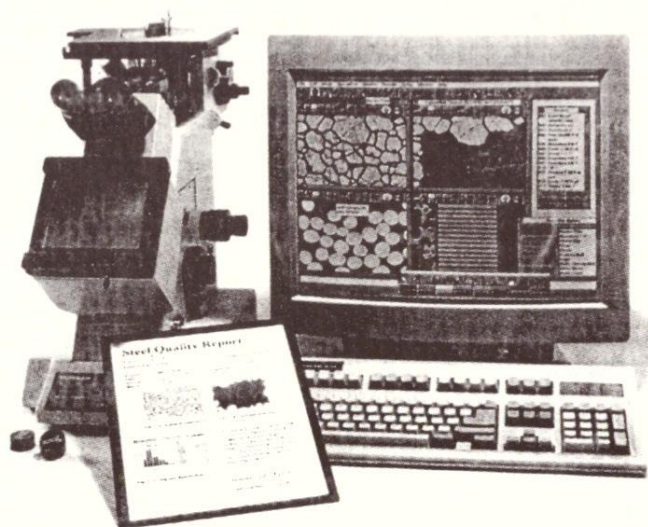


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ

Ю. Н. Таран, С. И. Губенко, В. И. Большаков,
Е. П. Калинушкин, М. П. Бугаец, В. Н. Беспалько, А. П. Бачурин

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ





Non-Ferrous Material



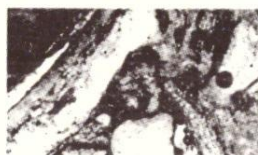
Electronic Materials



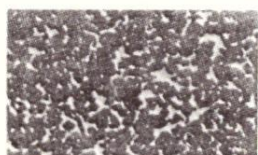
Thermal Coatings



Composite Materials



Biomaterials



Ceramic Materials

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ

Ю. Н. Таран, С. И. Губенко, В. И. Большаков, Е. П. Калинушкин,
М. П. Бугаец, В. Н. Беспалько, А. П. Бачурин

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Допущено Министерством образования и науки Украины
как учебное пособие для студентов высших учебных заведений,
которые обучаются по направлению "Металлургия"

Днепропетровск
2001

ББК 34.2я73
Н 76
УДК 669.017:621.78

Рецензенты:

Г.М. Воробьев, д-р физ.-мат. наук, проф. (ПГАСА)
В.В. Соболев, д-р техн. наук, проф. (НГАУ)

Ответственная за выпуск С.И.Губенко, д-р техн. наук, проф.

У навчальному посібнику викладені вимоги, які пред'являються до сучасних матеріалів. Розглянуто їх структуру, властивості, засоби одержання та застосування.

Призначений для студентів всіх спеціальностей.

Новые материалы. Учебное пособие / Ю.Н. Таран, С.И. Губенко, В.И. Большаков и др.; Под общ. ред. Ю.Н. Тарана. – Днепропетровск: НМетАУ, Арт-Пресс, 2001. – 154 с.

Ил. 119. Табл. 8. Библиогр.: 21 назв.

ISBN 966-7355-85-3

В учебном пособии изложены требования, предъявляемые к современным материалам. Рассмотрены их структура, свойства, способы получения и применение.

Предназначено для студентов всех специальностей.

Н 2605000000-78
2001

ББК 34.2я73

ISBN 966-7355-85-3

© Национальная металлургическая академия Украины, 2001

1. ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия характеризуются небывало высоким темпом разработки и внедрения новых материалов, призванных обеспечить решение сложных научно-технических проблем. Именно материалы стали ключевым звеном, определяющим успех инженерных решений в космической технике, электронике, атомной технике и т.д. Это обстоятельство привело к интенсивному развитию как отдельных направлений, так и всего материаловедения в целом, подкрепленного результатами фундаментальных исследований в области физики твердого тела и достижениями новых методов анализа.

Успехи материаловедения позволили перейти от исследования известных материалов к целенаправленному созданию материалов с заданными свойствами. Однако столь быстрое внедрение в технику новых материалов и методов их обработки требует от конструкторов и инженеров известной энциклопедичности знаний, овладения закономерностями, определяющими свойства и поведение материалов в условиях эксплуатации, чтобы материал не оставался “черным ящиком”.

Все технические изделия изготавливают из определенных материалов. И железобетонные автострады, и стальные автомобили могут служить наглядными примерами таких изделий. Менее известными, но не менее важными, являются материалы электронных схем и карбидные наплавки на коронках нефтебуров. Для каждого из этих изделий требуется свой материал с определенными, специфическими для данного изделия характеристиками. Инженер, которому поручено осуществить подбор материалов для вычислительных машин, висячих мостов, нефтеперерабатывающих заводов, ракетных двигателей, ядерных реакторов или сверхзвуковых транспортных средств, должен обладать достаточными знаниями для оптимального выбора материала в каждом конкретном случае, принимая во внимание наличие материала, требования к технологии обработки, условия эксплуатации и не менее важный фактор стоимости. При этом необходимо учитывать и требование взаимной согласованности деталей конструкции.

Хотя практический опыт служит инженеру отправной точкой при выборе материалов, а данные о свойствах можно найти в любом справочнике, все же искусство инженера не сможет проявиться в полной мере, если он не понимает факторов, определяющих свойства материалов. Без этих сведений материал остается “черным ящиком”, и инженер не сможет учесть ограничения, связанные с осо-

бенностями поведения различных материалов, и целенаправленно изменить как свойства материалов, так и саму конструкцию.

2. ТРЕБОВАНИЯ К СОВРЕМЕННЫМ МАТЕРИАЛАМ

История развития человечества связана с развитием материаловедения (достаточно вспомнить каменный, бронзовый, железный век). В первую очередь использовались металлы – вначале из самородков (медь, золото) и метеоритов (железо), позже были разработаны способы добычи и переработки руды.

Современные материалы можно разделить на *органические* и *неорганические*, *металлические* и *неметаллические*. В свою очередь металлы и сплавы делят на *черные* (на основе железа и марганца) и *цветные*. Задачами современных исследований являются выявление новых свойств и улучшение комплекса свойств известных материалов, а также создание новых материалов с особыми свойствами. Это необходимо для повышения уровня свойств материалов при работе в обычных условиях или для возможности работы в экстремальных условиях (абсолютный вакуум, сверхвысокие температуры и давления, отрицательные температуры, сверхвысокие скорости, электрические, магнитные, ультразвуковые поля, взрыв, облучение, излучение, лазерное воздействие, плазма и т. д.).

Существуют примеры сильного изменения свойств материалов под влиянием такого рода воздействий: получение искусственных алмазов и кубического нитрида бора (BN) при давлениях свыше 60000 атм. и температурах не ниже 1500°C; при нагреве графита до 3000°C и низких давлениях был получен белый углерод; давление нескольких десятков тысяч атмосфер вызывает уплотнение жидкости на 25-30% и повышает температуру ее затвердевания (расплавленный свинец при атмосферном давлении твердеет при 327°C, а при 33000 атм. – при 532°C. Из астрономии известно, что плотность вещества, находящегося в сверхколлапсированном состоянии может достигать 10^{87} т/см³. Таким образом, имеются неограниченные возможности уплотнения материалов при всестороннем сжатии, вплоть до “срыва” электронных оболочек и сближения атомных ядер между собой.

Высокие давления ведут к металлизации вещества и способствуют переходу: изолятор → полупроводник → металл. Например, сера приобретает металлическую электропроводность при

давлении 400000 атм.; кремний – при 160000 атм.; водород приобретает металлические свойства при 2000000 атм.; алмаз превращается в металл при 600000 атм. Атомы почти 2/3 элементов периодической системы имеют незаполненные внутренние оболочки. Расчеты показывают, что при сверхвысоком давлении возможны переходы электронов с внешних оболочек на внутренние. Так получены более плотные модификации у церия и цезия, имеющие тот же тип решетки, но меньшие межатомные расстояния. Под давлением может изменяться энергетический спектр носителей заряда, а также могут осуществляться переходы, связанные с изменением формы поверхности Ферми. Например, обнаружено так называемое пятое состояние вещества у графита, представляющее облако ионов и электронов – сверхметалл, образующийся при давлении в миллионы атмосфер. Под давлением могут появиться новые стабильные модификации уже известных материалов, например, *черный фосфор*.

Обнаружено, что при полиморфном превращении железо, титан, цирконий переходят в *сверхпластичное состояние* ($\delta=500\%$). В среде водорода при термоциклировании вблизи точки полиморфизма у ряда металлов наблюдалось самопроизвольное течение без приложения нагрузки. К экстремальным можно отнести и обнаруженное в ряде чистых металлов и сплавов явление сверхпластичности, которое проявляется в чрезвычайно большой величине относительного удлинения δ (до 1000%) при одноосном растяжении при обычной, но чаще при высокой температуре, т. е. сверхпластичный металл деформируется без затруднения как пластик или размягченное нагретое стекло. Условиями сверхпластичности являются очень мелкие зерна (1-10 мкм), малые скорости деформации (10^{-4} - 10^{-1} с⁻¹), температуры выше $0,5 \cdot T_{пл}$ и малые внешние воздействия. Сверхпластичность проявляют и эвтектические сплавы, в которых обе фазы имеют равноосные мелкие зерна и занимают одинаковый объем. При сверхпластической деформации главную роль играет проскальзывание вдоль границ зерен, протяженность которых очень велика, а объемная доля может достигать 50% – они берут на себя основную роль в развитии деформации. Сверхпластичный металл или сплав можно легко деформировать (как пластилин), придавая ему определенную форму. Затем деталь подвергают термической обработке для укрупнения зерен и быстро охлаждают, после чего эффект сверх-

пластичности исчезает. Главная трудность при получении сверхпластичных металлов состоит в получении мелкозернистой структуры. С этой целью используют методы *порошковой металлургии* (спекают ультрамелкий порошок); *быстрой кристаллизации* (разбрызгивание расплава и последующая кристаллизация со скоростью сотни тысяч и даже миллион градусов в секунду, а затем динамическое прессование); *получения нанокристаллического или микрокристаллического состояния* путем кристаллизации из аморфного состояния или пластической деформации с очень высоким давлением. Сверхпластическая деформация – перспективный вид обработки, но очень велики требования к структуре металлов и сплавов.

Применение металлов и других материалов в условиях вакуума связано с развитием новейших отраслей радиоэлектроники, вакуумной металлургии и сварки, космическими полетами. Хотя воздействию вакуума, в первую очередь, подвержена поверхность металла, возможно изменение состояния и внутренних слоев. В отдельных случаях поведение материала в глубоком вакууме противоположно его поведению в обычных условиях. Например, графит в вакууме действует на металл как абразив. Специфическая ситуация возникает для материалов в условиях полета в космическое пространство и возвращения в земную атмосферу, когда возможны экстремальные температурные условия (высокие – в камерах сгорания более 3000°C, низкие, близкие к абсолютному нулю – в космосе или при применении криогенного топлива); воздействие разного типа излучения – инфракрасного, рентгеновского, космического (потoki электронов, протонов, ядер гелия); воздействие пыльных метеоритных высокоскоростных частиц – абразивное истирание, образование кратеров. Воздействие вакуума вызывает сублимацию, то есть переход из твердого состояния в газообразное, что приводит к поверхностному разрушению.

Условия космоса можно отнести к экстремальным условиям, где можно получать новые материалы, а также изменять поведение известных материалов. Например, известно, что в вакууме происходит *парение* компонентов с высокой упругостью пара (цинк, хром, марганец) из металла. При проведении плавки в условиях космоса можно получать *сверхчистые металлы*, а с помощью электрического и магнитного полей *свободно парящему расплаву* (плавка идет без тигля) можно придать любую форму. Расплавы с разной плотностью в космосе идеально

смешиваются и не расслаиваются, хотя на земле это происходит под действием силы тяжести. Можно смешивать металл и газ, который распределяется в жидком металле и образует поры (как дрожжи в тесте). После затвердевания пористый металл легко плавает в воде. В космосе существуют магнитные поля фантастической протяженности, в которых атомы вещества вытягиваются вдоль поля в тонкие иглы, вещество резко сжимается и в результате образуется кристалл с очень большой энергией связи и огромной температурой плавления.

Нередко к современным материалам предъявляются жесткие требования по функциональным свойствам: высокая прочность, сверхвысокая твердость, сверхпластичность, сверхпроводимость или полупроводимость, жаропрочность, вакуумная стойкость, упругость и т. д. В настоящее время созданы различные новые функциональные материалы: *аморфные металлические сплавы, композиционные материалы, порошковые материалы, твердые сплавы, металлокерамика, газары, монокристаллы, “биологические” материалы, сплавы с памятью формы, сверхчистые вещества* и т. д. В последние годы в физике металлов и материаловедении появилось новое направление – разработка и внедрение *smart* (“умных”) материалов. Их “сообразительность” заключается в реакции на внешнее воздействие, которое через управляющее устройство обеспечивает обратную связь с источником возмущения. В первом приближении к *smart* материалам можно отнести такие, которые обеспечивают адекватный отклик на внешнее воздействие (сегнетоэлектрики, пьезокерамика, сплавы с памятью формы, аморфные и нанокристаллические материалы). Разработка новых *smart* материалов заключается в придании известным функциональным материалам новых возможностей путем различных сочетаний с традиционными материалами.

2.1. “БИОЛОГИЧЕСКИЕ” МАТЕРИАЛЫ

При создании человека не были предусмотрены “запасные части”, но уже сейчас около 30 органов при необходимости пытаются заменить металлом, керамикой, пластмассой. Например: кости черепа, плечевого сустава, тазобедренного сустава изготавливают из металла или керамики; слуховой аппарат, бедренные кости – из металла; сердечные перегородки, глазное яблоко –

из пластмасс (рис. 2.1, 2.2). Важно, чтобы эти материалы были инертны и совместимы с человеческим организмом.

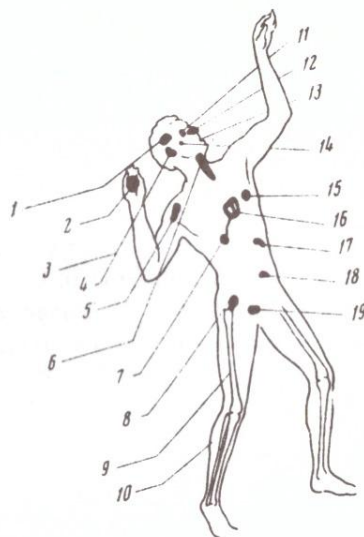


Рис. 2.1. Органы человеческого тела, которые могут быть изготовлены из металлов и синтетических материалов

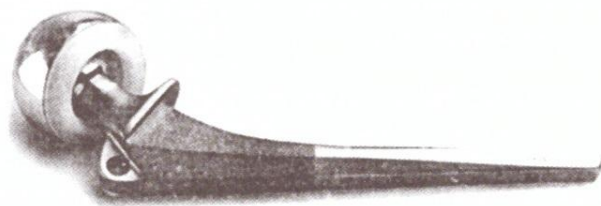


Рис. 2.2. Тазобедренный сустав из сплава Cr-Co-Mo

- 1 – череп (керамика или металл),
- 2 – сухожилия пальцев (силикон или тефлон),
- 3 – ушной хрящ (пластмасса),
- 4 – слуховой аппарат (металл),
- 5 – плечевой сустав (керамика) или металл),
- 6 – трахея (силикон или тефлон),
- 7 – электронный стимулятор сердечной мышцы (металл),
- 8 – тазобедренный сустав (металл, тефлон или керамика),
- 9 – бедренная кость (металл),
- 10 – сшивание тканей (металл),
- 11 – глазное яблоко (пластмасса или силикон),
- 12 – носовой хрящ (силикон),
- 13 – зубы (металл, пластмасса),
- 14 – евстахиева труба (силикон),
- 15 – сердечный клапан (металл или пластмасса),
- 16 – сердечные перегородки (пластмасса),
- 17 – желчные протоки (тефлон),
- 18 – артерии (силикон или дакрон),
- 19 – электронный стимулятор мочевого пузыря (металл).

Ряд металлов и сплавов (тантал, цирконий, золото и его сплавы с медью, иридием, титаном, сплавы кобальта, нержавеющие стали) совместим с человеческим организмом и используется в виде зубных и др. протезов, нитей для сшивания сосудов, стержней для соединения костей, электродов – стимуляторов сердца.

Чистый тантал является одним из немногих металлов, которые хорошо “уживаются” с биологическими тканями, не вступает с ними в реакцию, не вызывает раздражения в мышцах или в костях. Поэтому для скрепления костей и мягких тканей используют танталовые пластинки, проволоку, винты, стержни и скобы. В перспективе намечается замена поврежденных нервов нитями из тантала, платины, золота, вольфрама, а также разработка рассасывающихся сплавов для хирургии. Получают распространение биологические системы, которые моделируют органы человека и могут управляться не только с помощью мускулов, но и биотоков.

В медицине применяются, так называемые, сплавы с памятью формы, из которых изготавливают протезы. При введении таких “деталей” в организм, они от тепла человеческого тела принимают нужную форму.

Многие вещества биологического происхождения имеют структуру жидких кристаллов. О строении и свойствах жидких кристаллов будет сказано в разд. 2.5, однако здесь необходимо подчеркнуть необычайно великое их значение в биологии и медицине. Эти вещества играют важную роль в процессах обмена в живом организме, при болезнетворных процессах содержание жидких кристаллов в организме резко повышается. Дезоксирибонуклеиновая кислота, несущая код наследственной информации, а также мозг имеют структуру жидких кристаллов. Наличие жидких кристаллов в организме, которые адсорбционно активны и могут не меняя своей структуры растворять многие вещества, обладают легкой замещаемостью молекул, легкоподвижны, обеспечивают идеальные условия жизнедеятельности: обмен веществ в результате быстрого и легкого обмена молекулами и для удержания молекул в клетке; правильное расположение элементов жидких кристаллов – прекрасная среда для действия внутриклеточных катализаторов роста и размножения. В мышечных волокнах они растягиваются и сжимаются без разрушения, а в опорных тканях обладают значительной прочностью; при этом очень важна мгновенная чувствительность жидких кристаллов ко всем внутриклеточным процессам.

из пластмасс (рис. 2.1, 2.2). Важно, чтобы эти материалы были инертны и совместимы с человеческим организмом.

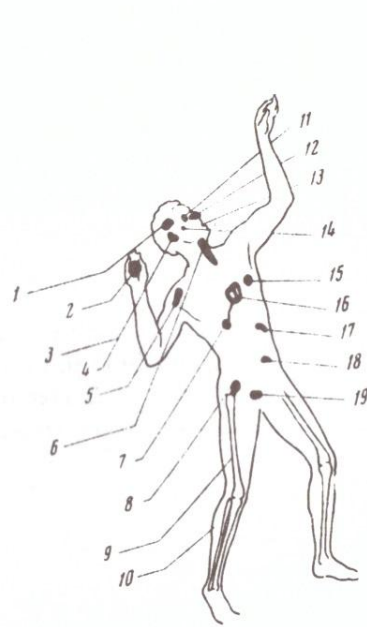


Рис. 2.1. Органы человеческого тела, которые могут быть изготовлены из металлов и синтетических материалов

- 1 – череп (керамика или металл),
- 2 – сухожилия пальцев (силикон или тефлон),
- 3 – ушной хрящ (пластмасса),
- 4 – слуховой аппарат (металл),
- 5 – плечевой сустав (керамика) или металл,
- 6 – трахея (силикон или тефлон),
- 7 – электронный стимулятор сердечной мышцы (металл),
- 8 – тазобедренный сустав (металл, тефлон или керамика),
- 9 – бедренная кость (металл),
- 10 – сшивание тканей (металл),
- 11 – глазное яблоко (пластмасса или силикон),
- 12 – носовой хрящ (силикон),
- 13 – зубы (металл, пластмасса),
- 14 – евстахиева труба (силикон),
- 15 – сердечный клапан (металл или пластмасса),
- 16 – сердечные перегородки (пластмасса),
- 17 – желчные протоки (тефлон),
- 18 – артерии (силикон или дакрон),
- 19 – электронный стимулятор мочевого пузыря (металл).

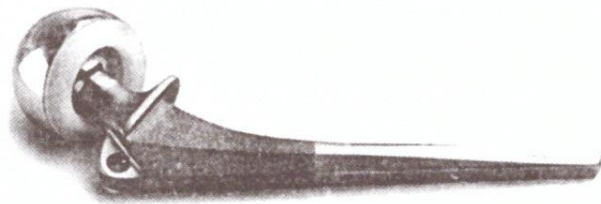


Рис. 2.2. Тазобедренный сустав из сплава Cr-Co-Mo

Ряд металлов и сплавов (тантал, цирконий, золото и его сплавы с медью, иридием, титаном, сплавы кобальта, нержавеющие стали) совместим с человеческим организмом и используется в виде зубных и др. протезов, нитей для сшивания сосудов, стержней для соединения костей, электродов – стимуляторов сердца.

Чистый тантал является одним из немногих металлов, которые хорошо “уживаются” с биологическими тканями, не вступает с ними в реакцию, не вызывает раздражения в мышцах или в костях. Поэтому для скрепления костей и мягких тканей используют танталовые пластинки, проволоку, винты, стержни и скобы. В перспективе намечается замена поврежденных нервов нитями из тантала, платины, золота, вольфрама, а также разработка растворов сплавов для хирургии. Получают распространение биологические системы, которые моделируют органы человека и могут управляться не только с помощью мускулов, но и биотоков.

В медицине применяются, так называемые, сплавы с памятью формы, из которых изготавливают протезы. При введении таких “деталей” в организм, они от тепла человеческого тела принимают нужную форму.

Многие вещества биологического происхождения имеют структуру жидких кристаллов. О строении и свойствах жидких кристаллов будет сказано в разд. 2.5, однако здесь необходимо подчеркнуть необычайно великое их значение в биологии и медицине. Эти вещества играют важную роль в процессах обмена в живом организме, при болезнетворных процессах содержание жидких кристаллов в организме резко повышается. Дезоксирибонуклеиновая кислота, несущая код наследственной информации, а также мозг имеют структуру жидких кристаллов. Наличие жидких кристаллов в организме, которые адсорбционно активны и могут не меняя своей структуры растворять многие вещества, обладают легкой замещаемостью молекул, легкоподвижны, обеспечивают идеальные условия жизнедеятельности: обмен веществ в результате быстрого и легкого обмена молекулами и для удержания молекул в клетке; правильное расположение элементов жидких кристаллов – прекрасная среда для действия внутриклеточных катализаторов роста и размножения. В мышечных волокнах они растягиваются и сжимаются без разрушения, а в опорных тканях обладают значительной прочностью; при этом очень важна мгновенная чувствительность жидких кристаллов ко всем внутриклеточным процессам.

