловая составляющие сопротивления соответственно. Поэтому с ростом температуры вклад в электросопротивление вносят тепловые колебания ионов решетки. Согласно закону Видемана–Франца–Лоренца:

$$\rho\lambda = L_0T, \qquad (22.18)$$

где λ – теплопроводность металла; T – температура; L_0 – число Лоренца, равное $2{,}45\cdot10^{-8}$ (В/К)^2.

Данное соотношение справедливо для случая, когда столкновение электронов с ионами решетки носит упругий характер. Зависимость электросопротивления от температуры имеет сложный вид в зависимости от используемого температурного интервала.

Ход зависимости определяют: температура плавления $T_{пл}$; температура Дебая (характеристическая температура, при которой $k\theta_D = \hbar\nu_D$, где ν_D – максимальная частота колебаний в кристаллической решетке); $T_{кр}$ – температура перехода в сверхпроводящее состояние (рис. 22.8).

В области остаточного сопротивления (интервал *I*) для металлов, не являющихся сверхпроводниками, электросопротивление

практически не зависит от температуры. Пунктирная линия соответствует сверхпроводящим материалам.

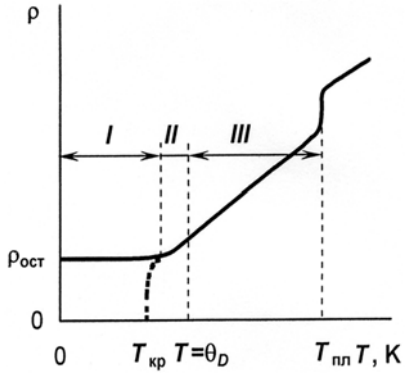


Рис. 22.8. Зависимость электросопротивления от температуры

В интервале *II* происходит возбуждение новых частот тепловых колебаний решетки, приводящих к рассеянию заряда (происходит увеличение электросопротивления согласно $\rho \sim T^5$).

В интервале *III* ($T > \theta_D$) спектр колебаний является полностью возбужденным и электросопротивление зависит от температуры линейно вплоть до температуры плавления.

При переходе металла в жидкое состояние сопротивление у большинства металлов увеличивается в 1,5–2 раза (у Bi и Ga уменьшается).

Контактная разность потенциалов и термоэлектродвижущая сила. В месте соединения двух различных проводников возникает контактная разность потенциалов, обусловленная различными значениями работы выхода электронов из этих металлов вследствие неодинаковой электронной концентрации. Разность потенциалов U в разомкнутой электрической цепи, состоящей из двух проводников при различных температурах T_1 и T_2, называется *термоэлектродвижущей силой*. Основная причина этого связана с диффузией носителей заряда от горячих спаев к холодным (рис. 22.9).

Согласно соотношению Зеебека

$$U = \alpha_т(T_2 - T_1), \qquad (22.19)$$

где $\alpha_т$ – относительная дифференциальная термоЭДС.

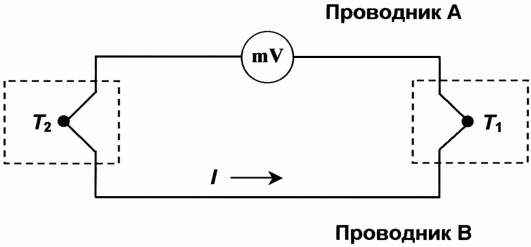


Рис. 22.9. Электрическая схема получения контактной разницы потенциалов и термоэлектродвижущей силы

Классификация электропроводящих материалов. Электропроводящие материалы удобно рассмотреть по следующим основным группам.

1. Материалы высокой проводимости.
2. Материалы с высоким удельным сопротивлением.
3. Жаростойкие материалы.
4. Контактные материалы.
5. Сверхпроводники и криопроводники.

К ***материалам высокой проводимости*** относятся Ag, Cu, Au, Al и сплавы на их основе (табл. 22.16).

Таблица 22.16

Удельное электросопротивление ρ и температурный коэффициент электросопротивления α_ρ некоторых чистых металлов при 20 °С

Свойство	Ag	Cu	Au	Al	Fe	Sn	Zn	W
ρ, мкОм·м	0,006	0,017	0,022	0,028	0,098	0,120	0,059	0,055
α_ρ, 10^{-3} $К^{-1}$	4	4	4	4	6	4	4	5

Серебро – лучший проводник электричества среди металлов (см. табл. 22.16). Он достаточно широко распространено в электротехнике и электронике и применяется в сплавах материалов высокочастотных кабелей, защиты медных проводников от окисления, электродов некоторых видов конденсаторов и в электрических контактах. Обычно используются сплавы серебра с медью, никелем и кадмием. Помимо невысоких механических характеристик, по сравнению с золотом и платиной Ag имеет пониженную химиче-

скую стойкость, его применение ограничено из-за возможной диффузии в материал подложки.

Медь – наиболее широко применяемый проводниковый материал. Медные сплавы используются в производстве обмоточных, монтажных и контактных проводов, шин распределительных устройств, коллекторных пластин электрических машин. На электрические свойства меди существенно влияют примеси – Pb, S, O. Наиболее низким содержанием примеси (< 0,001 %) обладают промышленные сорта меди марок: М00К (катодная) и М00Б (бескислородная). Наибольшей электрической проводимостью обладает бескислородная медь, электросопротивление которой близко к значению, приведенному в табл. 22.16. Обычно применяют сплавы меди с содержанием примесей < 0,05–0,1 %.

Основными свойствами меди, обеспечивающими ее высокую функциональность, являются: хорошая электро- и теплопроводность; достаточно высокая прочность и пластичность; стойкость к коррозии и изменениям температур; многосторонность применения.

Для изделий, от которых требуется большие прочность (выше 400 МПа) и износостойкость, чем медь, используются бронзы и латуни.

Бронзы делят на оловянные и безоловянные. В силу высокой стоимости Sn были найдены заменители оловянной бронзы. Они содержат Sn в меньшем количестве по сравнению с ранее применявшимися бронзами или не содержат совсем. Это двойные или чаще многокомпонентные сплавы меди с Cd, Al, Mn, Fe, Ni, Be и другими элементами, кроме цинка. Бронзы широко применяют в электротехнике. По электропроводности они уступают чистой меди (табл. 22.17), но превосходят ее по механической прочности, упругости и коррозионной стойкости. Бронзы применяют для изготовления пружинных контактов, пластин компенсаторов и токоведущих пружин различных электрических приборов, проводов линий электротранспорта и др. Типичные марки – Бр010 (10 % Sn) и БрА7 (6–8 % Al).

Вследствие хороших теплофизических свойств бронзы рассматриваются для использования в термоядерном реакторе ITER в системах теплопередачи и теплосъема [бронзы

Cu–(0,6÷0,9)%Cr–(0,07÷0,15)%Zr–0,05%Cd по стандарту ITER; Cu–Al], пайки компонент первой стенки и дивертора (бронзы Cu–Ni–Al).

Таблица 22.17

Проводимость некоторых бронз при 20 °С

Бронза	Состояние	Проводимость, % по отношению к меди
Кадмиевая (0,9% Cd)	Отожженная	95
	Твердотянутая	83–90
Оловянистая (0,8% Cd, 0,6% Sn)	Отожженная	55–60
	Твердотянутая	50–55
Алюминиевая (2,5% Al, 2% Sn)	Отожженная	15–18
	Твердотянутая	15–18
Бериллиевая (2,25% Be)	Отожженная	17
	Состаренная при 350 °С	30
Фосфористая (7% Sn, 0,1% P)	Отожженная	10–15
	Твердотянутая	10–15

Латуни – сплавы меди с цинком. Они бывают двойными и многокомпонентными. Деформируемые двойные латуни маркируют буквой Л и цифрой, показывающей содержание меди. Латуни с содержанием 90% Cu и более называются томпаком (Л96), при 80–85% Cu – полутомпаком (Л80). В многокомпонентных латунях кроме цифры, показывающей содержание Cu, даются буквы и цифры, обозначающие название и содержание в процентах легирующих элементов. В медных сплавах обозначение Al – А, Ni – Н, Sn – О, Pb – С, P – Ф, Fe – Ж, Si – К, Mn – Мц, Be – Б, Zn – Ц. Например, ЛАН59–3–2 содержит 59% Cu, 3% Al, 2% Ni, остальное – цинк.

Латуни обладают достаточно высоким относительным удлинением перед разрывом при повышенном по сравнению с чистой медью пределе прочности при растяжении. Это дает латуни технологические преимущества перед медью при обработке штамповкой, глубокой вытяжкой и т. п. В соответствии с этим латуни применяют в электротехнике для изготовления всевозможных токопроводящих деталей, хотя по электропроводящим свойствам они значительно уступаю меди (табл. 22.18).

Таблица 22.18

Электрические свойства латуней различных марок про 20 °С

Сплав	Марка	ρ, мкОм·м	α_ρ, 10^{-3} $К^{-1}$
Томпак	Л96	0,043	2,7
Латунь	Л62	0,071	1,7
Латунь железистомарганцовистая	ЛЖМц59–1,1–0,8	0,089	1,8
Латунь марганцовистая	ЛМц58–2	0,212	1,3
Латунь свинцовистая	ЛС59–1	0,065	1,7

Золото – хороший проводник электрического тока, уступающий в этом отношении только серебру и меди (см. табл. 22.16). По своей химической стойкости оно незаменимо как материал для электрических контактов. В связи с этим в микроэлектронике золотые проводники и гальванические покрытия золотом контактных поверхностей, разъемов, печатных плат используются очень широко.

Микрочастицы золота и серебра увеличивают число электронов на поверхности проводника. Как известно, высокочастотные сигналы передаются в основном по поверхности проводника, поэтому их поверхности, покрытые коллоидальным составом Au/Ag, способствуют улучшению передачи высокочастотного сигнала. Кроме того, коллоидальная жидкость Au/Ag на поверхности проводников исключает возможность их окисления и поглощения газовых примесей, что, в конечном счете, значительно продлевает срок службы проводниковых изделий.

Алюминий и его сплавы. По электропроводности Al уступает Ag, Cu и Au (см. табл. 22.16) – удельное электросопротивление у алюминия марки АМ составляет 0,028 мкОм·м. Однако плотность чистого алюминия в 3,3 раза меньше, чем у меди, и он стоек к атмосферной коррозии за счет образования защитной оксидной пленки Al_2O_3. Основной недостаток по сравнению с медью – невысокие механические характеристики ($\sigma_в$ = 50 и 215 МПа для отожженных Al и Cu соответственно) и больший коэффициент линейного термического расширения (α_t ~$26\cdot10^{-6}$ и ~$17\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ у Al и Cu соответственно). Чистый Al (менее 0,005 % примесей) и его сплавы используются в качестве фольги в алюминиевых конденсаторах, а

также для изготовления проволок и шин (А5Е, А7Е с 0,3–0,5 % примесей). Алюминиевые провода легко соединяются между собой холодной и горячей сваркой, пайкой и т.д.

Существуют специальные сплавы алюминия, используемые в электротехнике. Высокие механические характеристики сплава Al с Mg *альдрей* ($\sigma_в$ = 350 МПа) связаны с присутствием в структуре интерметаллидного соединения Mg_2Si. Значение удельного электросопротивления (ρ = 0,0317 мкОм·м) позволяет использовать его в линиях электропередачи для обвивки стальных жил.

Сплавы высокого сопротивления используют в резисторах и материалах шунтовых приборов. Сплав *манганин* (86% Cu – 12% Mn – 2% Ni) имеет в паре с медью малую термоЭДС и высокое удельное электросопротивление (ρ = 0,42–0,48 мкОм·м). Механические характеристики ($\sigma_в$ = 450–600 МПа, δ = 20–40 %) позволяют использовать его при рабочей температуре до 200–300 °С длительное время.

Сплав *константан* (60% Cu – 40% Ni), обладая похожими механическими характеристиками и электросопротивлением, имеет в паре с медью значительно большее значение термоЭДС (45–55 мкВ/К) и применяется при изготовлении термопар с температурой длительного использования ~ 400 °С.

Жаростойкие сплавы предназначены для использования при высоких температурах – в электронагревательных приборах, резисторах, реостатах и др. В основном это сплавы на основе никеля и хрома, которые образуют на поверхности материала оксиды Cr_2O_3 и NiO, что повышает устойчивость к высокотемпературному воздействию. Некоторые марки электротехнических жаростойких сплавов приведены в табл. 22.19.

Таблица 22.19

Электротехнические жаростойкие сплавы

Марка сплава	Название	Удельное электросопротивление, мкОм·м	Максимальная температура использования, °С
Х20Н80	Нихром	1,04–1,17	1100
Х13Ю4	Фехраль	1,2–1,34	950
Х23Ю5Т	Хромель	1,3–1,5	1150

Контактные материалы используются в деталях разрывных контактов электрических цепей. В зависимости от величины тока при разрыве в контактах используют различные материалы. Для слаботочных контактов помимо чистых тугоплавких металлов (W, Mo) применяют сплавы с использованием Pt, Au, Ag, а также металлокерамические композиции, например Ag–CdO. В сильноточных контактах – это сплавы систем Ag–Ni, Ag–C, Cu–W–Ni и др. В скользящих контактах в качестве материала контактных пар используют металлические (бронзы, латуни, легированная серебром твердая медь) и графитсодержащие материалы.

22.3. Материалы с высокими значениями твердости

22.3.1. Инструментальные стали

Инструментальные стали применяются для обработки материалов резанием и давлением. Такие материалы должны обладать повышенными значениями твердости, износостойкости, теплостойкости и вязкости (способности сопротивляться хрупкому разрушению).

Твердость измеряют при вдавливании в испытываемый образец более твердого тела – наконечника или индентора. Существует более 30 способов измерения твердости. Вдавливанием стального наконечника определяют твердость по Бринелю:

$$HB = (2P/\pi D)[D - (D^2 - d^2)^{1/2}], \qquad (22.20)$$

где d и D – диаметры отпечатка и наконечника соответственно; P – нагрузка на инденторе.

По методу Виккерса измерение микротвердости осуществляется с помощью четырехгранной алмазной пирамидки с углом между противоположными гранями $\alpha = 136°$:

$$HV = 1{,}8544P/d^2, \qquad (22.21)$$

где d – диагональ отпечатка пирамидки.

При измерении твердости по Роквеллу (*HR*) используются как алмазный конус, так и стальной шарик (*HRC*, *HRB*, *HRA*) в зависимости от толщины измеряемого слоя.

Твердость – основной показатель качества инструмента. На значение твердости оказывает влияние ряд факторов – химический и структурно-фазовый состав стали, используемая термообработка и т.д.

Износостойкость – один из важных показателей стойкости инструментальных сталей к различным видам изнашиваемости поверхности, характеризующий долговечность используемого материала. Износостойкость также зависит от структурного и химического состава, но, кроме этого, важное значение имеют условия эксплуатации инструмента, которые сильно отличаются.

Теплостойкость (красностойкость) определяется значением температуры, до которого сохраняются высокая твердость, прочность и износостойкость, и характеризует способность материала сопротивляться изменению структуры и свойств рабочей кромки инструмента при разогреве в процессе эксплуатации.

В связи с большим диапазоном эксплуатационных параметров и характеристик общей классификации инструментальных сталей не существует.

По теплостойкости инструментальные стали подразделяют на *нетеплостойкие* (сохраняют свойства до 200 °С), *полутеплостойкие* (400–500 °С) и *теплостойкие* (свыше 500 °С).

По функциональному назначению инструментальные стали подразделяют на:

стали для *режущего инструмента* (твердость режущей кромки *HRC* = 63–66), которые используются для изготовления резцов, сверл, пил, метчиков и т.д.;

штамповые стали (*HRC* = 58–62), используемые для изменения формы материала без снятия стружки при холодном или горячем деформировании (например, прокатные валки);

стали для *измерительного инструмента*, обладающие высокой твердостью (*HRC* = 60–64) и износостойкостью, сохраняющие постоянство формы и размеров в течение длительного срока эксплуатации, а также от них требуется хорошая обрабатываемость для получения высокого класса чистоты поверхности и малая деформация при термической обработке.

По химическому составу инструментальные стали можно разделить на углеродистые, низколегированные и высоколегированные.

Углеродистые стали (по ГОСТ 11435–74 это марки У7, У7А с содержанием углерода 0,65–0,74 % и У8, У8А с 0,75–0,84 % С) после закалки имеют твердость *HRC* 63–65. Их применяют для изготовления малоответственного инструмента для малых скоростей обработки резанием при температуре разогрева до 250 °С, поскольку в результате перегрева возможно растворение избыточных карбидов и снижение твердости. Существенным недостатком углеродистых сталей является низкая прокаливаемость (равномерность значения твердости по сечению образца), и поэтому размер сечения инструмента невелик (менее 20–25 мм).

Низколегированные стали содержат до 5 % дополнительных легирующих добавок Cr, V, W, Mn, Si. Среди них выделяют стали *неглубокой прокаливаемости* (например, стали марок 7ХФ, 8ХФ, 9ХФ, 11ХФ (0,4–0,7 % Cr, 0,15–0,3 % V) и ХВ4, В2Ф, содержащие добавки W (1,4–4,3 %). Использование в качестве легирующей добавки хрома позволяет повысить устойчивость переохлажденного аустенита и улучшает прокаливаемость по сравнению с углеродистыми сталями. Ванадий обеспечивает устойчивость стали к перегреву, а также способствует повышению глубины прокаливаемости. Вольфрам совместно с углеродом в некоторых марках сталей (ХВ4) способствует образованию карбидов и мартенсита, что приводит к высоким значениям твердости (*HRC* = 65–67) и увеличивает износостойкость. Стали *глубокой прокаливаемости* для улучшения свойств дополнительно легируются добавками Si (0,4–1,6) % и Mn (0,8–1,3) %. Кремний несколько повышает сопротивление отпуску и способствует образованию легко отделяющейся окалины. Марганец обеспечивает минимальное изменение размеров инструмента при закалке.

К *быстрорежущим сталям* относят *высоколегированные стали*. Основным требованием к ним является обеспечение режущей кромке материала высоких значений износостойкости, теплостойкости (до 600–700 °С) и твердости (*HRC* 60–70). Как и в случае легированных сталей, базовыми легирующими элементами являются W, Cr, V, а также Mo. Это связано с упрочнением структуры за счет карбидов типа $(W, Mo)_6C$, VC, $Cr_{23}C_6$. Некоторые стали дополнительно легируются кобальтом (до 15 %). Он может частично вхо-

дить в состав карбида Me_6C, а также образует интерметаллидные соединения типа $(Co, Fe)_7(W, Mo)_6$. В результате легирования теплостойкость деталей увеличивается примерно на 50 °С. Но применение кобальта делает сталь более дорогой.

Традиционный способ производства быстрорежущих сталей – разливка в слитки и дальнейшее изготовление сортового металла. В настоящее время также активно применяют методы порошковой металлургии, что позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики инструмента.

В результате применения порошковой металлургии удается существенно снизить карбидную неоднородность и анизотропию свойств, а также добиться мелкозернистой структуры материала. Это приводит к увеличению теплостойкости и улучшению технологической обработки (шлифуемости) *быстрорежущих порошковых сталей*. С 80-х годов прошлого столетия в нашей стране производят стали следующих марок: Р6М5Ф3-МП, Р6М5-МП, Р12М3К8Ф2-МП и т.д. Буква «Р» в маркировке обозначает, что данная сталь является быстрорежущей, последующая цифра – массовая доля вольфрама. Последующие обозначения «М», «Ф», «К» – молибден, ванадий и кобальт и их примерное содержание в массовых процентах в сплаве. Химический состав стали марки Р12М3К8Ф2-МП (ГОСТ 28393–89) приведен в табл. 22.20.

Технологическая схема получения быстрорежущих порошковых сталей следующая. На первом этапе из исходной шихты (отходы быстрорежущей стали и ферросплавов) в индукционной печи производится выплавка. Затем расплавленный металл, имеющий температуру 1570–1600 °С, диспергируется (распыляется) в струе газа или воды под высоким давлением, имеющей скорость 0,1–1,0 м/с. Охлаждение металла происходит со скоростью до 100000 °С/с.

Таблица 22.20

Химический состав и содержание легирующих элементов в стали Р12М3К8Ф2-МП (мас. %)

C	Si	Mn	Cr	W	V	Co	Mo	Ni
< 1,15	0,6	0,5	3,8–4,3	11,5–12,5	1,8–2,3	5,0–5,5	2,5–3,0	< 0,5

В зависимости от скорости охлаждения свойства частиц порошка (размер частиц 600–800 мкм) значительно отличаются – существенно уменьшается размер зерна (от $d \sim 10^3$ мкм при скорости охлаждения 10 К/с до $d \sim 0{,}1$ мкм при 10^4 К/с), увеличивается твердость (на 30 %) и в 100 раз возрастает плотность дислокаций. Также при высокой скорости охлаждения возможно аномально высокое (в 2 раза) пересыщение твердого раствора основными легирующими элементами – Mo, W, Ti. Порошок подвергают холодному и горячему прессованию при $T \sim 1150$ °С в атмосфере аргона, и полученный материал приобретает свойства, необходимые для быстрорежущих сталей (табл. 22.21).

Таблица 22.21

Свойства порошковой быстрорежущей стали Р6М5Ф3-П

Параметр	Изменение свойств
Увеличение шлифуемости по сравнению с маркой Р6М5, %	до 20
Прочность на изгиб $\sigma_в$, МПа	3500–4400
Твердость после закалки и отпуска *HRC*	66
Увеличение износостойкости по сравнению со сталью Х12МФ, %	30–80

Назначение порошковой быстрорежущей стали Р6М5Ф3-П – фасонные резцы, сверла, метчики, протяжки и др.

22.3.2. Твердые сплавы

Твердые сплавы представляют собой порошковые композиционные материалы, упрочняющими фазами в которых являются карбиды тугоплавких металлов типа WC, TiC, TaC, а в качестве матрицы – металлы, например кобальт. По технологии производства композитов производят спекание порошков при температуре 1250–1550 °С без последующей термической обработки. При спекании металл матрицы, например кобальт, растворяет часть карбидов и плавится, в результате чего получается плотный материал (пористость менее 2 %), структура которого на 80–95 % состоит из карбидных частиц. Твердые сплавы по сравнению с быстрорежущими сталями имеют более высокую теплостойкость (выше

800–1000 °С), твердость и износостойкость. Эти сплавы очень чувствительны к действию ударных нагрузок. Основное применение твердых сплавов – инструмент для обработки материалов резанием, горный инструмент, быстроизнашиваемые детали машин и т.д. Выделяют следующие виды твердых сплавов.

Вольфрамовые твердые сплавы системы WC–Co обозначаются как ВК3, ВК4 и др. В маркировке сплава буква «В» обозначает карбид вольфрама (WC), а цифра, следующая за буквой «К», соответствует массовому процентному содержанию кобальта. Так, сплав ВК10 состоит из 90 % WC и 10 % Co и имеет следующие механические характеристики: предел прочности при изгибе $\sigma_в$ = 1650 МПа, твердость *HRA* 87.

Титан-вольфрамовые твердые сплавы системы TiC–WC–Co помимо карбида вольфрама и кобальта содержат также карбид титана. Типичная маркировка – Т5К12, Т30К4 и т.д. При спекании карбид титана растворяет до 70 % WC и образуется сложный твердый раствор (Ti, W)C, обладающий более высокой твердостью, чем карбид WC. Так, сплав Т30К4 состоит из 66 % WC, 30 % TiC, 4 % Co и имеет $\sigma_в$ = 950 МПа, твердость *HRA* 92.

Титанотанталовольфрамовую группу твердых сплавов образуют системы TiC–TaC–WC–Co. Маркировка их – ТТ7К12, ТТ8К6 и т.д. Цифра в марке после букв «ТТ» обозначает суммарное содержание (в процентах) карбидов TiC + TaC. От предыдущих групп эти сплавы отличаются большей прочностью и лучшей сопротивляемостью вибрации и выкрашиванию. Например, сплав ТТ8К6 имеет $\sigma_в$ = 1250 МПа при твердости *HRA* 90,5.

Безвольфрамовые твердые сплавы имеют в своем составе карбиды титана или тантала. В качестве связующего используется сплав Ni–20% Mo. Маркировка данных сплавов – ТН20, КНТ16 и др. Так, сплав ТН20 состоит из 80 % TiC и 20 % сплава Ni–20% Mo и имеет предел прочности при изгибе $\sigma_в$ = 1100 МПа и твердость *HRA* 90.

22.3.3. Сверхтвердые материалы

Материалы на основе алмазных порошков. Твердость алмаза (*HV* 100000) в 6 раз превосходит твердость карбида WC (*HV* 17000)

и в 8 раз твердость быстрорежущей стали (*HV* 13000). В зависимости от технологии получения эти материалы можно разделить на поликристаллические алмазы, получаемые в результате фазового перехода графита в алмаз (марки АСПК, АСБ), и поликристаллы, получаемые в результате спекания алмазных зерен (СВБН, карбонит).

Поликристаллические алмазы по сравнению с монокристаллами отличаются меньшей хрупкостью и стоимостью. Алмаз теплостоек лишь до 800 °С (при более высоких температурах он графитизируется), однако относительно невысокая теплостойкость компенсируется высокой теплопроводностью алмаза, снижающей разогрев режущей кромки инструментов при высоких скоростях обработки материалов. Физико-механические свойства некоторых марок алмазных сверхтвердых материалов приведены в табл. 22.22.

Таблица 22.22

Физико-механические свойства сверхтвердых алмазных материалов

Материал	ρ, 10^3 кг/м^3	$\sigma_в$ при изгибе, ГПа	*HRA*	Теплостойкость, °С
АСБ (баллас)	3,5–3,9	0,5–1,0	50–114	600–700
АСПК (карбонадо)	3,5–4,0	0,5–1,0	92–150	800
СВБН	3,34–3,46	–	70–100	–
Карбонит	3,2–3,4	–	39–44	–

Сверхтвердые материалы на основе нитрида бора – это композиционные материалы на основе поликристаллического нитрида бора. В зависимости от технологии получения их выпускают под названиями: эльбор, эльбор-Р, ПНТБ, боразон, киборит, ниборит и др. Они обладают меньшей прочностью по сравнению с алмазными порошковыми материалами, но являются более теплостойкими. Эти сверхтвердые материалы получают в результате спекания частиц кубического нитрида бора, образующихся в результате сложных полиморфных превращений (табл. 22.23).

Таблица 22.23

Физико-механические свойства сверхтвердых материалов на основе нитрида бора

ρ, 10^3 кг/м^3	$\sigma_в$ при изгибе, ГПа	*HRA*	Теплостойкость, °С
3,4	1,0–1,2	30–37	750–1300

Минералокерамики – сверхтвердые материалы с химической связью. Их подразделяют на несколько групп, отличающихся химическим составом, способом изготовления и областями применения.

Оксидная (белая) керамика состоит из оксида алюминия Al_2O_3 и 3–15 % добавок (MgO, ZrO_2 и др.). Оксид алюминия обладает повышенной стойкостью к нагреву, а добавки обеспечивают мелкозернистую структуру, что увеличивает износостойкость и прочность при изгибе. Пластины из керамики изготавливают холодным прессованием и последующим спеканием. Оксидно-карбидная керамика состоит из оксида алюминия Al_2O_3 (до 60 %) с добавками карбидов титана или кремния (от 5 до 40 %). Иногда используются и добавки карбидов других тугоплавких металлов. Карбиды титана и кремния придают повышенную прочность режущим кромкам инструмента, делают их более стойкими к износу, механическим и тепловым ударам, что позволяет использовать данный материал для обработки чугунов и закаленных сталей.

Безоксидная (нитридная) керамика изготавливается на основе нитрида кремния Si_3N_4 с добавками оксидов циркония, алюминия, иттрия и др. По сравнению с оксидной керамикой этот материал менее чувствителен к тепловым ударам и обладает большей прочностью на сжатие.

Метод получения сверхтвердых керамических материалов включает в себя холодное прессование с последующим спеканием, а также горячее и горячее изостатическое прессование (когда предварительно спрессованные заготовки подвергаются всестороннему обжатию в формах, заполненных инертным газом под высоким давлением), что позволяет получить мелкозернистую структуру и улучшенные физико-механические свойства (табл. 22.24).

Таблица 22.24

Физико-механические свойства сверхтвердых материалов на основе минералокерамик

Вид керамики	Марка	ρ, 10^3 кг/м^3	$\sigma_в$ при изгибе, ГПа	*HRA*
Оксидная	ЦМ-332	3,85–3,9	300–500	91
	ВО-13	3,92–3,96	400–450	92
	ВШ-75	3,9	400–600	93
Оксидно-карбидная	В-3	4,5–4,7	650	93
	ВОК-60	4,2–4,3	650	93
	ВОК-71	4,2–4,3	650	93
Нитридная	ОНТ-20 (картинит)	4,15–4,3	640	92
	Силинит	3,8	500–700	92–94

Существуют и другие перспективные методики упрочнения материала: нанесение различных покрытий (TiN, MoN и других твердых соединений), ионная имплантация, лазерная и электронно-лучевая обработка поверхности и режущих кромок, а также широко используется традиционная химико-термическая обработка (азотирование, цианирование и др.).

Сверхтвердые материалы широко применяются для оснащения (вставками) лезвий инструментов (резцы, сверла, торцовые фрезы) для чистовой размерной обработки при высоких скоростях резания (100–200 м/мин и более).

Основное применение оксидной керамики – резание деталей из легированных и серых чугунов, а также чистовая обработка незакаленных сталей.

22.4. Материалы с высокими значениями модуля упругости

22.4.1. Характеристики упругости твердого тела

Материалы с высокими упругими свойствами находят применение в машино- и приборостроении. В машиностроении – для изготовления рессор, амортизаторов, пружин различного назначения; в

приборостроении – для многочисленных упругих элементов: мембран, пружин, пластин реле, сильфонов, растяжек, подвесок и т. п.

Пружины, рессоры машин и упругие элементы приборов характеризуются многообразием форм, размеров, различными условиями работы. Особенность их эксплуатации состоит в том, что при больших статических, циклических или ударных нагрузках в них не допускается остаточная деформация. В связи с этим все пружинные материалы, кроме механических свойств, характерных для всех конструкционных материалов (прочности, пластичности, вязкости, выносливости), должны обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям. В условиях кратковременного статического нагружения сопротивление малым пластическим деформациям характеризуется пределом упругости, при длительном статическом или циклическом нагружении – релаксационной стойкостью.

Критерием выбора материала для пружинных конструктивных элементов является максимальное отношение предела упругости (предела пропорциональности) к модулю нормальной упругости, т.е: $\sigma_y^2/E \to \max$.

При деформировании реальных твердых тел диаграмму растяжения схематически можно представить в виде, представленном на рис. 22.10.

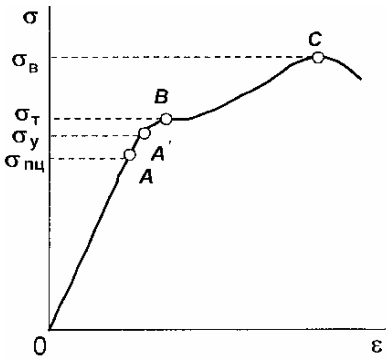


Рис. 22.10. Деформационная кривая растяжения реальных твердых тел

На данной диаграмме можно выделить характерные точки, в которых зависимость напряжение–деформация $\sigma(\varepsilon)$ меняет вид, например точка *A* соответствует *пределу пропорциональности*, т.е. максимальному значению напряжения, при котором сохраняется пропорциональность между приложенной нагрузкой и относительной упругой деформацией, т.е. выполняется закон Гука

$$\sigma = E\varepsilon, \qquad (22.22)$$

При дальнейшем увеличении напряжения упругое удлинение будет возрастать быстрее, чем напряжение вплоть до точки A'.

В этой точке еще не происходит остаточная деформация и соответствующее этой точке напряжение σ_y называется *пределом упругости.* При измерении упругих характеристик в технике часто используют два вида предела упругости:

условный (макроскопический), соответствующий напряжению, при котором остаточная деформация $\varepsilon_{ост}$ составляет 10^{-3}–10^{-4} %;

абсолютный, соответствующий напряжению, ниже которого после снятия нагрузки не обнаруживается остаточная деформация.

Релаксационная стойкость (т.е. способность материала сопротивляться релаксации напряжений) – основное свойство материалов с высокими значениями упругих характеристик. *Релаксация напряжения* – самопроизвольное падение напряжения со временем при постоянной суммарной деформации. Релаксация напряжений опасна тем, что при переходе части упругой деформации в пластическую упругие элементы после разгрузки изменяют размеры и форму. Например, долгое время сжатые пружины или изогнутые пластины реле при снятии нагрузки полностью не распрямляются и теряют упругие и эксплуатационные свойства.

Схематически кривые релаксации напряжений при различных температурах ($T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$) представлены на рис. 22.11.

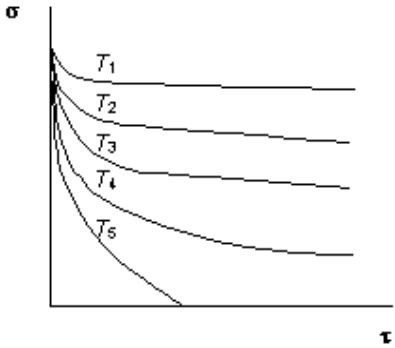


Рис. 22.11. Схематическое изображение кривых релаксации напряжений со временем при различных температурах

Условие релаксации напряжений можно описать следующим уравнением:

$$\varepsilon_o = \varepsilon_y + \varepsilon_п = \text{const}, \qquad (22.23)$$

где $\varepsilon_о$ – суммарная деформация; $\varepsilon_у$ – упругая деформация; $\varepsilon_п$ – пластическая деформация. В начальный момент времени вся деформация при нагружении в упругой области является упругой: $\varepsilon_о = \varepsilon_у$. С течением времени упругая деформация уменьшается, а пластическая растет ($\varepsilon_п > \varepsilon_у$). Предельный случай – когда вся деформация станет пластической: $\varepsilon_о = \varepsilon_{пл}$.

Релаксация напряжений происходит путем микропластической деформации, которая совершается в отдельных зернах и накапливается со временем. При напряжении ниже предела упругости микропластическая деформация может быть вызвана: при малых напряжениях – изгибом дислокаций или срывом отдельных из них с мест закрепления, при повышенных напряжениях – перемещением заторможенных дислокаций. В связи с этим для достижения в сплаве высокого предела упругости и релаксационной стойкости необходимо создать стабильную дислокационную структуру, в которой дислокации прочно закреплены[1].

Причиной релаксации напряжений являются дислокационно-сдвиговые процессы, а также различного рода структурные превращения, происходящие при нагружении и связанные с недостаточной структурной стабильностью сплава. Поэтому для увеличения релаксационной стойкости материала необходимо обеспечить его структурную стабильность и увеличить предел упругости.

22.4.2. Пружинные материалы

Классификация пружинных сталей. По способу изготовления пружинные стали подразделяют на упрочняемые: пластической деформацией и стабилизирующим отжигом (старением); закалкой на твердый раствор и последующим старением. По функциональному назначению выделяют стали *общего назначения*, работающие при температуре до 120 °С, и стали *специального назначения*, предназначенные для изготовления изделий, которые помимо высоких механических свойств (предел упругости, сопротивление релаксации напряжений, пластичность и т.д.) должны обладать определенными физическими свойствами: коррозионной стойкостью, немаг-

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2007. Т. 1. П. 2.2.

нитностью, теплостойкостью и т.д. Температура эксплуатации пружин из них достигает 200–400 °С и выше.

Детали из пружинных сталей общего назначения изготавливают в виде проволоки или ленты, упрочняемых холодной пластической деформацией и закалкой на мартенсит с последующим отпуском. Пластическая деформация (волочение) с последующим стабилизирующим отпуском при 150–200 °С обычно используется при обработке низкоуглеродистой и углеродистой сталей (0,65–1,2 % С). Перед волочением проволоку подвергают *патентированию*, т.е. превращению переохлажденного аустенита в тонкопластинчатую структуру – *сорбит*. Температура аустенитизации 900–1000 °С, а патентирования – 500 °С. Патентированная проволока со структурой сорбита обладает высоким запасом пластичности и упрочняется до высоких значений. При деформации структуры сорбита происходит деформация как пластинок феррита, так и цементита. Дальнейшее деформационное старение проводится при 150–200 °С, когда повышается предел упругости и происходит ограничение подвижности дислокаций вследствие их блокировки примесными атомами.

Обработке закалкой на мартенсит (от 830–850 °С) с последующим отпуском при 450–480 °С подвергаются углеродистые и легированные стали. Стали легируют карбидообразующими элементами (Cr, Mo, W) до 0,5 мас.%, что приводит к задержке распада мартенсита. Пружинные стали общего назначения для повышения предела упругости и сопротивления релаксации напряжений легируют также кремнием (до 2,5 %) и марганцем (до 1,0 %).

К пружинным сталям специального назначения относятся высоколегированные мартенситные, мартенситно-стареющие и аустенитные стали.

В качестве *коррозионно-стойких пружинных сталей* используют легированные хромом (более 12 %) мартенситные стали (30Х13, 40Х13 и др.). Термическая обработка сталей этого класса состоит из закалки (от 1000–1050 °С) и последующего отпуска при температуре 300–350 °С для сталей, используемых при комнатной температуре, а при эксплуатации сталей при более высоких температурах отпуск производится при 500–550 °С. Для повышения релак-

сационной стойкости мартенситные стали дополнительно легируют вольфрамом, ванадием и молибденом.

Мартенситно-стареющие стали на основе Fe–Ni (Н18К9М5Т, Х18К8М4ТЮ и др.) и на основе Fe–Ni–Cr (Х12Н10Д2Т5, Х18Н8К5М2ТЮ) используют благодаря их высокой релаксационной стойкости и высокому значению предела упругости.

Стали на основе Fe–Ni–Cr с высоким содержанием Cr и Ni являются также коррозионно-стойкими и используются при температурах до 400–450 °С. Для более высоких температур эксплуатации (500–550 °С) применяют стали системы Fe–Ni–Cr–Mo. Составы некоторых пружинных сталей приведены в табл. 22.25.

Таблица 22.25

Химический состав пружинных сталей

Марка стали	Содержание элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Mo	Другие
	Мартенситные коррозионно-стойкие							
40Х13	0,35–0,45	≤ 0,6	≤ 0,6	12–14	≤ 0,6	–	–	–
	Аустенитные коррозионно-стойкие							
12Х18Н9Т	≤ 0,12	≤ 0,8	≤ 2,0	17–19	8,0–10	~ 1	–	–
12Х17Н8Г2С2МФ	0,10–0,16	1,3–1,6	1,8–2,2	16–17,5	7,5–8,5	–	1,0–1,3	0,5–0,7V
	Мартенситно-стареющие							
Х12Н8К5М2ТЮ	≤ 0,03	≤ 0,1	≤ 0,1	11–12	7,5–8,5	1,0–1,1	1,3–2,6	5,2–5,7Co; ~ 1Al
Х16К4М4Т2Ю	≤ 0,3	≤ 0,1	≤ 0,1	16–17	–	1,4–1,7	4,5	4–5Co; ~ 1Al

При старении холоднодеформированных аустенитных пружинных сталей происходит повышение предела упругости вследствие выделения второй фазы. Например, у стали 06Х15Н20М2Т2 из-за выделения интерметаллидной фазы Ni_3Ti при отпуске при 400°С предел упругости увеличивается в 2 раза ($\sigma_{0,03}$ ~ 1800 МПа).

Пружинные материалы в приборостроении. Упругие элементы приборов, кроме высоких пределов упругости, выносливости и релаксационной стойкости, должны обладать высокой коррозионной стойкостью, электропроводимостью и быть немагнитными.

Важнейшее эксплуатационное требование к упругим элементам приборостроения – точная и стабильная характеристика свойств.

Характеристикой упругого элемента называют зависимость деформации ε упругого элемента от приложенного усилия P (рис. 22.12). Примером характеристики пружины является зависимость ее осадки от сжимающего усилия; пластины реле – перемещения свободного конца от действующей на него нагрузки.

Характеристика упругого элемента должна быть линейной, иначе нельзя обеспечить необходимую точность прибора. Кроме того, она должна допускать максимально большое упругое перемещение. Чем оно больше при одном и том же усилии, тем выше *чувствительность* упругого элемента. Так, из рис. 22.12 видно, что при одинаковой нагрузке P_2 упругое перемещение элемента *1* больше, чем второго элемента ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$). В результате первый упругий элемент обеспечит большую чувствительность и меньшую относительную ошибку измерения.

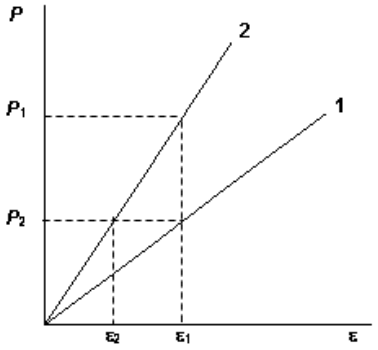


Рис. 22.12. Характеристика двух упругих элементов *1* и *2*

Качество упругого элемента определяется также нагрузкой, необходимой для создания определенной упругой деформации. Чтобы вызвать деформацию, равную ε_1 (см. рис. 22.12), первый элемент требует меньшего усилия, чем второй, поэтому качество его выше.

Характеристика упругого элемента зависит от его конструкции (числа витков пружины, диаметра проволоки и т. п.) и упругих свойств материала: модуля упругости и предела упругости. Угол наклона характеристики к оси деформации (см. рис. 22.12) определяется модулем упругости. Чем он меньше, тем больше упругая деформация, наибольшая величина которой $\varepsilon_{max} = \sigma_{0,002}/E$. Стали, имея высокий модуль упругости, не обеспечивают высокой чувствительности упругих элементов приборов.

Для их изготовления используют сплавы на основе меди (бериллиевые бронзы), которые при практически одинаковом со сталями пределе упругости имеют почти в два раза меньший модуль упру-

гости. Различие в модуле упругости этих материалов иллюстрирует рис. 22.12: характеристика *1* соответствует бронзам, характеристика *2* – сталям.

Рабочее напряжение упругого элемента должно быть ниже предела упругости материала, так как при нагрузках, близких к пределу упругости, в сплавах проявляются неупругие эффекты, ухудшающие работу элемента и всего прибора. Чем выше предел упругости материала относительно рабочих нагрузок, тем меньше неупругие эффекты и выше класс точности прибора. К *неупругим эффектам* относят упругое последействие, релаксацию, гистерезис и внутреннее трение.

Упругое последействие проявляется в отставании части упругой деформации материала от напряжения. При быстром возрастании нагрузки на упругий элемент до значения σ_1 деформация будет соответствовать точке *a* (рис. 22.13) и лишь спустя некоторое время достигнет своего истинного значения – точки *b*.

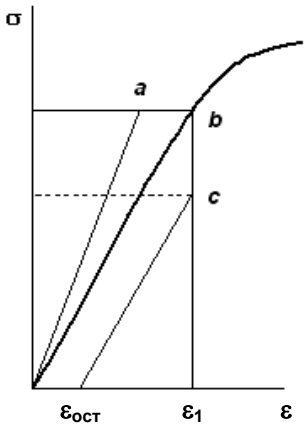


Рис. 22.13. Диаграмма деформации, объясняющая релаксацию и упругое последействие

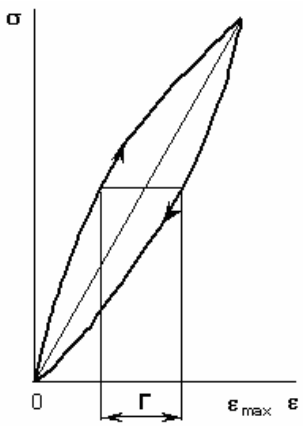


Рис. 22.14. Петля упругого гистерезиса

В результате упругого последействия, которое называют прямым при возрастании нагрузки и обратным – при устранении нагрузки, показания прибора, определяемые упругим элементом, будут отставать при быстрой смене нагрузки. В результате релакса-

ции напряжение снизится до точки *c*. После разгрузки упругий элемент сохранит остаточную деформацию, и показания прибора не возвратятся на нуль.

Гистерезис проявляется в несовпадении характеристик упругого элемента при нагрузке и разгрузке (рис. 22.14). В результате не совпадают и показания прибора, определяемые упругим элементом. Гистерезис вызван рассеиванием в материале энергии при упругих напряжениях. Мерой рассеивания упругой энергии является площадь петли гистерезиса. Гистерезис оценивают отношением максимальной ширины петли Г к наибольшей упругой деформации ε_{max}.

Перечисленные неупругие эффекты возникают из-за неоднородности строения реальных поликристаллов, вследствие чего в отдельных микрообъемах при невысоких нагрузках развивается микропластическая деформация.

Внутреннее трение проявляется при циклическом приложении нагрузки ниже предела упругости в результате необратимой потери энергии деформирования, которая рассеивается вследствие теплообмена в окружающую среду, расходуется на изгибание дислокаций, перемещение внедренных атомов; в ферромагнитных материалах – на токи Фуко и магнитно-упругий эффект, связанный с механострикцией.

В идеально упругом материале при циклической нагрузке, частота которой совпадает с собственной частотой упругого элемента, в результате резонанса наблюдается резкое возрастание амплитуды колебаний элемента. В реальных поликристаллах амплитуда колебаний упругого элемента растет в некотором интервале частот, что является проявлением внутреннего трения. Ширину этого интервала на высоте 0,7 максимального значения амплитуды принимают за величину *внутреннего трения* (рис. 22.15). Отношение резонансной частоты $f_{рез}$ к ширине интервала Δf называют *добротностью*.

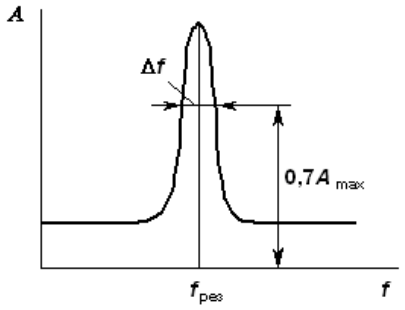


Рис. 22.15. Резонансная кривая упругого элемента

Бериллиевые бронзы используют для изготовления упругих элементов ответственного назначения. Бериллиевые бронзы – сплавы на медной основе с высоким пределом упругости и низким модулем упругости (табл. 22.26). Такое сочетание свойств обеспечивает малые неупругие эффекты при больших упругих деформациях. Кроме того, такие сплавы не магнитные, обладают высокой коррозионной стойкостью, электоропроводимостью, хорошей технологичностью, а также способностью упрочняться термической обработкой.

Увеличение содержания бериллия повышает предел упругости. Однако высокая стоимость бериллия ограничивает применение такого сплава.

Дальнейшее повышение предела упругости достигается микролегированием бериллиевых бронз бором (0,01 %) или магнием (0,1 %). Введение этих поверхностно-активных элементов изменяет процессы старения в сторону увеличения объемной доли выделяющихся частиц, степени их дисперсности, а также плотности и равномерности их распределения. Микролегирование заметно повышает предел упругости и снижает неупругие эффекты (сплав БрБНТ1,9Мг в табл. 22.26).

Таблица 22.26

Состав и свойства термически упрочненных сплавов для упругих элементов приборов

Сплав	Содержание элементов, %						$\sigma_{0,002}$, МПа	E, ГПа
	Be	Ni	Ti	Al	Cr	Mg		
БрБ2	1,8–2,1	0,2–0,5	–	–	–	–	600	128
БрБНТ1,9	1,85–2,1	0,2–0,4	0,1–0,25	–	–	–	650	125
БрБНТ1,9Мг	1,85–2,1	0,2–0,4	0,1–0,25	–	–	0,1	800	125
36НХТЮ	–	35–37	2,7–3,2	0,9–0,12	11,5–13	–	800	220

Разработаны способы термомеханической обработки бериллиевых бронз, при которой сплавы подвергают холодной пластической деформации в закаленном состоянии. Это приводит к более значительному росту предела упругости при старении и к сильному снижению упругого последействия. Так, сплав БрБНТ1,9, дефор-

мированный на 50 % в закаленном состоянии, после старения при 350 °С в течение 0,25 ч имеет предел упругости $\sigma_{0,002}$ = 1000 МПа.

Железоникелевые сплавы менее дефицитны и дешевле бериллиевых бронз. Они имеют примерно тот же предел упругости, но обладают более высоким модулем упругости, что снижает допустимые упругие деформации элемента. Так, сплав 36НХТЮ, применяемый для упругих элементов, является сплавом на железной основе. Высокое содержание Ni и Cr обеспечивает получение аустенитной структуры и способствует высокой коррозионной стойкости сплава. Аустенитная структура придает сплаву хорошие технологические свойства в отношении обрабатываемости давлением и свариваемости. Титан и алюминий с никелем и железом образуют интерметаллидные фазы переменной растворимости, что позволяет упрочнять сплав термической обработкой: после закалки от 925–950 °С сплав получает однофазную структуру (пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в аустените), а в процессе последующего старения из аустенита выделяется промежуточная метастабильная γ′-фаза, упрочняющая сплав. Дополнительное легирование молибденом в количестве 8 % (сплав 36НХТЮМ8) после термической обработки позволяет получить предел упругости $\sigma_{0,002}$ = 950 МПа.