2.2. СПЛАВЫ С ПАМЯТЮ ФОРМЫ

В таких системах, как Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al-Ti, Ti-Ni (нитиноль), сдвиговое полиморфное превращение, происходящее в результате коллективного перемещения атомов, носит термоупругий характер. Это значит, что в мартенсите, который образуется, возникают значительные термические и фазовые напряжения, но они не могут релаксировать в результате локальных микропластических сдвигов.

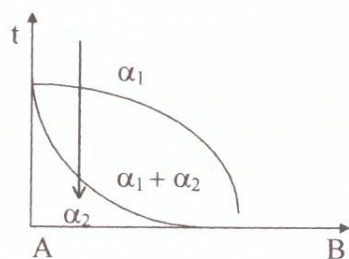


Рис. 2.3. Участок диаграммы состояния сплава

В результате накапливается значительная упругая энергия (энергия упругих искажений) и при нагреве происходит обратное полиморфное превращение в результате перестройки решетки в строго обратном направлении. Поэтому сплавы обладают сверхупругостью или способностью запо-

минать форму, так как проявляется эффект запоминания формы (памяти формы).

Эффект памяти формы имеет промышленное использование. Если проволоку, закрученную при повышенной температуре в сложную спираль, выпрямить при комнатной температуре, то при последующем нагреве проволока сама закручивается в точно такую же спираль, как исходная. Из сплавов нитиноль изготавливают саморазвертывающиеся устройства, например, антенны, которые легко трансформируются в компактном виде, а затем нагреваются для восстановления формы. Такие устройства находят применение в космической технике. Кроме того, из сплава Ti-Fe-Ni изготавливают соединительные муфты и уплотнения трубопроводов, деформацию которых проводят в жидком азоте, а потом при установке они разогреваются до комнатной температуры и обеспечивают плотное и прочное соединение труб. В перспективе сплавы с памятью формы могут применяться для преобразования тепловой энергии в механическую при использовании солнечной энергии в тепловых машинах.

2.3. СВЕРХЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Известно, что полупроводниковые свойства германия можно обнаружить в сверхчистых образцах, а чистейшее железо имеет иные механические, электрические, магнитные свойства, чем тех-

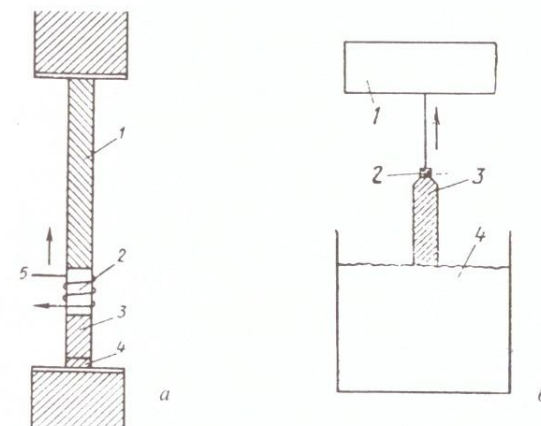


Рис. 2.4. Схема установки для бестигельной зонной очистки кремния — а (1 — поликристалл; 2 — расплавленная зона; 3 — монокристалл; 4 — затравка; 5 — индуктор ТВЧ) и схема установки для выращивания сверхчистого монокристалла — б (1 — вытягивающее устройство; 2 — затравка; 3 — монокристалл; 4 — расплав полупроводника)

ническое. Физические свойства элементов часто резко ухудшаются, когда содержание примесей, так называемых “вредных”, составляет не только сотые или тысячные, но даже и миллионные доли процента. Например, легкоплавкие примеси вызывают красноломкость (охрупчивание) металлов и сплавов при высоких температурах, а стотысячные доли процента примесей лития, бора, кадмия бракуют уран для термоядерных реакторов. Вообще материалы для реакторов должны содержать менее 10^{-8} – 10^{-10} % примесей. В одной из лабораторий получен нож из обычного чугуна, но не содержащего вредных примесей, который удалось разрезать только алмазным кругом.

В сверхчистых металлах и сплавах устраняются тепловые зоны хрупкости, резко понижается температура хладноломкости. Для их получения необходимы особые условия плавки, связанные

с использованием глубокого вакуума, инертных газов, электронных, лазерных и солнечных пучков, а также плазмы.

Сверхчистые материалы получают так называемыми кристаллофизическими методами, которые основаны на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазе. При *методе зонной очистки* прутки технического материала помещают в вакуум и при помощи индуктора ТВЧ расплавляют узкую зону, в которой скапливаются примеси, при перемещении расплавленной зоны они сгоняются к другому концу, который потом отрезают (рис. 2.4, а). Процесс повторяют многократно.

Метод вытягивания монокристалла из расплава (рис. 2.4, б) используют для получения сверхчистых монокристаллов (метод Чохральского, см. дальше). *Метод бестигельной зонной очистки* включает основные принципы, описанные выше. Перечисленные выше методы позволяют получать крупные сверхчистые монокристаллы или поликристаллы.

Технология получения эпитаксиальных пленок позволяет получать сверхчистые вещества в виде тонких пленок толщиной 15-20 мкм, что улучшает их физические и механические свойства. Эпитаксиальные пленки выращивают на подложке материала того же вещества или другого материала, при этом, если требуется получить монокристалл, необходимо наличие кристаллографического (размерного и структурного) соответствия между решетками подложки и пленки.

2.4. МОНОКРИСТАЛЛЫ

В настоящее время получены монокристаллы многих металлов и сплавов (рис. 2.5, 2.6): легкоплавких и среднеплавких (цинка, алюминия, олова, меди) – из жидкости или путем рекристаллизации чистых образцов после деформации; тугоплавких и редких металлов (вольфрама, молибдена, рения, ниобия, ванадия, рутения) – путем вакуумной электролучевой плавки; редкоземельных металлов (иттрия, скандия, гадолиния) – путем вакуумной дистилляции или рекристаллизации после деформации поликристаллических образцов.

Самыми распространенными способами выращивания монокристаллов из жидкости являются:

- *метод Бриджмена* (рис. 2.7, а) – пробирка с коническим дном наполняется расплавленным металлом, медленно вращается



Рис. 2.5. Молибденовый стержень (монокристалл) диаметром 16 мм, завязанный в узел при комнатной температуре (Е.М. Савицкий)



Рис. 2.6. Монокристалл вольфрама диаметром 40 мм, весом 5 кг (Е.М. Савицкий)

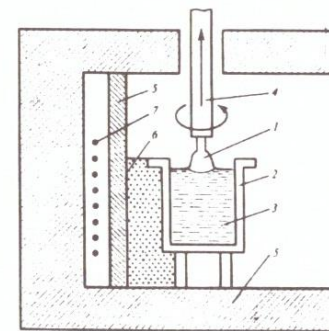
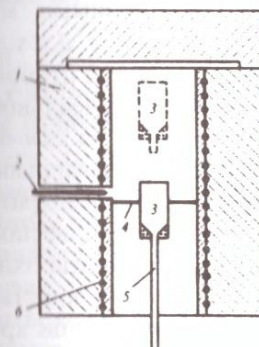


Рис. 2.7. Схемы выращивания монокристаллов по методу Бриджмена – а (1 – печь с переменным нагревателем; 2 – термоэлемент; 3 – конический тигель; 4 – платиновая жесть для создания большого перепада температур; 5 – держатель тигля, связанный с механизмом для опускания; 6 – нагревательные элементы) и Чохральского – б (1 – кристалл; 2 – тигель; 3 – расплав; 4 – кристаллодержатель; 5 – керамическая изоляция; 6 – изоляция из гранул ZrO_2 ; 7 – индуктор для нагрева)

вдоль цилиндрической печи (температура печи на 50-100°C выше температуры кристаллизации) и постепенно из нее выходит; в месте выхода начинается кристаллизация;

- *метод Чохральского* (рис. 2.7, б) – вытягивание монокристалла из расплава с помощью палочки. Жидкость незначительно переохлаждена (на 1-2°C), а скорость вытягивания не должна быть больше линейной скорости роста кристалла.

В монокристаллическом состоянии можно обнаружить новые уникальные свойства известных металлов. Например, монокристаллы железа, молибдена, вольфрама, Al_2O_3 , MgO в состоянии высокой чистоты те-

ряют хрупкость и приобретают пластичность вплоть до гелиевых температур; монокристаллы тугоплавких металлов устойчивы при работе в плазме цезия, других щелочных металлов, а также водорода. Монокристаллы не выделяют газов при работе в вакууме, не меняют свою форму при длительной работе в условиях высоких температур, облучения, термоциклического воздействия. Тугоплавкие металлы хорошо работают в жидкометаллических средах (жидкий литий, калий, натрий), совместимы с карбидами урана и плутония, устойчивы против рекристаллизации и ползучести.

В настоящее время получены монокристаллы не только чистых металлов, но и многих сплавов двойных систем (твердые растворы), а также многих металлических соединений. Монокристаллы обладают анизотропией всех свойств по разным атомным плоскостям. Поэтому часто их выращивают с определенной кристаллографической ориентировкой для получения оптимальных сочетаний физических, технологических и служебных свойств. Субструктура монокристаллов содержит субграницы с различными углами разориентировки θ , а также точечные и линейные дефекты. Плотность дислокаций порядка 10^3 – 10^6 см⁻² – это довольно мало по сравнению с обычными поликристаллическими материалами.

На монокристаллах производят измерение констант металлов, их также применяют в качестве ответственных деталей различных приборов новой техники. Наиболее совершенными монокристаллами (плотность дислокаций – $\rho_{\perp} \approx 0$) являются нитевидные кристаллы (“усы”). Они имеют большое отношение длины к диаметру $L/d \sim 10^3$ и структуру почти идеального монокристалла. Их получают путем кристаллизации из газовой фазы (рис. 2.8). Кварцевый сосуд заполняют металлом, заваривают под вакуумом и помещают в печь, где при повышении температуры металл испаряется и давление пара достигает равновесного значения для данной температуры. Затем один конец сосуда охлаждается и в переохлажденном ниже точки равновесия с кристаллами, а значит и пересыщенном паре, образуются зародыши кристаллов. Для их образования нужно 25–30%-ное пересыщение пара, но можно использовать и затравочный металл. Рост кристаллов возможен благодаря присоединению атомов к ступенькам, винтовым дислокациям (как и из жидкости), но чаще грань кристалла при росте остается плоской и может расти путем распространения слоев постоянной толщины (механизм распространения эшелонов параллельных слоев). Скорость роста (очень медленная) зависит от

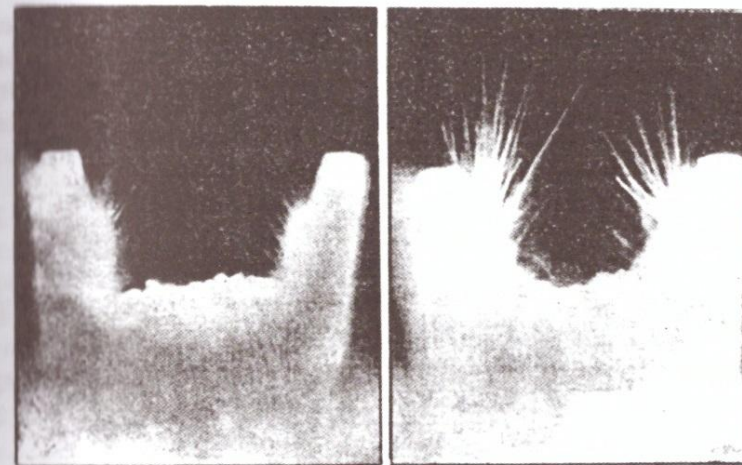


Рис. 2.8. Рост нитевидных кристаллов сапфира (Я.Е. Гергузин)

скорости зарождения новых слоев монокристаллической толщины, края которых присоединяют атомы (фактически это двумерные зародыши). Если атомы адсорбируются на боковых гранях, то есть принимают участие в их росте, тогда растут пластины (рост заторможен в одном направлении). Когда рост кристаллов заторможен в двух направлениях, растут “усы”, диаметр которых около 100 мкм.

Существует большой класс нитевидных кристаллов (Al_2O_3 , SiC , Cu , Ni и другие), которые выращивают методом конденсации с участием химических реакций. В этом случае состав газовой фазы отличается от состава кристалла. Нитевидные кристаллы сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) выращивают методом высокотемпературного окисления (1350–1600°C) порошка алюминия или сплава TiAl_3 в потоке водорода. Нитевидные кристаллы кремния выращивают на подложке из кремния, где помещают частички золота, которое плавится и насыщается кремнием. Над этой жидкостью пропускают водород и тетрагидрид кремния, и в газовой фазе образуется атомарный кремний, который переходит в жидкое золото и пересыщает жидкую фазу, при этом и начинается кристаллизация кремния. Это механизм кристаллизации из пара через жидкость.

В настоящее время получены нитевидные кристаллы чистых металлов длиной 2–10 мм, а толщиной 0,5–2 мкм, которые обладают прочностью, близкой к теоретической. Высокая прочность нитевидных кристаллов обусловлена их совершенной кристаллической ре-

неткой, почти не содержащей дефектов, а также высоким совершенством боковых граней, где отсутствуют ступеньки роста, являющиеся концентраторами напряжений. Представляет интерес сравнить значения σ_n нитевидных кристаллов и тех же материалов в обычном состоянии (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Механические свойства нитевидных кристаллов

Материал	σ_n , МПа	$E, \times 10$, МПа	Удельный вес, Гс/см ³	σ_n , МПа в обычном состоянии
Графит	21000	70000	1,7	-
Al ₂ O ₃	7000-20000	46000	4,0	-
Fe	13360	20000	7,8	300
Si ₃ N ₄	14000	38000	3,1	-
SiC	12000-21000	70000	3,2	-
Si	7000	18000	2,3	-
BeO	7000	35000	3,0	-
AlN	7000	35000	3,3	-
Cu	3000	-	-	250
Zn	2000	-	-	180

Перспективным становится получение композиционного материала, когда металлическая матрица упрочняется нитевидными кристаллами. Например, матрица из металлокерамики, вольфрама или молибдена плюс нитевидные кристаллы Al₂O₃. Нитевидные кристаллы графита используются для армирования алюминия или пластмассы. Такие материалы в 2-3 раза прочнее легированных сталей и гораздо легче алюминия.

Применение монокристаллов разнообразно. Монокристаллы металлов устойчивы при работе в вакууме и плазме, не выделяют газов, не изменяют форму и размеры при высоких температурах под действием облучения. Применение монокристаллов молибдена и вольфрама позволило в десятки раз увеличить сроки службы электровакуумных приборов и создать новые приборы сверхвысокой чувствительности и надежности. Особо чистые монокристаллы железа, молибдена, вольфрама, магния могут быть пластичными до такой степени, что металлический толстый стержень можно завязать узлом. Монокристаллы алюминия, цинка, висмута, свинца, железа и

специальных сплавов применяются в атомной технике в качестве монокристаллов и поляризаторов нейтронов. Получены монокристаллические турбинные лопатки для газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов, что существенно увеличило срок их службы, надежность и долговечность.

Монокристаллы полупроводников – это отдельные приборы. В одном кристалле можно создать участки с разной проводимостью, различающейся по величине и характеру. В результате в крохотном кристалле размещается сложная электронная схема, равная сотне и тысяче деталей (см. разд. 11.2).

Монокристаллы рубина, сапфира и других искусственных драгоценных камней применяются в лазерной технике, оптике и других отраслях приборостроения (см. разд. 19).

2.5. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

В жидком состоянии материалы обычно обладают изотропными свойствами. В жидких кристаллах проявляется анизотропия физических свойств, что связано с определенной ориентацией в них удлиненных молекул. В отличие от твердого кристаллического состояния, где имеется дальний порядок по всем трем направлениям, в жидких кристаллах имеет место одноосный дальний порядок, то есть, упорядоченное расположение молекул наблюдается лишь по одному направлению. Структура жидких кристаллов возникает в органических веществах, молекулы которых имеют нитевидную или пластинчатую форму. Различают два типа жидких кристаллов: нематический и смектический. В нематических – упорядоченность состоит в том, что продольные оси всех молекул параллельны, а какой-либо другой дальний порядок отсутствует; в смектических – молекулы с параллельными осями располагаются слоями или рядами.

Примером смектического жидкого кристалла является растворенное в воде мыло, молекулы которого имеют форму палочек и обладают свойствами электрического диполя; причем, конец молекулы с отрицательным зарядом тяготеет к молекулам воды, что и вызывает ориентацию молекул мыла, образующих в воде слои. Эти слои обладают большой подвижностью и уменьшают коэффициент поверхностного натяжения воды. Частицы грязи и очищаемая поверхность покрываются слоями жидких кристаллов, которые легко скользят и грязь уносится с водой. Подвижность

слоев в жидких кристаллах связана с тем, что границы между ними не являются строго стабильными, а легко перемещаются.

Жидкие кристаллы существуют в определенном интервале температур, иногда он невелик (всего 3°), но может составлять $100-120^\circ$. Некоторые вещества обладают несколькими жидкокристаллическими фазами в разных температурных областях. Жидкие кристаллы можно получать при нагреве твердого вещества, охлаждения изотропной жидкости – это *термотропные* жидкие кристаллы. Другой способ – растворение твердых кристаллов в определенных растворителях или при обратном переходе, когда концентрация растворителя уменьшается посредством испарения – это *лиомотропные* жидкие кристаллы (пример – жидкие чернила). Под влиянием внешних сил (электрическое, магнитное поле) в некоторых обычных жидкостях, состоящих из вытянутых, но не ориентированных молекул, может возникнуть состояние *одноосного жидкого монокристалла*.

Жидкие кристаллы обладают анизотропией вязкости, поверхностного натяжения, электропроводности, магнитных и диэлектрических свойств, скорости роста, показателя преломления (двойное преломление); при этом в них сохраняется текучесть. Важным свойством жидких кристаллов является их способность резко изменять свойства при сравнительно незначительном изменении внешних условий (температуры, длины волны облучающего света, электрического или магнитного полей), что привело к их практическому применению. На основе жидких кристаллов разработан *преобразователь инфракрасного излучения* в видимое, основным элементом которого является пленка жидкого кристалла, нанесенная на тонкую черную мембрану. Мембрана поглощает инфракрасное излучение и передает тепло жидкому кристаллу, цвет которого в отраженном свете зависит от температуры. Поэтому при освещении пленки белым светом получается видимое изображение участков пленки, облученных инфракрасным светом. Стоимость такого преобразователя инфракрасного излучения намного меньше, чем электронно-оптического.

Нематические жидкие кристаллы используются при приготовлении *поляридов*: при помещении жидкокристаллического вещества между двумя натертыми в одном направлении стеклами в результате испарения растворителя получается мо-

ножидкокристаллическая пленка. Жидкие кристаллы меняют структуру и цвет при воздействии ничтожно малых количеств паров различных химических веществ. Если в качестве растворителя использовать нематические жидкие кристаллы, получается более четкая и полная картина ЯМР-спектров при излучении ядерного магнитного резонанса.

На основании перечисленных выше свойств созданы специальные приборы – *жидкокристаллические дисплеи*, которые широко применяются в современной электронной аппаратуре, средствах связи (например, в интегрированных телефонных системах, факсах), фотоаппаратах, калькуляторах.

3. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

3.1. ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ

3.1.1. Алюминий и его сплавы

Алюминий имеет атомную массу 26,98, температуру плавления 660°C ; ГЦК решетку с периодом $a = 4,0412 \text{ \AA}$. Наиболее важная его особенность – низкая плотность: $2,7 \text{ г/см}^3$. В зависимости от чистоты различают *алюминий особой чистоты* (А999), *высокой чистоты* (А995, А99, А97, А95) и *технической чистоты* (А8, А7, А6, А5, А0). Цифры в маркировке являются цифрами после запятой, например, А95 содержит 99,95% Al. В качестве примесей в алюминии присутствуют железо, кремний, медь, марганец, цинк, титан. Алюминий имеет высокую коррозионную стойкость благодаря образованию на его поверхности прочной пленки Al_2O_3 .

Из технического алюминия изготавливают трубопроводы, палубные надстройки морских и речных судов, электропровода, кабели, конденсаторы, фольгу, посуду и т. д. Из алюминия высокой чистоты изготавливают фольгу, а также токопроводящие и кабельные изделия.

Наиболее распространенными являются сплавы на основе алюминия: Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Si, Al-Zn-Cu-Mg, Al-Mg-Si (рис.3.1). В равновесном состоянии их структура состоит из α -твердого раствора и интерметаллидов (рис. 3.2).

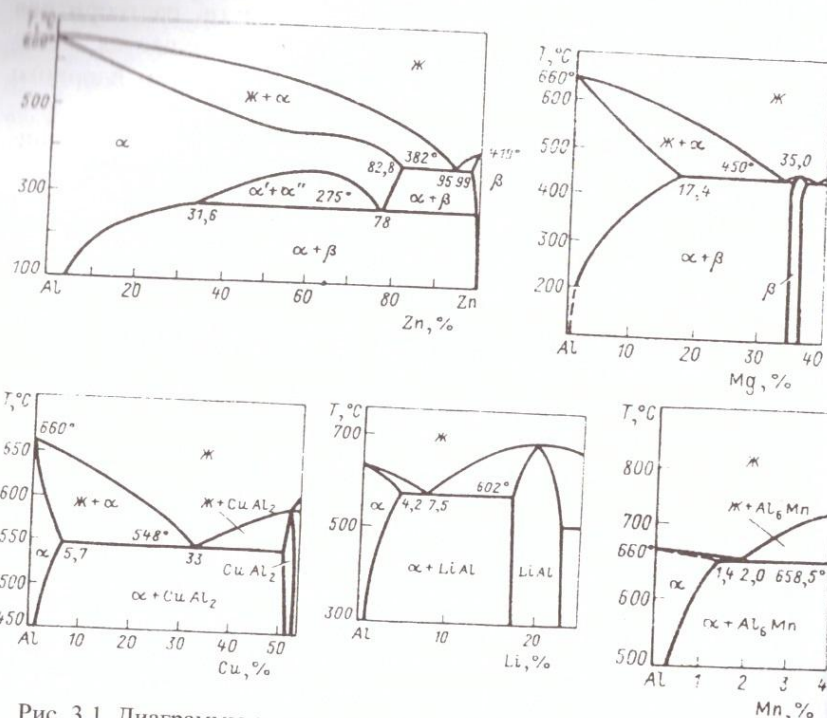


Рис. 3.1. Диаграммы состояния систем Al-Zn (а), Al-Mg (б), Al-Cu (в), Al-Li (г) и Al-Mn (д)

Сплавы алюминия делят на три группы:

- деформируемые – упрочняемые и неупрочняемые термической обработкой;

- литейные;
- сплавы, получаемые методом порошковой металлургии.

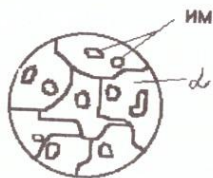


Рис. 3.2. Схема структуры алюминиевого сплава

Деформируемые сплавы, упрочняемые термообработкой, подвергают деформации и термической обработке (закалка и естественное или искусственное старение). Самыми распространенными сплавами являются дюралюмины – это сплавы системы Al-Cu-Mg с небольшим количеством марганца. Их маркируют: Д1, Д16 и т. д.