22.5. Материалы, склонные к сверхпластичности

22.5.1. Явление сверхпластичности

Сверхпластичность – способность материалов к большим пластическим деформациям без нарушения внутренней сплошности. Она проявляется при высоких гомологических температурах под влиянием очень низких напряжений и сильно зависит от скорости деформации.

Можно выделить следующие характерные признаки сверхпластической деформации (СПД): очень высокие показатели удлинения; отсутствие на образцах ярко выраженной зоны локализации деформации (нет «шейки») и заметное при этом снижение сопротивления деформации.

Сверхпластичность проявляется в двух видах процессов.

1. В результате действия внутренних напряжений, индуцированных особыми внешними условиями, не зависящими от напряженно-деформированного состояния материала. Это может происходить, например, во время деформации металлов в температурном интервале полиморфных превращений или в других подобных условиях. Считается, что такие процессы приводят к возникновению в материале пор и других микродефектов, и это не позволяет использовать материал при изготовлении из него качественных изделий.

2. Особый интерес представляет структурная пластичность, которая наблюдается в области малых скоростей деформации в металлах и сплавах с очень мелкими (1–10 мкм) и равноосными зернами при температуре $T \geq 0{,}5\ T_{\text{пл}}$. При этих температурах протекает активная диффузия атомов, и деформация не приводит к образованию внутренних микротрещин. Этот процесс является чрезвычайно чувствительным к размеру зерна.

В условиях СПД зависимость сопротивления деформации σ от степени и скорости деформации имеет вид

$$\sigma = A\varepsilon^{n}\dot{\varepsilon}^{m}, \qquad (22.24)$$

где A – эмпирическая постоянная; n и m – коэффициенты деформационной и скоростной чувствительности конкретного материала.

Коэффициент m соответствует способности материала сопротивляться образованию «шейки». Высокие значения m являются необходимым условием получения больших удлинений (рис. 22.16). Идеально пластичному материалу соответствует $m = 0$, а вязкопластичному (ньютоновское течение) $m = 1$.

Схематические зависимости напряжения (сопротивления деформации) и коэффициента скоростной чувствительности m от скорости деформации приведены на рис. 22.17. На кривой сверхпластичности $\lg\sigma - \lg\dot{\varepsilon}$ можно выделить три характерных участка.

Стадия *I* наблюдается при низких скоростях деформации и характеризуется коэффициентом скоростного упрочнения $m < 0{,}5$, причем при значении коэффициента $m < 0{,}3$ СПД вообще не наблюдается. Во многих случаях значение $m \approx 0{,}5$ сохраняется при изменении $\dot{\varepsilon}$ на несколько порядков.

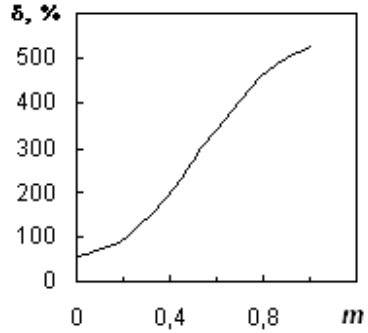


Рис. 22.16. Зависимость относительного удлинения от коэффициента скоростной чувствительности деформации

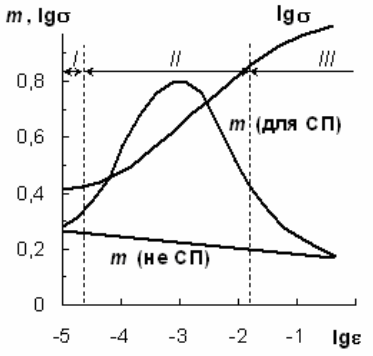


Рис. 22.17. Схематическое изображение зависимости напряжения (сопротивления деформации) и коэффициента скоростной чувствительности m от скорости деформации (СП – сверхпластичность)

Стадия *II* характерна для интервала скоростей деформации έ от 10^{-4} до 10^{-2} $с^{-1}$. При этом коэффициент скоростной чувствительности достигает значения $m \sim 0{,}8$.

Стадия *III* проявляется при высоких скоростях деформации ($\dot{\varepsilon} > 10^{-2}$ $с^{-1}$), причем при этих значениях έ происходит снижение m, приближаясь к значению, характерному для пластичных материалов.

При очень низких скоростях деформации параметр m уменьшается до нуля, а сопротивление к деформации приближается к константе.

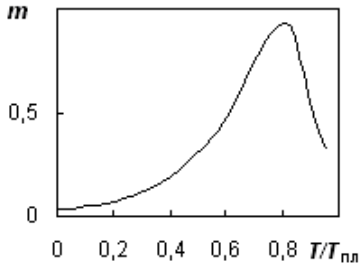


Рис. 22.18. Зависимость коэффициента m от температуры

Температура также оказывает существенное влияние на изменение скоростной чувствительности. Увеличение температуры приводит к изменению формы кривой СПД, приводя к ее смещению в область больших скоростей деформации и меньших напряжений (рис. 22.18).

Обычно для металлов с увеличением температуры от 0,4 до $0{,}98T_{пл}$ параметр m возрастает от 0,02 до 0,2.

Сверхпластичность сильно зависит от факторов, влияющих на присутствие в микроструктуре мелкого стабильного зерна – химического состав сплава, термообработки материала и др.

Напряжение сверхпластического течения для высоких гомологических температур имеет вид

$$\sigma \sim d^{a}, \tag{22.25}$$

где d – размер зерна; $0{,}7 \le a \le 2$, причем наиболее часто $a = 1$.

Для низких гомологических температур выполняется соотношение Петча–Холла:

$$\sigma \sim d^{-a}, \tag{22.26}$$

где $a \approx 0{,}5$.

Различают три основных вида сверхпластичности металлических материалов.

Структурная сверхпластичность металлов и сплавов обусловлена ультрамелкозернистой структурой при отсутствии фазовых превращений в твердом состоянии.

Субкритическая сверхпластичность возникает вблизи температуры диффузионного фазового (полиморфного) превращения материала в твердом состоянии. В данном случае СПД слабо зависит от размеров исходного матричного зерна.

Мартенситная сверхпластичность соответствует интервалу температур бездиффузионного (мартенситного) превращения.

Структурная сверхпластичность (рис. 22.19) характерна для материалов с размером зерна 0,5÷10 мкм и наблюдается в интервале температур $0{,}6–0{,}85T_{пл}$ с оптимальной скоростью деформации при растяжении в $10^{-4}–10^{-3}$ $с^{-1}$.

Мелкозернистую структуру можно получить методами предварительной деформации (всестороннее обжатие), приводящей к измельчению структуры и повышению ее однородности, и порошковой металлургии.

Субкритическая сверхпластичность характерна для металлов и сплавов, претерпевающих в твердом состоянии диффузионные фазовые (полиморфные) превращения, и проявляется в очень узком температурном интервале (10–20 °С).

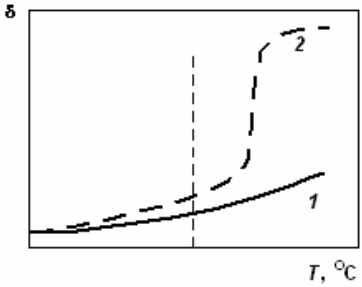


Рис. 22.19. Температурная зависимость структурной сверхпластичности:
1 – обычное состояние;
2 – сверхпластичность

Высокая пластичность и малое сопротивление пластической деформации имеют место около температуры фазового перехода и связаны с состоянием *предпревращения* – ослаблением межатомных связей и потерей устойчивости кристаллической решетки. Температурная зависимость СПД схематически представлена на рис. 22.20.

Мартенситная сверхпластичность наблюдается в различных сталях и сплавах в интервале температур мартенситного превращения (рис. 22.21), при котором также происходит потеря устойчивости кристаллической решетки в состоянии предпревращения.

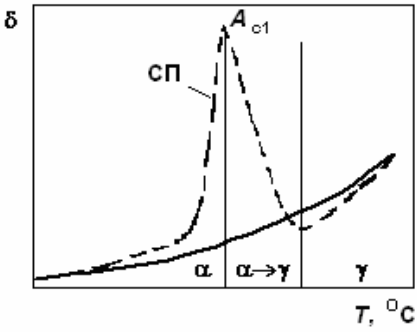


Рис. 22.20. Температурная зависимость сверхпластичности в области диффузионного фазового перехода феррита (α) в аустенит (γ); точка A_{c1} соответствует температуре начала $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения

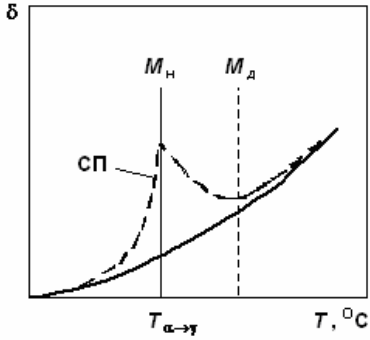


Рис. 22.21. Температурная зависимость сверхпластичности в области мартенситного превращения; точка $M_н$ – температура начала образования мартенсита при охлаждении, $M_д$ – температура образования мартенсита при деформации

Это состояние связано с существенным повышением диффузионной подвижности атомов, ускорением процессов релаксации напряжений, увеличением свободной энергии сплава при образовании новых межфазных границ.

Особенности и механизмы сверхпластической деформации. Экспериментально отмечен ряд особенностей протекания СПД, включая: сильную зависимость напряжения течения от скорости деформации; взаимосвязь сверхпластичного состояния с микроструктурой; связь СПД с диффузионными процессами в области границ зерен; отсутствие упрочнения при деформации; сохранение почти равноосной микроструктуры; сохранение исходной текстуры при изменении интенсивности ее некоторых составляющих; наличие пика накопленной энергии в зависимости от скорости деформации; интенсивное скольжение по границам зерен при одновременной аккомодации (проскальзовании), связанной с этим скольжением и др.

Существует несколько подходов, описывающих механизмы сверхпластической деформации.

Теория метастабильных фаз. Считается, что СПД связана с особым состоянием металла, при котором атомы обладают аномально высокой подвижностью. Как уже было отмечено выше, это состояние возникает тогда, когда фаза нестабильна (в момент фазовых переходов или после быстрого охлаждения). Главный аргумент того, что СПД имеет диффузионный характер, – ее взаимосвязь с фазовыми превращениями. Основное условие применимости данного механизма – наличие в сплаве достаточно большого содержания второй фазы. Ограничение – нет объяснения взаимосвязи СПД с размером зерна, т.е. игнорирование многочисленных экспериментальных данных.

Теория диффузионной ползучести Набарро–Херринга. Суть данной теории заключается в следующем. Если к образцу приложено внешнее напряжение (рис. 22.22), то на величину $\Delta E \sim \sigma a^3$ (где a^3 – атомный объем) уменьшается работа, связанная с образованием вакансий, т.е. возникает повышенная концентрация вакансий. Поскольку в образце возникает градиент концентрации вакансий, то под его действием происходит их миграция в область по-

ниженной концентрации вакансий. Обратным потоком следуют атомы, что и приводит к деформации образца за счет диффузионного массопереноса.

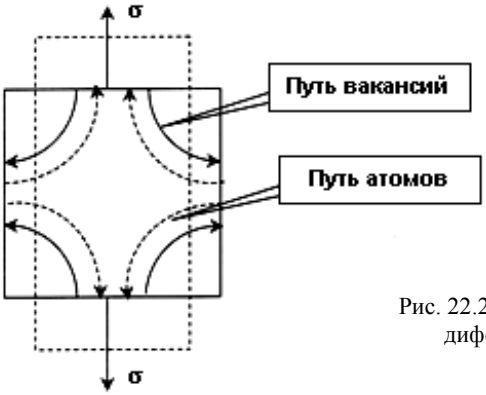


Рис. 22.22. Схема к объяснению диффузионной ползучести

Скорость такой деформации можно определить из выражения:

$$\dot{\varepsilon} = \alpha a^3 \sigma D / kTd^3, \qquad (22.27)$$

где коэффициент α = 5–15; D – коэффициент объемной диффузии; d – размер зерна, в котором осуществляется массоперенос.

Эта модель была усовершенствована с учетом миграции пор и атомов вдоль границ зерен (модель Кобла):

$$\dot{\varepsilon} = A\alpha' a^3 \sigma D_{гр} / kTd^3, \qquad (22.28)$$

где A – ширина границы; $D_{гр}$ – коэффициент граничной (или трубочной) диффузии.

Основной недостаток вышеприведенного механизма – возможность получить скоростной деформационный коэффициент $m = 1$, что в реальных условиях СПД невозможно.

Кроме перечисленных моделей, существуют также теории *динамической рекристаллизации* (в которой деформация определяется дислокационным внутрикристаллитным скольжением, сопровождающимся зернограничными сдвигами) и *ползучести с возвратом* (переползание дислокаций в зернах контролирует сверхпластическое течение).

Теория, основанная на представлениях о межкристаллитной деформации, в настоящее время принимается многими исследователями как наиболее полно описывающая поведение металлов при

СПД. Скольжение по границам – пока единственный механизм, который непосредственно объясняет появление очень больших деформаций, сохранение равноосной структуры, поворот зерен и изменение текстуры, наблюдаемые во время СПД.

Согласно теории зернограничного скольжения границу зерна уподобляют некоторой плоскости, которая имеет вполне определенные кристаллографические направления, отвечающие векторам Бюргерса в зернах. В этих плоскостях лежат дислокации, которые, перемещаясь, приводят к деформации металла. Если на границе присутствуют различные «нерегулярности» в виде ступенек, пор, тройных стыков и т.п., которые препятствуют скольжению, в этом случае требуются дополнительные аккомодационные механизмы переноса массы диффузией или «диффузионным скользящим» движением дислокаций. Называют обычно три дополнительных механизма, контролирующих скорость скольжения по границам: движение атомов, переползание и скольжение дислокаций вблизи границы, переползание и скольжение зернограничных дислокаций.

22.5.2. Материалы со сверхпластичными свойствами и области их применения

На основании представлений об электронном строении и данных о дислокационной структуре и количестве систем скольжения разработан ряд критериев оценки способности металлов и сплавов к проявлению эффекта сверхпластичности. В этих оценках учитывается величина барьера Пайерлса, энергия дефектов упаковки, количество систем скольжения дислокаций, модули упругости и сдвига, теплота плавления и сублимации. Поскольку плоскость скольжения дислокации «зажата» между атомарными плоскостями, для обеспечения скольжения дислокации необходимо приложить соответствующее напряжение:

$$\tau_P = (2?/1 - \nu)\exp[-2\pi a/(1 - \nu)\boldsymbol{b}]. \qquad (22.29)$$

Эти критерии следующие.

1. Металлы с высоким барьером Пайерлса менее склонны к проявлению эффекта сверхпластичности. К ним относятся переходные металлы с ОЦК решеткой – Fe, Cr, Mo, W и др.

2. Наиболее подходящими для создания сверхпластичных материалов являются металлы с низкой энергией Пайерлса и высокой энергией упаковки. Это Ni, Al, а также некоторые сплавы на основе железа.

Использование эффекта СПД позволяет применять менее мощное (дорогостоящее) оборудование при обработке металлов давлением. Кроме того, становится возможным получать методом штампования детали с точными размерами и тонким поверхностным рельефом. В 80-х годах прошлого столетия широкое применение имел эвтектоидный сплав *Prestal* (Zn–22%Al). Методом прессования при T = 270 °С из него изготавливали панели кузовов автомобилей и детали холодильников.

На основе этого сплава была разработана серия сплавов (*ZAM*): Al–82%Zn, Al–2%Cu, Al–0,2%Mg. Детали из этих сплавов также изготавливались прессованием при температуре 250 °С с малыми скоростями деформации. Основной недостаток этих сплавов – низкий предел текучести ($\sigma_т$ ~ 390 МПа) и повышенная ползучесть. Поэтому необходимо было проводить последующую термическую обработку для увеличения прочности сплавов ($\sigma_т$ ~ 780 МПа).

Авиационная техника (а именно – самолетостроение) является областью, где эффект СПД получил широкое применение. Для изготовления деталей крыльев и фюзеляжа сложного профиля используются сплавы на основе титана с температурным интервалом проявления эффекта СПД 900–1000°С. Так, сплав Ti–6%Al–4%V используется для прессования деталей при температуре 925 °С.

Высокопрочные сплавы на основе Fe, Ni, Co и Cr, получаемые методом порошковой металлургии (см. п.17.6), обладают температурой сверхпластичности в интервале 925–1095 °С. Высокие механические характеристики этих сплавов достигаются последующей термической обработкой. Например, у сплава *IN*-100 (Ni–15%Co–9,5%Cr–5%Ti–5,5%Al–3%Mo–1%V–0,015%B) после термообработки с целью укрупнения зерна предел прочности увеличивается в 1,3 раза, а относительное удлинение в 2,2 раза превосходит характеристики литых суперсплавов.

Большое распространение получили трип-стали (*transformation induced plasticity*). Это аустенитные стали с примерным составом

Fe–0,3%C–9%Cr–8%Ni–2%Mn–2%Mo–2%Si (30Х9Н8Г2М2С2). Трип-стали проявляют эффект СПД в интервале температур мартенситного превращения и имеют следующую технологию приготовления: закалка в воде от 1120 °С, нагрев до 200–600 °С и деформирование в течение 1,5 мин при обжиме 75 %. При деформации при данной температуре происходит выделение карбидов, повышающих температуру мартенситного превращения. Высокие пластические свойства проявляются при последующей холодной деформации, поскольку в структуре присутствует до 70 % мелкодисперсного мартенсита.

Важное практическое значение имеют также стали и сплавы, обладающие двухфазной аустенито-ферритной структурой с мелким равноосным зерном (структура «микродуплекс»). В сталях на основе Fe–Cr–Ni такая структура образуется, если при выделении второй фазы одновременно происходит рекристаллизация или она предшествует этому процессу. Режим обработки сталей включает в себя горячую и холодную деформацию и, например, для стали марки *IN*-744 (Fe–2%Cr–6%Ni–0,24%Ti–0,07%Al – Х2Н6ТЮ) экструдирование производят при температуре 925–1200 °С после предварительной ковки и прокатки при 1200–1260 °С.

В заключение еще раз подчеркнем то, что *основные достоинства* использования эффекта сверхпластичности связаны с возможностью изготавливать уникальные детали из дорогостоящих материалов с применением глубокой вытяжки. Использование данной технологии позволяет повысить такие характеристики изделий, как свариваемость, коррозионная стойкость и износостойкость. В качестве *недостатка* данной методики отметим необходимость проведения дополнительной термообработки изделия для улучшения механических характеристик.

22.6. Материалы с «интеллектом»

Материалы с «интеллектом» (*smart materials*) – это класс функциональных материалов, реагирующих на внешнее воздействие изменением *формы, размеров и свойств* вследствие наличия фазовых превращений (в интервале температур). К этому классу мате-

риалов относят материалы с эффектом памяти формы и упругим последействием (типа Ni–Ti, Cu–Mn и др.) и различные сенсоры (например, керамики: $Pb(ZrTi)O_3$, $Pb(MgNb)O_3$), т.е. датчики, высокочувствительные к внешним электромагнитным полям, давлению и тепловым потокам.

Материалы с эффектом памяти формы и упругим последействием предназначены или для превращения тепловой энергии в механическую, или для использования внешнего магнитного поля для стимулирования мартенситного превращения.

22.6.1. Особенности мартенситных превращений

Напомним[1], что *мартенситное превращение* происходит по сдвиговому механизму в определенном температурном интервале (рис. 22.23).

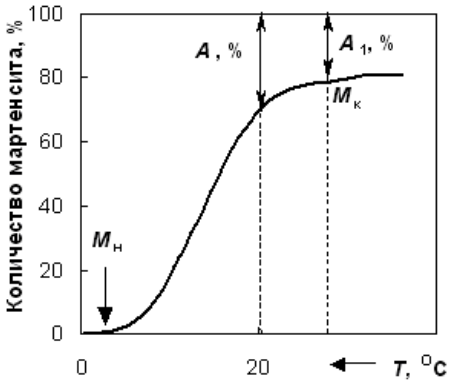


Рис. 22.23. Схематическое изображение температурной зависимости выделения мартенситной фазы; $M_н$ – температура начала мартенситного превращения, $M_к$ – температура окончания мартенситного превращения

При охлаждении материала из аустенитного состояния мартенсит начинает образовываться при температуре начала мартенситного превращения $M_н$, а при дальнейшем охлаждении количество мартенситной фазы увеличивается. Выделение мартенсита закан-

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2007. Т. 1. П. 1.8; Т. 2. П. 4.8.6.

чивается при температуре окончания мартенситного превращения $M_к$. Температурный интервал $M_н - M_к$ для каждого сплава различен (от нескольких градусов до нескольких десятков градусов). Температуры $M_н$ и $M_к$ называют характеристическими температурами прямого мартенситного превращения, соответственно, температуры обратного мартенситного превращения обозначают $A_н$ и $A_к$.

Мартенситное превращение в сталях имеет свои характерные особенности.

1. Мартенсит – пересыщенный твердый раствор углерода (и других элементов) в α-Fe.

2. Мартенситное превращение ($A \rightarrow M$) осуществляется по сдвиговому механизму, в процессе которого атомы смещаются относительно друг друга на расстояние, не превышающее межатомное.

3. Кристаллическая решетка мартенсита в сталях тетрагональная (ОЦТ), и с увеличением концентрации углерода тетрагональное искажение решетки увеличивается. В системе Fe-C отношение осей $c/a = 1 + 0{,}046N_C$, где N_C – концентрация углерода (по массе).

4. Между кристаллическими решетками аустенита и мартенсита существует определенное кристаллографическое соответствие[1]. Например, в сталях и сплавах на основе железа ориентационное соотношение параллельных плоскостей $(111)_A$ и $(101)_M$.

5. Кристаллы мартенсита имеют форму пластин или линз, что соответствует минимальному значению упругой энергии.

6. Время образования одного кристалла мартенсита менее 10^{-7} с, а скорость его роста более 10^3 м/с, т. е. близка к скорости звука в твердом теле и не зависит от температуры превращения.

7. Превращение $A \rightarrow M$ не идет до конца: в стали всегда существует так называемый остаточный аустенит (A_1 на рис. 22.23), количество которого увеличивается при понижении точки $M_н$, например за счет легирования углеродом.

Мартенситные превращения происходят и в других сплавах, например циркония и титана.

Существует два основных структурных типа мартенсита: пластинчатый (двойниковый) и реечный (дислокационный). Их обра-

[1] Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2007. Т. 1.

зование определяется температурой формирования, зависит от химического состава сплава и других факторов. Если температурный интервал выделения мартенсита широк, то в структуре могут присутствовать различные типы кристаллов мартенсита, образовавшиеся при различной температуре.

Если в процессе образования мартенсита к материалу прикладываются внешние напряжения (упругие или деформационные), то количество образующегося мартенсита увеличивается, и повышается температура начала его образования. Возможно также появление аустенита при некоторой температуре под воздействием механических напряжений.

Значения характеристических температур мартенситных превращений зависят от величины прикладываемых напряжений и химического состава сплава. Так, при отклонении от стехиометрического состава всего на 1% в сплавах системы Ti–Ni характеристическая температура изменяет не только величину, но и знак.

На значение характеристических температур в сплавах системы Ti–Ni существенное влияние оказывают дополнительные легирующие элементы – Fe, Co, Mn, которые понижают характеристические температуры. Таким образом, варьируя химический состав, можно изменить не только температуру фазовых переходов, но и влиять на ширину гистерезиса фазовой диаграммы.

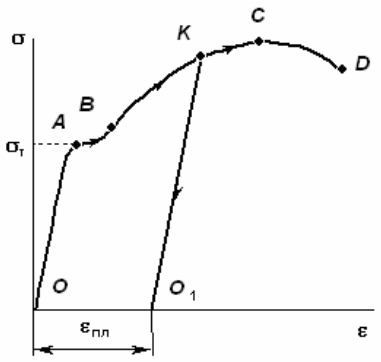


Рис. 22.24. Схематическая диаграмма растяжения пластичных материалов

В настоящее время используется довольно широкий интервал фазовых превращений – от 4,2 до 1300 K.

Приложенное напряжение и деформация, создаваемая им, также оказывают влияние на значение характеристических температур, причем для разных систем сплавов степень этого влияния различна. Обычная диаграмма растяжения пластичных материалов, обладающих площадкой текучести $\sigma_т$, представлена на рис. 22.24.

На диаграмме можно выделить характерные участки: *OA* – упругий участок, на котором полная разгрузка снимает всю накопленную деформацию; *AB* – область текучести, на которой реализуются различные виды пластической деформации в зависимости от условий испытаний (дислокационное скольжение, двойникование и т.д.); *BC* – упруго-вязкий участок, область деформационного упрочнения; *CD* – область локализации деформа-ции и последующего разрушения.