Марганец повышает коррозионную стойкость дюралюминов, а также, образуя дисперсные частицы Т-фазы ($Al_{12}Mn_2Cu$), повышает температуру рекристаллизации и улучшает механические свойства сплавов. Железо образует соединение $(Mn, Fe)Al_6$ в виде грубых пластин и способствует снижению прочности и пластичности, а соединение Al_7Cu_2Fe снижает эффект упрочнения при старении. Поэтому содержание железа не должно быть выше 0,5-0,7%. Кремний образует фазы Mg_2Si и W-фазу ($Al_xMg_5Cu_5Si_4$), способствующие упрочнению при старении.

Дюралюмины хорошо деформируются в холодном и горячем состоянии. Для закалки их нагревают до температуры 495-510°C. После закалки интерметаллиды растворены в твердом растворе, а затем при естественном старении в течение 4-5 суток выделяются в виде дисперсных частиц (рис. 3.3).

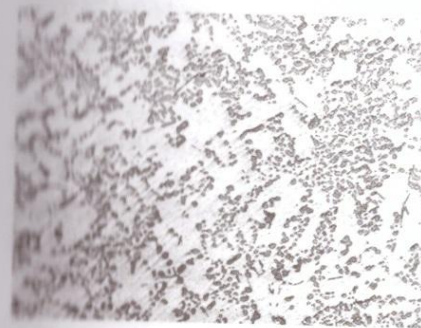


Рис. 3.3. Микроструктура дюралюмина после старения, х200

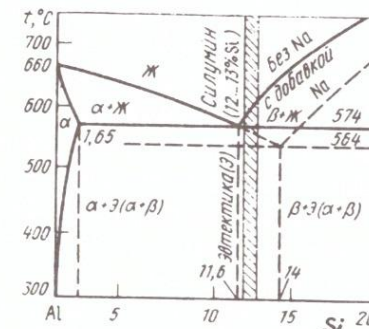


Рис. 3.4. Диаграмма состояния системы Al-Si

Из дюралюминов изготавливают детали средней и повышенной прочности, испытывающие переменные нагрузки в строительных конструкциях и различных летательных аппаратах.

Сплавы а в и а л ь уступают дюралюминам по прочности, но обладают лучшей пластичностью в холодном и горячем состоянии, хорошо свариваются и сопротивляются коррозии. Упрочняющей фазой в авиале является соединение Mg_2Si . Авиаль закалывают с 515-525°C с охлаждением в воде, а затем подвергают естественному старению (сплавы АВТ) или искусственному старению при температуре 160°C в течение 12 ч. (сплавы АВТ1).

В ы с о к о п р о ч н ы е а л ю м и н и е в ы е с п л а в ы имеют предел прочности 550-700 МПа. Кроме меди и магния они

содержат цинк. Упрочняющими фазами в сплавах являются $MgZn_2$, Т-фаза ($Al_2Mg_3Zn_3$) и S-фаза (Al_2CuMg). Сплавы закаливают с 465–475°C и подвергают искусственному старению при температуре 135–145°C в течение 16 часов. Маркируют высокопрочные сплавы В95, В96. Профили из сплава В95 значительно прочнее листов, что является результатом пресс-эффекта, обусловленного присутствием в сплаве марганца и хрома.

Жаропрочные алюминиевые сплавы используют для деталей, работающих при температурах до 300°C (поршни, головки цилиндров, обшивки сверхзвуковых самолетов). Сплавы имеют сложный химический состав, их легируют железом, никелем, титаном. Упрочняющими фазами являются θ -фаза ($CuAl_2$), Mg_2Si , S-фаза (Al_2CuMg), а также Al_3FeNi и Al_6Cu_3Ni . Жаропрочные сплавы закаливают от температуры 510–535°C (сплавы АК4-1, Д20) и подвергают старению при температуре 160–175°C.

Деформируемые сплавы, неупрочняемые термообработкой. К ним относят сплавы Al-Mn (до 3% Mn) – АМц и Al-Mg (до 10% Mg) – АМг. Упрочнение сплавов достигается легированием твердого раствора α и, в меньшей степени, интерметаллидами. Сплав АМц имеет структуру α -твердого раствора с небольшим количеством частиц Al_6Mn . Сплавы АМг после охлаждения имеют двухфазную структуру $\alpha + \beta$ (Al_3Mg_2). Магний существенно повышает прочность сплавов.

Эти сплавы применяют в отожженном состоянии (отжиг проводят при 270–410°C), а также после наклепа. Сплавы хорошо деформируются и имеют высокую коррозионную стойкость. Эту группу сплавов применяют для сварных и клепанных элементов конструкций (емкости для бензина), трубопроводов, в строительстве (витражи, двери, оконные рамы).

Литейные алюминиевые сплавы обладают высокими литейными свойствами, поскольку содержат в структуре эвтектику. Количество легирующих элементов в литейных сплавах больше, чем в деформируемых. Типичными представителями этих сплавов являются силумины – сплавы системы Al-Si, близкие по составу к эвтектическому – 13% Si (рис. 3.4). Сплавы обозначают АЛ2, АЛ4, АЛ9. Сплав АЛ2 содержит в структуре эвтектику $\alpha + Si$ и иногда первичные кристаллы кремния, которые имеют игольчатую форму (рис. 3.5, а). Механические свойства сплава весьма низкие и его модифицируют натрием (0,05–0,08%). В результате

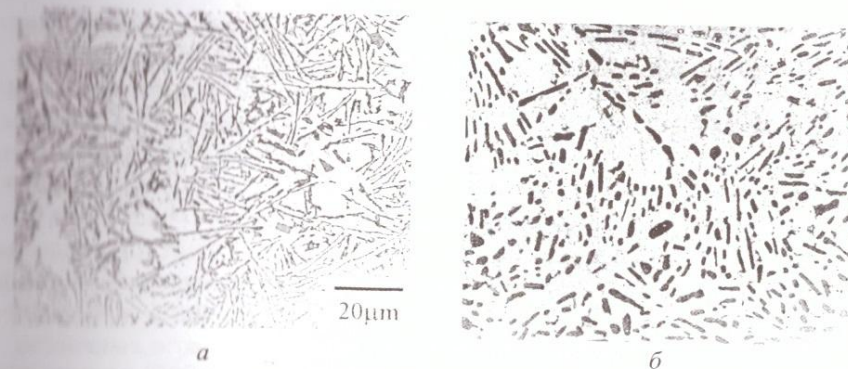


Рис. 3.5. Микроструктура немодифицированного (а) и модифицированного (б) силумина, х 200

линии на диаграмме смещаются, даже заэвтектический сплав может стать доэвтектическим, а кристаллы кремния становятся глобулярными (рис. 3.5, б). Механические свойства сплава существенно повышаются. Иногда сплавы подвергают упрочняющей термообработке (упрочняющей фазой является Mg_2Si).

В последние годы все большее распространение получают легированные силумины: первичные – получаемые при выплавке, и вторичные, получаемые при переработке лома и отходов. Основными легирующими элементами являются магний, медь и цинк, в качестве добавок используют марганец, титан, никель, свинец, олово и другие элементы. Результатом легирования, в зависимости от используемых элементов, может быть повышение литейных и механических свойств (прочности, пластичности, жаропрочности и др.). Легирующие элементы способствуют изменению структуры алюминиево-кремниевой эвтектики, а также образованию разнообразных интерметаллидных фаз ($CuAl_2$, Mg_2Si , $Al_3Cu_2Mg_8Si_6$, $FeMg_3Si_6Al_8$, $(NiCu)_2Al_3$ и др.). Легированные силумины подвергают упрочняющей термической обработке (закалка + искусственное старение). Примеры обозначения таких силуминов: система Al-Si-Mg – АК12, система Al-Si-Cu – АК5М7.

Сплавы системы Al-Cu (АЛ7, АЛ19) после термообработки имеют высокие механические свойства при низких и высоких температурах и хорошо обрабатываются резанием. Если по границам α -раствора выделяются грубые частицы соединений $CuAl_2$ и Al_7Cu_2Fe , сплав охрупчивается, поэтому его применяют в закаленном состоянии. Для повышения жаропрочности сплавы

подвергают старению (175°C, 3-5 часов). Сплавы Al-Cu малоустойчивы против коррозии, поэтому отливки обычно анодируют.

Сплавы системы Al-Mg (АЛ8, АЛ27) имеют низкие литейные свойства, так как не содержат эвтектики, зато обладают коррозионной стойкостью. Их легируют магнием, титаном, цирконием, иногда бериллием. Эти сплавы предназначены для отливок, работающих во влажной атмосфере. Структура их состоит из α -раствора и частиц Al_3Mg_2 . Отливки применяют после закалки от 430°C (охлаждение в масле), чтобы растворить частицы и получить однородный твердый раствор. Добавление кремния (1,5%) улучшает литейные свойства отливок вследствие образования тройной эвтектики.

Жаропрочные сплавы (АЛ11, АЛ20) применяют для изготовления поршней, головок цилиндров и др. Структура этих сплавов состоит из α -раствора, легированного медью, магнием, никелем и частиц Al_2CuMg и Al_6Cu_3Ni . Отливки подвергают закалке и старению при 175°C. Для повышения жаропрочности сплавы дополнительно легируют титаном, хромом, марганцем. Структура таких сплавов представляет α -раствор и избыточные фазы $CuAl_2$, Al_5SiFe , Al_3Ti , $Al_xMg_5Cu_4Si_4$. Для максимальной жаропрочности их подвергают закалке от 535-545°C и старению при температуре 230°C.

Сплавы, получаемые методом порошковой металлургии, бывают двух видов – САП и САС.

САП – спекаемые алюминиевые порошки. Их получают спеканием алюминиевой пудры, содержащей на поверхности оксид Al_2O_3 . В результате структура сплава состоит из алюминия и частиц оксидов, доля которых может достигать до 20-22%.

Сплавы после спекания прокатывают в листы, прутки или подвергают штамповке. Их используют в качестве жаропрочных, причем, рабочие температуры на 30-50°C выше, чем у деформируемых и литейных алюминиевых сплавов.

САС – спекаемые алюминиевые сплавы. Их изготавливают по той же технологии, что и САП, из порошков, полученных распылением сплавов заданных составов. Практическое значение имеют сплавы с низким значением коэффициента линейного расширения α (близким к α сталей), а также высоким модулем упругости. Эти сплавы заменяют тяжелые стали при изготовлении деталей приборов.

Преимуществом спекаемых алюминиевых сплавов, по сравнению с литейными аналогичного состава, является отсутствие литей-

ных дефектов (ликвации, шлаковых включений) и наличие мелкодисперсной структуры с равномерным распределением фаз. Этим методом получают стандартные алюминиевые сплавы Д16П, АК4П и др. (П – порошковый), которые имеют более высокую длительную прочность при температурах 250-350°C по сравнению с литейными сплавами.

3.1.2. Магний и его сплавы

Среди промышленных металлов магний имеет наименьшую плотность – 1,7 г/см³, что обусловило широкое его применение в различных отраслях техники и, особенно, авиации. Магний имеет ГП решетку ($a = 3,5\text{Å}$, $c = 5,2\text{Å}$) и температуру плавления 651°C. При повышении температуры он интенсивно окисляется, а выше 500°C горит ослепительно ярким светом, что обусловило его применение в пиротехнике. Магний обладает малой прочностью и пластичностью.

Сплавы магния подразделяют на деформируемые (МА) и литейные (МЛ). Они, в свою очередь, могут быть термически упрочняемыми закалкой и старением и неупрочняемыми. Упрочняющими фазами после старения являются $MgZn_2$, Al_3Mg_4 , $Mg_3Al_2Zn_2$ и др., которые выделяются из пересыщенного твердого раствора (рис. 3.6).

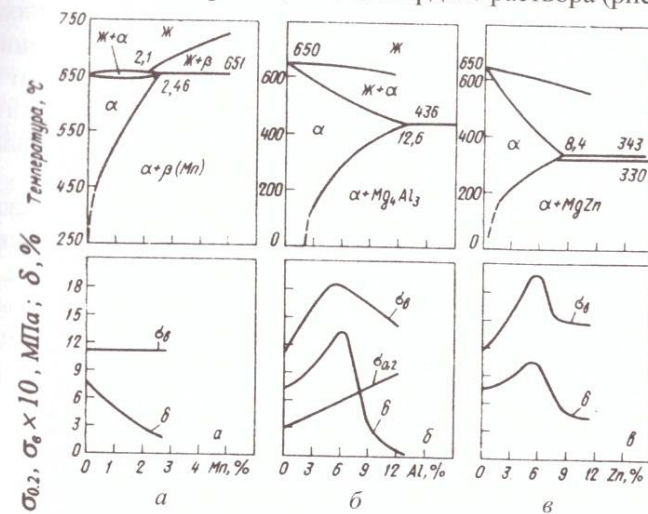


Рис. 3.6. Диаграммы состояния и механические свойства сплавов: а – Mg-Mn; б – Mg-Al; в – Mg-Zn (соединения $MgZn_2$)

Литейные сплавы относят к системе Mg-Al-Zn. Их структура состоит из α -твердого раствора и частиц γ -фазы (Mg_4Al_3) (рис. 3.7).



Рис. 3.7. Микроструктура магниевых сплавов в литом состоянии:
а – МЛ4; δ -фаза (основа) и γ -фаза по границам зерен, $\times 200$;
б – δ -фаза (основа) и эвтектика ($\gamma+\delta$) по границам зерен, $\times 100$

Сплав МЛ5 используется для литья в землю, в кокиль или под давлением нагруженных крупногабаритных отливок. Сплав МЛ10 является жаропрочным (до 300°C), имеет структуру сложного легированного α -твердого раствора неодима и циркония в магнии и частиц Mg_9Nd . При выплавке магниевых сплавов принимают специальные меры предосторожности для предотвращения возгорания сплава (плавка под слоем флюса, при разливке струю расплава посыпают серой).

Деформируемые сплавы производят в виде горячекатаных полос, прутков, поковок и штамповок. Магниевые сплавы при низких температурах малопластичны, так как сдвиги могут происходить только в базисных плоскостях (0001), но при повышении температуры пластичность выше, так как число плоскостей скольжения возрастает: (1011), (1120). Деформацию сплавов проводят прессованием ($300-480^\circ\text{C}$), прокаткой ($340-440^\circ\text{C}$), штамповкой ($280-480^\circ\text{C}$) в закрытых штампах. При холодной деформации следует проводить промежуточные рекристаллизационные отжиги.

Магниевые сплавы вследствие высокой удельной прочности нашли широкое применение в авиастроении, автостроении, электро- и радиотехнике, а также атомной энергетике для изготовления оболочек трубчатых тепловыделяющих элементов.

3.1.3. Бериллий и его сплавы

Бериллий имеет температуру плавления 1284°C , существует в двух полиморфных модификациях: α -модификация имеет ГЦ решетку, β -модификация имеет ОЦК решетку. Высокая стоимость бериллия связана с малым его содержанием в земной коре. Бериллий имеет малую плотность, высокие модуль упругости и прочность, размерную стабильность, коррозионную стойкость. Заготовки из бериллия получают металлокерамическим способом с последующей пластической деформацией холодным или горячим прессованием, причем, обработку давлением проводят в стальных обоймах. Прокатку осуществляют при температурах $760-840^\circ\text{C}$, а ковку – при $1000-1100^\circ\text{C}$. Заготовки используют для получения труб, листов, поковок.

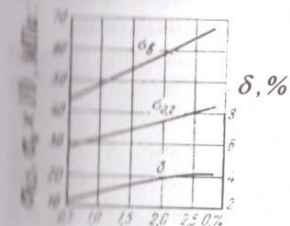


Рис. 3.8. Влияние кислорода на механические свойства бериллия

Атомы бериллия имеют малые размеры, поэтому атомы любых примесей сильно искажают его решетку и охрупчивают бериллий. Даже при содержании примесей 0,1% бериллий хрупок. Только кислород повышает прочность и пластичность бериллия (рис. 3.8). Для снятия наклепа его иногда подвергают рекристаллизационному отжигу при температурах $650-750^\circ\text{C}$. Улучшение свойств бериллия достигается не за счет легирования, а за счет повышения степени его чистоты. Перспективными являются сплавы $Be + 4,5\% Cu$, а также $Be + (20-35\%) Al$. Последний имеет двухфазную структуру $Be +$ эвтектика $Al-Be$.

Бериллий используют как легирующий элемент (в бронзах), а также в атомной технике, авиации, приборостроении. Бериллий применяют и как источник нейтронов, возникающих при его бомбардировке α -частицами, для окон рентгеновских трубок (бериллий прозрачен для рентгеновских лучей).

3.2. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

Медь относят к полублагородным металлам, поскольку по своим свойствам она близка к золоту и серебру. Она имеет ГЦК решетку ($a=3,61\text{\AA}$), температуру плавления 1083°C , твердость 45 НВ. Медь обладает высокой электро- и теплопроводностью, устойчива

Литейные сплавы относят к системе Mg-Al-Zn. Их структура состоит из α -твердого раствора и частиц γ -фазы (Mg_2Al_3) (рис. 3.7).

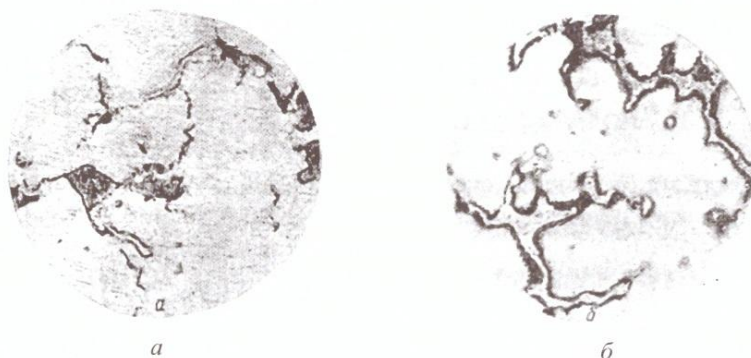


Рис. 3.7. Микроструктура магниевых сплавов в литом состоянии:
а – МЛ4; δ -фаза (основа) и γ -фаза по границам зерен, $\times 200$;
б – δ -фаза (основа) и эвтектика ($\gamma+\delta$) по границам зерен, $\times 100$

Сплав МЛ5 используется для литья в землю, в кокиль или под давлением нагруженных крупногабаритных отливок. Сплав МЛ10 является жаропрочным (до 300°C), имеет структуру сложнелегированного α -твердого раствора неодима и циркония в магнии и частиц Mg_2Nd . При выплавке магниевых сплавов принимают специальные меры предосторожности для предотвращения возгорания сплава (плавка под слоем флюса, при разливе струю расплава посыпают серой).

Деформируемые сплавы производят в виде горячекатаных полос, прутков, поковок и штамповок. Магниевые сплавы при низких температурах малопластичны, так как сдвиги могут происходить только в базисных плоскостях (0001), но при повышении температуры пластичность выше, так как число плоскостей скольжения возрастает: (1011), (1120). Деформацию сплавов проводят прессованием ($300-480^\circ\text{C}$), прокаткой ($340-440^\circ\text{C}$), штамповкой ($280-480^\circ\text{C}$) в закрытых штампах. При холодной деформации следует проводить промежуточные рекристаллизационные отжиги.

Магниевые сплавы вследствие высокой удельной прочности нашли широкое применение в авиастроении, автостроении, электро- и радиотехнике, а также атомной энергетике для изготовления оболочек трубчатых тепловыделяющих элементов.

3.1.3. Бериллий и его сплавы

Бериллий имеет температуру плавления 1284°C , существует в двух полиморфных модификациях: α -модификация имеет ГЦ решетку, β -модификация имеет ОЦК решетку. Высокая стоимость бериллия связана с малым его содержанием в земной коре. Бериллий имеет малую плотность, высокие модуль упругости и прочность, размерную стабильность, коррозионную стойкость. Заготовки из бериллия получают металлокерамическим способом с последующей пластической деформацией холодным или горячим прессованием, причем, обработку давлением проводят в стальных обоймах. Прокатку осуществляют при температурах $760-840^\circ\text{C}$, а ковку – при $1000-1100^\circ\text{C}$. Заготовки используют для получения труб, листов, поковок.

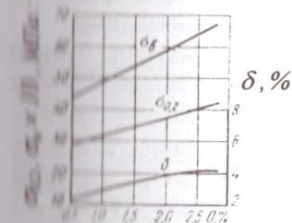


Рис. 3.8. Влияние кислорода на механические свойства бериллия

Атомы бериллия имеют малые размеры, поэтому атомы любых примесей сильно искажают его решетку и охрупчивают бериллий. Даже при содержании примесей 0,1% бериллий хрупок. Только кислород повышает прочность и пластичность бериллия (рис. 3.8). Для снятия наклепа его иногда подвергают рекристаллизационному отжигу при температурах $650-750^\circ\text{C}$. Улучшение свойств бериллия достигается не за счет легирования, а за

счет повышения степени его чистоты. Перспективными являются сплавы $\text{Be} + 4,5\% \text{Cu}$, а также $\text{Be} + (20-35\%) \text{Al}$. Последний имеет двухфазную структуру $\text{Be} +$ эвтектика Al-Be .

Бериллий используют как легирующий элемент (в бронзах), а также в атомной технике, авиации, приборостроении. Бериллий применяют и как источник нейтронов, возникающих при его бомбардировке α -частицами, для окон рентгеновских трубок (бериллий прозрачен для рентгеновских лучей).

3.2. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

Медь относят к полублагородным металлам, поскольку по своим свойствам она близка к золоту и серебру. Она имеет ГЦК решетку ($a=3,61\text{\AA}$), температуру плавления 1083°C , твердость 45 НВ. Медь обладает высокой электро- и теплопроводностью, устойчива

против коррозии в атмосфере, пресной и морской воде. По степени чистоты различают 10 марок меди: М00 (99,99% Cu), М0 (99,95% Cu), М1 (99,9% Cu) и др. Примеси (висмут, свинец, водород, сурьма) затрудняют обработку давлением при высоких температурах, кислород и сера придают меди хладноломкость. Все примеси, и особенно фосфор, мышьяк, сурьма, снижают электропроводимость меди. Микроструктура меди приведена на рис. 3.9.



Рис. 3.9. Микроструктура литой меди, $\times 100$

Медные сплавы делят на две основные группы: латуни – сплавы Cu-Zn и бронзы – сплавы меди с другими элементами, среди которых тоже может быть цинк.

Маркируют латуни буквой Л, бронзы – Бр. Затем следуют буквы основных составляющих элементов: О – олово, Мц – марганец, Ф – фосфор, Ц – цинк, Ж – железо, Б – бериллий, Х – хром. Цифры, следующие за буквами, указывают количество легирующих элементов, например: ЛЖМц 59-1-1 – латунь, содержащая 59% Cu и по 1% Fe и Mn, остальное Zn; БрОФ 6,5-0,15 – бронза, содержащая 6,5% Sn и 0,15% P, остальное Cu.