Разгрузка (снятие напряжения) на упруго-вязком участке, например в точке *K*, происходит по линии KO_1, параллельной *OA*, и приводит к образованию остаточной деформации материала $\varepsilon_{пл}$.

Если материал испытывает фазовые превращения, то вид диаграммы будет существенным образом зависеть от условий испытаний, в частности от температуры. На диаграмме выделяют характерное значение напряжения $\sigma_ф$, соответствующее фазовому пределу текучести, при котором вязко-текучее состояние материала обусловлено мартенситными превращениями (рис. 22.25).

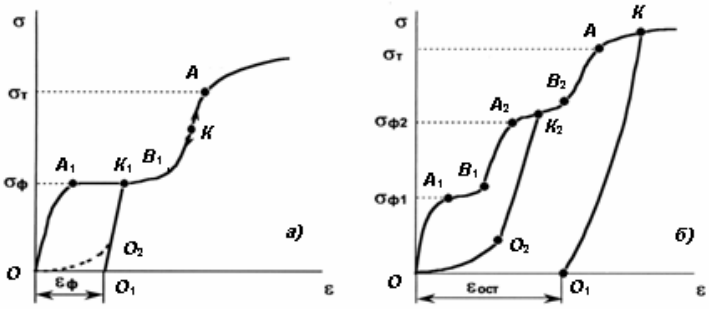


Рис. 22.25. Типичные диаграммы растяжения материалов в температурном интервале фазовых превращений

Сначала на диаграмме (см. рис. 22.25, *а*) наблюдается упругий участок OA_1, затем A_1B_1 – площадка фазовой текучести (здесь материал деформируется с небольшим упрочнением). На участке B_1A материал вновь деформируется по упругому закону до значения напряжения, соответствующего пределу текучести $\sigma_т$, и в дальнейшем происходит дислокационное течение и имеет место упруго-пластическое поведение металла.

Если произвести разгрузку с некоторой точки K_1, расположенной на фазовой площадке текучести, то возможны два варианта.

1. Разгрузка происходит по линии K_1O_1 по упругому закону, и реализуется при температурах, когда устойчива мартенситная фаза. При этом наблюдается остаточная деформация OO_1, связанная с фазовыми превращениями, произошедшими в материале.

2. Разгрузка сначала происходит упруго до некоторой точки O_2, затем по некоторой линии O_2O вплоть до полного исчезновения деформации. Такое поведение материала называется сверхупругим и свойственно случаю, когда устойчива аустенитная фаза.

Рассмотрим еще одну разновидность материалов с характерной диаграммой деформирования (см. рис. 22.25, *б*). Отличительной особенностью этой диаграммы по сравнению с предыдущей (см. рис. 22.25, *а*) является наличие двух площадок фазовой текучести A_1B_1 и A_2B_2. Напряжения, соответствущие точкам A_1 и A_2, называются первым $\sigma_{ф1}$ и вторым $\sigma_{ф2}$ *фазовыми пределами текучести*. На участках диаграммы B_1A_2 и B_2A материал деформируется упруго, а с точки A – пластически. Разгрузка, осуществленная при напряжениях $\sigma > \sigma_т$ (например, из точки K), приводит к появлению остаточной деформации OO_1, связанной в основном с дислокационной пластичностью.

Если произвести разгрузку с площадки фазовой текучести A_2B_2, например из точки K_2, то сначала до некоторой точки O_2 происходит упругая разгрузка, затем по линии O_2O происходит полный возврат деформации. В данном случае следует отметить, что несмотря на то, что деформация при разгрузке полностью исчезает, траектория разгрузки, как правило, отличается от траектории нагружения. Многоступенчатость диаграмм деформирования связывается с характером протекания цепочки фазовых мартенситных реакций, порядок которых при нагрузке и разгрузке может и не совпадать.

Сравнение диаграмм деформирования материалов, претерпевающих фазовые превращения (см. рис. 22.25), с обычной диаграммой пластичных материалов (см. рис. 22.24) показывает их существенное различие как при нагружении, так и при разгрузке. Из диаграмм видно, что при нагружении материалы, претерпеваю-

щие фазовые превращения, еще до достижения предела текучести $\sigma_т$ ведут себя аналогично пластичным телам. При разгрузке этих материалов может появиться неупругая деформация (отрезок OO_1 на рис. 22.25, *а*), которая может исчезнуть в процессе обратного фазового превращения. В некоторых случаях разгрузка может привести к исчезновению деформаций, в десятки раз превышающих значение максимальной упругой деформации данного материала, т.е. к эффекту сверхупругости (линии K_1O_2O на рис. 22.25, *а* и K_2O_2O на рис. 22.25, *б*).

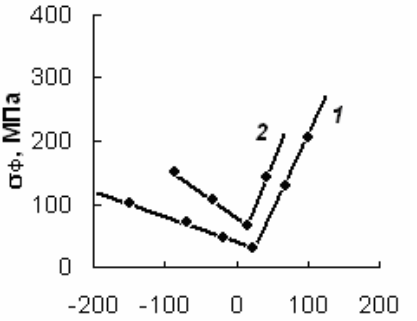


Рис. 22.26. Температурная зависимость фазового предела текучести при растяжении монокристаллов Au–Cd с содержанием 48,5 (*1*) и 49 ат.% Cd (*2*)

Необходимо отметить, что при приближении к температурам фазовых переходов происходит снижение фазового предела текучести $\sigma_ф$ (рис. 22.26), в то время как значение обычного дислокационного предела текучести $\sigma_т$ монотонно уменьшается с ростом температуры. В процессе обратного мартенситного превращения сплавы Ti–Ni сильно упрочняются. Это проявляется в увеличении модуля упругости в 3–4 раза и предела текучести в 6–7 раз.

Что касается поликристаллических образцов, то у них фазовый предел текучести ниже, чем у монокристаллов. Это связано с эффектом «стеснения» дислокаций границами зерен и возникновением концентраторов напряжений.

Обратимые мартенситные превращения. Мартенситное превращение по своей сути близко к *двойникованию*, поскольку также происходит бездиффузионно, путем кооперативного перемещения атомов.

Необходимо отметить еще одну важную особенность мартенситного превращения. Вследствие кооперативного смещения ато-

мов при росте мартенситного кристалла происходит движение когерентной границы, и из-за накопления упругой деформации оно прекращается при нарушении когерентности. Дальнейшее развитие мартенситной фазы происходит за счет уже новых кристаллов. Эта особенность связана с эффектом Курдюмова–Хандроса – понижение температуры ведет к постепенному росту кристаллов мартенсита, а повышение температуры вообще может привести к исчезновению термоупругого мартенситного превращения.

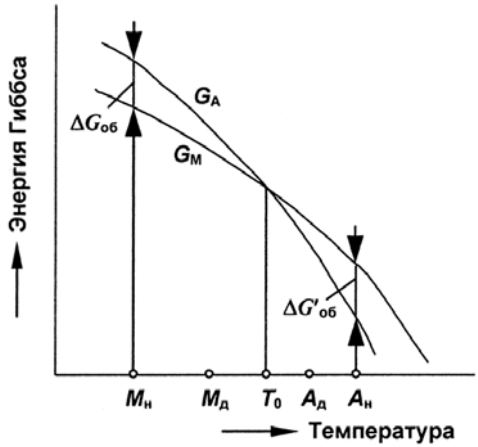


Рис. 22.27. Зависимость объемной энергии Гиббса аустенита G_A и мартенсита G_M от температуры

Мартенситное превращение не может начинаться при любом сколь угодно малом переохлаждении относительно T_0 (рис. 22.27). Образование кристалла мартенсита связано не только с понижением объемной энергии Гиббса $\Delta G_{об}$, но с появлением поверхностной (межфазной) энергии $\Delta G_{пов}$ и, что особенно важно, энергией упругой деформации $\Delta G_{упр}$, препятствующих превращению[1]. Энергия упругой деформации возникает, во-первых, из-за изменения удельного объема при фазовом превращении (например, при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в сплавах на основе железа удельный объем возрастает на 2–3 %) и, во-вторых, из-за когерентности решеток мартенсита и исходной фазы. Таким образом, результирующее уменьшении энергии Гиббса составит $\Delta G = -\Delta G_{об} + \Delta G_{пов} + \Delta G_{упр}$.

[1] Физическое материаловедение. М.: МИФИ, 2007. Т. 2. П. 4.8.6.

Для начала мартенситного превращения необходимо настолько переохладить аустенит ниже температуры метастабильного равновесия T_0 его с мартенситом, чтобы термодинамический стимул превращения $\Delta G_{об}$ достиг необходимой величины. Поэтому температура $M_н$ всегда ниже T_0. в системе Fe–C разность $T_0 - M_н$ составляет 200–250 °C.

Из схемы на рис. 22.27 вытекает, что сплав, закаленный на мартенсит, при нагреве выше T_0 претерпевает обратное мартенситно-аустенитное превращение при достижении определенной степени перегрева и определенной движущей силы превращения $\Delta G'_{об}$. По аналогии с $M_н$ температуры начала бездиффузионного обратного превращения мартенсите в аустенит обозначают $A_н$. Скорость нагрева мало влияет на точку $A_н$. Превращение заканчивается при более высокой температуре $A_к$. Однако обратное превращение возможно только в том случае, когда диффузионная подвижность компонентов в исходном мартенсите должна быть невысокой, т.е. температура T_0 должна быть относительно низкой, а нагрев ускоренным.

Деформация исходной фазы сложным образом влияет на мартенситное превращение. Деформация выше точки $M_н$ вызывает мартенситное превращение в интервале между $M_н$ и некоторой температурой $M_д$, которая находится немного ниже или вблизи точки T_0. Аналогично деформация мартенсита вызывает обратное мартенситное превращение в области температур ниже точки $A_н$ вплоть до некоторой температуры $A_д$ (см. рис. 22.27).

Это свойство лежит в основе *эффекта памяти формы* (ЭПФ), суть которого заключается в следующем. Если к образцу соответствующей формы с помощью деформации при определенной температуре (ниже или в начале мартенситного превращения $M_н$) придается иная форма, то после отогрева в области обратного мартенситного превращения исходная форма восстанавливается. Этот эффект типичен для сплавов с термоупругим мартенситным превращением, малой величиной температурного интервала $M_н - A_н$ и полностью двойникованными кристаллами мартенсита.

Сверхупругость (СУ) проявляется в том, что образец претерпевает обратимые деформации, которые на 1–2 порядка больше, чем

деформация металлов до условного предела текучести. ЭПФ и СУ связаны одним и тем же явлением – обратимостью макродеформации образца, обусловленной движением скользящих границ между кристаллами при сдвиговом превращении.

В разных сплавах и даже в одном сплаве в неодинаковых условиях могут действовать разные механизмы восстановления формы. Среди них для практического использования ЭПФ важны те, что связаны с обратным мартенситным превращением после деформации. Мартенситное превращение обязательно сопровождается изменением формы превращенного объема и в случае термоупругого мартенсита при обратном превращении межфазные границы проходят пути, обратные тем, что они проходили при обратном превращении.

При нагреве после деформации обратное мартенситное превращение приводит к исчезновению кристаллов мартенсита, образовавшихся при деформации, и если межфазные границы оставались когерентными или полукогерентными, то исходная форма образца восстанавливается. Это свойственно не всем сплавам, а только материалам определенного химического состава.

На рис. 22.28 изображено увеличение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и уменьшение его количества при последующем нагреве.

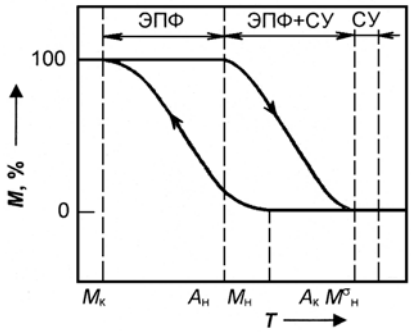


Рис. 22.28. Изменение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и нагреве

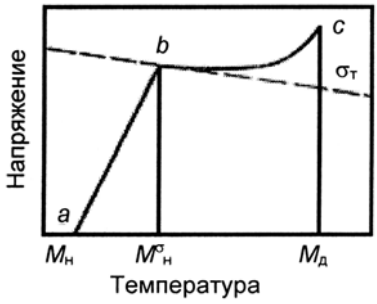


Рис. 22.29. Напряжения, вызывающие мартенситное превращение при упругой деформации (участок *ab*) в интервале $M_н$–$M_н^σ$ и при платической деформации (участок *bc*) в интервале $M_н^σ$–$M_д$

Мартенситное превращение выше $M_н$ вызывается и упругой, и пластической деформацией (рис. 22.29). Выше точки $M_н$ термодинамический стимул $\Delta G_{об}$ (см. рис. 22.27) не может вызвать превращения. При температурах более $M_н$ в некотором интервале $M_н – M_н^\sigma$ упругие напряжения способствуют зарождению кристаллов мартенсита в тех же участках исходной фазы, где они появляются ниже $M_н$ без участия этих напряжений. Энергия напряжений от приложенной нагрузки как бы добавляется к $\Delta G_{об}$, и мартенситное превращение становится возможным при меньших степенях переохлаждения относительно T_0, т.е. при более высоких температурах. В интервале $M_н – T_0$ чем ближе температура к T_0, тем меньше $\Delta G_{об}$ (см. рис. 22.27) и соответственно больше должно быть напряжение упругой деформации, способное вызвать мартенситное превращение (участок *ab* на рис. 22.29). С повышением температуры деформации в точке $M_н^\sigma$ напряжение становится равным пределу текучести $\sigma_т$. Выше температуры $M_н^\sigma$ пластическая деформация обусловливает иной механизм стимулирования мартенситного превращения, а именно – образование под действием деформации новых мест зарождения мартенсита. Выше температуры $M_д$ никакая пластическая деформация не может превратить аустенит в мартенсит при деформации.

Таким образом, следует различать:

1) *мартенсит охлаждения*, образующийся без воздействия упругой или пластической деформации в результате понижения температуры ниже $M_н$;

2) *мартенсит напряжения*, образующийся под действием напряжений от приложенной нагрузки (упругой деформации);

3) *мартенсит деформации*, образующийся в результате пластической деформации исходной фазы.

Если приложить нагрузку в области температур $A_к < T_д < M_н^\sigma$ (см. рис. 22.28), в образце начнет образовываться мартенсит напряжения и изменится его форма. На участке *AB* происходит упругая деформация исходной аустенитной матрицы (рис. 22.30). На участке *BC* при постоянном напряжении (участок имеет небольшой наклон) деформация идет вследствие изменения формы превра-

щенного объема при образовании мартенсита напряжения. При деформации за точкой *C* образовавшийся мартенсит упруго деформируется (участок *CD*) и при дальнейшем повышении напряжения (выше точки *D*) происходит пластическая деформация мартенсита и разрушение образца.

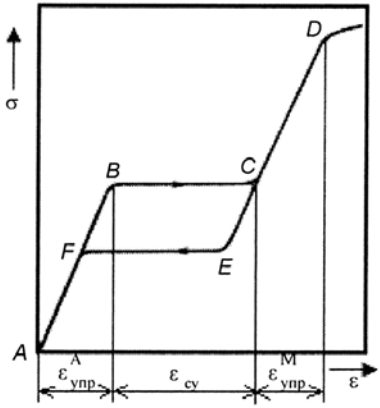


Рис. 22.30. Схема, иллюстрирующая проявление сверхупругости: $\varepsilon^{A}_{упр}$ и $\varepsilon^{M}_{упр}$ – упругая деформация аустенита и мартенсита соответственно; $\varepsilon_{су}$ – сверхупругая деформация

Если при нагружении образца напряжения не превышают уровня точки *D*, то при разгрузке сначала исчезает упругая деформация мартенсита (до точки *E*), затем происходит обратное превращение мартенсита в аустенит (участок *EF*), после чего исчезает упругая деформация аустенита (участок *FA*). При этом большая часть обратимой деформации обусловлена мартенситным превращением (участок *EF*). Эта составляет примерно 7 %, в то время как область обычной упругости поликристаллических металлов не выше десятых долей процента. Деформация *BC* называется сверхупругой.

Если продеформировать образец в интервале $M_к < T_д < A_н$ (см. рис. 22.27), то после упругой деформации исходной матрицы $\varepsilon_{упр}$ (участок *AB* на рис. 22.31, *а*) в ней будут происходить структурно-фазовые превращения, обеспечивающие деформацию на участке *BC*. При снятии нагрузки исчезает лишь упругая составляющая деформации (участок *CD*). Деформация, обусловленная превращением, не начнет исчезать до тех пор, пока температура не превысит $A_н$, когда станет возможным протекание обратных превращений (участок *EF* на рис. 22.31, *б*).

При температурах выше $A_к$ деформация, обусловленная превращением, полностью исчезнет и восстановится первоначальная форма образца, т.е. проявится эффект запоминания формы.

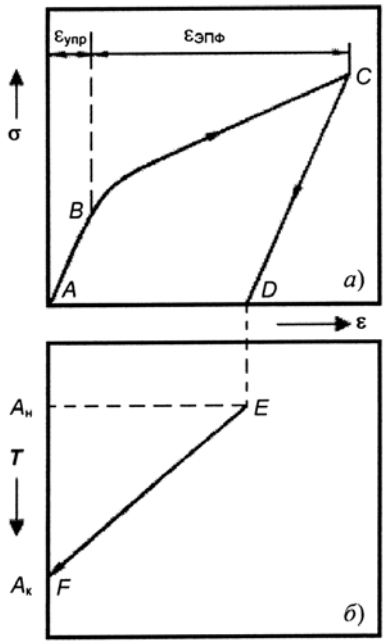


Рис. 22.31. Схема, иллюстрирующая ЭПФ:
а – диаграмма напряжение–деформация; *б* – зависимость восстанавливаемой деформации от температуры при нагреве

22.6.2. Материалы с эффектом памяти формы

Исходя из вышеизложенного следует, что материал, обладающий памятью формы, пластически деформируют при температуре $T_д$ выше температуры прямого мартенситного превращения $M_н$, чтобы придать ему определенную форму, затем охлаждают до температур, обеспечивающих мартенситное превращение, и деформируют в этом температурном интервале. При нагреве в области обратного мартенситного превращения $A_к$ образец снова восстанавливает свою первоначальную форму. Для обеспечения этого эффекта в материалах на границе раздела с мартенситной фазой должна сохраняться структурная (когерентная) связь кристаллических решеток мартенситной и аустенитных фаз. Наличие этой связи приводит к возникновению упругой энергии, величина которой

зависит от соотношения межатомных расстояний в исходной и мартенситной фазах, размеров кристаллов мартенсита и значений упругих констант. В процессе охлаждения мартенситный кристалл растет, приобретая определенные размеры, и устанавливается термоупругое неустойчивое равновесие между кристаллами мартенсита и исходной фазой.

Однократно-обратимый эффект памяти формы можно рассмотреть на следующем примере. Образец деформируется в изотермических условиях при некоторой температуре в мартенситной области $T_x < M_к$ и $M_д$. При достижении напряжения величины предела фазовой текучести $\sigma_ф(T_x)$ материал генерирует фазовые деформации $\varepsilon^ф$ (для сплава Ti–Ni величина таких деформаций составляет 10–15 %). При разгрузке фазовая деформация остается. При последующем нагреве образца фазовая деформация уменьшается и может полностью исчезнуть при температуре $T > A_к$ (рис. 22.32).

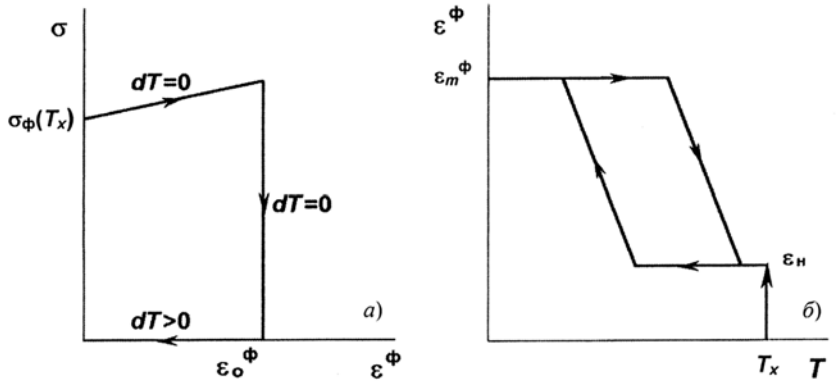


Рис. 22.32. Диаграмма деформирования при однократно-обратимом эффекте памяти формы при термосиловом воздействии:
а – нагружение в мартенситной области $T_x < M_к$; *б* – в аустенитной области $T > A_к$

Эффект памяти формы может проявляться и при накоплении деформации через область прямого мартенситного превращения. Образец деформируется в аустенитном состоянии ($T_x > A_к > M_н$), затем под постоянным напряжением охлаждается до температур мартенситного состояния ($T < M_к$). При этом в области температур

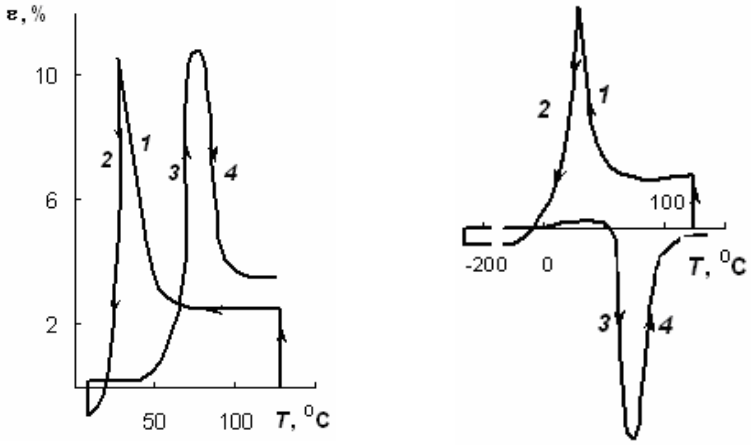
прямого мартенситного превращения генерируются фазовые деформации. Максимальное значение их зависит от вида материала и величины приложенного напряжения. При последующем нагревании образца под нагрузкой в области температур обратного мартенситного превращения происходит возврат деформации (память формы). Иногда этот эффект называют эффектом «*отрицательной ползучести*». Образец может возвратить накопленную при охлаждении деформацию и без нагрузки, т.е. после разгрузки в мартенситной области.

Вышеприведенные эффекты вызваны зарождением и поведением *термоупругого мартенсита*. Фазовые деформации при нагружении в низкотемпературной области появляются в основном в результате протекания реакций мартенсит–мартенсит, а при нагружении в высокотемпературной области – за счет реакции аустенит–мартенсит.

Эффект *реверсивной памяти формы* проявляется, если материалу последовательно разными способами сообщаются равные остаточные деформации ε_1 и ε_2. Эти деформации должны быть разного знака ($\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \approx 0$). В этом случае по мере нагревания сначала восстанавливается деформация ε_2 (или ε_1), а затем при более высоких температурах происходит возврат деформации ε_1 (или ε_2). Таким образом, в процессе формовосстановления знак восстанавливающей деформации при определенной температуре меняется, или реверсирует. В качестве иллюстрации рассмотрим образец круглого поперечного сечения сплава Ti–Ni, который деформировался кручением и затем охлаждался до некоторой температуры T_1, находящейся между температурами прямого мартенситного превращения ($M_к < T_1 < M_н$). В процессе превращения генерировалась фазовая деформация до 12 % (рис. 22.33, *а*, кривая *1*). Далее образец был нагружен в противоположную сторону и охлажден под нагрузкой до температуры около 10 °С (кривая *2*). После этого образец разгружали, и суммарная деформация была равна нулю. Последующий нагрев приводил к восстановлению формы по кинетическим кривым *3* и *4*. Из эксперимента видно, что сначала восстанавливается деформация (кривая *3*), накопленная по кривой *2*, затем происходит изменение знака деформации формовосстановления и уже

после этого возвращение деформации (кривая *4*), накопленной на первой стадии охлаждения (по кривой *1*).

Другой пример проявления эффекта реверсивной памяти представлен на рис. 22.33, *б*. Программа накопления деформации аналогична предыдущей. Разница в том, что на втором этапе генерации фазовой деформации охлаждение проводилось до −196 °С. Такое изменение режима деформирования привело к смене последовательности формовосстановления на противоположную, т.е. сначала восстанавливаются деформации, возникшие на первом этапе охлаждения (кривая *3*), затем происходит процесс восстановления деформаций, накопленных при дальнейшем охлаждении (кривая *4*).