Латуни – это двойные или многокомпонентные сплавы на базе системы Cu-Zn (рис. 3.10). Латуни могут быть *литейные* и *деформируемые*. На практике применяют сплавы, содержащие до 40% Zn. В системе Cu-Zn кроме α -твердого раствора образуются фазы электронного типа β , γ , ϵ . Наиболее часто структура латуни состоит из α -твердого раствора или $\alpha + \beta$ (β'), где β имеет формулу CuZn и может быть в упорядоченном (β') и неупорядоченном (β) состоянии. Соответственно различают *однофазные* и *двухфазные латуни* (рис. 3.11). Однофазные латуни имеют высокую пластичность, которая максимальна при содержании 30-32% Zn. Она поставляется в виде проката и в поковках. Двухфазные латуни имеют хорошую ковкость и повышенные литейные свойства.

К *деформируемым латуням* относят сплавы, содержащие 4-20% Zn (Л96, Л80), а также многокомпонентные латуни, легированные алюминием, кремнием, никелем, свинцом (содержание легирующих элементов до 2%). Эти латуни обрабатывают прессованием, ковкой, прокаткой, волочением, штамповкой. Из

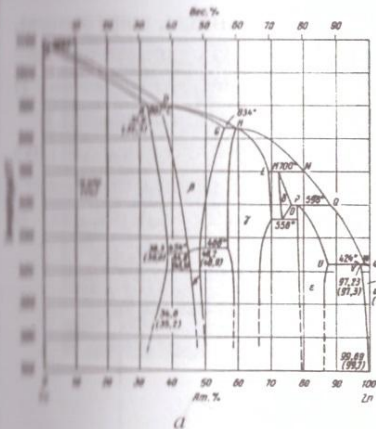


Рис. 3.10. Диаграмма состояния системы Cu-Zn (а) и механические свойства литой латуни в зависимости от содержания цинка (б)

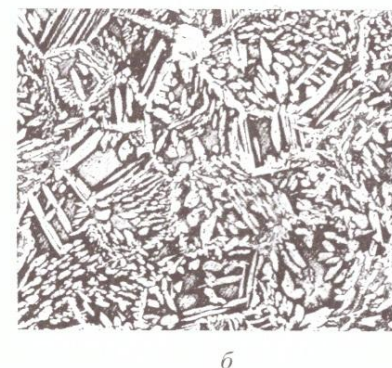
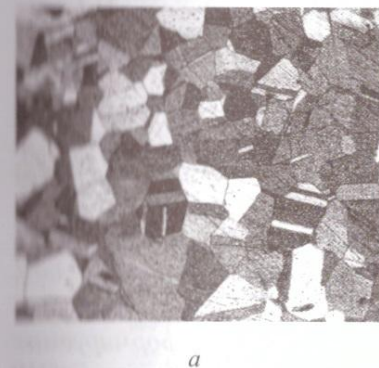
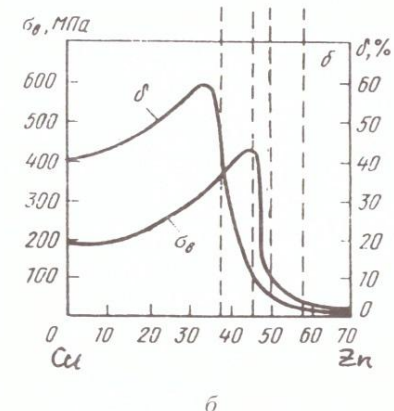


Рис. 3.11. Микроструктура латуни: α -латунь (а) и $\alpha + \beta$ -латунь (б), $\times 100$

них изготавливают трубы, листы, полосы, прутки. Типичные представители этих сплавов ЛА77-2, ЛАЖ60-1.

К *литейным латуням* относят сплавы, содержащие 14-38% Zn и легированные алюминием, кремнием, свинцом, железом (содержание легирующих элементов выше 3%). Их используют для изготовления фасонных отливок, подшипников, втулок – антифрикционных деталей, арматуры и деталей морского судостроения. К *литейным латуням* относят сплавы ЛА67-2,5, ЛК80-3-3, ЛАЖМц66-6-3-2, ЛМцС58-2-2.

Бронзы – это сплавы меди с оловом, алюминием, марганцем, кремнием, бериллием и другими элементами. Их делят на две группы: оловянистые, основной легирующий элемент – олово и специальные (алюминиевые, марганцовистые, кремнистые и др.).

Микроструктура оловянистых бронз состоит из смеси фаз $\alpha + \epsilon$ (рис. 3.12). В реальных условиях ϵ -фаза при быстром охлаждении не образуется, тогда структура состоит из α - и δ -фаз (δ -фаза – это соединение $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$).

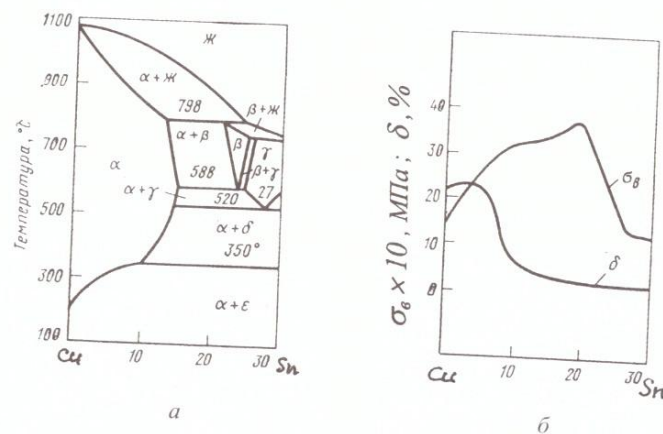


Рис. 3.12. Сплавы Cu-Sn:

а – диаграмма состояния системы Cu-Sn;
б – влияние олова на механические свойства меди

Оловянистые бронзы делят на литейные и деформируемые. Литейные бронзы содержат 5-6% Sn. Это бронзы марок БрО10, БрОФ10-1, БрОЦС66-3 и др. Их относят к двухфазным (α -твердый раствор + эвтектид ($\alpha + \delta$)) (рис. 3.13, а). Эвтектид обеспечивает хрупкость бронзы. К деформируемым относят однофазные бронзы (α -твердый раствор, рис. 3.13, б). Это бронзы марок БрО4-0,25, БрОЦ4-3, БрОЦС4-4-2,5 и др. Оловянистые бронзы обладают удовлетворительной пластичностью и превосходят латуни по прочности и сопротивлению коррозии (особенно в морской воде). Однофазные бронзы имеют повышенные прочностные и упругие свойства, для двухфазных характерна высокая износостойкость и отличные литейные свойства. Недостатком отливок из оловянистых бронз является значительная микропористость.

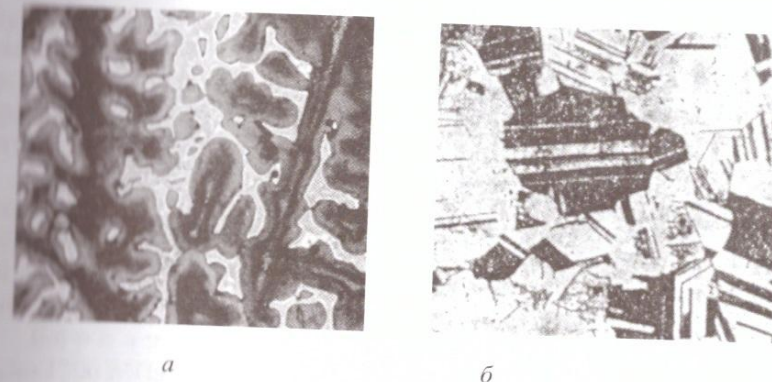


Рис. 3.13. Микроструктура оловянной бронзы:
а – после литья; б – после деформации и отжига, $\times 250$

Специальные оловянистые бронзы обладают более высокими механическими и антифрикционными свойствами, чем просто оловянистые.

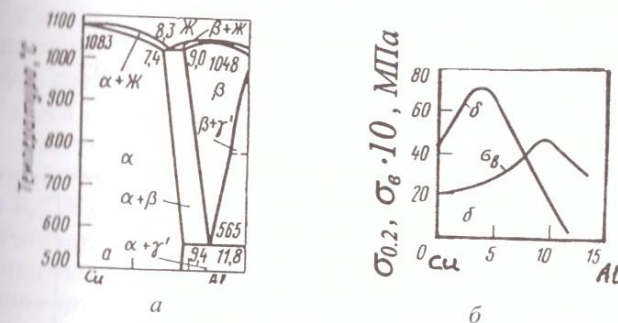


Рис. 3.14. Сплавы Cu-Al:

а – диаграмма состояния системы Cu-Al;
б – влияние алюминия на механические свойства меди

Алюминиевые бронзы (рис. 3.14) могут быть однофазные – содержат до 9% Al и имеют структуру α -раствора, и двухфазные – имеют структуру $\alpha +$ эвтектид ($\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$). Микроструктура алюминиевых бронз приведена на рис. 3.15. Однофазные бронзы имеют наибольшую пластичность среди медных сплавов (до 60%), кроме того, они имеют высокую прочность и упругость при холодной деформации. Двухфазные бронзы подвергают горя-

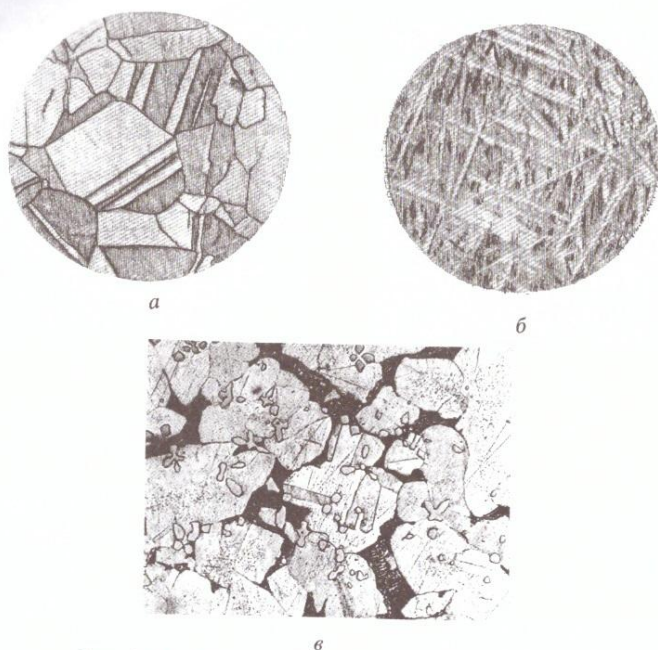


Рис. 3.15. Микроструктура алюминиевой бронзы после отжига (а) и закалки (б) и алюминиево-железистой бронзы (в); $\times 200$

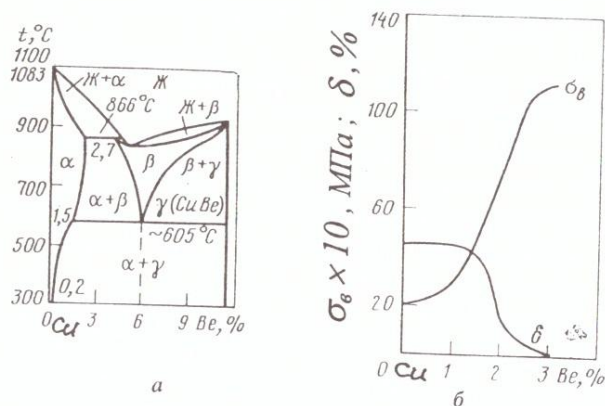


Рис. 3.16. Диаграмма состояния системы Cu-Be (а) и влияния бериллия на свойства сплавов после закалки от 780°C и старения при 300°C (б)

чей деформации или применяют в виде отливок. Алюминиевые двухфазные бронзы имеют более высокие прочностные свойства, чем латуни и оловянистые бронзы. Их предел прочности может достигать 550-600 МПа. Алюминиевые бронзы используют в судостроении, авиации, в виде проволоки и лент их применяют для упругих элементов (токоведущих пружин).

Кремнистые бронзы превосходят латуни и алюминиевые бронзы по прочности и стойкости в щелочных средах. Их часто легируют марганцем. Чаще используют однофазные бронзы как более пластичные. После деформации они упрочняются и применяются для различных упругих элементов.

Бериллиевые бронзы имеют высокую прочность (σ_s до 1200 МПа), а также коррозионную стойкость и повышенную электропроводность. Из них изготавливают детали электрических машин, аппаратов и приборов. Бериллиевые бронзы подвергают закалке от 760-780°C и старению при температуре 300-350°C. Структура их после термообработки состоит из α -раствора и частиц CuBe (рис. 3.16, 3.17). Бронзы нередко легируют титаном и никелем (БрБНТ1.9).

Свинцовистые бронзы при кристаллизации испытывают монотектическое превращение (рис. 3.18). Конечная структура состоит из кристаллов меди и включений свинца по границам зерен (рис. 3.19). Эти бронзы имеют высокие антифрикционные свойства, поэтому используются для изготовления вкладышей подшипников, работающих при высоких давлениях. Иногда бронзу БрС30 наплавляют на стальные ленты или трубы, из которых изготавливают биметаллические подшипники.

Специальные бронзы делят на деформируемые и литейные. К деформируемым относят однофазные бронзы, содержащие 3-10% легирующих элементов БРА5, БРА7, БРАЖМц10-3-1,5, БРАМц9-2, БРКМц3-1, БРМц5 и др. Их деформируют в горячем или холодном состоянии. Литейные бронзы содержат больше легирующих элементов БРАЖ9-4, БРЖМц10-3-1,5, БРБ2, БРКМц3-1, БРМц5 и др. Их используют для фасонного литья, в авиации и машиностроении, особенно для получения различных массивных деталей, работающих в агрессивных средах и при больших давлениях, а также антифрикционных деталей машин.

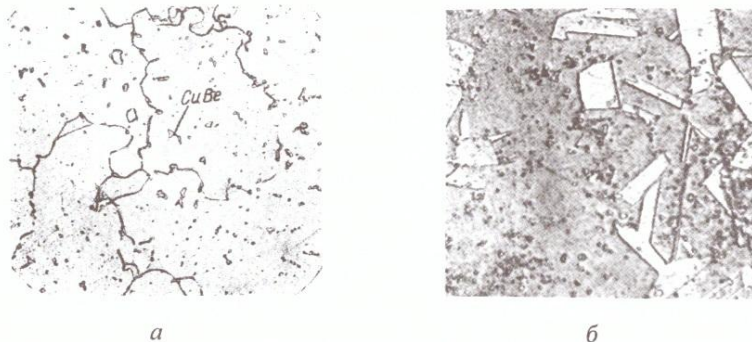


Рис. 3.17. Микроструктура бериллиевой бронзы, а – х100, б – х600

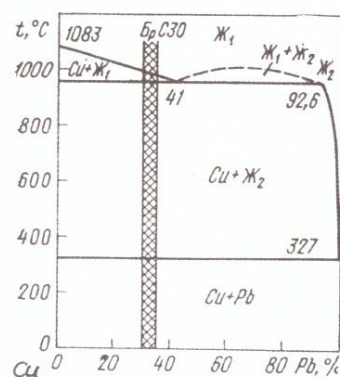


Рис. 3.18. Диаграмма состояния системы Cu-Pb

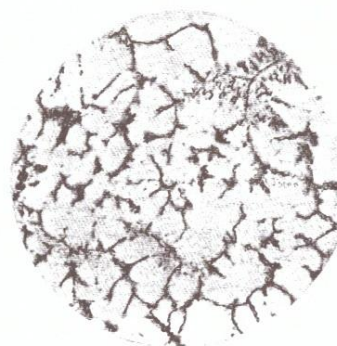


Рис. 3.19. Микроструктура литой бронзы (8% Sn, 12% Pb – (Бр.ОС8-12); α -фаза Cu-Sn (светлая) и свинец (темный), х100

3.3. ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

Титан имеет атомную массу 47,9, температуру плавления 1665°C, две аллотропические модификации: α -Ti с ГП решеткой (до 882°C) и β -Ti с ОЦК решеткой. Титан обладает высокой коррозионной стойкостью, низкой плотностью, повышенными механическими свойствами, поэтому его применяют в сплавах для изготовления броневых листов, ответственных деталей авиации и хи-

мической промышленности. Кроме того, это распространенный раскислитель сталей и сплавов.

Титановые сплавы относят к наиболее современным. Для их получения титан легируют различными элементами, которые влияют на температуру полиморфного превращения (рис. 3.20). Такие элементы, как алюминий, азот, кислород – повышают температуру полиморфного превращения (рис. 3.20, а, б), расширяют α -область и являются α -стабилизаторами. Некоторые элементы этой группы образуют химические соединения. Молибден, ванадий, марганец, хром, железо – снижают температуру полиморфного превращения (рис. 3.20, в), расширяют β -область и являются β -стабилизаторами. При добавлении марганца, железа, хрома, кремния образуются химические соединения или может протекать эвтектическое превращение: $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_x\text{Mn}_y$ (рис. 3.20, г). Эвтектикоид охрупчивает сплав.

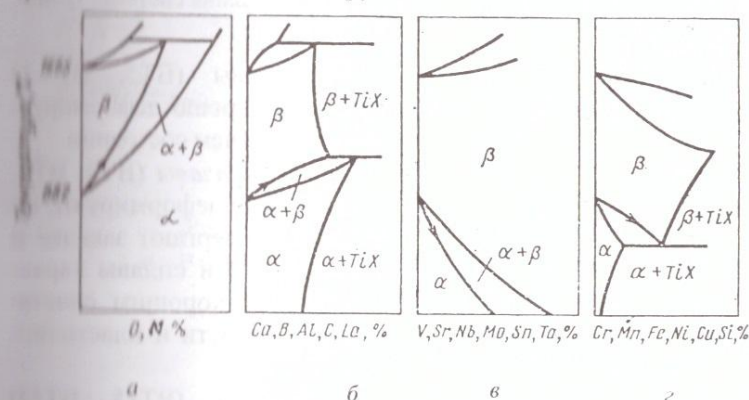


Рис. 3.20. Диаграммы состояния сплавов на основе титана (схема)

В соответствии со структурой различают следующие титановые сплавы: α -сплавы (основной легирующий элемент – алюминий – до 7,5%); $(\alpha + \beta)$ -сплавы (кроме алюминия могут быть хром, молибден, железо – 2-4 % β -стабилизатора); β -сплавы; двухфазные сплавы, состоящие из β -раствора + интерметаллидов.

Диаграммы состояния и структура титановых сплавов приведены на рис. 3.21.-3.24.

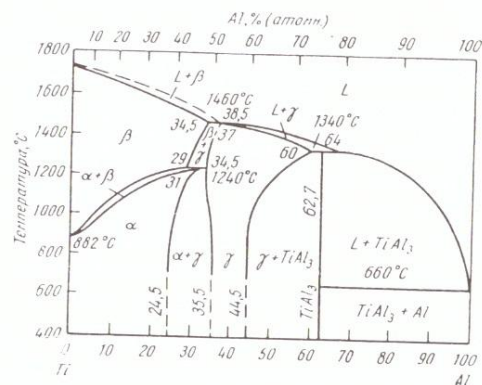


Рис. 3.21. Диаграмма состояния системы Ti-Al

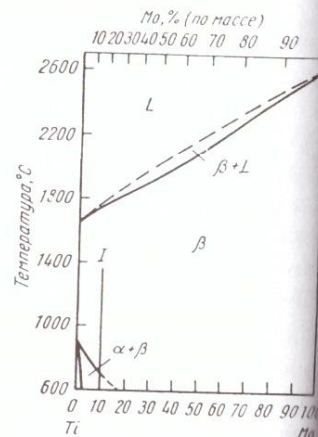


Рис. 3.22. Диаграмма состояния системы Ti-Mo

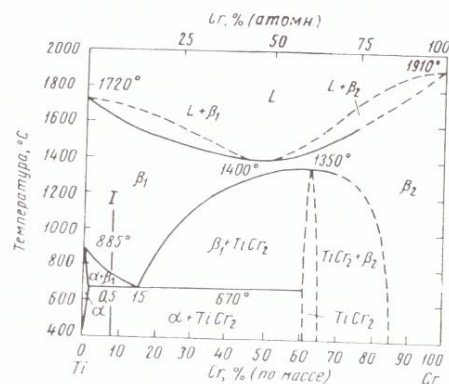


Рис. 3.23. Диаграмма состояния системы Ti-Cr

α -сплавы (BT5, BT5-1) являются хорошо деформируемыми в горячем состоянии.

$(\alpha+\beta)$ -сплавы (BT6, BT8, BT14) также деформируют, но их еще подвергают закалке и старению. Эти сплавы характеризуются хорошим сочетанием прочности и пластичности.

β -сплавы (BT15, BT22) ускоряют, так как в них β -фаза может при определенной температуре распаться на эвтектику ($\alpha + \text{Ti Fe}$).

$(\beta+\text{ИМ})$ -сплавы (BT1Л, BT5Л) – литейные, совпадающие по составу с соответствующими деформируемыми сплавами.

Промышленные титановые сплавы могут быть термически упрочняемыми (если они имеют двухфазную структуру $\alpha+\beta$) и неупрочняемыми (с однофазной структурой). Их используют для изготовления листов, труб, профилей, лопаток компрессоров реактивных двигателей и т. д.

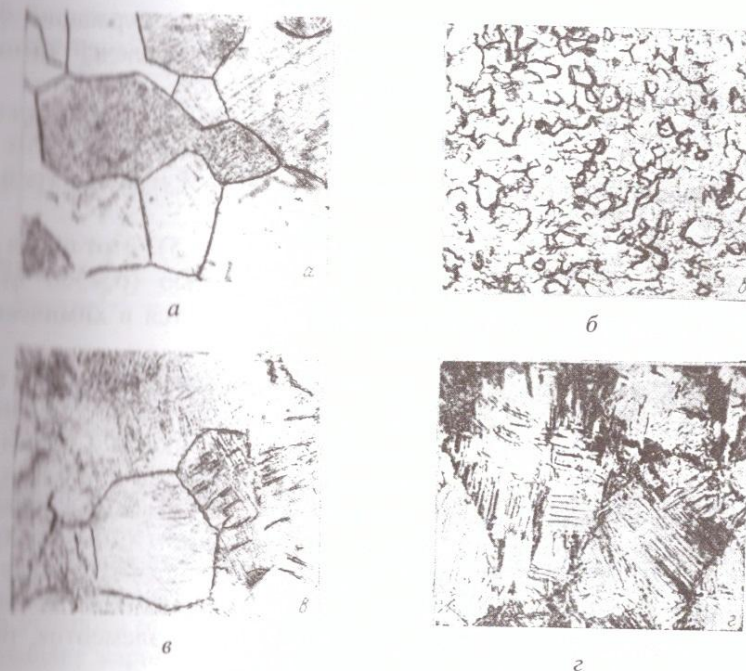


Рис. 3.24. Микроструктура сплавов титана:
а – α -фаза (х350); б – $\alpha+\beta$ -фазы; в – $\alpha' - \alpha'+\beta$ -фазы
(β -фаза темные участки), х100

3.4. НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ

Никель имеет температуру плавления 1455°C и ГЦК решетку. Температура Кюри 358°C, ниже которой он является слабым ферромагнетиком. Никель имеет высокую коррозионную стойкость. Это дорогой и дефицитный металл, его используют для легирования сплавов. Технически чистый никель применяют в приборостроении и машиностроении.