а *б*

Рис. 22.33. Схематическое изображение эффекта реверсивной памяти формы у никелида титана при кручении

Приведенные на рис. 22.33, *б* результаты опровергают мнение, будто возникшие первыми кристаллы мартенсита при нагреве исчезают последними. Вышеописанный эксперимент показывает обратное, т.е. кристаллы мартенсита, возникшие первыми, первыми и исчезают.

Многие материалы обладают *многократно-обратимой памятью* формы при термоциклировании через интервалы прямого и обратного мартенситного переходов. Зависимость «деформа-

ция–температура» для таких материалов имеет характерный вид механического гистерезиса (рис. 22.34), причем эффект многократно-обратимой памяти формы проявляется как в нагруженном, так и ненагруженном состояниях материала.

Отличительной особенностью этого эффекта является то, что он не исчезает после практически любого количества теплосмен. Например, для сплава Au–Cd этот эффект наблюдается в течение $3 \cdot 10^7$ термоциклов.

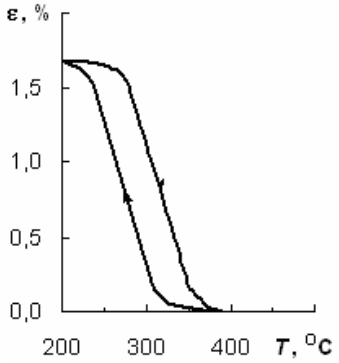


Рис. 22.34. Характерный вид деформационной кривой материала с эффектом многократной памяти формы (сплав Ti–Ni после охлаждения от 200 до 20 °С под напряжением 200 МПа при кручении)

Сплавы производят с разной температурой мартенситного превращения, из них хорошо освоено производство материалов с температурой превращения 100–200 °С. Новые сплавы имеют температуру превращения до 300 °С, а отдельные сплавы – до 500 °С.

В опытно-промышленном объеме выпускаются медно-алюминиевые сплавы, легированные Mn, Ni, Zn и другими элементами; марганцево-медные, в том числе легированные хромом; никель-титановые сплавы, в том числе легированные железом, медью.

К *основным характеристикам* сплавов с ЭПФ относятся:

- температура захолаживания;
- допустимая температура нагрева;
- максимальная величина упругой деформации;
- технологическая пластичность;
- термическая и радиационная стойкость;
- совместимость с конструкционными материалами изделий и коррозионная стойкость в рабочей среде; температурный интервал обратимого мартенситного превращения;

- уровень напряжений пластической деформации в аустенитном и мартенситном состояниях.

Сплавы с ЭПФ на основе меди. В основном это сплавы двух систем: Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni, которые доведены до стадии опытного производства и рассматриваются как весьма перспективные при использовании различных модификаторов, таких, как B, Ce, Co, Fe, Ti, V, Zr (рис. 22.35).

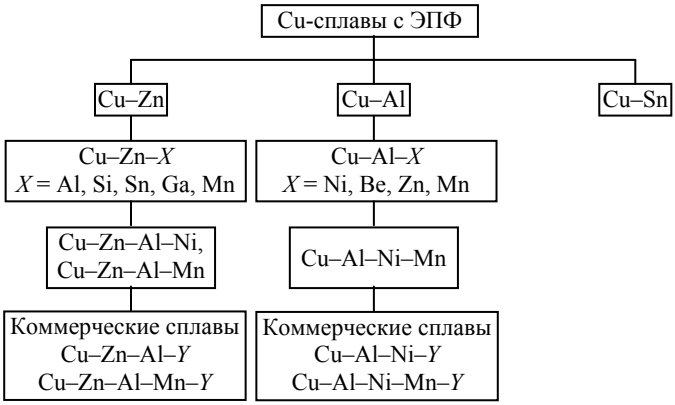


Рис. 22.35. Классификация сплавов с ЭПФ на основе меди (*Y* – модифицирующие элементы: B, Ce, Co, Fe, Ti, V, Zr)

Температура мартенситного превращения является весьма чувствительной к изменению состава сплавов и может быть представлена следующими эмпирическими соотношениями.

Для сплавов системы Cu–Zn–Al:

$$M_н\ (°C) = 2212 - 66{,}9\cdot[(ат.\%\ Zn) + 1{,}355\cdot(ат.\%\ Al)], \quad (22.30)$$

$$A_н\ (°C) = 2117 - 58{,}79\cdot(мас.\%\ Zn) - 149{,}64\cdot(мас.\%\ Al), \quad (22.31)$$

где $M_н$ и $A_н$ – температуры начала прямого и обратного мартенситного превращений соответственно.

Для сплавов системы Cu–Al–Ni:

$$M_н\ (°C) = 2020 - 45\cdot(мас.\%\ Ni) - 134\cdot(мас.\%\ Al)]. \quad (22.32)$$

Следует отметить, что температуры превращений в рассмотренных сплавах могут варьировать в довольно широком интервале, но они имеют верхние пределы, например ~ 120 °C для сплавов сис-

темы Cu–Zn–Al, типичным представителем которой является сплав состава Cu–27%Zn–4%Al, и ~ 200 °C для сплавов системы Cu–Al–Ni, в частности, для сплава Cu–14%Al–3%Ni. Выше этих температур в сплавах проявляется тенденция к нестабильности температуры фазового превращения в результате протекания процессов старения, хотя и имеются данные о возможности использования последних при более высоких температурах (до ~ 300 °C).

Сплавы с ЭПФ системы Cu–Zn–Al попадают в многокомпонентную эвтектоидную область, содержащую α- и β-равновесные фазы в области температур 500÷400 °C и дополнительно γ-равновесную фазу при более низких температурах (< 400 °C). Сплавы с низким содержанием алюминия, например 4 %, с α+β-структурой характеризуются хорошей пластичностью при низких температурах, так что может быть получено относительное сужение $\Psi \geq 20$ %. Увеличение содержания Al приводит к уменьшению количества пластичной α-фазы и замещению ее соответствующим количеством хрупкой γ-фазы; при этом пластичность в процессе холодной деформации падает.

Сплавы системы Cu–Al–Ni с практически реализуемыми температурами превращений ЭПФ являются в основном эвтектоидными, обладающими пониженной пластичностью при низких температурах из-за присутствия в микроструктуре γ-фазы. Деформация этих сплавов осуществляется в области существования β-фазы при температурах выше 600 °C. Присутствие Ni в Cu–Al–Ni сплавах сдвигает Cu–Al эвтектоид на более высокие содержания алюминия. Повышение содержания Ni до 4 % приводит к уменьшению температурного гистерезиса превращения, однако для обеспечения удовлетворительной технологической деформируемости содержание Ni должно быть ниже 7 %.

Четверные сплавы на основе Cu с ЭПФ содержат также марганец. Подобно никелю, марганец сдвигает Cu–Al эвтектоид на более высокие содержания алюминия. В Cu–Zn–Al сплавах Mn обеспечивает хорошую деформируемость при сравнительно высоком содержании алюминия.

*Влияние модифицирующих элементов***.** Вследствие склонности к росту зерна термообработанные сплавы на основе Cu с ЭПФ обычно имеют крупное зерно размером порядка миллиметров. Крупнозернистые сплавы склонны к охрупчиванию и интеркристаллитному разрушению, а также характеризуются сравнительно быстрой деградацией свойств ЭПФ. В связи с этим обычно применяют модифицирование. Среди модифицирующих элементов для сплавов Cu–Zn–Al наиболее эффективными являются B, Ti и Zr. Например, добавка 0,3–1,3 % Zr обеспечивает размер зерна в слитке ~ 50 мкм и эффективно предотвращает рост зерна при термообработках до 800 °C. Модифицирующий эффект связывают с образованием дисперсных зернограничных выделений, которые способствуют зарождению зерен и ограничивают их рост.

*Влияние термообработки***.** При изучении влияния изменения температуры и времени выдержки в β-области (при обработке на твердый раствор) с на температуры превращений в сплавах на основе меди установлено, что с увеличением как температуры, так и времени отжига все критические температуры (начала и конца прямого и обратного превращений) возрастают, причем влияние температуры отжига более существенно, чем времени выдержки.

Влияние скорости закалки на температуры превращений. Для сплавов на основе Cu с ЭПФ температуры мартенситных превращений очень чувствительны к скорости охлаждения. Так, после закалки от 800 °C (выдержка 30 мин) было проведено исследование структуры и температуры превращения на различной глубине от поверхности интенсивного теплоотвода. Показано, что сплав Cu–26%Zn–3,8%Al характеризуется следующим набором микроструктур: полностью мартенситная на поверхности, далее следует мартенситная микроструктура с выделениями массивной α_m-фазы по границам зерен, затем смесь с наличием бейнитных пластин и, наконец, в объеме наблюдается структура, полностью претерпевшая распад: видманштеттовая структура с α-выделениями в β-матице. Соответственно этой последовательности наблюдали резкое снижение температур превращений ЭПФ, начиная с момента появления в структуре выделений α-фазы.

В сплаве Cu–Al–Ni–Mn при такой же термообработке по всему сечению образца такой же геометрии установлено образование мартенситной структуры. Однако здесь также установлена сильная зависимость температур превращений ЭПФ от расстояния до поверхности интенсивного теплоотвода (рис. 22.36). Вблизи поверхности мартенситное превращение протекает при температурах, близких к нормальной температуре превращения. С увеличением расстояния от поверхности (уменьшение скорости охлаждения) температуры превращений ЭПФ существенно возрастают, достигая некоторых постоянных значений.

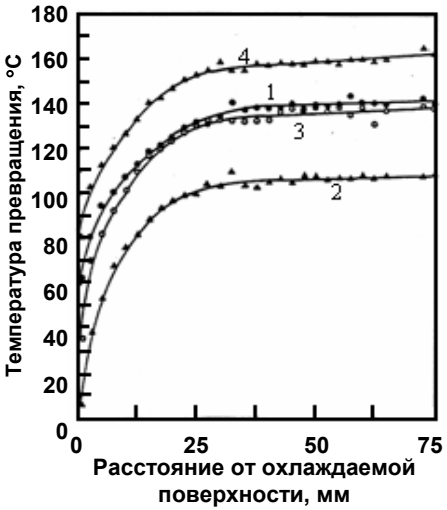


Рис. 22.36. Зависимость температур превращений $M_н$ (*1*), $M_к$ (*2*), $A_н$ (*3*) и $A_к$ (*4*) для сплава Cu–12,7%Al–5%Ni–2%Mn–0,5%Ti от расстояния до охлаждаемой поверхности

Влияние старения. Изотермическое старение Cu–Zn–Al сплавов при температурах, обеспечивающих стабилизацию мартенситной фазы (ниже температур ~ 100 °С), приводит к возрастанию температур начала $A_н$ и конца $A_к$ обратного превращения. Старение, сопровождающееся распадом мартенситной фазы (более высокие температуры, увеличенное время выдержки), приводит к снижению температур ЭПФ.

Эффект старения в сплавах Cu–Al–Ni весьма чувствителен к содержанию никеля. Для большинства сплавов, представляющих практический интерес (содержащих 3–5% Ni), температуры пре-

вращений возрастают с увеличением времени старения при 200÷300 °С и снижаются при более высоких температурах (400 °С и выше). Влияние старения связывают с процессом упорядочения на ранней стадии и выделением γ-фазы на поздней стадии старения, так что существенное увеличение содержания γ-фазы приводит к снижению температур превращения.

Мартенсит в сплавах Cu–Al–Ni также претерпевает стабилизацию при низкотемпературном старении, которая протекает существенно медленнее, чем в сплавах системы Cu–Zn–Al. Так, для сплава Cu–11,3%Al–3%Ni–0,04%B эффект становится заметным при повышении температуры старения выше 125 °С.

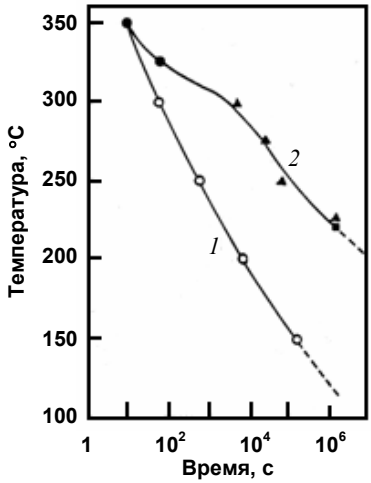


Рис. 22.37. Кривая распада β-фазы в сплаве Cu–26,6%Zn–4%Al (*1*) и кривая термической стабильности ЭПФ свойств сплава Cu–14,2%Al–3,3%Ni (*2*)

На рис. 22.37 приведено сравнение термической стабильности сплавов систем Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni. Линия для сплава Cu–26,6%Zn–4%Al определяется деградацией ЭПФ из-за распада β-фазы и, поэтому не может рассматриваться как эффект смещения температур превращения. Наоборот, линия для сплава Cu–14,2%Al–3,3%Ni показывает термическую стабильность свойств ЭПФ. Для высокотемпературных устройств разработаны сплавы с ЭПФ на основе системы Cu–Al–Ni–Mn, обладающие высокой термической стабильностью свойств. Однако сплавы с высоким содержанием алюминия показали повышенную хрупкость.

Впоследствии оптимизация состава позволила получить сплавы с ЭПФ с высокими и стабильными свойствами. Например, сплав Cu–12%Al–5%Ni–2%Mn–1%Ti после выдержки при 200 °С в течение четырех дней показал сохранение исходного уровня ЭПФ свойств. Снижение содержания Al до 12 % предотвратило хрупкое

разрушение, связанное с выделением γ-фазы, и обеспечило повышенную пластичность сплава. Добавка 2% Mn привело к подавлению эвтектоидной реакции и обеспечило формирование мартенсита при сравнительно низких скоростях охлаждения, а введение 1% Ti позволило уменьшить размер зерна и улучшить механические свойства.

Сплавы с ЭПФ на основеникеля и титана. Из приведенных в табл. 22.27 физико-механических характеристик сплавов с ЭПФ систем Cu–Zn–Al, Cu–Al–Ni и Ni–Ti – нитинол видно, что последний имеет ряд преимуществ: характеризуется большей величиной обратимой деформации – 8 % против 5–6 % у сплавов на основе меди; более высокой температурой максимально допустимого нагрева – до 400 °С против 160 и 300 °С у сплавов Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni соответственно; прочность сплавов Ni–Ti существенно выше, а пластичность их в несколько раз превышает пластичность медных сплавов. Кроме того, отмечается высокая коррозионная стойкость никелида титана, позволяющая в течение длительного времени надежно работать в контакте с водой и паром при рабочих температурах до ~ 350 °С; высокая величина восстанавливаемой деформации и большое количество циклов при термоциклировании (до десятков тысяч циклов).

Таблица 22.27

Некоторые свойства сплавов с ЭПФ системы Ni-Ti и сплавов на основе меди

Свойство	Ni–Ti*	Cu–Zn–Al**	Cu–Al–Ni***
Плотность, кг/м^3	6,4–6,5	7,8–8,0	7,1–7,2
Электропроводность, 10^6 См/м	1–1,5	8–13	7–9
Предел прочности, МПа	800–1000	400–700	700–800
Относительное удлинение, %	40–50	10–15	5–6
Максимальная $A_н$, °С	120	150	200
Обратимая деформация, %	8	6	5
Максимально допустимый нагрев (короткое время), °С	400	160	300

* (50 ат.%Ni – 50 ат.%Ti).
** [Cu–(15–35)%Zn–(6–8)5%Al].
*** [Cu–(13–14)%Al–(3–4)%Ni]

Основу сплавов нитинол составляет промежуточная фаза NiTi (рис. 22.38), которая имеет кристаллическую структуру $L1_0$ (типа AuCu) и характеризуется наличием обратимого мартенситного превращения B2 ⇆ B19 после предварительной пластической деформации при −180 °С на 2 % и превращения B2 ⇆ R после пластической деформации при 80 °С на 7,3 %. Структуры типа B19 и R являются мартенситными.

Наиболее существенное влияние на температурные интервалы проявления ЭПФ и СУ сплавов нитинол оказывают:

1) химический состав (табл. 22.28 и 22.29);

2) фазовый состав, который существенно может изменяться в зависимости от режимов термической обработки (табл. 22.30);

3) структура и текстура сплавов, формирующиеся при деформировании.

На рис. 22.39 показано влияние деформации растяжением или сжатием на температурный интервал обратимого мартенситного превращения сплава нитинол. Из табл. 22.30 и рис. 22.39 видно, что соответствующим выбором термических и механических обработок можно в широких пределах регулировать температуры обратного мартенситного превращения сплавов с ЭПФ.

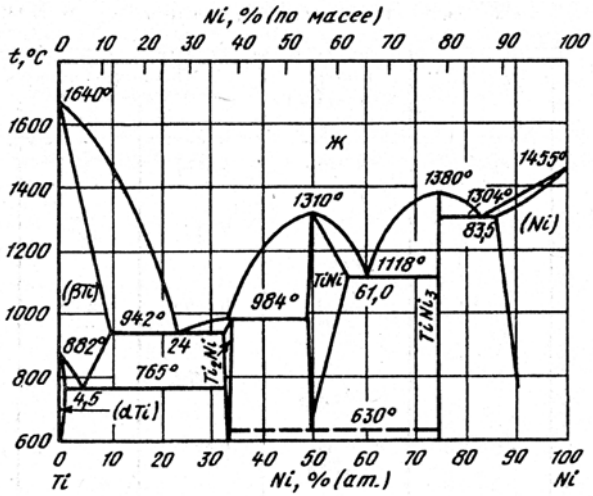


Рис. 22.38. Диаграмма состояния системы Ti–Ni

Таблица 22.28

Характеристические температуры превращения, °С, при непрерывном охлаждении и нагреве сплавов нитинол

Состав, ат. % Ni	$M_н$	$M_к$	$A_н$	$A_к$
50,0	65	40	0,5	105
50,5	20	–5	25	55
51,0	–65	–95	–30	–10

Таблица 22.29

Характеристические температуры превращения, °С, при непрерывном охлаждении и нагреве сплавов $(TiNi)_{0,95}X_{0,05}$

X	$M_н$	$M_к$	$A_н$	$A_к$
V	> 25	< –140	< –64	> 25
Cr	–100	< –180	< –54	> 25
Mn	–116	< –180	< –63	> 10
Fe	Не опред.	< –180	–30	> 25
Co	Не опред.	Не опред.	0	> 25
Cu	> 25	< –100	–	> 25
$TiNi_{0,95}$	70	60	108	113
TiNi	60	52	71	77
$Ti_{0,95}Ni$	–50	< –180	–	(20)

Таблица 22.30

Температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного превращений, °С, в сплаве нитинол с добавками Fe и Co

Состав, ат. %	Обработка	$M_н$	$M_к$	$A_н$	$A_к$
50Ti–50Ni	Исходный	10	0	25	35
	1000 °С, 14 ч	0	–10	10	20
	600 °С, 25 ч	–35	–50	5	20
44,8Ti–51,9Ni–3,3Fe	Исходный	–50	–135	(–196)	–45
	1000 °С, 14 ч	–45	–115	–80	–40
	600 °С, 25 ч	–50	–120	–60	–20
45,2Ti–51,3Ni–3,5Co	Исходный	0	–80	–60	5
	1000 °С, 14 ч	–50	–70	–70	–20
	600 °С, 25 ч	–35	–120	–80	–30

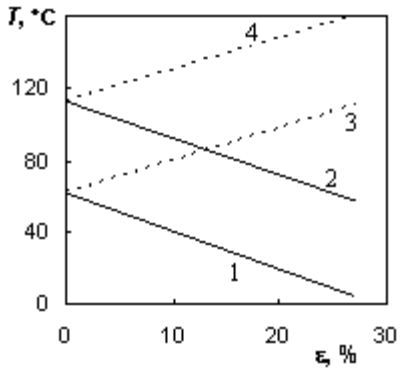


Рис. 22.39. Зависимость температуры начала (*1*, *3*) и конца (*2*, *4*) обратного мартенситного превращения от степени обжатия при холодной прокатке (*1*, *2*) и степени деформации при растяжении (*3*, *4*)

22.6.3. Область применения материалов с эффектом памяти формы

Материалы, обладающие термомеханической памятью, в настоящее время все чаще стали использоваться для выполнения функций, до сих пор вообще несвойственных металлам и сплавам. Свойство этих материалов восстанавливать форму после нагрева нашло применение в авиационной и космической технике, где с целью уменьшения массы деталей и геометрических размеров деталей используются разнообразные трансформирующиеся и самосрабатывающие конструкции: саморазворачивающиеся антенны, фермы, мачты, емкости и т.д.; устройства для регулирования расхода жидкости и газов (дроссели, сильфоны, клапаны); силовые приводы (расстыковка блоков, механизмы поворотов, замки, технологический инструмент разового действия); технологические процессы сборки разъемных и неразъемных соединений.

Их применение экономически выгодно благодаря тому, что они позволяют снизить массу аппарата в целом.

Из всех материалов с памятью формы наиболее широкое распространение получил никелид титана (Ti–55 % Ni), обладающий мартенситным превращением в интервале 40–50 °С. Из проволоки этого материала фирмой Goodyear Aerospace Corporation была изготовлена антенна космического аппарата, доставляемая на орбиту скрученной в маленький бурт. Эта антенна восстанавливала свою форму при нагреве под действием солнечных лучей. Изготовление

силового привода из сплава с памятью формы в конструкциях саморазворачивающихся агрегатов дает следующие преимущества: компактность конструкции при доставке в космос на борту корабля; снижение массы из-за отсутствия замков, приводов, механизмов; сохранение жесткости конструкции при воздействии солнечной теплоты.

Марка никелида титана ТН-1 была использована в одном из блоков орбитальной станции «Мир» в качестве материала муфты термомеханического соединения фермы длиной 14,5 м, изготовленной из алюминиевого сплава. На рис. 22.40 представлена схема этого соединения.

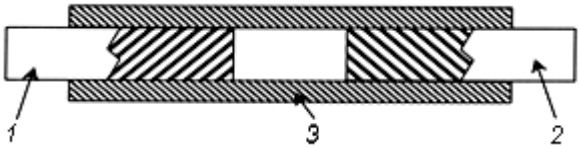


Рис. 22.40. Схема термомеханического соединения:
1, *2* – соединяемые детали; *3* – муфта из материала с памятью формы

Муфту первоначально увеличивают в диаметре деформированием при температуре ниже окончания прямого мартенситного превращения $M_к$, свободно надевают на деталь и затем производят нагрев выше температуры начала аустенитного превращения $A_н$. В результате формовосстановления муфта прижимается к соединяемым деталям, обеспечивая скрепление с нужным усилием.

Большое практическое значение представляют механизмы, где сплав с памятью формы используется в качестве силового элемента привода разового действия, например для расстыковки блоков. В полете, после прохождения команды на расстыковку блоков, включается система электрического обогрева привода. В процессе обратного мартенситного превращения в приводе, выполненном из сплава с памятью формы, генерируются значительные напряжения, позволяющие осуществить расстыковку и при этом изменить скорости движения блоков.

Особый интерес представляет использование сплавов с памятью формы в технологических процессах производства летательных

аппаратов. Это, в первую очередь, касается конструкций с клепаными и болтовыми соединениями. При создании клепаных соединений, в которых материал, обладающий ЭПФ, используется для изготовления заклепок, необходимо, чтобы формообразование производилось по типовой стандартной технологии. Предварительно проводится термическая обработка на память с последующим охлаждением и пластическим деформированием с целью придания заклепке формы, удобной для сборки. Далее следует только вставить ее в соответствующее отверстие и нагреть, чтобы заклепка восстановила свою форму и скрепила узел конструкции.

Быстрая установка и сборка, не требующая высококвалифицированного персонала, герметичность и коррозионная стойкость соединения, отсутствие проблемы высоких температур, присущей сварке и пайке, позволили разработать и осуществить технологический процесс сборки трубопроводов с помощью такой муфты, изготовленной из материала с памятью формы на самолетах ВВС США Р-14. Были проведены испытания около 100000 соединений, позволившие рекомендовать эти соединения во всех гидро- и газовых системах самолетов, космических кораблей, атомных подводных лодок.

Проблемы транспортирования отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и создания контейнеров для его длительного хранения являются весьма важными и одновременно очень сложными. Основная задача – выбор оптимальных материалов как для конструкции контейнера в целом, так и для отдельных его элементов, среди которых одним из наиболее ответственных является узел уплотнения, обеспечивающий герметичность контейнера. Выбор материала для герметизирующих прокладок – серьезная проблема, в первую очередь, из-за широкого диапазона возможных рабочих температур (–40…+800 °С). Элементы системы герметизации должны быть изготовлены из *негорящих* материалов, устойчивых к коррозии при воздействии как радиоактивных веществ, так и растворов кислот, щелочей и других веществ, применяемых при дезактивации.