Никель образует непрерывный ряд твердых растворов с медью, кобальтом, железом и марганцем. В твердый раствор замещения на основе никеля также могут входить хром, молибден, вольфрам и титан (до 10-40%). Существуют следующие никелевые сплавы на основе твердых растворов:

- никель - марганцевый (НМц 2,5), содержащий 2,3-3,3% Мп. Из него изготавливают проволоку для свечей автомобильных, авиационных, тракторных двигателей;

- хромель (НХ 9,5) – содержит 9-10% Сг и алюминий (НМцАК 2-2-1) – содержит 1,8-2,7% Мп, 1,6-2,4% Аl, 0,85-1,5% S. Эти сплавы применяют для термонагревателей с рабочей температурой до 1100°C;

- монель металл (НМЖМц 28-2,5-1,5). Этот сплав обладает высокими прочностью, пластичностью ($\sigma_b=500$ МПа, $\delta=35\%$) и коррозионной стойкостью. Применяется в химическом машиностроении и судостроении.

Двухфазные сплавы на основе никеля называют с у п е р сп л а в а м и. Они содержат до 40% легирующих элементов, имеют высокую стоимость и являются жаростойкими. Сплавы содержат Сг >15%, который повышает жаростойкость благодаря образованию защитной пленки Cr_2O_3 или NiCr_2O_4 . Самый известный жаростойкий сплав с 20% Сг – н и х р о м (Х20Н18). Хром входит в твердый раствор, для повышения жаростойкости еще добавляют кремний и алюминий. Из этого сплава изготавливают ленты и проволоку для электронагревательных элементов, работающих в воздушной атмосфере до 1200°C.

На базе нихрома разработана группа жаропрочных сплавов для ответственных деталей авиационных, газотурбинных двигателей. Это сплавы типа “н и м о н и к”, содержащие хром, алюминий, титан, они имеют структуру твердого раствора на базе соединения Ni_3Al , в котором часть атомов алюминия заменяется титаном. Этот твердый раствор имеет ГЦК решетку, называется аустенитом и обозначается γ , а интерметаллид Ni_3AlTi называют γ' -фазой (рис. 3.25). В эти сплавы для повышения жаропрочности вводят элементы (чаще тугоплавкие) – молибден, вольфрам, ниобий, тантал. Фазы γ и γ' имеют одинаковую решетку (ГЦК) очень близкими параметрами, что обуславливает их хорошее сцепление по когерентным границам и низкую межфазную энергию. Чем больше γ' -фазы в сплаве (рис. 3.26), тем выше жаропрочность. Чем выше температура полного растворения γ' -фазы, тем также выше жаропрочность. Тугоплавкие элементы (вольфрам, молибден, ниобий, тантал) повышают температуру полного растворения γ' -фазы и увеличивают силы межатомных связей, что затрудняет коалесценцию частиц γ' -фазы.

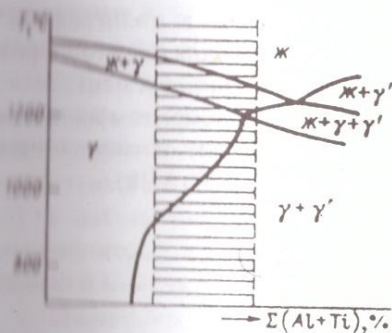


Рис. 3.25. Схема политермического разреза многокомпонентной системы Ni-Cr-Ti (заштрихована область составов промышленных жаропрочных сплавов)



Рис. 3.26. Микроструктура жаропрочного никелевого сплава с большим количеством γ' -фазы (электронная микроскопия, углеродная реплика, оттененная платиной), $\times 17000$

Жаропрочные никелевые сплавы – это многокомпонентные системы, содержащие до 15-17 легирующих элементов. При наличии углерода образуются карбиды с переходными металлами, что повышает жаропрочность сплавов. Их подвергают закалке от температуры полного растворения γ' -фазы и старению при температурах, близких к рабочим.

Деформируемые сплавы маркируют буквами, как и легированные стали (ХН77ТЮР или ХН62ВМКТЮ). Они содержат до 14% γ' -фазы (левая часть заштрихованной области на рис. 3.25). Сплавы предназначены для изготовления дисков газовых турбин с рабочими температурами до 800°C.

Литейные сплавы содержат больше легирующих элементов и больше γ' -фазы – до 60% (правая часть заштрихованной области на рис. 3.25) и карбидов, поэтому обладают более высокой жаропрочностью. Из сплава ЖС6К методом направленной кристаллизации при литье получают лопатки авиационных двигателей. Направленная столбчатая структура позволяет повысить рабочую температуру лопаток на 60°C. Еще больший эффект можно получить при литье лопаток с монокристаллической структурой.

3.5. ЦИНК И ЕГО СПЛАВЫ

Цинк имеет температуру плавления 419°C, высокую плотность (7,1 г/см³) и ГП решетку. Его применяют для горячего и

гальванического оцинкования стальных листов, в полиграфической промышленности (типографский металл), для изготовления гальванических элементов, а также как легирующий элемент.

В сплавах цинка основным легирующим элементом является алюминий (до 5-10%). Структура сплава состоит из первичных β -кристаллов, эвтектики и монотектоида (рис. 3.27, 3.28).

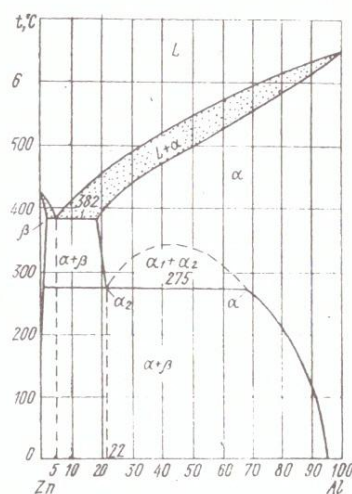


Рис. 3.27. Диаграмма состояния системы Zn-Al

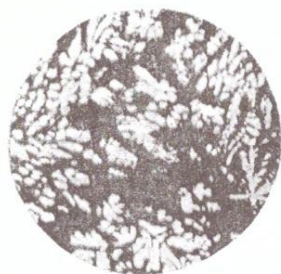


Рис. 3.28. Микроструктура литого сплава 96% Zn и 4% Al

Сплавы цинка с медью по механическим свойствам хуже сплавов с алюминием. Наиболее прочными являются тройные сплавы Zn-Al-Cu, структура которых зависит от соотношения компонентов и состоит из первичных кристаллов β (Zn), α (твёрдый раствор), ϵ (CuZn_3), двойных эвтектик $\beta+\alpha$, $\epsilon+\alpha$, $\beta+\epsilon$ и тройной эвтектики $\alpha+\beta+\epsilon$.

Сплавы делят на *литейные* и *антифрикционные*. Они предназначены для литья под давлением или изготовления листов и профилей методом прокатки и прессования.

Промышленные сплавы цинка с алюминием, магнием, медью маркируют следующим образом: ЦА1, ЦАМ4-1, ЦАМ15 и т.д.

Литейные цинковые сплавы имеют состав, близкий к эвтектическому (см. рис. 3.27) и α -раствор в эвтектике при темпера-

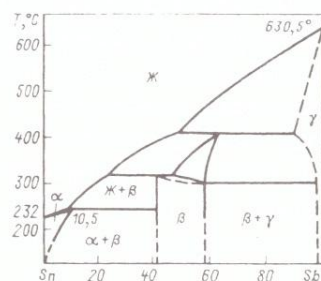
туре ниже 275°C может претерпевать монотектоидный распад, что приводит к изменению размеров детали. Для повышения размерной стабильности добавляют магний (0,1%). Литейные цинковые сплавы имеют узкий интервал кристаллизации, содержат много эвтектики, поэтому обладают высокой жидкотекучестью и позволяют получать плотные отливки. Их применяют в автомобильной, тракторной и электротехнической промышленности, а изделия бытовой техники подвергают хромированию и никелированию.

Антифрикционные цинковые сплавы применяют для отливки подшипников скольжения, а также направляющих скольжения металлорежущих станков. Они заменяют бронзы и баббиты в узлах трения при сравнительно небольших скоростях скольжения. Эти сплавы содержат первичные кристаллы, двойные и тройную эвтектики.

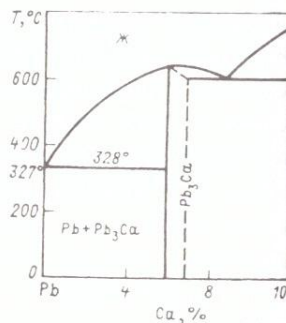
3.6. СВИНЕЦ, ОЛОВО И ИХ СПЛАВЫ

Свинец и олово являются легкоплавкими металлами: $t_{\text{пл}} (\text{Pb}) = 327^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} (\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$. Свинец имеет ГЦК решетку; олово существует в двух модификациях: β -Sn с тетрагональной решеткой (от 18°C до $t_{\text{пл}}$) и α -Sn с кубической решеткой типа алмазной и ковалентными связями. Белое олово (β) пластично; серое олово (α) является хрупким. Для ковалентных кристаллов характерна менее плотная упаковка атомов и переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается увеличением удельного объема на 27%, что приводит к возникновению напряжений и растрескиванию. Это явление получило название «оловянной чумы». Самопроизвольное зарождение серого олова в белом затруднительно, оно реализуется на сильном морозе (максимальная скорость превращения наблюдается при температуре -30°C).

Свинец и олово обладают низкой плотностью, их нельзя упрочнять холодной деформацией, так как при комнатной температуре они рекристаллизуются. Сплавы на основе свинца и олова используют как антифрикционные материалы, припой и для изготовления типографского шрифта.

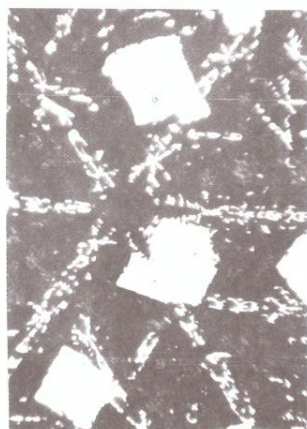


а



б

Рис. 3.29. Диаграммы состояния Sn-Sb (а) и Pb-Ca (б)



а



б

Рис. 3.30. Микроструктура баббитов Б83 (а) и Б16 (б), $\times 100$

Антифрикционные сплавы, работающие в условиях трения (износостойкие), называют **б а б б и т а м и**. Согласно правил Шарпи, их структура должна иметь как минимум две составляющих – мягкая и пластичная основа с включениями более твердой фазы, понижающей коэффициент трения (рис. 3.29). Твердые кристаллы, воспринимая нагрузку, вдавливаются в мягкую основу или в матрицу. Баббит Б83 – это сплав на оловянной основе со струк-

турой α -твердый раствор (темная фаза) и светлые кристаллы β (SnSb), рис. 3.30, а. При добавлении меди образуются включения Cu_6Sn_5 . Вкладыши подшипников из баббита Б83 могут работать при высоких окружных скоростях, так как хорошо прирабатываются к валу. Баббит Б16 – это сплав на свинцовой основе, в нем кристаллизуются игольчатые кристаллы Cu_6Sn_5 , которые распределяются в мягкой эвтектике $\alpha + \beta$, где α -твердый раствор на основе свинца (рис. 3.30, б). Баббит Б16 работает при меньших окружных скоростях, чем Б83. Кальциевые баббиты используют на железнодорожном транспорте для заливки вкладышей подшипников. Их структура состоит из α -раствора на основе свинца с твердыми включениями Pb_3Ca .

3.7. ЛЕГКОПЛАВКИЕ СПЛАВЫ

Кроме рассмотренных выше сплавов цинка, свинца и олова, к легкоплавким относят сплавы с температурой плавления ниже 130°C . Компонентами этих сплавов являются: свинец, олово, висмут, индий, ртуть, иногда галлий. Чистый галлий плавится на ладони от тепла руки.

Легкоплавкие компоненты подбирают таким образом, чтобы обеспечить образование многофазной эвтектики. Обозначают эти сплавы большой буквой Л и цифрой, показывающей температуру плавления (Л145, Л96).

Сплав системы Sn-Pb-Cd-Bi является наиболее легкоплавким в этой системе и известен под названием «с п л а в В у д а». Он имеет температуру плавления 68°C .

Сплавы с добавлением ртути (их называют **а м а л ь г а м а м и**) имеют температуру плавления ниже 100°C – это сплавы системы Sn-Pb-Bi-Hg.

Наиболее легкоплавкий сплав из известных в природе содержит 91,5% Hg и 8,5% Тl имеет температуру плавления 59°C (рис. 3.31).

Легкоплавкие сплавы используют в качестве припоев, предохранительных клапанов и вставок, материалов для анатомических слепков.

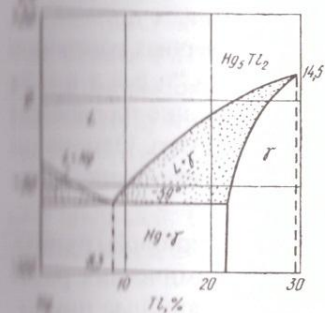


Рис. 3.31. Диаграмма состояния системы Hg-Tl

3.8. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

К этим металлам относят серебро, золото, металлы платиновой группы (платина, рутений, родий, палладий, осмий, иридий), также их сплавы. Эти металлы, кроме золота и серебра, имеют высокие температуру плавления и плотность, не имеют полиморфного превращения (кроме родия), имеют ГЦК или ГП решетку, пластичны (кроме родия и осмия) и очень дорогие.

Серебро и золото применяют в ювелирной и зубоорудной промышленности. Легирование золота медью повышает его твердость. Известны сплавы 375, 583, 750, 916 проб, в которых на 1000 г сплава приходится указанное количество золота, остальное – медь и серебро.

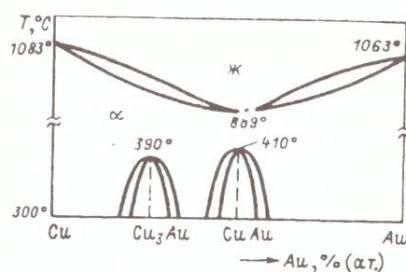


Рис. 3.32. Диаграмма состояния системы Cu-Au

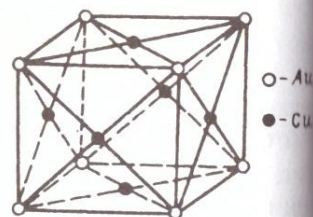


Рис. 3.33. Сверхструктура Cu₃-Au

Сплав 916 пробы наиболее мягкий и коррозионностойкий. Наиболее твердый сплав 583 пробы. Структура этих сплавов – однородные твердые растворы (рис. 3.32). Отжиг может привести к охрупчиванию сплавов вследствие упорядочения твердых растворов типа AuCu или AuCu₃ (рис. 3.33). Известный сплав “н е й з л е р” (по-немецки – “новое серебро”) похож внешне на серебро и поэтому применяется в ювелирной промышленности. Однако он не имеет отношения к благородным металлам, так как представляет собой сплав Cu – 20% Ni – 15% Zn.

В промышленности применяют металлы платиновой группы. Губчатую платину используют как катализатор химических реакций. Платину и золото применяют как антикоррозионные покрытия деталей измерительных приборов. Сплав 90% Pt+10% Rh применяют для термопар с рабочей температурой до 1700°C. Для измерительных приборов применяют потенциометры с обмоткой и

сплавом Pt+25% Ir; Pt+(30÷40)% Ag; палладий-вольфрам (ПдВ-20).

Те же сплавы и сплавы Pt-W, Pd-W, Pd-Ag используют для электрических контактов. Высокой твердостью и износостойкостью, а также коррозионной стойкостью обладает сплав Os-In. Из него изготавливают перья авторучек, иглы компасов и опорные точки различных измерительных инструментов. Долгое время металлы платиновой группы (осмий, рутений, иридий) считали “природно хрупкими”. Теперь получены особо чистые их монокристаллы, которые оказались пластичными. Сплавы на основе платины и палладия (рис. 3.34) перспективны для новой техники. Обладая

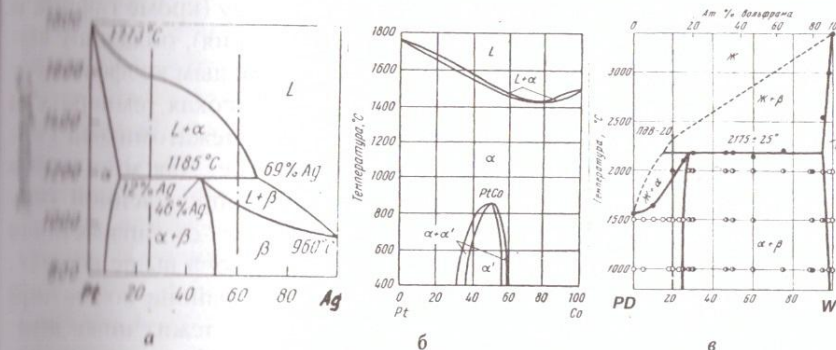


Рис. 3.34. Диаграммы состояния систем Pt-Ag (а), Pt-Co (б), Pd-W (в)

высоким электросопротивлением, они могут применяться для производства долговечных потенциометров (сплав ПдВ-2 увеличил срок их службы в 100 раз), вероятность безотказной работы резисторов (постоянных и переменных сопротивлений) при применении сплава Pd-W увеличилась до 0,999. Сплавы для постоянных магнитов высокой энергии или со специальным сочетанием остаточной индукции и коэрцитивной силы изготавливают на основе серебра (Ag-Mn-Al) или платины (Pt-Co). Сплав 50Pt-50Co испытывает упорядочение при охлаждении и обладает высокой магнитной энергией. Сплав Ag-Mn-Al подвержен дисперсионному твердению, чем и объясняют его высокую магнитную энергию.

3.9. ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

К тугоплавким относят металлы, температура плавления которых лежит выше температуры плавления железа (1539°C). Это ванадий ($t_{пл}=1900^\circ\text{C}$), вольфрам ($t_{пл}=3410^\circ\text{C}$), гафний ($t_{пл}=1975^\circ\text{C}$),

молибден ($t_{пл}=2610^{\circ}\text{C}$), ниобий ($t_{пл}=2415^{\circ}\text{C}$), рений ($t_{пл}=3180^{\circ}\text{C}$), тантал ($t_{пл}=2996^{\circ}\text{C}$), технеций ($t_{пл}=2700^{\circ}\text{C}$), титан ($t_{пл}=1672^{\circ}\text{C}$), хром ($t_{пл}=1875^{\circ}\text{C}$), цирконий ($t_{пл}=1855^{\circ}\text{C}$). Все эти элементы относят к металлам переходных групп. Интерес к тугоплавким металлам связан с тем, что в ракетах, сверхскоростных самолетах, космических кораблях рабочие температуры в некоторых узлах достигают $1500-2000^{\circ}\text{C}$. Чистые тугоплавкие металлы обладают высокой жаропрочностью и все же для ее повышения их легируют, то есть применяют сплавы. Кроме того, они имеют высокую стойкость в кислотах.

Тугоплавкие металлы имеют ОЦК решетку (кроме гафния и рения), не полиморфны (кроме гафния и циркония), обладают высокой плотностью (кроме ванадия и хрома) и малым коэффициентом теплового расширения (кроме ванадия). Высокая температура плавления этих металлов связана с сильными межатомными связями. Эти металлы достаточно редкие и дорогие. Для металлов ОЦК решеткой характерно охрупчивание при определенной температуре, но температура хладноломкости зависит от типа металла и его чистоты. Например, у хрома и вольфрама она выше комнатной температуры, у молибдена – находится в районе комнатной температуры, у ниобия – лежит ниже комнатной температуры. Наибольшее применение имеют ниобий, тантал, молибден, вольфрам – их называют “большой четверкой”.

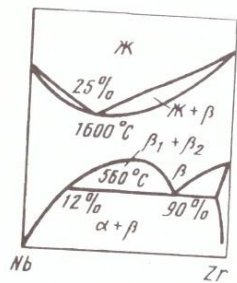


Рис. 3.35. Диаграмма состояния системы Nb-Zr

Ниобиевые сплавы являются многокомпонентными и содержат молибден, цирконий, вольфрам, титан и другие элементы. Ниобий с ними образует непрерывные ОЦК-твердые растворы, хотя в сплавах с цирконием они существуют при высоких температурах и при охлаждении претерпевают монотектоидное превращение (рис. 3.35) и их структура состоит из α -фазы ГП решеткой и β -фазы с ГЦК решеткой. Если в сплаве содержится 0,2-0,3% С, то образуются карбиды, способствующие дисперсионному упрочнению. Например, сплав ВН2А содержит 4,1% Мо, 0,7% Zr, 0,05% С; ВН4 – 9,5% Мо, 1,5% Zr, 0,3% С. Сплавы с повышенным содержанием углерода подвергают закалке от температуры 1750°C и старению при температурах $900-1100^{\circ}\text{C}$. Рабочие темпе-

ратуры этих сплавов не превышают 1300°C . Чистый ниобий обладает рядом уникальных свойств. Например, кубический сантиметр ниобия при комнатной температуре может впитать в себя почти кубический метр водорода. Эти свойства сохраняются и при высоких температурах, поэтому он служит хорошим геттером (поглотителем газов). Карбид ниобия является очень твердым материалом и его используют для режущего инструмента.

Молибденовые сплавы пластичны. Их температура хладноломкости зависит от содержания кислорода, водорода, азота и углерода, образующих с молибденом твердые растворы внедрения. При повышенном содержании этих примесей образуются оксиды, нитриды, карбиды. Оксиды (MoO_3) способствуют охрупчиванию, поэтому в молибден при выплавке вводят цирконий, гафний или титан для образования тугоплавких оксидов, либо редкоземельные металлы, образующие летучие оксиды, которые удаляются из металла. Углерод образует карбиды MoC , Mo_2C в виде хрупкой эвтектики по границам зерен, поэтому добавки титана, циркония и гафния призваны исключить хрупкую составляющую структуры сплава. Из молибдена методом холодной прокатки получают тонкие листы и ленты, а холодным прессованием и волочением – профили и проволоку, из которых изготавливают детали радиоэлектронных приборов. Иногда проводят рекристаллизационный отжиг молибдена и его сплавов при температурах $1300-1400^{\circ}\text{C}$ с целью повышения их пластичности. Детали из молибденовых сплавов имеют рабочие температуры до $1300-1400^{\circ}\text{C}$.