В качестве уплотняющего материала как конкурирующие рассматриваются эластомеры и металлы. К *эластомерам* относятся: натуральный каучук, твердая бутиловая резина, полиуретаны, си-

ликоновая резина, мягкая бутиловая резина. Главным преимуществом эластомеров как материалов прокладки является возможность значительной (порядка сотен процентов) обратимой деформации, что определяет их широкое применение в технике. Однако очевидно, что эластомеры, а также полимерные материалы (как возможные уплотнители) не могут в полной мере удовлетворять жестким требованиям к материалам прокладки контейнеров для транспортирования и хранения ОЯТ.

С этой точки зрения *металлические* материалы представляются более перспективными в качестве материала прокладки, однако они характеризуются существенно меньшей величиной упругой обратимой деформации (порядка нескольких долей процента).

В этой связи с целью повышения надежности и служебных характеристик узла герметизации контейнеров возможно в качестве альтернативных металлических материалов для уплотнения крышек контейнеров использовать сплавы с ЭПФ и СУ. Такой уплотнитель может быть как одно-двухслойным, так и многослойным (рис. 22.41).

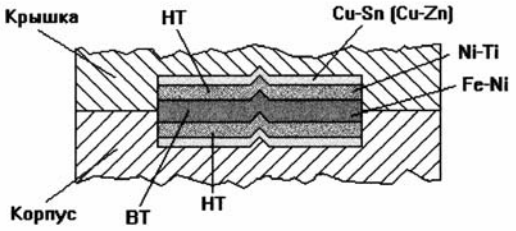


Рис. 22.41. Схема уплотнения крышки контейнера с использованием сплавов с эффектом памяти формы, работающих в низкотемпературной (НТ) и высокотемпературной (ВТ) областях, и наружных пластичных металлических сплавов

В качестве перспективных материалов с ЭПФ и СУ для основного уплотнителя прокладки рассматриваются сплавы *нитинол* системы Ni-Ti, характеризующиеся температурным интервалом проявления обратимого мартенситного превращения –50…+100 °С в зависимости от состава, дополнительного легирования и структурно-фазового состояния сплава.

Во всех перечисленных примерах применения элемента из сплава с памятью формы имеется общий недостаток – элемент совершает работу один единственный или ограниченное число раз. После совершения рабочего цикла элемент необходимо извлекать и вновь пластически деформировать, что существенно сужает область практического применения элемента из сплава с памятью формы.

22.7. Материалы с особыми тепловыми и упругими свойствами

22.7.1. Сплавы с заданным значением температурного коэффициента линейного расширения

В ряде случаев в машиностроении необходимы сплавы с особыми теплофизическими свойствами. Например, это особенно важно при соединении деталей в герметичных конструкциях. В этом случае температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) материалов (например, металл и стекло) не должен сильно зависеть от температуры, или эти детали должны иметь равные значения ТКЛР.

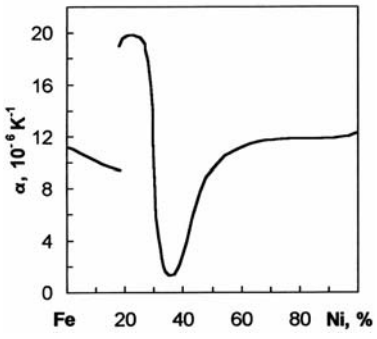


Рис. 22.42. Зависимость ТКЛР сплавов системы Fe–Ni от химического состава

Для каждого конкретного случая изготавливают особые сплавы, свойства которых в значительной степени зависят от точности соблюдения их химического состава, и они называются *прецизионными*. Важность соблюдения определенного состава этих сплавов рассмотрим на примере системы Fe–Ni, для которой характерна определенная зависимость ТКЛР от содержания легирующих элементов (рис. 22.42).

С уменьшением содержания Ni ниже 60 % ТКЛР сильно снижается. Для сплава с содержанием никеля 36 % значение ТКЛР при

комнатной температуре минимально ($\alpha \sim 1 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$), т.е. сплав практически не расширяется и принадлежит к типу *инварных* сплавов (или не меняющих свои размеры при нагревании). Другой признак инварности сплавов с содержанием 34–45 % Ni – отрицательное значение ТКЛР в интервале температур ниже –240 °С.

Кривая зависимости α от концентрации никеля при 0 °С по форме совпадает с кривой зависимости энергетического положения максимума спектра валентных электронов от состава сплавов системы Fe–Ni. Это совпадение не является случайным. По мере увеличения содержания Fe в сплаве с никелем происходит заполнение антисвязывающей части 3*d*-полосы никеля. Благодаря этому уменьшается плотность состояний на уровне Ферми и соответственно снижаются силы связи, а также несколько понижается α. После повышения концентрации Fe в сплаве свыше 50 %, более крутое понижение α связано с окончанием заполнения 3*d*-полосы никеля и с началом заполнения 3*d*-полосы железа. При этом происходит повышение плотности состояний на уровне Ферми.

Таким образом, инварность сплавов Fe–Ni в области составов с концентрацией около 64 % Fe объясняется особенностью электронной структуры – это высокая плотность состояний на уровне Ферми и ее чувствительность к влиянию температуры.

Необходимо отметить, что значения ТКЛР чистых компонентов этого сплава (при 0 °С для Fe $\alpha = 11{,}3 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$, для Ni $13{,}4 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$) значительно превышает приведенного для сплава Fe–36 % Ni.

Для чистых металлов существует температурная зависимость ТКЛР, показанная схематически на (рис. 22.43). У инварных сплавов коэффициент линейного расширения в определенном температурном интервале может оставаться неизменным (рис. 22.44). Температура, при которой инварные сплавы теряют свои неизменные свойства, соответствует точке Кюри $\theta_К$, точке фазового перехода из магнитоупорядоченного состояния (ферромагнитного) в парамагнитное или антиферромагнитное.

Это состояние описывается коэффициентом спонтанной намагниченности η, который возрастает с уменьшением температуры при $T \le \theta_К$ ($\eta = 0$ при $T > \theta_К$).

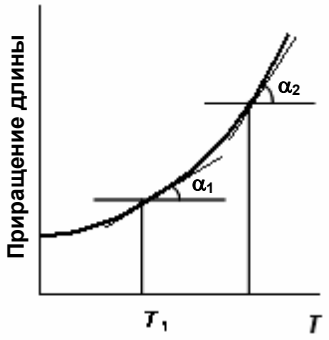


Рис. 22.43. Типичный вид температурной зависимости ТКЛР для металлов: $T_2 > T_1$, $\alpha_2 > \alpha_1$

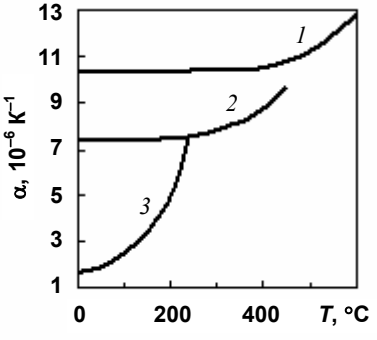


Рис. 22.44. Температурная зависимость ТКЛР инварных сплавов различного состава: *1* – 50 % Ni, *2* – 42 % Ni, *3* – 36 % Ni

Такое поведение ТКЛР было обнаружено еще в конце позапрошлого века и инварный эффект активно используется при разработке сплавов и материалов с уникальными характеристиками, применяющихся при изготовлении особо точного измерительного инструмента и устройств радиоэлектронной, криогенной техники.

Одновременно с особым поведением теплофизических характеристик инварные сплавы проявляют дополнительные эффекты.

1. В системе сплавов Fe–Ni при инварных концентрациях параметр решетки приобретает максимальное значение, и правило аддитивности не выполняется.

2. С уменьшением концентрации Ni (с 50 до 36 %) происходит резкое снижение модуля продольной упругости (до минимального значения $E \approx 146$ ГПа).

3. При инварных концентрациях наблюдаются аномально высокие значения магнитной восприимчивости, остаточного сопротивления и большое положительное значение магнитострикции.

4. При инварных концентрациях (< 36 % Ni) имеет место фазовая неустойчивость ГЦК решетки.

Вышеперечисленные аномальные свойства связаны с проявлением ферромагнетизма, антиферромагнетизма, фазовой неустойчивостью и электронным взаимодействием в сплавах, поэтому и тео-

рии, объясняющие поведение инварных сплавов, связаны с этими явлениями.

Теория ферромагнитных взаимодействий. Поскольку инварная аномалия свойств существует в интервале температур ниже точки Кюри, то в данной теории предполагается, что инварные свойства связаны с ферромагнетизмом, а именно с магнитными превращениями при повышении температуры и магнитообъемными изменениями.

Некоторые экспериментальные данные, связанные с изучением изменения длины инварного образца Fe–Ni, показали:

$$\Delta l \sim I_m^2, \tag{22.33}$$

где I_m – намагниченность (магнитный момент единицы вещества: $I_m = \chi H$).

Таким образом, это показывает, что изменение ТКЛР носит ферромагнитную природу.

Обобщая правило Грюнайзена:

$$\alpha = b_1 C_v + b_2 C_m, \tag{22.34}$$

где b_1, b_2 – постоянные; C_v, C_m – парамагнитная и ферромагнитная составляющие теплоемкости в зависимости от температуры, заключают, что для ферромагнитных материалов в области точки Кюри постоянная коэффициента термического расширения $b_2 < 0$, т.е.

$$\alpha = \alpha_0 - \Delta, \tag{22.35}$$

где α_0 – нормальный коэффициент линейного расширения, определяемый энергией связи атомов; Δ – ферромагнитная часть коэффициента линейного расширения, основной составляющей которой является объемная магнитострикция парапроцесса.

Исходя из теории ферромагнетизма Зинера, где ферромагнитное упорядочение локализованных спиновых магнитных моментов осуществляется посредством электронов проводимости, а антиферромагнитное упорядочение происходит при перекрытии соседних волновых функций, при пониженной температуре в результате обменного отталкивания при росте параллельных спинов происходит компенсация теплового расширения вещества или, иначе говоря, теплового расширения не происходит.

Теория флуктуационной неоднородности. В рамках этой теории считают, что в инварах существуют субмикрообласти, обладающие неодинаковой магнитной структурой вследствие концентрационной неоднородности состава. Таким областям свойственна фазовая неустойчивость аустенитной решетки, и происходит плавный, а не резкий, рост магнитного момента, что и вызывает появление у инварных сплавов аномальных значений параметра решетки, удельного сопротивления и коэффициента термического расширения.

Теория электронных взаимодействий. В основе данной теории лежит предположение о том, что вблизи точки Кюри в ГЦК решетке железа существуют два типа электронных конфигураций, которые определяют возможность существования большого и малого атомных объемов. Малый объем γ_1 (a = 0,362 нм) характеризуется антиферромагнитным взаимодействием в первой координационной сфере и обладает малым магнитным моментом ($\bar{\mu}_{Fe} = 0{,}5\mu_B$), а большой объем γ_2 имеет ферромагнитное взаимодействие в первой координационной сфере и большой магнитный момент ($\bar{\mu}_{Fe} = 2{,}8\mu_B$). При нулевой температуре состояние γ_2 считается основным, поскольку является энергетически выгодным. При повышении температуры тепловое возбуждение электронной конфигурации приводит к переходу к малому магнитному объему. Влияние температуры связано с изменением распределения заселенности уровней атомов, поскольку является пропорциональным $\exp(-\Delta E/kT)$, где ΔE – величина энергетической «щели» между уровнями. Ширина «щели» (степень вырождения) зависит как от концентрации элементов в сплаве, так и от величины среднего магнитного поля в образце, меняющегося с температурой и приводящего к расщеплению энергетических уровней. При появлении в сплаве индукции, обусловленной ферромагнитным состоянием, за счет зеемановского расщепления (расщепление спектральных линий и уровней атомов в магнитном поле) произойдет изменение ширины «щели».

Такой взаимный переход из одного состояния в другое вблизи точки Кюри приводит к появлению сложных процессов, проте-

кающих в противовес тепловому линейному расширению. Все это еще раз подчеркивает, что объемные и магнитные характеристики инварных сплавов сильно взаимосвязаны.

Магнитострикция инварных сплавов. Явление *объемной магнитострикции* (изменение размеров в магнитном поле) связано с кристаллографической магнитной анизотропией. Наибольшее значение магнитострикции ω имеют инварные сплавы, содержащие 70–72 ат. % Fe (рис. 22.45).

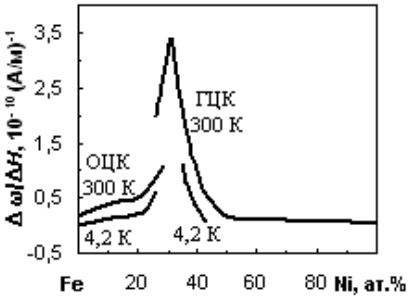


Рис. 22.45. Концентрационная зависимость абсолютной объемной магнитострикции инварных сплавов при 4,2 и 300 К

Увеличение объема при повышении напряженности магнитного поля $\Delta\omega/\Delta H$ связано также с плотностью электронных состояний $N(E_F)$:

$$\Delta\omega/\Delta H = CN(E_F)\Delta E_F, \qquad (22.36)$$

где C – постоянная.

Природа эффекта магнитострикции заключается в ослаблении энергии связи и увеличении расстояния между ближайшими атомами при повышении напряженности магнитного поля.

Области применения сплавов с заданным значением ТКЛР и особенности их изготовления. Сплавы с минимальным значением ТКЛР широко используются в устройствах, где необходимо поддерживать стабильность объемных и линейных размеров в определенном интервале температур, а также в измерительных приборах (дилатометрах, профилометрах, магнитострикционных измерителях), где используются геометрические (реперные) точки отсчета. В электротехнике широко используются биметаллы, состоящие из активной (сплавы с высоким значением ТКЛР) и пассивной

(сплавы с низким ТКЛР) составляющих. При изменении температуры за счет разности ТКЛР происходит изгиб элемента и замыкание или размыкание контактов. Их используют в тепловых реле и автоматах защиты электрических цепей, а также приборах бытовой техники. Сплавы с заданным значением ТКЛР широко применяются также в электронной технике. Например, в производстве полупроводниковых приборов используют сплав 35НКТ, имеющий согласованное с кремнием значение ТКЛР.

Составы и ТКЛР некоторых сплавов инварного типа приведены в табл. 22.31.

Таблица 22.31

Составы и ТКЛР некоторых сплавов инварного типа

Сплав		Содержание элементов, мас. %			α_t, 10^{-6} K^{-1}	Температурный интервал измерения, °С
Марка	Название	Ni	Co	Cu		
36Н	Инвар	35–37	–	–	1,5	–60 ÷ +100
32НКД	Супериндар	31,5–33	3,2–4,2	0,6–0,8	1	–60 ÷ +100
29НК	Ковар	28,5–29,5	17–18	–	4,5–6,5	–70 ÷ +420
33НК	–	32,5–33,5	16,5–17,5	–	6–9	–70 ÷ +470
47НД	Платинит	46–48	–	4,5–5,5	9–11	–70 ÷ +440

Классификацию сплавов проводят в соответствии со значением ТКЛР.

1. Сплавы с *минимальной величиной ТКЛР* ($\alpha < 3{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1}) – ферромагнитные сплавы 36Н, 36НХ, 35НКТ и другие со следующим составом: (35–37) % Ni, до 1,3 % Mn, до 6 % Co, до 2,8 % Ti, до 1 % Cu и Cr. Легирующие элементы в сплавах сужают температурный интервал инварности, который находится в пределах 200–300 °С. Существуют и немагнитные сплавы, представляющие собой твердые растворы Cr с добавками Mn, Re, Ru, Os, Ta, La.

2. Сплавы с *низким значением ТКЛР* ($3{,}5\cdot10^{-6} \le \alpha \le 6{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1}). Среди них выделяют ферромагнитные: 42Н, 44Н, 38НК, 30НКД с содержанием Ni до 44 %, а также немагнитные сплавы на основе циркония с 6–8 % Ti (например, 93ЦТ). Температурный интервал использования этих сплавов –140…+750 °С.

3. Сплавы со *средним ТКЛР* ($6{,}5\cdot10^{-6} \le \alpha \le 12\cdot10^{-6}$ K^{-1}). Среди них выделяют ферромагнитные 34НК, 31НК, 24 НК, 47НХ и др., а также немагнитные сплавы на основе Ni: 75НМ (24,5–26) % Mo; 80НМВ с (9,5–11) % Mo и 10,5 % W.

4. Сплавы *с высоким значением ТКЛР* ($\alpha > 12\cdot10^{-6}$ K^{-1}). Это немагнитные сплавы на основе меди (56ДГНХ) и на основе марганца (10 % Ni, 18 % Cu).

Технология изготовления сплавов с заданным значением ТКЛР. Поскольку данные сплавы являются особенно чувствительными к химическому составу и наличию примесей, к технологии предъявляются следующие требования:

воспроизведение основного химического состава с минимальными отклонениями;

обеспечение неизбежных и технологических примесей ниже допустимого предела;

требуемый химический состав должен быть неизменным в процессе всего технологического цикла.

Металлургия прецизионных сплавов включает в себя широкий выбор методов плавки и рафинирования сплавов. В основном применяется метод индукционной плавки, поскольку благодаря электродинамическому перемешиванию в процессе выплавки он позволяет получать наиболее чистый и однородный состав. Сплавы выпускаются в виде проката (листы и ленты), промежуточные отжиги проводятся в атмосфере водорода.

22.7.2. Сплавы с заданным температурным коэффициентом модуля упругости

В ряде случаев требуется материал с постоянными, не изменяющимися в зависимости от температуры значениями модулей упругости (*E*, *G*). Как было отмечено выше, у инварных сплавов (в интервале концентраций 30–50 % Ni) наблюдается аномально низкое значение модуля упругости. Снижение модуля упругости в ферромагнитных материалах связывают с линейной магнитострикцией (ΔE-эффект), а в других материалах также и с разориентиров-

кой векторов магнитных доменов. Для оценки ΔE-эффекта в сплавах Ni–Fe используют следующее выражение:

$$\Delta E = 3/5 I_s^{-2} \chi_0 \lambda E_0, \qquad (22.37)$$

где I_s – значение магнитного насыщения; χ_0 – начальная магнитная восприимчивость; λ – магнитострикция насыщения в соответствующих направлениях ([111] и [100]).

С ростом температуры модуль упругости обычных материалов понижается вследствие увеличения амплитуды колебания атомов и, соответственно, снижения сил межатомного взаимодействия. В некоторых инварных сплавах Fe–Ni, называемых *элинварными*, наблюдается аномалия в изменении модуля упругости с ростом температуры, который либо растет, либо изменяется очень незначительно. Температурные зависимости модуля упругости чистого никеля и инварных сплавов Fe–Ni представлены на рис. 22.46. Видно, что модуль упругости E остается неизменным вплоть до значения температуры Кюри в сплавах Fe–44,43%Ni ($T \sim 450$ °C) и Fe–29,82%Ni ($T \sim 110$ °C).

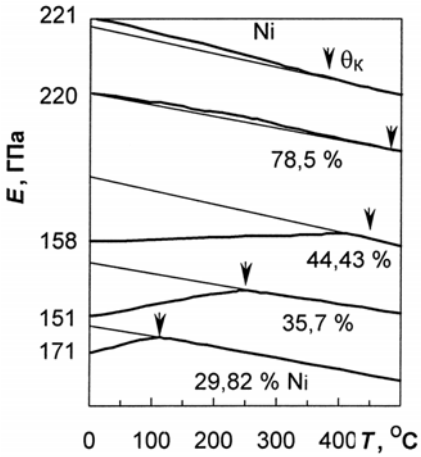


Рис. 22.46. Температурная зависимость модуля упругости Ni и инварных сплавов Fe–Ni различных составов в намагниченном состоянии; стрелкой отмечены положения точек Кюри соответствующих материалов

Природа аномальности изменения модуля упругости при нагреве, так же как и природа инварности, ферромагнитного происхождения. Внешние растягивающие напряжения действуют на ферромагнетик подобно магнитному полю, ориентируя магнитные век-

торы доменов и вызывая магнитострикцию (линейную и объемную), которую в этом случае называют *механострикцией.*

В результате общая деформация ферромагнетика при воздействии на него внешних напряжений будет складываться из упругомеханической ε_0 и механострикционной ε_m составляющих.

Модуль нормальной упругости для ферромагнетика определяется по формуле:

$$E = \sigma/\varepsilon_0 + \varepsilon_m, \qquad (22.38)$$

т. е. значения модуля упругости занижены вследствие дополнительной деформации ферромагнитной природы.

На рис. 22.47 показана диаграмма упругой деформации ферромагнетика. Если до приложения нагрузки наложить очень большое внешнее магнитное поле, которое исчерпает магнитострикционную деформацию, то модуль упругости ферромагнетика будет определяться только упругомеханической деформацией и значения его будут большими:

$$E_0 = \sigma/\varepsilon_0. \qquad (22.39)$$

Таким образом, во всех ферромагнитных материалах модуль нормальной упругости несколько занижен из-за наличия деформации ферромагнитной природы:

$$E = E_0 - \Delta E. \qquad (22.40)$$

В элинварных сплавах вследствие большой объемной механострикции парапроцесса ΔE-эффект, в отличие от остальных ферромагнетиков, приобретает большое значение и вызывает аномальное изменение модуля упругости при нагреве.

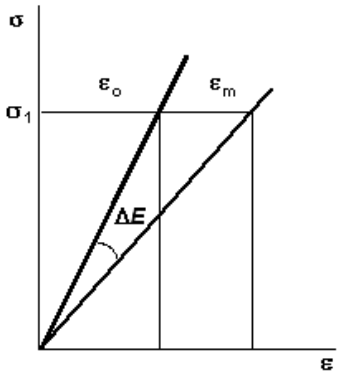


Рис. 22.47. Упругая часть диаграммы деформирования ферромагнетика

Возможный характер зависимости модуля упругости ферромагнитного материала от температуры нагрева показан на рис. 22.48. Уменьшение E_0 при нагреве обусловлено ослаблением сил межатомного взаимодействия. Снижение ΔE с повышением температуры, вызванное уменьшением намагниченности ферромагнетика, приводит не к понижению, а, наоборот, к росту модуля нормальной

упругости E. Из этой же схемы следует, что модуль упругости ферромагнетика может также сохраняться постоянным до температуры точки Кюри.

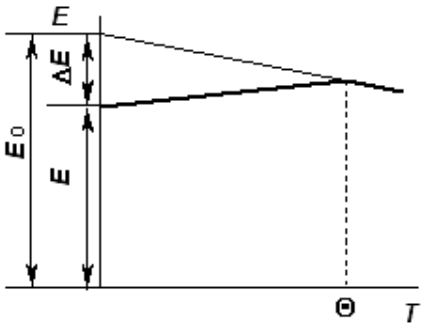


Рис. 22.48. Схема изменения модуля упругости ферромагнетика при нагреве

Температурный коэффициент модуля нормальной упругости, называемый для краткости *термоупругим коэффициентом* β_E, определяет характер изменения модуля упругости при нагреве. В ферромагнитных материалах этот коэффициент может иметь знак плюс в тех случаях, когда модуль упругости при нагреве растет, а также знак минус, когда модуль упругости, как и у неферромагнитных материалов, снижается:

$$E_T = E_{20}(1 + \beta_E T), \qquad (22.41)$$

где E_{20} – модуль упругости при 20 °С.

В элинварных сплавах термоупругий коэффициент всегда имеет положительное значение или может быть равным нулю.

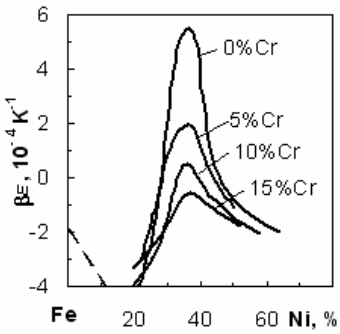


Рис. 22.49. Зависимость коэффициента чувствительности модуля упругости от содержания хрома в сплавах Fe–Ni

Сплавы с содержанием 29 и 45 % никеля имеют нулевые значения коэффициента β_E. Однако незначительные отклонения в концентрации никеля, что неизбежно в металлургическом процессе, резко изменяют значения β_E. Поэтому сплавы Fe–Ni дополнительно легируют хромом, который делает эту зависимость менее резкой и позволяет получать в сплавах различных плавок устойчивое значение β_E, близкое к нулю.

В промышленности широко применяются сплавы с модулем упругости, практически не зависящим от температуры. Подобное элинварам поведение характерно также для сплавов инварного типа системы Co–Fe. В этой системе возможно присутствие третьего элемента – Cr, V, Mo, W, иногда добавляют четвертый элемент – никель.

Классическим элинваром является сплав системы Fe–Ni–Cr с содержанием 36 % Ni и 12 % Cr (36НХ). К сожалению, этот сплав наряду с отмеченными преимуществами обладает недостатками. Во-первых, он имеет низкие значения механических характеристик, которые нельзя улучшить термической обработкой, так как у сплава устойчивая однофазная аустенитная структура. Во-вторых, сплав имеет невысокую температуру точки Кюри (~ 100 °С), что ограничивает рабочий интервал температур. Типичные представители сплавов этой группы 37Н11Х, 36Н11Х (табл. 22.32). Оптимальные свойства достигаются после предварительного деформационного обжатия (до 70 % методом прокатки или волочения) с последующим отжигом при 500 °С в течение 2 ч.

Таблица 22.32

Химический состав сплавов элинварного типа

Марка сплава	Содержание легирующих элементов, %				
	C	Si	Mn	Ni	Cr
37Н11Х	0,2	0,3	0,45	36,5	11
36Н11Х	0,2	0,3	0,45	36,3	11

Для получения низких значений β_E железоникелевые сплавы (39–40 % Ni) дополнительно легируют молибденом (до 9–10 %). Эти сплавы получили название *вибралой*-1. После оптимальной

термической обработки сплав имеет неизменное значение модуля упругости E = 174 ГПа с минимальным коэффициентом температурной чувствительности. Повышение упругих характеристик элинварных сплавов может быть достигнуто за счет легирования до 3 % Al и Ti, что осуществляется за счет выделения дисперсных интерметаллидных частиц γ'-Ni_3(Al, Ti) фазы. Легирование элинваров титаном позволяет также контролировать температурный коэффициент модуля продольной упругости за счет изменения концентрации никеля в твердом растворе при термической обработке. Поскольку в сплаве при отжиге образуются интерметаллидные фазы Ni_3Ti или Ni_2Ti, это приводит к уменьшению содержания никеля в твердом растворе.

Недостатком такого интерметаллидного упрочнения является то, что происходит дополнительное снижение температуры точки Кюри. В результате термической обработки сплав 36НХТЮ теряет свою ферромагнитность, следовательно, и элинварность. Его используют как сплав с хорошими упругими свойствами для пружин и упругих элементов, от которых требуются немагнитность и высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах.

Дальнейшее распространение элинварные сплавы получили в виде сплавов с содержанием 5–6 % Cr и 42–44 % Ni. Термоупругий коэффициент таких сплавов близок к нулю (см. рис. 22.49). Повышенное содержание никеля обеспечивает более высокую температуру точки Кюри, что расширяет температурную область их применения. Для получения хороших механических свойств эти сплавы дополнительно легируют титаном и алюминием, что позволяет упрочнять их термической обработкой (табл. 22.33).

Таблица 22.33

Химический состав и рабочая температура элинварных сплавов с 5–6 % Cr и 42–44 % Ni

Сплав	Содержание элементов (остальное Fe), %				$T_{раб}$, °C
	Ni	Cr	Ti	Al	
42НХТЮ	41,5–43,5	5,3–5,9	2,4–3,0	0,5–1,0	≤ 100
44НХТЮ	43,5–45,5	5,0–5,6	2,2–2,7	0,4–0,8	≤ 100

Содержание углерода в сплавах должно быть минимальным. Приведенные сплавы обладают хорошими антикоррозионными свойствами и, что особенно важно, малым внутренним трением.

Сплавы 42НХТЮ и 44НХТЮ для получения минимальных значений коэффициента β_E и внутреннего трения подвергают термической обработке: закалке от 950 °С для растворения избыточных фаз в аустените и последующему отпуску-старению при температуре 700 °С в течение 4 ч. Правильно проведенная обработка указанных сплавов позволяет получать значения коэффициента β_E в пределах $\pm 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ $К^{-1}$ в интервале температур 20–100 °С. Основной недостаток данных сплавов – нестабильность значения коэффициента β_E при возможных колебаниях химического состава в пределах марки сплава.

Широко используется еще одна группа элинварных сплавов системы Fe–Co – *коэлинвары* с $\beta_E = 35{,}9–10^{-5}$ $К^{-1}$. Преимущественный состав этих сплавов: 54 % Ni, 36,5 % Fe, 9,5 % Cr.

22.7.3. Функциональные градиентные материалы

Современные тонкие технологии невозможны без создания нетрадиционных материалов, обладающих уникальным набором свойств. К такому классу материалов следует отнести градиентные металлические и полимерные композиции, способные изменять свои характеристики по длине образца.

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) представляют собой композиты с различной структурой с контролируемым профилем распределения по объему одного или нескольких химических элементов или фаз. В качестве ФГМ могут быть использованы комбинированные материалы, состоящие из нескольких плавно переходящих от одного к другому слоев, например, керамика + поры + упрочняющие волокна + металл (сплав). По признанной классификации ФГМ является композитом с изменяющимися строением и свойствами по толщине материалом (рис. 22.50). Вследствие этого они имеют уникальные рабочие характеристики, не свойственные гомогенным материалам. Физико-механические свойства изделий из ФГМ изменяются непрерывно по сечению изделия. Эти

материалы предназначены для изготовления различных по форме изделий, в которых без сварки, склейки и других способов соединения достигается получение за единый цикл прессования монолитной бесшовной конструкции с резким или плавным, линейным или нелинейным градиентом модуля упругости.

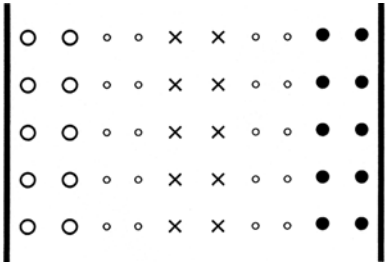


Рис. 22.50. Схема градиентного материала:
○ – керамика; × – упрочняющие волокна; ● – металл; ∘ –поры

ФГМ бывают объемными или в виде покрытий со слоистой структурой с непрерывно изменяющимися химическим или фазовым составами по сечению (без резкой границы между областями с различными свойствами), а также химически гомогенными, но меняющимися макро- или микроструктурами.

Известны различные методы и технологии получения ФГМ:

- термическое напыление слоев;
- порошковая металлургия;
- химическое осаждение слоев (CVD);
- СВС синтез;
- пропитка пористых матриц расплавом;
- диффузионный отжиг и другие технологии.

Практической реализации структуры ФГМ можно достигнуть, например, послойным прессованием твердосплавных пресспорошков с различным содержанием металлической связки и различным размером зерна твердой фазы с последующим вакуумным спеканием. При этом будет наблюдаться массоперенос металлической связки в ходе жидкофазного спекания из слоя с большим размером зерна в слой с меньшим размером зерна, приводящий к градиенту содержания ее в сплаве. Это дает возможность управлять градиентом металла-связки в ФГМ при помощи соотношения ее концентрации в прессуемых слоях.

Разработано и сертифицировано множество ФГМ. Например, для функциональных и многофункциональных материалов для наноструктурированных покрытий используются:

нестехиометрические карбиды (Ti, Cr)C_x, (Ti, Nb)C_x, TiC_x, (Ti, Zr)C_x и др.;

диборид и низшие бориды TiB_2, CrB_2, Mo_2B_5, TiB, ZrB, CrB и др.;

силициды $TiSi_2$, Ti_5Si_3, $MoSi_2$,Cr_5Si_3, Ni_5Si_2 и др.;

интерметаллиды в системах Ti–Al, Ni–Al, Ti–Al–Si, Ti–Nb–Al, Ti–Zr–Al;

халькогениды $MoSe_2$, WSe_2, MoS_2;

композиты TiB_2+Ti_5Si_3+Si, TiC+Ti_3SiC_2+$TiSi_2$, TiC+Ti_3SiC_2+SiC, TiC+TiB_2, TiB_2+TiAl+Ti_2AlN, TiC+(Ni,Ti)Al, TiC_α+ZrO_2, TiC_α+CaO, TiC+Cr_3C_2+Ni, TiC+Mo_2C+Ni, TiB+Ti, TiB_2+TiN, Ti_5Si_3+TiN, TiC+TiB_2+TiN+Ti_5Si_3 и др.

Металлические ФГМ содержат твердые зерна карбидов, нитридов и боридов переходных металлов (карбид вольфрама, карбид титана, карбонитрид титана, диборид титана и т. д.), образующих прочный непрерывный каркас, и металлическую связку (кобальт, никель, титан, алюминий и т. д.), содержание которой непрерывно изменяется в объеме материала. В результате ФГМ обладают свойствами как твердого сплава, так и металла, т.е. имеют высокие твердость и большую ударную вязкость. Благодаря этим свойствам, а также высокой термической стойкости ФГМ с металлической связующей могут эффективно использоваться в следующих областях: военная техника (бронежелеты и защита танков и вертолетов от пулевого и осколочного поражения); металлобработка (изготовление резцов для обработки труднообрабатываемых сталей и сплавов); горнодобывающая промышленность (резцы для бурения скальных пород); перерабатывающая промышленность (облицовка измельчителей для размола твердых веществ) и т. д.

ФГМ могут работать при высоких температурах (до 2000 К) и градиентах температуры. В связи с этим они находят применение в областях преобразования энергии внешнего воздействия в тепловую и электрическую: фотоника, фотоэлектроника, термоэлектроника, в ядерной энергетике, в качестве источников тепла, радиато-

ров и др. На основе технологии ФГМ получают теплозащитные экраны, коррозионно-стойкие материалы, биоматериалы.

Перспективным направлением разработки градиентных материалов представляется наполнение полимерных связующих контролируемым количеством наночастиц (размер – менее 100 нм), меняющимся по длине образца.

Среди неметаллических наночастиц особенно интенсивно на сегоднешнмй день исследуются фуллерены – новые аллотропные модификации углерода состава С60, С70, С84, обладающие необычными химическими и физическими свойствами, в частности магнитными и электрическими.

Металлические наночастицы (нанокластеры) приготавливают испарением или распылением металлов или восстановлением их солей. Кроме того, металлические наночастицы, исследуемые в качестве наполнителей полимерных материалов, образуются в результате термодеструкции в расплаве полимера (в растворе – расплаве полимер–масло) соединений, содержащих Mo, Cu, Fe, Gd, Ni, Sm, Nd, Pt, Mn, Co, а также их оксиды и сплавы. Полимерными матрицами при этом, как правило, служат полиэтилен высокого и низкого давлений, полистирол, полипропилен, полиамиды. Образцы композиционного материала, приготовленные таким образом, сочетают в себе свойства полимеров и металлов; имеют более высокие механические характеристики относительно полимеров и вместе с тем большую пластичность по сравнению с компактными металлами. Интересно отметить, что все преимущества многообразных механических, электрических, магнитных и химических свойств полимерных материалов, наполненных металлическими наночастицами, могут быть существенно обогащены возможностью придания этим свойствам градиентного характера. Причем добиться этого можно простым регулированием концентрации наночастиц или их кластеров по длине образца.

ФГМ на основе полимеров могут быть использованы в производстве валиков и шестерен, работающих бесшумно; в обувной промышленности для создания комфортной обуви, в которой растягивающие нагрузки воспринимает резиноподобная часть градиентного материала, а сжимающие – пластиковая (жесткая) часть.

Материалы могут работать как амортизаторы, прокладки, мембраны, легко закрепляемые по периферии. Градиентные полимерные материалы могут найти применение в радиопромышленности, приборостроении, заменив существующие опоры различной аппаратуры. Преимущество их перед используемыми в настоящее время резиноподобными материалами заключается в том, что они могут легко прикрепляться к корпусу аппаратов за счет прочной пластмассовой части, а резиноподобная часть материала служит амортизатором и опорой.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы с особыми ядерно-физическими свойствами используются в реакторах деления?

2. Какими свойствами должны обладать материалы органов управления реактора и какие существуют основные материалы регулирующих стержней реакторов?

3. Что такое выгорающие поглотители и в чем их назначение?

4. Какие материалы используются в качестве замедлителей в реакторах на тепловых нейтронах? Каковы их преимущества и недостатки?

5. Какие материалы применяются в качестве отражателей и защиты от вредного влияния излучения в реакторах?

6. Как классифицируют вещества по магнитным свойствам?

7. Что такое магнитная анизотропия, магнитострикция, магнит-ный гистерезис? Какие потери бывают при перемагничивании, от чего они зависят?

8. Какими свойствами обладают магнитомягкие, магнитотвердые материалы и магнитные материалы специального назначения?

9. Какие материалы относятся к магнитомягким и магнитотвердым?

10. Какие характеристики используют при описании проводни-ковых материалов? Как классифицируют проводниковые материалы и какие материалы к ним относятся?

11. Чем характризуютя материалы с высокими значениями твердости?

12. Какие стали относятся к инструментальным и какие требования к ним предъявляются?

13. Какие сплавы относятся к твердым и сверхтвердым?

14. Какие знаете характеристики упругости твердого тела? Что такое релаксационная стойкость и релаксация напряжения?

15. Как классифицируют пружинные стали?

16. Что называется характеристикой упругого элемента и чем определяется качество упругого элемента?

17. Что относят к неупругим эффектам?

18. Какие пружинные материалы используются в приборостроении?

19. Что такое пластичность и сверхпластичность? Какие виды сверхпластичности бывают?

20. Что характеризирует коэффициент скоростной чувствительности материала к деформационному упрочнению и как влияет температура на изменение скоростной чувствительности?

21. Какие существуют основные теории сверхпластической деформации?

22. Назовите характерные особенности мартенситного превращения в сталях. Какие структурные типы мартенсита существуют?

23. Что такое фазовый предел текучести? Чем отличаются диаграммы деформирования материалов, претерпевающих фазовые превращения, от обычной диаграммы пластичных материалов?

24. Какое свойство материала лежит в основе эффекта памяти формы?

25. Чем характеризуется однократно-обратимый эффект памяти формы? В каких условиях проявляется эффект реверсивной памяти формы? В чем заключается отличительная особенность многократно-обратимой памяти формы?

25. Какие существуют области применения материалов с эффектом памяти формы?

26. Как зависит от содержания никеля в железе температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)? Чем отличаются температурные зависимости ТКЛР чистых металлов и инварных сплавов?

27. Чем вызваны аномальные свойства инварных сплавов? Какие теории существуют на этот счет?

28. Что такое магнитострикция инварных сплавов? Чем она вызвана?

29. Как классифицируют сплавы с заданными ТКЛР и где применяются такие сплавы?

30. В чем заключается природа аномального поведения модуля нормальной упругости при нагреве элинварных сплавов?

31. Что такое механострикция? Как зависит термоупругий коэффициент от содержания никеля и хрома в железе?

32. В каких областях техники применяют сплавы с постоянным значением модуля упругости?

33. Что представляют из себя функциональные градиентные материалы? Какова их структура и свойства?

Список использованной литературы

1. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. – М.: ИПРЖР, 2001. – 192 с.
2. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1991. – 205 с.
3. Бескоровайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. – М.: Энергоатоиздат, 1995. – 704 с.
4. Бородулин В.Н. Магнитные, проводниковые, полупроводниковые материалы. – М.: Изд-во МЭИ, 1994. – 63 с.
5. Гвоздев А.Е. Производство заготовок быстрорежущего инструмента в условиях сверхпластичности. – М.: Машиностроение, 1992. – 176 с.
6. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
7. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
8. Захаров А.И. Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами. – М.: Металлургия, 1986. – 238 с.
9. Казаджан Л.Б. Магнитные свойства электротехнических сталей и сплавов. – М.: Наука и технология, 2000. – 224 с.
10. Кантин В.Г., Антошин Ю.Т., Чмеренко А.Н. Получение инструмента из порошковых быстрорежущих сталей. – Минск: БелНИИТИ, 1990. – 40 с.
11. Материаловедение/ Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
12. Николаев Г.А., Фридляндер И.Н., Арбузов Ю.П. Свариваемые алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
13. Новиков И.И. Теория термической обработки материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
14. Потапов М.А. Электротехнические материалы: полупроводниковые и магнитные материалы. – М.: Изд-во МАДИ, 1993. – 92 с.
15. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1971. – 495 с.
16. Свирина Е.П., Шляхина Л.П. Электрические и магнитные свойства твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – 120 с.
17. Скифский С.В. Композиционные материалы с неметаллической матрицей: исходные вещества, свойства, технологии/ Учеб. пособие. – Тюмень, 1999. – 108 с.

18. Строковский Л.Х., Гиммерфарб А.И., Современное состояние производства порошковых быстрорежущих сталей/ Обзор. – М: Черметинформация, 1991. – 36 с.

19. Судьин Ю.А. Свойства и особенности применения сверхтвердых материалов и металлокерамики для обработки резанием. – М.: Изд-во НПО ВНИИП, 1991. – 67 с.

20. Тихонов А.С. Эффект сверхпластичности металлов и сплавов. – М.: Наука, 1978. – 142 с.

21. Тихонов Л.В., Кононенко В.А., Пропокенко Г.И., Рафаловский В.А. Структура и свойства металлов и сплавов: Механические свойства металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1986. – 568 с.

22. Физическое материаловедение. / Под общей ред. Б.А. Калина. Т. 1. Физика твердого тела. / Г.Н. Елманов, А.Г. Залужный, В.И. Скрытный и др. – М.: МИФИ, 2007. – 636 с.

23. Физическое материаловедение. / Под общей ред. Б.А. Калина. Т. 1. Основы материаловедения. / В.В. Нечаев, Е.А. Сминов, А.А. Полянский, В.И. Стаценко. – М.: МИФИ, 2007. – 608 с.

24. Чернов И.И., Калашников А.Н., Калин Б.А., Бинюкова С.Ю. Материалы с особыми физическими свойствами. – М.: Изд-во МИФИ, 2005. – 224 с.

25. Шматко О.А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов: Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1987. – 584 с.

26. Шульга Ю.Н., Фавстов Ю.К. Свойства пружинных сплавов с металлическими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1990. – 48 с.

27. Functional Gradient Materials in MRS Bulletin, Jan., 1995. V. 20. No1.

Адсорбция 59, 217
Азотирование 220–222
Активность наведенная 531
Альбедо 555
Алюминотермия 131
Аморфизация: 403–404, 406–411, 413
  критическая скорость охлаждения 406–408
  влияние на способность к аморфизации 411–416
    – атомного объема 413
    – различия в валентностях 412
    – различия в электроотрицательностях 412–413
    – размерного соотношения атомов 411–412
    – сжимаемости атомов 413
    – химической связи 413–416
Аморфное состояние: 408–416
  критерии способности сплава к аморфизации 408–409
    – кинетические критерии 408
    – структурные критерии 408
    – термодинамические критерии 408
    – химическое взаимодействие 408–409
Аморфные осадки 404
Аморфные припои: 474–476
  на медной основе 474
  никелевые 474
  системы алюминий–кремний 474
  титановые 474–475
  циркониевые 475
Аморфные сплавы: 37, 400, 442, 447–448, 465, 468, 471
  классификация 416–418
  кристаллизация 436–442
  механизмы деформации 452–453
    – гомогенная 452–453
    – дислокационная 453
    – локализованное вязкое течение 453
    – неоднородная 453
  механизмы кристаллизации 439–440
    – полиморфный 439
    – последовательный 439
    – эвтектический 439
  модели структуры
    – дислокационная модель 431
    – квазижидкость 429
    – кластерная модель 431–432
    – определенная локальная координация (ОЛК) 430–431
    – паракристалл 428
    – случайная плотная упаковка твердых сфер (СПУТС) 429–430
  получение
    – бездиффузионным затвердеванием 418–424
    – локальным испарением 403
    – одновалковым спинингованием 402
    – расплющиванием капли металла 403
    – распылением жидкого металла 401
    – сплэт-закалкой 401–402
    – экстрагированием расплава 402
  применение 468–477
    – припои 472
    – высокопрочные 470–471

– коррозионно-стойкие 471
– магнитно-мягкие 471
свойства
– вязкость 448–449
– магнитные 453–460
– пластичные 446–448
– прочностные 444–446
– радиационная стойкость 466–468
– упругие 442–444
– усталостные 451–452
– химические 463–466
– электрические 460–462
структура 424–432
– степень аморфности 435–436
стабилизация 440–442
структурная релаксация 434–436
– высокотемпературная 434
– кооперативная 434
– локальная 434
– низкотемпературная 434
термическая стабильность 433–434
Аморфный осадок 404
Антиферромагнетизм 636

Бертоллиды 81
Ближний порядок: 403
геометрический (физический) 426
искажений 426
топологический 426
химический (композиционный) 425–426
Бомба химическая 130
Борал 539, 556
Бронзы бериллиевые 37, 575, 595

Вакуумная металлургия 136
Вектор намагниченности 457, 563
Вибралой 645
Виды деформирования КЭ 51
Внутренняя запасенная энергия 331
Внутрикристаллитная ликвация 316
Водородная коррозия 60
Водородное восстановление 129–
Возврат: 331, 336
механизмы 337–338
Воздействие:
силовое 28
физических полей 18
химически активной среды 18
Воздействие на расплав: 401–403
локальное испарение 403
расплющивание капли металла (сплава) 403
распыление 401
спинингование одновалковое 402
сплэт-закалка 401
экстрагирование 402
Волновая функция 33, 637
Волокнистые структуры: 368–371
эвтектики 370
Волочение 224, 226, 235, 237, 239, 244–246
Восстановление химических соединений:
водородное 129–130
люминотермия 131–132
натрием 131
Вредные примеси 90, 92, 102, 155, 160, 163, 165, 177, 182, 197
Вторичная радиация 20
Выбор состава материала: 70
«метод проб и ошибок» 70
метод «синтеза сплавов» 71
– исходные данные 71
– основная задача 71
– основная методология 71
теоретическая разработка 70

Газовыделение 37, 61
Газосодержание 63
Гетерогенное зарождение 321, 323, 328, 424
Гомогенизация 318
Гомогенное зарождение 321–324, 328, 424, 437, 502
Границы:
межзеренные 350
межфазные 350

Дальтониды 81
Движение включений:
в поле градиента вакансий 385
в поле градиента концентраций 387–388
в поле градиента температуры 382–383
в поле напряжений 385–387
в электрическом поле 383–385
диффузионные механизмы
– второй 380
– первый 378–380
– третий 380–382
Двойникование 609, 611
Деление ядерного топлива 20
Дефекты: 22, 333–336
вакансия 22
дислокации 334
межузельный атом 22
плоские дефекты 334, 337
точечные 333–334, 337
Дефекты упаковки 60, 333–334, 352
Деформационное упрочнение
Деформация аморфных сплавов: 452–453
гомогенная 452–453
дислокационная 453
локализованное вязкое течение 453
неоднородная 453
Деформируемость сплавов 99
Дислокации 27–28, 45, 55, 111, 313, 329–330, 333–340, 582, 589–590, 602–603, 611
Диссоциация 82, 120, 133, 211, 216, 249, 300
Дистиллят 127
Дистилляция 119–121
Диффузионно-вязкое течение поликристаллов 386
Доменный:
газ 162
ферросплав 162
флюс 156
шлак 162
Доступность материала 63
Дробеструйная обработка 223

Жидкотекучесть 63, 95–97, 194
Жидкофазное:
перемешивание 298–299, 395
спекание 570, 648
легирование 299
восстановление 502

Закалка: 569, 605
изотермическая 213
прерывистая 212
ступенчатая 212
Закон:
Видемана–Франца–Лоренца 571
Гука 587
Запас вязкости 56
Запасенная энергия 553
Зарождение частиц новой фазы: 321
гомогенное 321–323
гетерогенное 323
Захват тепловых нейтронов 20, 40, 530

Зернограничная диффузия 342, 361, 363
Зона Брилюэна 80
Зонная плавка 112, 129, 132, 137, 147

Изменение изотопного состава 21
Изменение элементного и фазового состава приповерхностного слоя:
жидкофазным перемешиванием 395
ионной имплантацией 395
ионным перемешиванием 395
механическим легированием 395
термохимической обработкой 395
электролитическим насыщением 395
Износостойкость 574, 579–580, 583, 585, 605
Изотоп 44
Импульсные электрические токи (ИЭТ) 28
Ионная имплантация 299–303, 396, 403, 411
Ионное перемешивание 298–300, 396, 403
Ионно-плазменные технологии 292–295, 299, 303, 392, 395–397
Ионные пучки 395–396