Жаропрочные молибденовые сплавы делят на две группы. К первой относят низкоуглеродистые и низколегированные сплавы, содержащие 0,004-0,05% углерода, 0,07-0,6% титана, циркония или ниобия. Структура этих сплавов представляет твердый раствор. Пример – сплав ВМ1, содержащий менее 0,01% С, менее 0,4% Ti, 0,08-0,25% Zr и менее 0,6% Nb. В сплавах второй группы повышенное содержание углерода (до 0,5) и легирующих элементов (титана до 1,3%, ниобия до 1,5%, циркония до 0,5-0,6%). Структура этих сплавов – твердый раствор и карбиды. Их подвергают закалке от температуры $1900-2000^{\circ}\text{C}$ и старению при температуре 1100°C для дисперсионного твердения в результате выделения карбидов MoC , ZrC . Пример – жаропрочный сплав ВМ3, содержащий 0,3-0,5% С, 0,8-1,3% Ti, 0,3-0,6% Zr, 1,0-1,5% Nb.

Вольфрам имеет наивысшую температуру плавления (3410°C), высокие плотность и модуль упругости, сильную окис-

ляемость при температурах выше 600°C и повышенную температуру хладноломкости. Вольфрам с углеродом образует твердые растворы внедрения, при содержании углерода более $10^{-3}\%$ образуются карбиды WC , W_2C , которые имеют высокие твердость и температуру плавления. Они охрупчивают вольфрам, особенно если образуют эвтектику по границам зерен. Кислород понижает пластичность и увеличивает температуру хладноломкости вольфрама, а также охрупчивает его, если образуются оксиды WO_2 , WO_3 в виде прослоек по границам зерен. Из высокочистого вольфрама изготавливают детали приборов электротехнической и радиоэлектронной промышленности.

Жаропрочные сплавы вольфрама могут иметь однофазную структуру твердых растворов W-Re , W-Nb , W-Mo или многофазную структуру, в которой, наряду с твердым раствором, есть частицы упрочняющих карбидов циркония, тантала, ниобия и др. Углерод вводят до количества $10^{-2}\%$ с целью образования карбидов типа MeC , повышающих сопротивление ползучести. Жаропрочные сплавы W-Mo , W-Re работают до температур $1600-1700^{\circ}\text{C}$ в безокислительной среде. В окислительной среде используют защитные покрытия.

Ренийевые сплавы являются перспективным материалом для электротехники, электротехники и приборостроения. Детали навигационных приборов из сплавов рения превосходят по качеству все известные образцы. Рений в сочетании с вольфрамом и молибденом дает уникальные по механической прочности и пластичности при обычных и низких температурах, а также хорошо свариваемые литые и деформируемые сплавы (собственно не ренийевые сплавы, а сплавы вольфрамовые и молибденовые, легируемые рением) — «*р е н и е в ы й э ф ф е к т*». В этих же сплавах рений переводит углерод с границ зерен в твердый раствор и таким образом делает углерод не вредным, а полезным.

Цирконий — самый легкий из тугоплавких материалов (плотность $6,4 \text{ г/см}^3$). По внешнему виду он похож на сталь, по прочности легированный цирконий не уступает конструкционным сталям, устойчив к кислотам и в этом отношении превосходит титан и высоколегированные стали. Цирконий имеет две модификации: α — с ГП решеткой и β — с ОЦК решеткой, температура полиморфного превращения 862°C . Высокопрочный сплав на базе циркония называется *ц и р к а л л о й*, он содержит $0,5-1\% \text{ Sn}$, $0,2\% \text{ Fe}$, $0,3\% \text{ Ni}$. Из циркония, как будет показано дальше, изготавливают

оболочки топливных элементов ядерных реакторов. Кроме того, цирконий является эффективным легирующим элементом для сталей и легких металлов.

Гафний по химическому поведению сходен с цирконием. В технике является новым материалом, его используют как замедлитель быстрых и поглотитель тепловых (медленных) нейтронов.

Тантал применяют в качестве легирующей добавки к специальным сталям. Он обладает высокими прочностью и устойчивостью в химически активных средах. Тантал используют в химической промышленности (теплообменники), для изготовления фильтров, в качестве конструкционного материала в электронике, в медицине.

Ванадий и хром используют как легирующие элементы для специальных сталей и сплавов, причем хром может быть и одним из основных элементов жаропрочных, нержавеющей и других сплавов (о них — в других разделах).

4. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Металлы и сплавы, из которых изготовлены реакторы, подвергаются облучению различными элементарными частицами, которые выбивают атомы из узлов кристаллической решетки и способствуют образованию большого количества точечных дефектов (вакансий, межузельных атомов). Дефекты возникают вследствие образования термических пиков (локальное повышение температуры), затем происходит рассеяние тепла и в этом локальном месте происходит как бы заковка с остаточными напряжениями, в результате металл упрочняется. Эффект ядерного упрочнения металла, подвергнутого предварительной закалке или деформации, будет меньше, чем в случае неупрочненного отожженного металла. В материалах реактора могут появиться и атомы новых элементов в результате деления или захвата нейтрона ядром атома основного металла. В результате чистый металл может превратиться в сплав, а также стать радиоактивным.

Конструкционными материалами для атомных электростанций и кораблей являются конструкционные, нержавеющей и жаропрочные стали и сплавы, содержащие хром, никель, титан и молибден, а также некоторые цветные сплавы (хромоникелевые). Основные требования к этим материалам связаны с тем, что они должны иметь высокую способность к поглощению нейтронов для био-

логической защиты и малую — для оболочек ядерных реакторов. Защита от нейтронного облучения производится экранами из галлия, кадмия, никеля.

Для реакторов применяют конструкционные цветные сплавы на основе циркония, бериллия, магния. Из циркония изготавливают оболочки топливных элементов для ядерных реакторов, которые отделяют ядерное топливо от охладителя (теплоносителя). Материал оболочки должен быть устойчив к коррозии и механическим нагрузкам, не должен нарушать нейтронный баланс реактора. Поэтому оболочке не должно быть таких примесных атомов, которые сильно поглощают нейтроны. Здесь особенно важна высокая чистота циркония и его сплавов, в первую очередь отсутствие в них гафния, который непрозрачен для нейтронов (в отличие от циркония).

Бериллий используют в чистом виде, а также в виде оксидов, карбидов, гидридов.

Для активного теплообмена в ядерных реакторах применяют *металлические теплоносители* — металлы и сплавы с низкой температурой плавления (рис. 4.1). Они работают в жидком состоянии

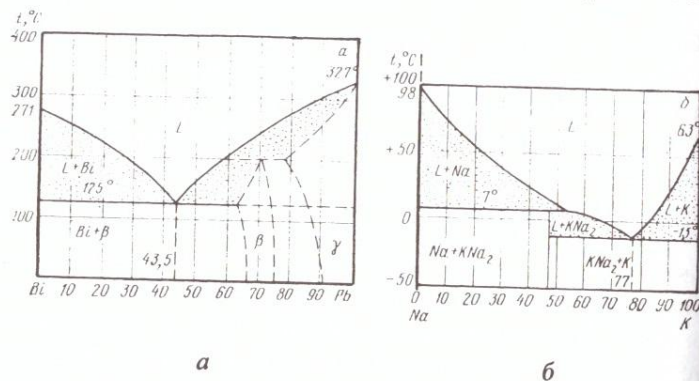


Рис. 4.1. Диаграммы состояния системы Bi-Pb (а) и Na-K (б)

Это висмут и его сплавы, натрий, литий, кадмий, сплавы натрия, калия и сложные сплавы, содержащие ртуть, германий, свинец, олово, галлий, литий, висмут, индий. Очень важно взаимодействие расплавленного металла со стенками труб, так как возможно жидкотекучее охрупчивание или коррозия конструкций. Высокой стойкостью в жидком натрии обладают никель, хром, молибден, железо, цирконий, а также нержавеющая сталь. Стойкость этих металлов и стали резко снижается при наличии в натрии кислорода, и

поэтому жидкотекучие теплоносители должны быть тщательно очищены от кислорода.

В качестве *ядерного горючего* применяют уран, плутоний, торий. Уран в природе представлен двумя изотопами U^{238} и U^{235} . Распад ядра атома урана — его изотопа U^{235} — ведет к освобождению громадного количества энергии; изотоп урана U^{238} при нейтронной бомбардировке не расщепляется. Уран имеет три модификации: α с орторомбической решеткой (при температурах ниже $112^\circ C$); β с тетрагональной решеткой (при температурах $112-113^\circ C$); γ с ОЦК решеткой (при температурах выше $113^\circ C$).

Урановые стержни изготавливают методом спекания с определенной степенью пористости (порошковый материал). Работу реактора представляют как цепь чередующихся микровзрывов и термических воздействий, в результате которых происходит рост урана. Если уран текстурован, то можно влиять на процесс роста. Чем мельче зерно, тем интенсивнее происходит рост. Максимальный рост происходит при температурах выше температуры превращения $U\alpha \rightarrow U\gamma$.

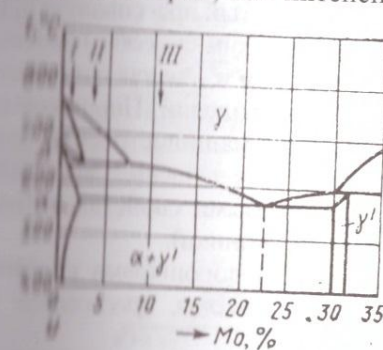


Рис. 4.2. Диаграмма состояния системы U-Mo

Технология изготовления стержней должна обеспечивать размерную стабильность при термических циклах. Эффективно снижает радиационный рост и рост при термических циклах закалка урана из $U\beta$ - или $U\gamma$ -областей, которая позволяет получить разориентированную мелкозернистую структуру $U\alpha$. К тому же закалка упрочняет

уран. Повышению предела ползучести урана способствуют такие примеси как железо, алюминий, кремний. Дополнительное улучшение свойств можно получить при использовании урановых сплавов (рис. 4.2), которые подразделяют на две группы: α -сплавы, содержащие хром, молибден, цирконий, алюминий в небольших количествах (их максимальная рабочая температура составляет $450^\circ C$) и γ -сплавы, легированные цирконием, ниобием,

молибден в больших количествах (они работают при температурах 450-600°C).

При более высоких температурах используют керамические стержни из оксидов и карбидов урана.

5. ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Порошковые материалы получают методом порошковой металлургии. Из металлических порошков можно получить изделия, обладающие специальными свойствами (сверхпрочность, износостойкость, повышенная жаропрочность), а также изделия из таких материалов, обработка которых другими методами затруднена или невозможна, например, получают сплавы из таких несплавляющихся металлов как вольфрам и медь, других тугоплавких металлов.

Порошковые сплавы представляют собой металлический порошок, иногда с добавкой примесей, подвергнутый прессованию при высоком давлении и спеканию. Полученные таким способом сплавы называются металлокерамическими, так как есть сходство с технологией получения керамических изделий. Порошковые сплавы широко применяют в разных областях машиностроения, они позволяют заменить цветные сплавы на более дешевые железные сплавы, кроме того, получают изделия с особыми свойствами (например, пористые самосмазывающиеся подшипники).

Технологический процесс производства порошковых сплавов включает получение порошков, подготовку шихты, прессование, спекание заготовки.

Порошки получают механическим измельчением железной стальной стружки (рис. 5.1), восстановлением из оксидов тугоплавких металлов (вольфрам, молибден), распылением жидкого металла сжатым воздухом или паром (алюминий, медь, олово) (рис. 5.2), электролитическим осаждением (медь, олово, железо).

Порошки подвергают очистке, сушке, дополнительному измельчению, отжигу для повышения однородности и снятия напряжений. Формирование металлического порошка в заготовку или изделие производят одним из способов обработки давлением: холодным и горячим прессованием, экструзией, прокаткой или горячей штамповкой (рис. 5.3, 5.4). При этом происходит механическое сцепление частиц порошка.

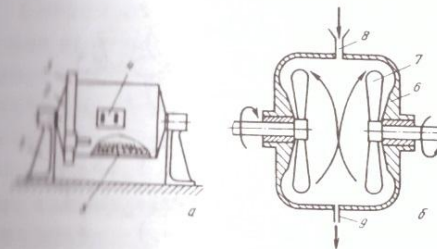


Рис. 5.1. Схема получения металлических порошков размолом:

а — в шаровой мельнице; б — в вихревой мельнице; 1 — опора; 2 — барабан; 3 — привод вращения барабана; 4 — окно барабана для загрузки шихты и выгрузки порошка; 5 — мелющие шары; 6 — кожух; 7 — пропеллер; 8 — бункер для загрузки шихты; 9 — канал удаления металлического порошка воздухом или газом (В.Т. Жадан, П.И. Полухин и др.)

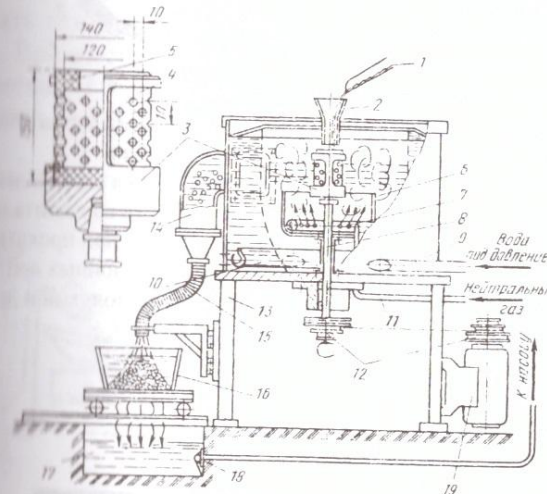


Рис. 5.2. Схема установки для центрифугирования гранул алюминиевых расплавов:

1 — желоб для подачи перегретого расплава из плавильной печи; 2 — воронка; 3 — стальная обойма стакана-распылителя; 4 — асботермосиликатный перфорированный стакан-распылитель; 5 — крышка стакана; 6 — емкость для пенообразования; 7 — пенообразователь; 8 — вал стакана-распылителя; 9 — патрубок для подачи воды под давлением; 10 — тороидальная трубка; 11 — патрубок для подачи нейтрального газа; 12 — шкивы для передачи вращения от электродвигателя к валу стакана-распылителя; 13 — станина установки; 14 — гранулозаборник; 15 — гибкий шланг для транспортировки гранул; 16 — приемник гранул; 17 — водосборник; 18 — фильтр для очистки воды от механических включений; 19 — электродвигатель (В.Т. Жадан, П.И. Полухин и др.)

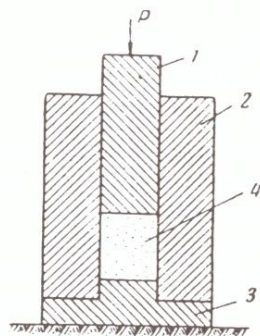
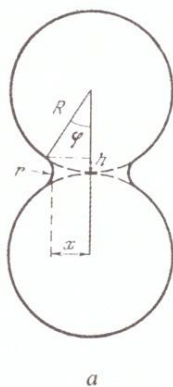


Рис. 5.3. Пресс-форма для прессования порошков:

- 1 – пуансон;
- 2 – матрица;
- 3 – основание;
- 4 – порошок



а



б

Рис. 5.5. Схематическое изображение контакта между двумя крупинками и контактный перешеек между двумя припекшимися сферами окиси алюминия (б) (Я.Е. Гегузин)

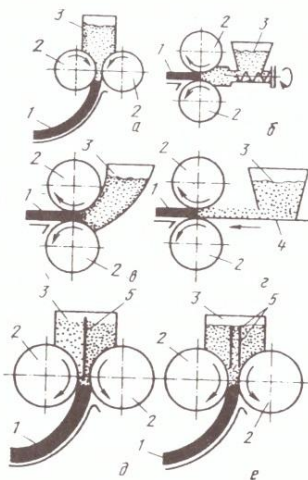


Рис. 5.4. Схемы прокатки металлических порошков:

- а – подача порошков в вертикальном направлении; б, в, г – в горизонтальном направлении; д, е – при прокатке биметаллических и многослойных лент и листов (В.Т. Жадан, П.И. Полухин и др.)

Спекание – это специальный отжиг спрессованных заготовок для снятия внутренних напряжений и рекристаллизации, но главное – для получения более прочных, по сравнению с механическими, межатомных связей между частичками. При этом исчезает пространство между частичками – поры (рис. 5.5, а). Удалю пор повышена концентрация вакансий, поэтому при высоких температурах потоки вакансий движутся в глубь частиц, где их меньше, а навстречу идут потоки атомов и происходит заращивание пор и образование перемычек между частицами (рис. 5.5, б). Спекание проводят в печах с защитной атмосферой при температурах, составляющих 0,75 $t_{пл}$. Например, температура спекания железа 1100-1200°C, меди – 800-900 °C, молибдена – 2100-2300°C, а у сплавов температура спекания должна превышать температуру плавления наиболее легкоплавкого компонента. Время спекания 1-3 часа. Иногда прессование и спекание совмещают в одну операцию, называемую горячим прессованием (рис. 5.6).

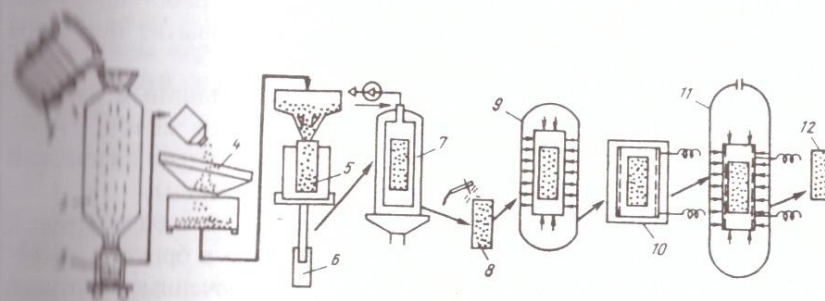


Рис. 5.6. Схема технологического процесса получения заготовок горячим газостатическим прессованием:

- 1 – индукционная печь; 2 – распылитель; 3 – бункер для порошка;
- 4 – виброгрохот для сортировки (рассеивания) порошка;
- 5 – капсула для порошка; 6 – вибратор; 7 – вакуумирование;
- 8 – герметизация (заварка) капсулы;
- 9 – холодное гидростатическое прессование;
- 10 – нагрев капсулы с порошком;
- 11 – газостатическое прессование; 12 – заготовка (В.Т. Жадан, П.И. Полухин и др.)

Порошковые сплавы делят на *антифрикционные, фрикционные, пористые, плотные, тугоплавкие, электротехнические твердые сплавы*.

Антифрикционные сплавы получают из порошков черных цветных металлов. Эти сплавы имеют различную пористость (объем пор до 20-30%). Иногда в них вводят 1-3% графита, который заполняет поры и служит как бы твердой смазкой, обеспечивая малый износ и малый коэффициент трения. К этим материалам относят пористое железо, сплавы Fe-графит, Fe-Cu, Fe-Cu-графит (до 25% Cu), Cu-Sn-графит (88% Cu, 10% Sn, 2% графита).

Фрикционные сплавы имеют высокие коэффициент трения, износостойкость, теплопроводность и прирабатываемость. Их применяют для тормозных устройств. Сплавы содержат 60-65% Cu, 5-8% Pb, 5-10% Sn, до 22% Ni, до 22% Fe, а также SiO_2 , графит, асбест. Они имеют низкую прочность, поэтому часто соединяются со стальной основой.

Пористые сплавы — у них объем пор может достигать 80%. Их используют для химически стойких фильтров, работающих при высоких температурах. Изготавливают эти сплавы из порошков латуни, бронзы, никеля и др.

Плотные сплавы применяют для деталей машин и измерительного инструмента. Их получают из порошков железа, стали, меди, бронзы, латуни. При этом упрощается технологический процесс получения изделий и экономятся материалы.

Тугоплавкие металлы и сплавы (вольфрам, молибден, титан и др.) получают холодным прессованием порошков в брикеты, спеканием в атмосфере водорода или в вакууме. Спеченные заготовки проковывают в прутки, из которых получают проволоку или листы. Вольфрам применяют для нитей накала в электроламповом и электровакуумном производстве; сплавы W-Mo — для электровакуумной аппаратуры, сплавы W-Mo-Ni — для изделий, впаиваемых в стекло.

Электротехнические сплавы применяют для электроконтактов, магнитов, сердечников индукционных катушек. Их получают из порошков железа, вольфрама, бронзы и графита, железа и никеля, а также специальных сплавов: Al-Ni-Cu, Al-Ni-Co-Cu. Эти сплавы по магнитным свойствам не уступают литым, но имеют более высокие механические свойства. Магнитомягкие изделия получают из порошка карбонильного железа или железа с никелем.

Твердые сплавы будут рассмотрены ниже.

6. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ТВЕРДОСТИ

Эти материалы применяют для резания, деформирования, шлифования. Их делят по твердости на три группы: *материалы повышенной твердости* (HV1500-2000); *высокой твердости* (HV2000-3000); *очень высокой твердости* (HV8000-10000).

К *материалам повышенной твердости* относят **т в е р д ы е сплавы**, которые по твердости значительно превосходят быстрорежущие стали, имеют высокие износостойкость, теплостойкость и модуль упругости, но уступают сталям по прочности. Их применяют для резания с высокой скоростью материалов повышенной твердости, а также для штамповки. Твердые сплавы получили широкое распространение для изготовления инструмента и наплавки поверхностей, что позволяет во много раз повысить производительность обработки. По способу производства их делят на *металлокерамические и литые*.

Металлокерамические твердые сплавы различают на основе карбидов вольфрама (вольфрамовые), карбидов титана и вольфрама (титановольфрамовые) и карбидов титана, вольфрама и тантала (титанотанталовольфрамовые) (рис. 6.1). Их структура представляет собой частицы карбидов, связанные эвтектикой на основе кобальта (рис. 6.2). Эти сплавы сохраняют высокую твердость и сопротивление износу до температур 800-1000°C. Свойства некоторых твердых сплавов приведены в табл. 6.1.

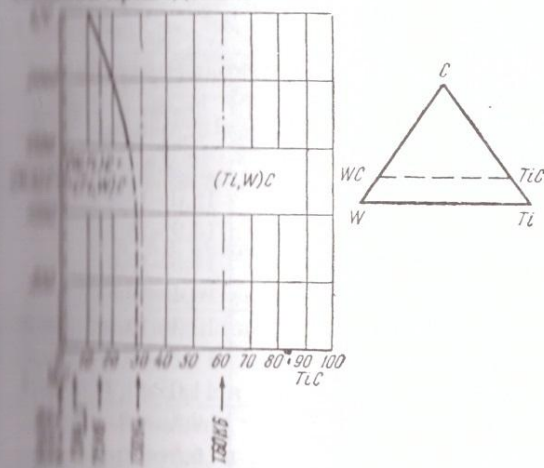


Рис. 6.1. Псевдобинарный разрез системы W-Ti-C

Вольфрамовые сплавы (BK2 — 98% WC, 2% Co) применяют для обработки резанием хрупких материалов (чугун, бронза, неметаллические материалы). Титановольфрамовые сплавы (T30K4 — 66% WC, 30% TiC, 4% Co) применяют для резки вязких материалов (сталь, латунь). Титанотанталовольфрамовые сплавы (TT7K12 —

81% WC, 4% TiC, 3% TaC, 12% Co) используют для обработки труднообрабатываемых материалов (быстрорежущая сталь, жаропрочные сплавы). Из металлокерамических сплавов изготавливают также штампы, пресс-формы, фильеры, матрицы для прессования и другой инструмент.

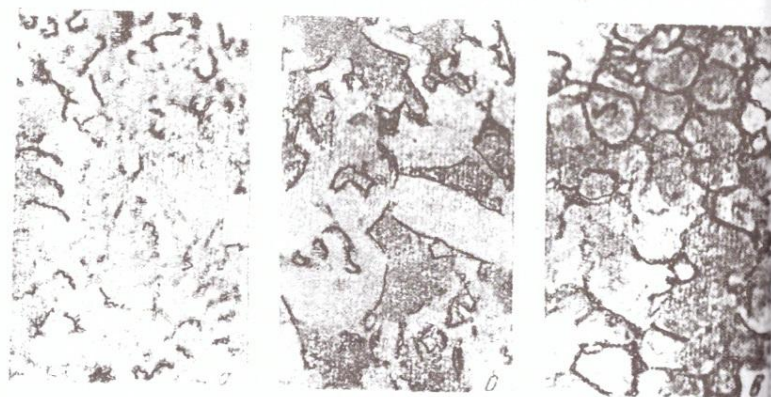


Рис. 6.2. Микроструктура твердых сплавов, $\times 100$
а – BK3, б – T15K6, в – T30K4

Таблица 6
Свойства некоторых твердых сплавов (гарантируемые)

Группа сплава	Марка сплава	Состав*, %			Сопротив. изгибу, мм^2	Плотность, г/см^3	Твердость HRC
		WC	TiC	Co			
BK	BK2	98	-	2	1000	15,0–15,4	90
	BK3	97	-	3	1000	14,9–15,3	89
	BK6	94	-	6	1200	14,6–15,0	88
	BK8	92	-	8	1300	14,4–14,8	87
BTK	T5K10	85	5	10	1150	12,3–13,2	88
	T14K8	78	14	8	1150	11,2–12,0	89
	T15K6	79	15	6	1100	11,0–11,7	90
TK	T30K6	66	30	4	900	9,5–9,8	92
	T60K	36	60	6	750	6,5–7,0	90

* По исходной шихте (соотношение количества порошков перед спеканием), но это не характеризует соотношение фаз в спеченном материале.

Литые твердые сплавы применяют для наплавки быстроизнашивающихся деталей оборудования (штампов, ножей). К этим сплавам относят стеллиты и сормайтты. Стеллиты – это сплавы на основе вольфрама, хрома, кобальта (B2K – 1,8+2,25% C, 28-32% Cr, менее 2% Ni). Напавленный слой имеет высокую твердость и жаростойкость до температур 700-800°C, а также высокую коррозионную стойкость в ряде сред. Структура стеллитов представляет собой эвтектику, состоящую из твердого раствора и карбидов хрома. Сормайтты – это высокоуглеродистые сплавы на железохромистой основе. Сормайт № 1 – это заэвтектический высокохромистый чугун, структура которого состоит из первичных хромистых карбидов и эвтектики (рис. 6.3, а). Сормайт № 2 – это подэвтектический белый хромистый чугун со структурой перлита и карбидной эвтектики (рис. 6.3, б). Сормайтты работают в условиях трения-скольжения при температурах от комнатной до 500-600°C без ударных нагрузок. Из них изготавливают клапаны двигателей внутреннего сгорания, ими наплавляют стальные и чугунные изделия, после чего их подвергают отжигу ($t = 850-900^\circ\text{C}$) с последующими закалкой и отпуском. Твердость на поверхности изделия достигается 60-62 HRC.

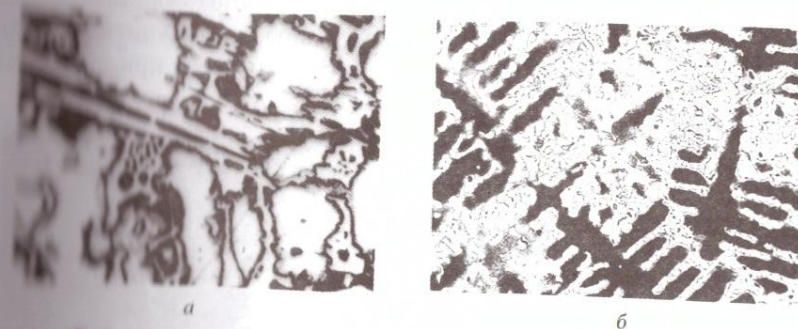


Рис. 6.3. Микроструктура сплавов сормайт № 1 (а) и № 2 (б)

Материалы высокой твердости используют как абразивные материалы для шлифования сталей, чугунов и др. сплавов. Применяют их в виде монокристаллов, которые закреплены в специальных абразивных кругах (рис. 6.4). Эти материалы являются крупными, что положительно, ибо они при шлифовании не деформируются, а скалываются и это делает абразив пригодным для дальнейшего шлифования. Применяют круги с электрокорундом (Al_2O_3) для шлифования сталей (HV2200-2500, прочность при

изгибе 80 МПа, температура размягчения 1800°C), а также круги карбидом кремния, главным образом, для шлифования цветных сплавов.

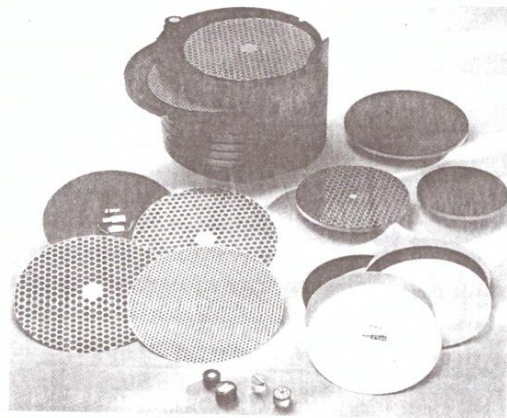


Рис. 6.4. Абразивные круги для шлифования

марганцевый сплав); последний отводит тепло от образовавшихся алмазов. Алмаз динамического синтеза можно получить, подвергая графит взрывному воздействию, что применяют при обработке серого чугуна (рис. 6.5).

Алмаз применяют в технике. Алмазными пилами распиливают камни. При бурении горных пород в коронки буров вставляют кристаллики алмаза, причем коронки врезаются в породу и столбик породы остается внутри бура; при его исследовании можно увидеть порядок залегания пород, что важно при разведке месторождений полезных ископаемых. При взрыве пород отвер-



Рис. 6.5. Частицы алмаза динамического синтеза

Материалы особой высокой твердости алмазы (HV10000) модуль упругости 800000 МПа). Алмазы бывают природные и искусственные. Среди природных веществ это самый твердый материал. Искусственные алмазы получают методом статического синтеза, когда в камеры высокого давления с определенной температурой помещают графит, катализатор никель

для динамита также высверливают алмазными бурами. Фильеры для получения проволоки толщиной от десятых до тысячных долей мм из твердых металлов и сплавов, меди, нити парашютной ткани изготавливают из алмаза, в котором просверливают дырочки. Алмазные фильеры отличаются прочностью и износостойкостью. В граверных инструментах, делительных машинах, твердомерах, сверлах для камня и металла вставлены алмазные острия. Алмаз используют для резания особо твердых (фарфор, стекло) и износостойких материалов, а также шлифования твердых камней, стали, твердых и сверхтвердых сплавов. Ответственные детали двигателей в авиационной промышленности обрабатывают алмазными резцами и сверлами. Сам алмаз может резаться, шлифоваться, полироваться только алмазом.

Кубический нитрид бора — новый материал, получаемый при высоких давлениях. Он имеет твердость (HV8900-9000), но примерно одинаковые с алмазом модули упругости и прочности, устойчив против окисления до 1400°C, в то время как алмаз при температуре выше 1800°C превращается в графит. Нитрид бора применяют для шлифования сталей высокой твердости, снятия слоя значительной толщины. При этом шлифование не сопровождается перегревом, а степень чистоты обработанного слоя очень высока. Он пригоден также для резки ряда металлов.

7. БИМЕТАЛЛЫ

Биметаллы представляют собой двух- и многослойные металлы. Часто работоспособность металлического изделия (износостойкость, сопротивление усталости, коррозионная стойкость) повышается специальной поверхностной обработкой, приводящей к получению на поверхности иной структуры. Биметаллы уже в исходном состоянии являются структурно-неоднородными, поскольку состоят из двух и более слоев разных металлов. В биметаллах плакирующий или защищающий слой прочно соединен по всей поверхности соприкосновения с основным металлом.

Биметаллы получают заливкой или сборкой в пакет, а потом совместной пластической деформацией разных металлов. Качество соединения плакирующего слоя с основой определяется испытанием на срез, причем сопротивление срезу должно быть не ниже, чем у самого слабого слоя. При производстве биметаллов очень

важно диффузионное перераспределение компонентов между слоями для обеспечения хорошего сцепления или диффузионной сварки. Если между слоями образуются новые хрупкие фазы, тогда применяют специальные прослойки, препятствующие диффузии (например, прокладка из никеля не пропускает углерод).

Примером биметалла является плакированный дюралюминий: плакирующий слой – чистый алюминий, основной слой – дюралюминий. Но чаще применяют существенно разные металлы или сплавы: основа – углеродистая или низколегированная сталь, плакирующий слой – нержавеющая сталь, никель, монельметалл. Большое значение имеет соотношение слоев: плакирующий слой занимает 10-20% от общей толщины, но не менее 1,5-2,0 мм.

Главное преимущество биметалла – его меньшая стоимость в сравнении с такими же монометаллическими изделиями из плакирующего материала, который обычно является дорогостоящим.

8. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Композиционные материалы – это новый вид конструкционных материалов, состоящих из разнородных материалов с резко различными свойствами и с четкой границей между ними. Они состоят из матрицы и наполнителя или упрочнителя. Классифицируют композиционные материалы по нескольким признакам:

- материалу матрицы и армирующих элементов;
- геометрии компонентов;
- структуре и расположению компонентов;
- методу изготовления.

Общее название композиционных материалов происходит от названия материала матрицы: композиты с металлической матрицей называются *металлическими*, с керамической – *керамическими*, с полимерной – *полимерными*.

По характеру распределения армирующего компонента композиционные материалы делят на два основных класса: *композиты с упорядоченным армированием* и *композиты с неупорядоченным армированием*.

Свойства композиционных материалов зависят от свойств объемной доли матрицы и упрочнителя, а также прочности связи между ними. Матрица и упрочнитель должны дополнять друг друга, например, пластичная матрица и прочный, но хрупкий упроч-

нитель. Как правило, упрочнитель должен иметь высокие модуль упругости, прочность, термостойкость, химическую инертность.

Композиционные материалы обычно делят на: *волоконистые*, *дисперсные* и *слоистые*.

Волоконистые композиционные материалы содержат волокна материала-упрочнителя (проволока из вольфрама, молибдена, стали, волокна из стекла, керамики, полимера, углерода), расположенные в матрице из металла, полимера, керамики. Применяют также волокна из нитевидных кристаллов (Al_2O_3 , SiC). По ориентировке волокон композиционные материалы могут быть *однонаправленными* (рис. 8.1, а) или *ориентированными в двух и более направлениях* (рис. 8.1, б). По размерам композиционные материалы бывают с *непрерывными* или *короткими дискретными* волокнами, диаметр которых составляет от нескольких микрон до долей миллиметра.

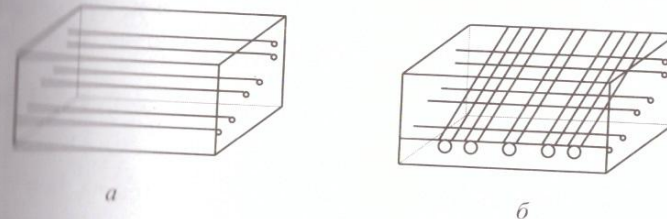


Рис. 8.1. Схема волоконистых композитов

Волоконистые композиционные материалы имеют высокие прочность и жесткость. В них волокна являются главными компонентами, принимающими нагрузку, которую передает им матрица. Матрица, в свою очередь, связывает волокна вместе и защищает их от повреждения. Прочность композиционных материалов – σ_k зависит от механических свойств волокон и матрицы, их объемной доли, распределения, ориентировки, размеров и прочности связи на границе:

$$\sigma_k = \sigma_m v_m + \sigma_b v_b, \quad (8.1)$$

где σ_m – прочность матрицы, σ_b – прочность волокон, v_m – объемная доля матрицы, v_b – объемная доля волокон.

Эти материалы получают *заливкой* волокон, набранных в определенной форме, жидким металлом (например, волокна вольфрама заливают сплавом никрома) или *пропиткой* волокон расплавом матрицы.

Дисперсные композиционные материалы состоят из частиц металлов, нитридов, карбидов, боридов, равномерно распределен-

ных в матрице (рис. 8.2). Эти композиты производят методом порошковой металлургии.

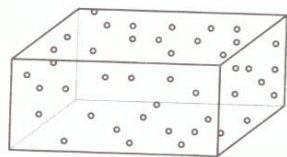


Рис. 8.2. Схема дисперсного композита

В качестве матрицы используют металлы или металлические порошки (например, порошок САП). При нагружении таких материалов основную нагрузку несет матрица, а частицы упрочнителя служат препятствиями для движения дислокаций. Степень дисперсионного упрочнения зависит от размеров частиц и их объемной доли, формы и модуля сдвига частиц, расстояния между ними. Оптимальное содержание частиц 2-20%, размеры частиц 0,01-0,1 мкм, расстояние между ними от 0,1 до 1 мкм. Эти композиты работают при температурах до 1200°C. Примером дисперсных композиционных материалов являются карбидостали, состоящие из зерен карбида титана, равномерно распределенных в стальной матрице.

Слоистые композиционные материалы – это, собственно, биметаллы (рис. 8.3).

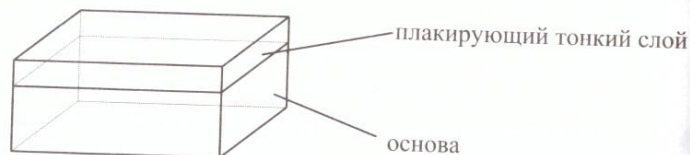
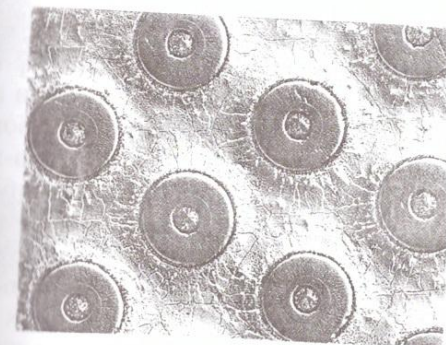


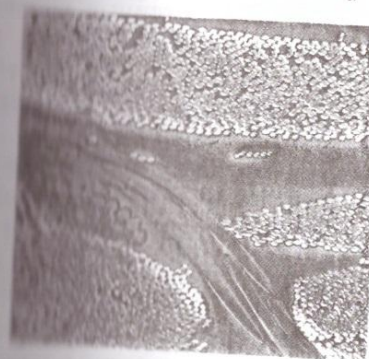
Рис. 8.3. Схема слоистого композита.

В слоистых композитах слои не обязательно должны быть сплошными пластинами, а могут быть заполнены упорядоченно расположенными в одной плоскости отдельными пластинами или волокнами.

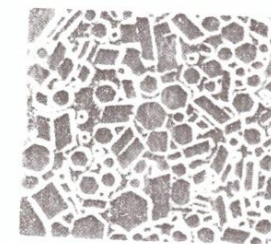
Слоистые композиты нового поколения (микрослойные материалы) получают в результате осаждения из паровой фазы в вакууме после электронно-лучевого испарения веществ. Эти материалы могут быть высокопрочными при комнатной температуре, жаропрочными при высоких температурах. Толщины слоев составляют несколько микрометров и даже доли микрометров. Перспективными являются микрослойные материалы типа сплав – терметаллид, сплав – кермет, сплав – оксид, оксид – оксид.



a



б



в



г

Рис. 8.4. Структура композиционных материалов:

a – волокна SiC в матрице из титанового сплава;

б – графит в эпоксидной матрице;

в – нитевидные кристаллы сапфира в серебряной матрице;

г – сталь 40-серый чугун с промежуточным слоем

Для качественного диффузионного соединения отдельных частей изделий, а также производства изделий сложной формы из труднодеформируемых сплавов разработаны трансформируемые многослойные материалы, которые также получают путем кристаллизации из газовой фазы, затем при нагреве в результате развития физико-химических реакций в твердом состоянии, или если какой-либо слой плавится – то с участием жидкой фазы, происходит трансформация микрослойных композиций в однородный сплав.

На рис. 8.4 показана микроструктура композиционных материалов разных типов. Одним из древнейших композиционных материалов является булатная сталь, структура которой представляет собой сложно переплетенные волокна, имеющие разный химический состав, в первую очередь, содержание углерода (рис. 8.5). В зависимости от вида рисунка этих волокон различают *византийский* (дамасские клинки), *русский* (харалужные мечи), *индийский*, *японский* булат.

По методам изготовления композиты делят на материалы, полученные *жидкофазными* или *твердофазными* методами. *Жидкофазным* относят пропитку, непрерывное литье, вакуумное всасывание, направленную кристаллизацию эвтектических сплавов, которые являются природными композитами – чугуны, силумины, другие цветные сплавы (рис. 8.6). Одной из разновидностей эвтектических композитов является новый класс конструктивных материалов под названием **ТИКАД**, представляющий собой титановую металлокерамику (на базе системы Ti-Si), упрочненную эвтектическими фазами. Эти материалы имеют тепловые, физико-механические и физические свойства на уровне керамических материалов, но превосходят керамику по способности работать в условиях динамических нагрузок. Эти сплавы обладают высокими жаропрочностью и жаростойкостью, а также высокими значениями вязкости разрушения при температурах 700–850°C, что определяет их перспективность как материалов для деталей цилиндропоршневой группы двигателей внутреннего сгорания нового поколения и в современном турбостроении. К *твердофазным* методам относят все виды обработки давлением, а также сварку взрывом, диффузионную сварку.

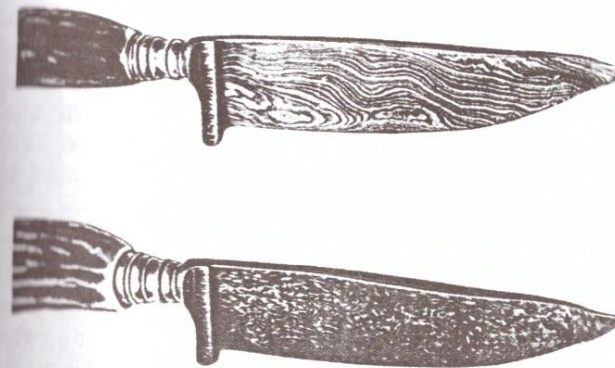


Рис. 8.5. Дамасские клинки – старейшие композиционные материалы

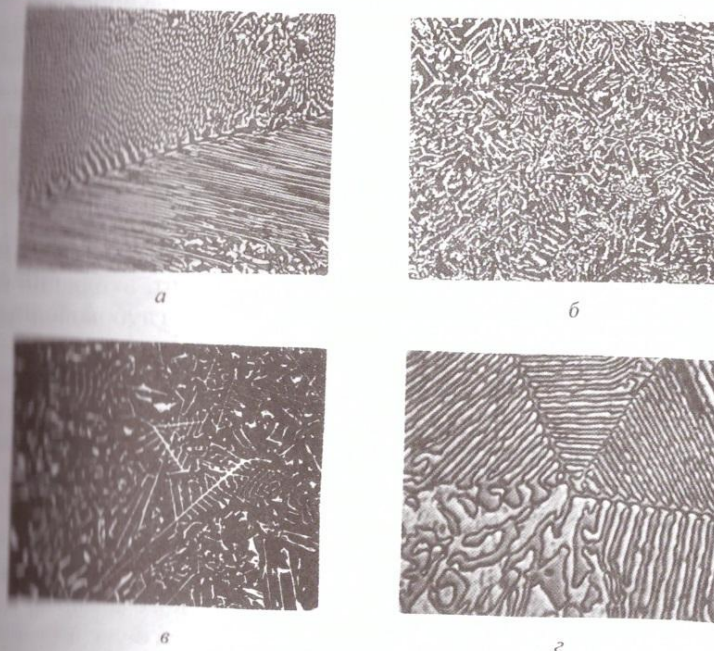


Рис. 8.6. Эвтектики – природные композиционные материалы:
а – Sb-ZnSb, б – Pb-Sb, в – Sb-Ge, г – Al-Ge (Т.М. Шпак)

Технология изготовления композиционного материала зависит от вида его компонентов и назначения (рис. 8.7-8.9).

Для стабильности композита необходимо, чтобы его компоненты (матрица и наполнитель) были совместимыми. Существует два вида совместимости: *химическая* и *механическая*. *Химическая совместимость* складывается из термодинамической и кинетической совместимостей. *Термодинамическая совместимость* — это способность матрицы и армирующих элементов находиться в термодинамическом равновесии неопределенное время при температурах изготовления и эксплуатации композита (материалы почти нерастворимы друг в друге). *Кинетическая совместимость* — это способность компонентов композита длительное время находиться в состоянии метастабильного равновесия, контролируемого скоростью диффузии, адсорбции и другими факторами. *Механическая совместимость* — это соответствие упругих постоянных, коэффициентов теплового расширения, пластичности компонентов, позволяющее достичь высокой прочности связи, необходимой для передачи напряжений через поверхность раздела. Многообразие составляющих композитных материалов, а также схем армирования, используемых при их создании, позволяет направленно регулировать прочность, жесткость, интервал рабочих температур и другие свойства путем подбора состава и соотношения компонентов и макроструктуры композита.

Композиционные материалы не только по прочности, но и по другим свойствам превосходят каждый компонент, входящий в их состав. Они применяются в самолетах, ракетах, глубоководных и космических аппаратах, транспортных устройствах.