Кавитационный износ 29
Карта деформации 55
Квазихимический подход 83
Кластер 113, 272, 294, 324, 374, 425, 452, 470, 474, 479, 481, 482, 485, 491, 496, 650
Коалесценция: 355, 357
по Оствальду 355
Ковка: 226
свободная 226
Когерентные выделения 366
Кокили 201
Кокс 156
Колонна 123:
ректификационная 120, 125–127, 129–130, 132, 188
экстракционная 123–124
Консолидация 504, 513, 518, 522, 525
Конструктивная прочность 50
Конструктивный элемент 18
Контактная разность потенциалов 572
Концентрированные потоки энергии 292, 397
Коэлинвары 647
Коэрцитивная сила 45, 205, 455, 457, 459, 568, 570
Коэффициент:
вытяжки 244
замедления скоростной чувствительности 598
линейного расширения 42
распределения легирующего элемента в твердой фазе 88
распределения легирующей добавки 98
теплопроводности 42
Кривая ползучести аморфных металлических сплавов (АМС) 450
Критерии аморфизации:
бездиффузионное затвердевание 419–424
кинетические 408
размерное соотношение атомов 411–412
сжимаемость атомов 413
структурные 408
термодинамические 408
химическое взаимодействие 408

Критерии бездиффузионного затвердевания:
морфологический 420–422
термодинамический 419–420
тепловой 422
кинетический 422–424
Критерий эффективности термической обработки 94
Критическая температура 56–57, 624
Критические технологии 16, 17

Легирование: 77, 330
вредные примеси 91
комплексное 102, 104
коэффициент распределения 98, 101
микролегирование 77, 330
три варианта получения кристаллической структуры 79
Легирующие элементы:
вспомогательные 92
выбор101–104
основные 92
Легирующий комплекс 71–72, 101–106
Легкая пассивация 464–465
Ликвация 63, 194
Литейная оснастка 191
Литейные свойства 63, 194
Литейные формы 191
Литниковая система 193

Магнетизм 557
Магнитная:
анизотропия 561
восприимчивость 45–46, 558–559, 642
индукция 24, 558, 565
– насыщения 455–457, 471
постоянная 558
проницаемость 558, 560, 567
упорядоченность 559
Магнитное поле: 24, 558, 643
давление 25
магнитопластический эффект 28
напряженность 24
плотность энергии 25
пондеромоторные силы 29
пондеромоторный эффект 26
сильное 28
Магнитные домены 559
Магнитный:
гистерезис 561
момент 558–559, 637–638
Магнитопластический эффект (МПЭ) 28
Магнитострикция 561, 637, 639, 642
Магнитоупорядоченность 559
Мартенсит:
деформации 615
напряжения 615
охлаждения 615
термоупругий 619
Мартенситное превращение: 606–607, 612–615, 617, 625
обратимое 611
Материалы:
градиентные 647
замедлителей 547–548
заменители 31
защиты 555
– от γ-излучения 556
– от β-частиц 555
– от нейтронов 555
– от тяжелых ионов 555
контактные 573, 578
малопластичные 240
низкопластичные 245
новые 31

оптические 38
органов управления 530, 542
основные 31
отражателей 554
– быстрых нейтронов 555
– тепловых нейтронов 555
пластичные 56–57, 115, 267, 272, 598, 608, 610
поглощающие 535–536, 538
– выгорающие 536, 544
– невыгорающие 536
проводниковые 573
– классификация 573
пружинные 589
с высокими значениями твердости 578
с высокими упругими свойствами 586
с низким сечением захвата тепловых нейтронов 530
– алюминий 531
– бериллий 534
– магний 533
– цирконий 532
сверхпластичные 603–604
функциональные 530
Материалы конструкционные: 17, 22, 35, 36–40, 44–45, 51, 58–62, 65, 73, 115, 290, 390
назначение 31, 35, 40
оболочки твэла 19–20, 35, 40, 58, 74
первой стенки 19, 46, 475–476
с высокими упругими свойствами 37
с малой плотностью и высокой удельной прочностью 37
с повышенной и высокой прочностью 36
с повышенными технологическими свойствами 36
стали и сплавы для высоких температур 36
триботехнического назначения 36
устойчивые к воздействию температуры и внешней рабочей среды 37
Материалы магнитные:
классификация 562
магнитомягкие 456, 563
– альсиферы 566, 569
– аморфные магнитные пленки 568
– гексагональные ферриты 568
– железо технически чистое 563
– магнитодиэлектрики 568
– магнитомягкие ферриты 567
– ортоферриты 568
– пермаллои 568
– электротехнические стали 564
магнитотвердые 569
– магнитотвердые ферриты 570
– металлокерамические магниты 569
– сплавы на основе Fe–Ni–Al 569
– сплавы на основе РЗМ 570
сильномагнитные 558
– ферримагнетики 558
– ферромагнетики 33, 558–559
слабомагнитные 558
– диамагнетики 33, 558
– парамагнетики 33, 559
специального назначения 568
Материалы функциональные:
градиентные 647, 649
инструментальные материалы 37
назначение 35, 37
с «интеллектом» 39
свойства 45–46, 524, 526, 530

Материалы, назначение:
конструкционные 35, 40
– с высокими упругими свойствами 37
– с малой плотностью и высокой удельной прочностью 37
– с повышенной и высокой прочностью 36
– с повышенными технологическими свойствами 36
– стали и сплавы для высоких температур 36
– триботехнические 36
– устойчивые к воздействию температуры и внешней рабочей среды 37
функциональные 35
– инструментальные материалы 37
– с «интеллектом» 39
– с особыми физико-химическими свойствами 39
– с особыми физическими свойствами 37
Материалы, свойства: 39–69
механические 46–58
– вторая группа 48–49
– конструктивная прочность 50
– надежность 50
– первая группа 47–48
– работоспособность 50–53, 57, 65–66, 68–69
– третья группа 49–50
– упругие 586, 589
ограничивающие 66
основные 65–66
особые 39
структурно-нечувствительные 41
структурно-чувствительные 41
технико-экономические 63–65
– доступность 63
– ковкость 64–65
– технологичность 63
требования к свойствам 66–69
физико-химические 58–63
физические 42–46
– магнитные 45–46, 557
– тепловые (теплофизические) 38, 42–44
– электрические 45, 570–571
– ядерные 44
эксплуатационные 40
– высокопрочные 40
– жаропрочные 36, 40, 76
– коррозионно-стойкие 20, 37, 40
Материалы, структура:
аморфные 34
– металлы 34
– неметаллы 34
– – высокополимеры 34
– – керамика34
– – стекла 34
– – эластомеры 34
кристаллические 34
мезоморфические 34
Матрица 327–328, 361, 536, 539
Межатомная связь: 31–34
ионная 31
ковалентная 32
металлическая 32
смешанная химическая 32
– ионно-ковалентная 32
Междендритная сегрегация 316
Межфазная граница 312–314, 326, 330, 350, 355, 360–362, 365–366, 368, 370–371, 601, 612, 614
Металлургия порошковая 246, 648
Металлы 32, 33
переходные 33

простые 33
Метасистемы 78, 92
Метастабильность 256, 309–310, 320, 323–324, 424, 433–434, 436–437, 554, 596, 601, 613
Методы анализа 117
Методы выращивания монокристаллов:
бесконтейнерные 147
– Бриджмена 141–144
– Вернейля 147–149
– зонной плавки бестигельные 112
контейнерные 140
– Чохральского 143–146
Методы определения упругих характеристик: 49
динамические 49
статистические 49
Методы очистки:
CVD 132
вакуумные 136
дистилляционные 124
– ректификацией 125
зонной плавкой 137, 147
физические 118–119
химические 118–119, 128
экстракционные 121
Механизм роста фаз 313
Механико-термическая обработка: 390
высокотемпературная 390
многократная 390
низкотемпературная 390
термическая 390
термомеханическая 390
термоциклическая 390
Механическая обработка: 307
холодная 307
горячая 307
Механострикция 643
Миграция большеугловых границ зерен 336
Микролегирование 595
Микротвердость 48
Модели зарождения новых зерен 339
Модифицирование: 301
жидкофазное перемешивание 298, 303, 395
ионная имплантация 298–299
ионное перемешивание 218, 292, 298
ионно-плазменное 295, 299, 301–302, 396–397
ионными пучками 299–300, 395–396
концентрированными потоками энергии 218, 302–303, 397
методом имплантации 299
низкотемпературной плазмой 300–301, 396
поверхностных слоев 74, 154, 391
радиационное 289–293, 296, 298, 392–394
радиационно-пучковое 289–293, 392, 394–395
рельефа поверхности 295–297
структуры приповерхностного слоя 297–298, 394
термохимическая обработка 395
элементного и фазового состава приповерхностного слоя 298–299, 395
Модуль:
сдвига 47, 55, 84, 404, 442
упругости при растяжении 586
Морфологические дефекты 371

Морфологические приемы 391

Надежность изделий, материала: 50, 56
долговечность 50
живучесть 50
работоспособность 50, 52
Намагниченность 558, 637
Нано:
индустрия 479
покрытия 481
наука 479
проволока 482
стержень 482
технология 479
трубки 497
устройства 479
частица 480, 483-488
электроника 17, 479
Нанокристаллическое состояние 481
Наноматериалы:
волокнистые 481
дисперсные 481
классификация 480–482
методы получения 497
объемные481
свойства 517
слоистые 481
Нанопорошки: 481, 497
методы синтеза 497–503
спекание 507
– под давлением 510
Наноразмерность 111, 250, 367, 481, 516
Направленная кристаллизация 370
Напряжение 47
Напряжения:
допускаемые 54
приведенные 54–55
Напряженное состояние в материале 28
Напряженность магнитного поля
Насадка 123–126, 188
Неметаллы 32
Нестабильность: 309
истинная 309–310
метастабильность 309–310
Неупругие эффекты: 593–595
внутреннее трение 5953–594
– величина 594
– добротность 594
гистерезис 593–594
релаксация 593
упругое последействие 593
Неупругость 443–444
Неустойчивость Рэлея 369–371
Низкотемпературная плазма 396
Нитроцементация 223
Нормализация 208
Нормальный рост зерна 371–375
Нуклид 44

Обезуглероживание сталей 60
Обжиг 180
Обогащение руд 179
Оболочка твэла: 19
на тепловых нейтронах 74,75
на быстрых нейтронах 76
Обрабатываемость сплавов 100
Обработка:
анодно-механическая 286
давлением 30, 65
дробеструйная 223
ионно-лучевая 289
лазерная 289
плазменная 290
резанием 37
термическая 70
финишная 30

электроимпульсная 288
электроискровая 287
электроконтактная 288
электрохимическая 284
электроэрозионная 286–288
Оптимизация состава сплава 105
Осадка 241
Основа сплава: 70, 73
выбор основы сплава 73
Основность шлака 168
Остаточная индукция 455
Остаточное энерговыделение 22
Отдых 337
Отжиг:
диффузионный (гомогенизирующий) 204
неполный 207
полный 207
рекристаллизационный 206
сфероидизирующий 207
Относительные движущие силы перехода атомов в более стабильное состояние 310
Отпуск 214
Отпускная хрупкость 215
Охрупчивание: 22, 60
водородное 60, 61
Очистка 118–129, 124, 127, 179, 182, 188, 192, 233, 257, 294, 301, 393, 501

Пайка:
бесфлюсовая 282
диффузионная 271
капиллярная 270
контактно-реактивная 270
реактивно-флюсовая 271
флюсовая 282
Пассиватор 465
Пассивация 61, 62
Первая стенка термоядерной установки 19
Первично-выбитые атомы 22
Переплав:
вакуумной дуговой 178
электронно-лучевой 136, 139, 178
электрошлаковый 136, 177–178
Переходные фазы: 323
когерентные 323
образование 323
Петля гистерезиса 455
Питтинговая коррозия 463–464
Плавка:
вакуумная 96, 136
зонная 137
конверторная 167
плазменная 301
плазменно-дуговая 149–151
на титановый шлак 188
на штейн 181
Пластинчатые структуры: 368–371
эвтектики 370
Пластическая деформация интенсивная 525
Пластичность 597,621, 627, 650
Плотность тока 24
Площадки фазовой текучести 609
Поверхностная энергия 350–378
Поверхностное натяжение 350–354
Поверхность Ферми 80, 382
Поглотители нейтронов 535
Поглощение:
водорода 58, 59
нейтронов: 535
– нерезонансное 535
– резонансное 535
Полигонизация 337
Полиморфное превращение 94

Полупроводники 34–35, 37, 41, 109, 111, 113–114, 132, 494–495
Порошки:
быстрозакаленные 249
карбонильные 250
электролизные 250
Порошковые материалы 248, 255, 276, 280, 390, 582–584
Потери при перемагничивании:
на вихревые токи 561–562
на гистерезис 561–562
удельные 561
Предел:
выносливости 48, 52, 56
длительной прочности 48, 54
ползучести 48, 54
пропорциональности 47, 587
прочности (временное сопротивление) 48
текучести 25, 47–48, 54, 116, 447
– дислокационный механизм 452
– фазовый 610–611
упругости 589–590, 595–596
– абсолютный 588
– условный 588
усталости 451
Прессование: 239
гидростатическое 505, 506, 511
– равноканальное угловое 515, 522
двустороннее 251
изостатическое 252
одностороннее 251
Пресс-форма 251
Прибыли 194
Приведенная температура: 409–411
переохлаждения 410
плавления 409–410
стеклования 409
Примесно-чувствительные свойства 114–116
Примесь(и): 77
вредные 92
малорастворимые 92
постоянные 77
скрытые 77
случайные 77
сопутствующие 77
Приповерхностный слой 22
Припои:
аморфные 277
быстрозакаленные 276
высокотемпературные 272
микрокристаллические 277
низкотемпературные 272
Припуски 192
Причины изменения структурно-фазового состояния: 310
внешние 312
внутренние 311
Проводимость:
электрическая 571
– удельная 571
Прокаливаемость 210
Прокатка: 225
винтовая 225
горячая 230
поперечная 225
продольная 225
холодная 232
Прокатные станы:
бандаже- и колесопрокатные 238
двухвалковые 236
заготовочные 231
листовые 231
многовалковые 233
обжимные 235
прошивные 235
рельсобалочные 231

сортовые 231
специального назначения 238
трубопрокатные 235
универсальные 231
Проницаемость водорода 58, 59
Процесс:
доменный 158
кислородно-конвертерный 165
мартеновский 170
электросталеплавильный 173
Пуансон 251

Работа разрушения 49
Радиационное воздействие: 19–22
естественное 19
искусственное 20
Радиационное модифицирование 289–293, 296, 298, 392–394
Радиационно-пучковые технологии 289–293, 392, 394–395
Радиационно-ускоренная ползучесть 22
Размерное соотношение атомов 411
Разовая форма 192
Раскисление стали 169
Распад: 319–331
спинодальный 320
твердого раствора 319
Растворение выделений: 326–328
контролируемое диффузией 327–328
Растворимость легирующих элементов: 93
ограниченная 93
Рафинирование: 119, 121, 132, 134, 139, 147, 179, 182, 186, 193
меди 182
титановой губки 189
электролитическое 183
Реактивность 535, 547, 550
Реакционная способность 130, 247, 496
Реалитье 318
Рекристаллизация: 307, 331, 338–350
вторичная 376
двухфазных сплавов 344–350
– грубодисперсных 346
инкубационный период 339
образование выделений 346
первичная 349, 372
– диаграмма 348
пути управления 349–350
собирательная 372
торможение 345
ускорение 345
Релаксационная стойкость 588
Релаксационные процессы 433
Релаксация: 36, 100, 349, 387
поверхностная 488, 489
структурная 404, 405, 433, 434, 446, 452, 459, 467–469
Релаксация напряжений 588–589
Релаксация поверхностная 488–489
Рельеф поверхности 393
Рост выделений 354–368
Рост зерен:
аномальный 376–377
нормальный 372
при рекристаллизации 340–342
субзерен 339–340

Самопассивация 464
Свариваемость сплавов 99, 100, 258
Сварка:
взрывом 268
вольфрамовым электродом 260
газовая 264

давлением 257
дуговая 259
лазерная 266
плавлением 257
плавящимся электродом 259
плазменная 265
точечно контактная 257
холодная 267
электронно-лучевая 261
электрошлаковая 260
Сверхпластичность: 530, 596–600
мартенситная 599–600
под влиянием внешних условий 597
структурная 597, 599
субкритическая 599
Сверхпроводники 573
Сверхструктуры 81, 437
Сверхупругость 613
Свободная поверхность 143, 330, 350–355, 358, 372
Свободный объем 432
Свойства материалов: 39–69
механические 46–58
– вторая группа 48–49
– конструктивная прочность 50
– надежность 50
– первая группа 47–48
– работоспособность 50–53, 57, 65–66, 68–69
– третья группа 49–50
– упругие 586, 589
ограничивающие 66
основные 65–66
особые 39
структурно-нечувствительные 41
структурно-чувствительные 41
технико-экономические 63–65
– доступность 63
– ковкость 64–65
– технологичность 63
требования к свойствам 66–69
физико-химические 58–63
физические 42–46
– магнитные 45–46, 557
– тепловые (теплофизические) 38, 42–44
– электрические 45, 570–571
– ядерные 44
эксплуатационные 40
– высокопрочные 40
– жаропрочные 36, 40, 76
– коррозионно-стойкие 20, 37, 40
Сечение:
захвата 44
поглощения 44, 548, 551, 556
– быстрых нейтронов
– тепловых нейтронов 536
поглощения макроскопическое 549
рассеяния 44, 382
рассеяния макроскопическое 549
Сжимаемость атомов 84, 411, 413
Силумины 199
Сильные магнитные поля (СМП) 28
Синтез легких ядер 21
Синтез сплавов 71–72
Скорость охлаждения: 194–195, 204–205, 207, 209–213, 215, 277, 319, 401, 421–422
критическая 211, 406–408
Скорость роста трещины усталости 49
Слоистые структуры 319
Смещение атомов 21
Совместимость материалов 58, 62
Соотношение Зеебека 572
Сопротивление:
деформации 27, 47–48, 54, 99

релаксации напряжений 588
Сорбирующая способность материала 63
Спектр:
– фононный 489
– оптический 493, 495
Сплавы:
альдрей 577
быстрозакаленные 256
высокого сопротивления 577
деформируемые 569
жаростойкие 577
инварные 635–636, 639
константан 577
литейные 36, 73, 156, 161, 183, 194–198
манганин 577
металлокерамические 569
на основе РЗМ 570
прецизионные 114, 118, 634–641
с высоким ТКЛР 641
с заданным температурным коэффициентом:
– линейного расширения 634
– модуля упругости 641
с минимальным ТКЛР 640
с низким ТКЛР 640
с эффектом памяти формы: 617
– медные 622
– никель-титановые 627
– основные характеристики 621
сверхтвердые: 583
– из минералокерамики 585
– на основе алмазных порошков 583
– на основе нитрида бора 584
со средним ТКЛР 641
твердые: 582
– безвольфрамовые 583
– вольфрамовые 583
– титан-вольфрамовые 583
– титанотанталовольфрамовые 583
элинварные 646
Способность:
замедляющая 549, 551
компенсирующая 543
Стабилизация СФС 215
Сталь(и):
быстрорежущие 580–581
высоколегированные 579–580
для измерительного инструмента 579
для режущего инструмента 579
инструментальные 578–579
кипящая 169
классификация 580, 589
коррозионно-стойкие 590
легированная 163
мартенситно-стареющие 591
нетеплостойкие 579
низколегированные 579–580
общего назначения 589–590
полуспокойная 170
полутеплостойкие 579
пружинные 589–590
специального назначения 589
спокойная 169
теплостойкие 579
углеродистые 163, 579–580
штамповые 579
электротехнические 564
Стандартный электродный потенциал 61
Старение 215, 589–590, 625
Стеклование 404
Столбчатые (волокнистые) структуры:

композиты 369–370
эвтектики 369–370
рост по механизму Оствальда 369
Структурно-фазовое состояние 16–18, 307–308
Структурно-фазовые изменения 22
Структурные дефекты в аморфных сплавах 432

Тарелка 123, 126
Твердость 48, 50, 207, 209, 214, 444, 518, 521, 578
вторичная 215
Твердый раствор:
условия образования непрерывных твердых растворов 79
неограниченный 79
ограниченный 79
Температура: 44
Дебая 461–462, 571
переохлаждения
плавления 44, 55, 67, 199, 310, 571
приведенная 55
рабочая 55, 646
стеклования 404
Температуропроводность 42
Теория:
динамической рекристаллизации 602
диффузионной ползучести 601
межкристаллитной деформации 602
метастабильных фаз 601
ползучести с возвратом 602
сверхпластической деформации 601
ферромагнитных взаимодействий 637
флуктуационной неоднородности 638
электронных взаимодействий 638
Тепловое воздействие:
объемное 22
поверхностное 22
Тепловыделяющая сборка (ТВС) 20, 269, 545
Тепловыделяющий элемент (ТВЭ) 20
Теплоемкость 42, 405, 489
Теплостойкость 205, 393, 578–579, 581
Термическая обработка 93, 202
Термическое напряжение 23
Термическое разложение 128–129, 247, 499, 500
Термодинамика диффузии 314–316
Термомеханическая обработка: 307
многократная 307
Термоупругий коэффициент 644, 646
Термохимическая обработка 30, 395
Термоэлектродвижущая сила 572
Технико-экономические характеристики материалов:
жидкотекучесть 63, 95–97
ковкость 64
свариваемость 64
технологичность 63–64
трудоемкость 65
себестоимость 65
Технологические схемы получения новых материалов: 74
вторая схема 74
первая схема 74
третья схема 74
Технологические трещины 98
Тиксолитье 318
Точечные дефекты 333–334, 336–337, 349

Требования к свойствам материалов:
заданная характеристика 67
качественный подход 66–67
ограничивающие свойства 65–66
основные свойства 65–66
Трещинообразование 98
Трубы:
бесшовные 234
профильные 234
сварные 235

Упрочнение 22
Упрочнения сплава 329
Упрочнители 92
Упругий элемент:
качество 592
характеристика 592
Упругопластическое деформирование 27
Уравнение:
Гиббса–Томпсона 357
Усадка 194
Усадочные пустоты: 97–98
усадочные раковины 97, 194
усадочная пористость 97
Фазовая неустойчивость 638
Фазовый переход второго рода 405–406
Фазы:
внедрения 81
интерметаллические 80
Лавеса 80
металлические 80
промежуточные
сверхструктуры 81
сигма-фаза 81
со структурой NiAs 81
«электронные» (фазы Юм–Розери) 80

Факторы интенсивности поля 18
Факторы формирования аморфного состояния 408–416
Ферромагнетизм 636
Физико-химические свойства 58
Фирам-процесс 193
Флегма 126–127
Флюсы:
галогенидные 275
канифольные 274
Формование:
изостатическое 252
– газостатическое 252
– гидростатическое 252
импульсное 253
порошков 251–253
шликерное 253
Формовочные смеси
Функция:
состояния 43

Химико-термическая обработка (ХТО) 216
Химическая активность среды 19
Химические соединения: 80
бертоллиды 81
дальтониды 81
интерметаллические 39, 80
металлические 80
с нормальной валентностью 80
типа Fe_3C, Fe_3Al, Fe_7W_6 81
«электронные» (фазы Юм–Розери) 80
Химические транспортные реакции (CVD) 132

Цементация: 218–220
газовая 218–219
твердым карбюризатором 219–220
Цианирование 222

Число магическое структурное 483–485
Чистота: 45, 106, 110, 128, 146
высокая 109, 128
– граница 112
единицы измерения 109, 110
изотопная 111
методы анализа 117
физическая 112
химическая 109, 112, 150
Чугун:
легированный 195
модифицированный 195
передельный 161
серый 195

Шлаковый режим 168
Шлакообразование 161
Штамповка 240
Штампы:
закрытые 242
открытые 242

Экситон 494, 495
Экстракция 118, 120–125
Электрический ток:
импульсный (ИЭТ) 28
плотность тока 24
сила тока 24
Электролиз глинозема 185
Электромагнитное поле 23–28
Электроосаждение 128, 518, 526
Электроотрицательность 62, 82
Электропластичность 27
Электропроводность 45, 570
Электросопротивление 45, 564, 571–574, 576–577
Электрохимическое:
полирование 284–285
размерная обработка 285
шлифование 285
Элинварность 646
Энергия упругой деформации 333, 612
Эрозия 22, 29, 40
Эффект памяти формы: 613
многократно-обратимый 620
однократно-обратимый 618
реверсивный 619
Эффект электропластичности (ЭПЭ) 27
Эффективность термообработки 93–94
критерий эффективности 94

Ядерное топливо 20–21, 38, 58, 74
Ядерные свойства материалов 44

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебник для вузов
в 6 томах

Под общей редакцией Б. А. Калина

Том 5

МАТЕРИАЛЫ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Редактор *Е.Н. Кочубей*

Подписано в печать 21.10.2008. Формат 60×84 1/16
Объем 42,0 п.л. Уч. изд. л. 42,0. Тираж 150 экз.
Изд. № 1/28. Заказ
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет). 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.
Типография издательства «Тровант», г. Троицк Московской обл.