Созданы композиционные материалы, выдерживающие большие нагрузки, подвергающиеся большому тепловому воздействию, выдерживающие частые резкие смены температур. Например, введением волокон асбеста в керамику можно повысить в несколько раз ее способность выносить тепловые удары. Волокна асбеста, как стальная арматура железобетона, связывают зерна огнеупора и удерживают их при резких перепадах температур от распада. Если изготовить трубку из керамического шамота, добавив в качестве высокотемпературного связующего скелета волокна каолина, то термостойкость шамота возрастает в десятки раз.

Разработана группа композиционных материалов, упрочненных проволоками. Такие материалы разделяются на армированные проволоками, сетками и проволочными волокнами ограниченной

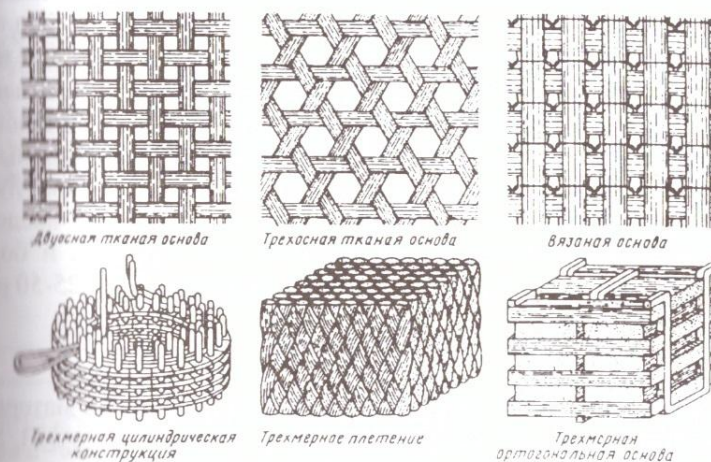


Рис. 8.7. Тканые и трехмерные структуры композиционных материалов

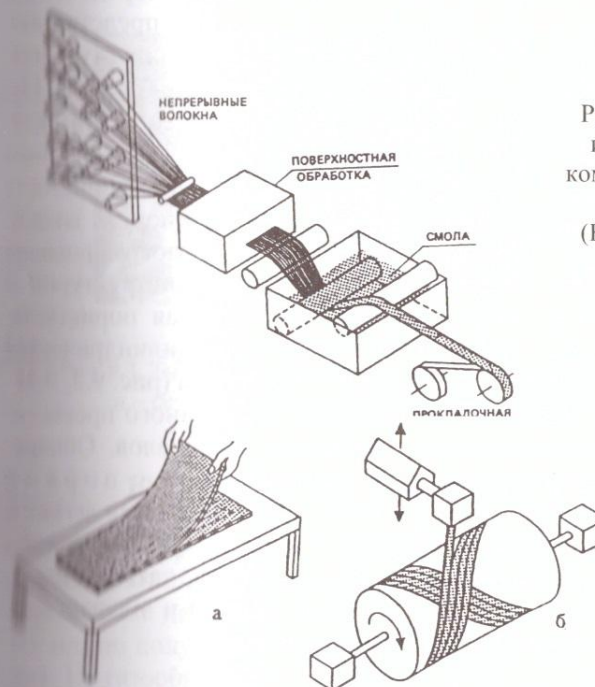


Рис. 8.8. Схема изготовления композиционного материала (В.И. Фистуль)

Рис. 8.9. Схема изготовления многослойного композиционного материала: а — листовой материал; б — намотанный материал (В.И. Фистуль)

длины. В последнем случае отдельные проволоочные волокна располагаются в матрице в виде включений. Прочность кобальта, хрома и других сплавов, армированных вольфрамовой или молибденовой проволокой при температурах 300-1100°C, повышается несколько раз. Армирование серебра волокнами окиси алюминия повышает его прочность в пять раз. Алюминий, упрочненный волокнами окиси кремния, имеет прочностные свойства лучших алюминиевых сплавов. По данным ряда исследований, введение вольфрама частиц тугоплавких оксидов или карбидов и бора повышает его длительную прочность и срок службы в 25-50 раз.

9. ГАЗАРЫ

Газары — это новый класс газоармированных материалов. В системах металл-водород (Fe-H, Ni-H, Mn-H, Cu-H, Al-H, Mg-H, W-H, Mo-H, Ti-H, Be-H, Cr-H) реализуется газозвтектическое превращение (рис. 9.1): $\text{Ж} \rightarrow \alpha + \text{H}_2$.

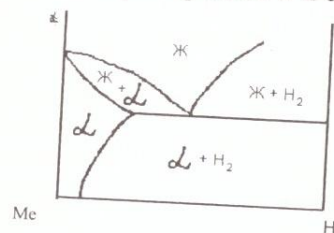


Рис. 9.1. Диаграмма равновесия Me-H

При газозвтектическом превращении образуется упорядоченная структура газарит, представляющая собой поликристаллическую матрицу α -твердого раствора и поры. Основными параметрами газарита являются средний диаметр пор d , длина пор L , отношение d/L , пористость $V_{\text{пор}} / V_{\text{ме}}$ и плотность пор. В зависимости от режима газоармирования могут быть получены материалы с разными макроструктурами. Варианты макроструктуры: сфероидная пористость, радиально-эллипсоидная пористость, аксиальная цилиндрическая пористость и другие пористомонолитные структуры (рис. 9.2, 9.3).

Газары имеют прочность и пластичность, намного превосходящие свойства ранее известных пористых материалов. Обнаружено явление упрочнения материалов с порами диаметром менее 10 мкм. Газары можно использовать как легкие прочные конструкционные материалы, а также в качестве основы для фильтров, самосмазывающихся подшипников, катализаторов, теплообменников, поглотителей лучистой энергии и энергии ультра, распылителей и смесителей жидкостей и газов.

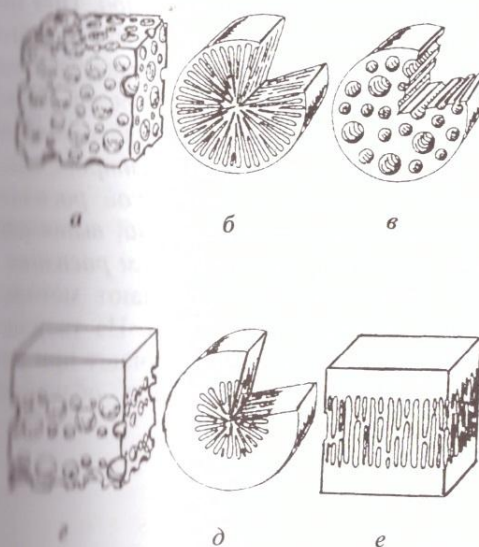


Рис. 9.2. Варианты макроструктуры газаров:
а — сфероидная пористость;
б — радиально-эллипсоидная пористость;
в — аксиальная цилиндрическая пористость;
г, д, е — пористомонолитные структуры (В.И. Шаповалов)

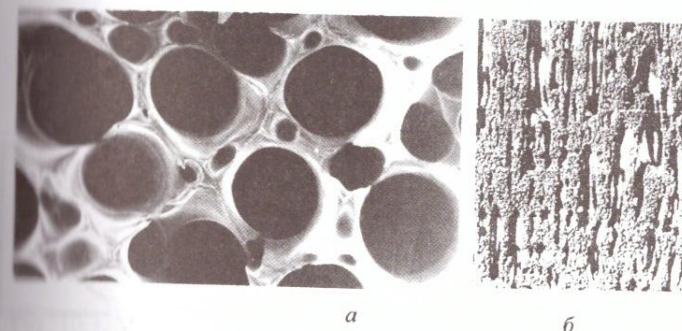


Рис. 9.3. Типичная структура газарита с эллипсоидальными порами:
а — сечение поперек пор; б — вдоль пор (В.И. Шаповалов)

10. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Аморфные металлы и сплавы — это новый класс металлических материалов с уникальными свойствами, которые также называют металлическими стеклами. Их можно получить из газообразного, жидкого и твердого состояний. Из газообразного состояния аморфные сплавы получают ме-

тодами вакуумного напыления, распыления, электролитической и химической металлизации, химического осаждения пара. При получении аморфного сплава из жидкости существует много методов, общим приемом которых является быстрое соприкосновение малой порции жидкости с хорошо отводящей тепло средой (холодильником). Пластины получают методом выстреливания или экструзии расплава (рис. 10.1), ленты получают центробежной закалкой жидкости, закалкой на диске и прокаткой расплава (рис. 10.2), проволоку получают экструзией расплава, вытягиванием нити из вращающегося барабана, вытягиванием расплава в стеклянном капилляре (рис. 10.3); порошки получают методом распыления и кавитационным методом (рис. 10.4). Из твердого кристаллического состояния аморфные сплавы получают при различного рода высокоэнергетических воздействиях: облучении, большие пластические деформации.

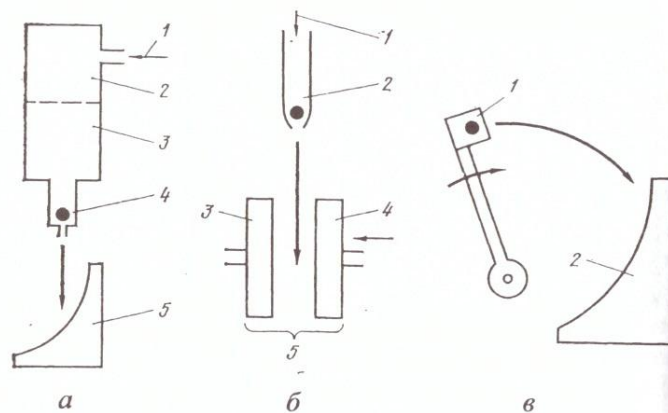


Рис. 10.1. Методы получения тонких пластинок:
а – метод выстреливания: 1 – газ под давлением;
2 – камера высокого давления; 3 – камера низкого давления;
4 – капля расплава; 5 – холодильник;
б – метод молота и наковальни: 1 – газ под давлением;
2 – капля расплава; 3 и 4 плиты (молот и наковальня); 5 – холодильник;
в – метод экстракции расплава (вращающиеся катапульты):
1 – капля расплава; 2 – холодильник (К. Судзуки, Х. Фудзимори)

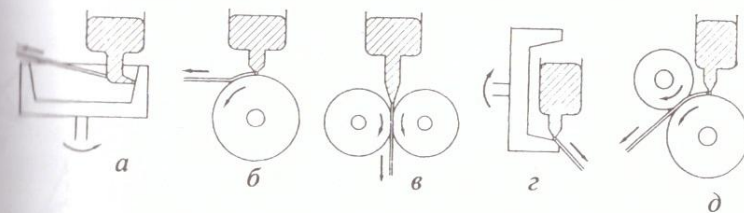


Рис. 10.2. Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава:
а – центробежная закалка; б – закалка из диска;
в – прокатка расплава; г – центробежная закалка;
д – планетарная закалка на диске
(К. Судзуки, Х. Фудзимори)

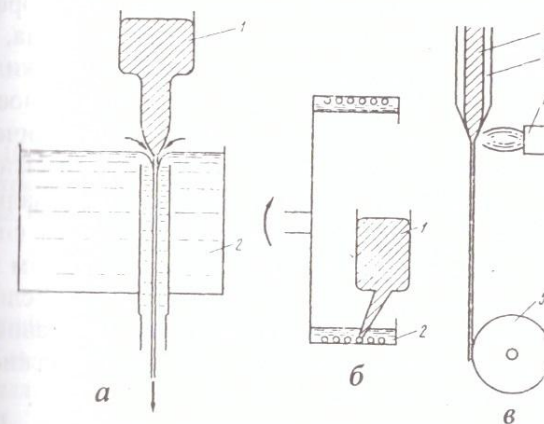
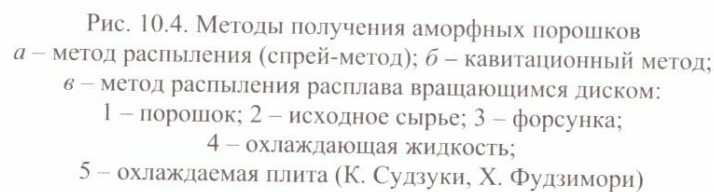


Рис. 10.3. Методы получения тонкой проволоки из расплава:
а – протягивание расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава);
б – вытягивание нити из вращающегося барабана;
в – вытягивание расплава в стеклянном капилляре:
1 – расплав;
2 – охлаждающая жидкость; 3 – стекло; 4 – форсунка;
5 – смотка проволоки (К. Судзуки, К. Фудзимори)



Самый распространенный метод получения аморфных сплавов – из жидкости путем быстрого охлаждения, когда, проскакивая температуру кристаллизации, переохлажденная жидкость достигает температуры стеклования (рис. 10.5). Аморфное состояние является структурно метастабильным и термодинамически неравновесным. Для большинства систем температура стеклования равна $0,35 \div 0,6 T_{кр}$. Легко аморфизуются сплавы с минимальной разницей температур $T_{кр} - T_{ст}$. Металлические сплавы, способные к стеклованию, характеризуются чрезвычайно сильным увеличением вязкости расплава при температурах ниже $T_{кр}$. Если в системе имеется эвтектика с низкой точкой плавления по сравнению с температурами плавления компонентов, то эвтектические расплавы легко аморфизуются.

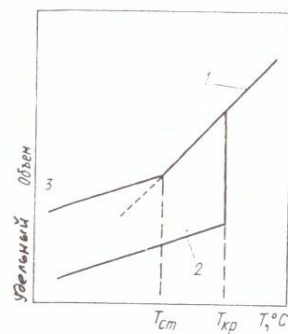


Рис. 10.5. Схема изменений удельного объема жидкой фазы (1), кристалла (2) и аморфной фазы (3) в зависимости от температуры и при фазовых переходах жидкость-кристалл ($T_{кр}$), переохлажденная жидкость-аморфное состояние (T_{cm})

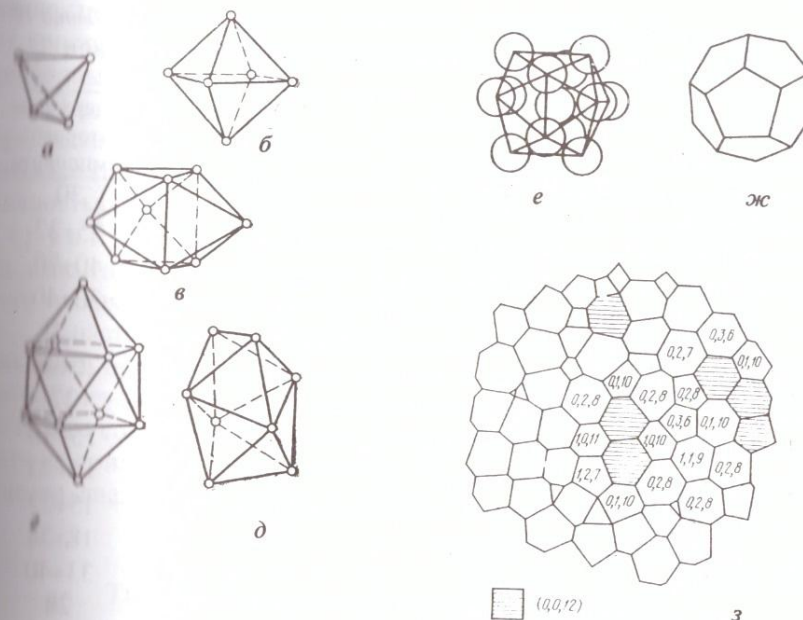


Рис. 10.6 Модели аморфных структур: пять полиэдров Бернала (a – тетраэдр, b – октаэдр, c – тригональная призма, e – архимедова трипризма, d – тетрагондодекаэдр), e – икосаэдр, $ж$ – полиэдр Вороного, $з$ – расположение полиэдров Вороного

Классифицируют аморфные сплавы на две группы: *металл-металл* и *металл-неметалл*. Металлы, входящие в систему *металл-металл*: Mg, Ca, Be, Ti, Hf, V, Nb, Ni, Pd, Cu, Zn, Al, Fe, Ag, Ta, Co, Pt, Au и др. Металлы, входящие в систему *металл-неметалл*: Cr, Mo, W, Sn, Ge, но могут быть и некоторые элементы из системы металл-металл. Содержание неметалла может достигать 15+30%, это C, Si, B, P.

Состав аморфных сплавов принято записывать в атомных % в виде индексов – это не формулы химического состава. В табл. 10.1 приведены составы аморфных сплавов.

Основным параметром, характеризующим склонность сплава к закалке, является критическая скорость охлаждения — это минимальная скорость, при которой не происходит кристаллизация. Для многих сплавов она составляет $10^5 \div 10^6$ К/с, у сплавов палладия ниже (табл. 10.2).

Таблица 10.1

Химические составы некоторых аморфных сплавов

Система	Содержание второго компонента	Система	Содержание второго компонента
Ca-Ag	12,5÷42,5	La-Cu	30
Ca-Cu	12,5÷62,5	Mg-Zn	25÷32
Ca-Zn	17,5÷62,5	Ta-Ni	40÷70
Cu-Cd	33÷45	Ti-Ni	30÷40
Cu-Hf	40	Ti ₅₀ -Be ₄₀ -Zr ₁₀	
Cu ₄₀ -Ti ₃₀ -Nb ₃₀		U-Co	20÷40
Fe-Zr	9÷11	U-V	27
Hf-Ni	20÷89	Al-Si	15÷40
La-Ag	25	Pd-Co	15÷23
Pb-Au	25	Pd-Si	15÷23
Co-Ti	21÷23	La-Al	18÷34
La-Ni	22	Te-Ag	33÷40
Zn-Co	22÷90	Zr-Co	28
Zr-Be	30÷50	Zr-Ni	20÷40

Таблица 10.2

Критические температуры и скорости охлаждения для аморфизации

Состав	T _{пл.} , К	T _{ст.} , К	V _{кр.} , К/с
Ni	1725	425	$3 \cdot 10^{10}$
Fe ₉₁ -B ₉	1628	600	$2,6 \cdot 10^7$
Co ₇₅ -Si ₁₅ -B ₁₀	1383	785	$3,5 \cdot 10^5$
Fe ₇₉ -Si ₁₀ -B ₁₁	1418	818	$1,8 \cdot 10^5$
Ni ₇₅ -Si ₈ -B ₁₇	1340	782	$1,1 \cdot 10^5$
Pt ₆₀ -Ni ₁₅ -P ₂₅	875	500	$4 \cdot 10^3$
Pd ₄₀ -Ni ₄₀ -P ₂₀	816	602	120
Te	723	290	$3,2 \cdot 10^6$
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	1258	736	$2,8 \cdot 10^4$
Pd ₈₂ Si ₁₈	1071	657	$1,8 \cdot 10^3$
Au ₇₈ Ge ₁₄ Si ₈	629	293	$7,4 \cdot 10^5$

К особенностям строения аморфных сплавов относят: ближний порядок в расположении атомов, отсутствие кристаллической решетки и четко локализованных дефектов (хотя есть вакансии

дислокации, дисклинации, имеющие свои особенности, в отличие от кристаллического состояния, а также специфический дефект – свободный объем).

Поликластерная модель аморфной структуры предполагает в качестве структурного элемента многогранник или полиэдр (кластер) с симметрией, которая несовместима с периодичностью. Существует несколько моделей аморфных структур: Бернала, Вороного и другие (рис. 10.6), кроме того, известны дислокационные и дисклинационные модели аморфного состояния, предложенные Эшби, Ли, Гилманом.

В настоящее время аморфные сплавы получены в виде тонких лент, проволоки, гранул, чешуек. Они находят применение в технике из-за необыкновенных свойств, недостижимых в кристаллическом состоянии: высокой прочности и твердости (табл. 10.3), хотя их применение сдерживается малыми размерами изделий, например, диаметр аморфной проволоки составляет 200 мкм.

Таблица 10.3

Твердость и прочность аморфных сплавов

Сплав	Твердость, HV	σ_b , ГН/м ²	Модуль Юнга E, ГН/м ²	σ_b / E	HV / σ_b
Fe ₈₀ P ₂₀	700	-	-	-	-
Fe ₈₀ B ₂₀	1080	3,5	170	0,020	3,1
Fe ₆₃ Mo ₂₀ C ₁₈	970	3,9	-	-	2,9
Co ₉₀ Zr ₁₀	600	1,9	-	-	3,2
Co ₄₄ Mo ₁₆ C ₂₀	1190	3,9	-	-	3,1
Ni ₈₀ Si ₁₀ B ₁₂	860	2,5	80	0,034	3,4
Ti ₅₀ Cu ₅₀	610	-	100	-	-
Co ₇₀ Si ₁₅ B ₁₂	910	3,1	90	0,034	3,0
Co ₅₀ Cr ₁₆ C ₁₈	890	3,3	-	-	2,7
Ni ₈₀ Zr ₁₀	550	1,8	-	-	3,1
Pd ₈₀ Si ₂₀	325	1,4	68	0,020	2,4
Cu ₅₀ Zr ₅₀	410	1,9	-	-	2,7
Ni ₈₀ Ni ₂₀	893	-	132	-	-

Кроме того, что аморфные сплавы являются высокопрочными, следует отметить, что отношение σ_b/E для них составляет 0,02–0,03 – это почти половина от теоретической прочности (0,05) и значительно выше, чем для кристаллического состояния (10^{-5} – 10^{-2}).

Максимальную прочность имеет сплав $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ($\sigma_{\text{в}}=3500 \text{ Мн/м}^2$). Пример использования аморфной проволоки – шинный корд.

Аморфные сплавы, в основном, менее коррозионностойкие, чем кристаллические, их коррозионная стойкость максимальна при наличии хрома. Такие сплавы являются *коррозионностойкими*. Сплав $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ превосходит по стойкости в агрессивных средах даже металлический тантал. Сплав применяют для фильтров, электродов, работающих в кислотах и морской воде.

Магнитомягкие аморфные материалы, кроме хороших магнитных характеристик (высокой индукции насыщения), обладают хорошим электросопротивлением, высокими твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью. Это практически изотропные аморфные материалы. Из них изготавливают детали звуковых производящих устройств (микрофонов, магнитофонов, телевизоров и т.д.), трансформаторов (сплавы $\text{Fe}_{82}\text{Co}_8\text{Si}_5\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$).

Инварные аморфные материалы имеют при температурах до 600°C постоянные коэффициент линейного расширения и модуль Юнга. Их применяют для упругих элементов термовесов и термодатчиков (сплав $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$).

Эталонные электросопротивления изготавливают из аморфного сплава $\text{Ni}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$.

Некоторые аморфные сплавы обладают сверхпроводимостью.

Таким образом, аморфные сплавы обладают уникальным сочетанием свойств и могут иметь свойства, не встречающиеся у кристаллических материалов. К их недостаткам относят невысокую термическую устойчивость, нестабильность во времени, малые размеры изделий, несвариваемость. Потребности в этих материалах имеют электронная, электротехническая, приборостроительная промышленность и др. Фактически это новая технология металлургического производства, которая отличается от традиционных технологий тем, что конечный продукт получается непосредственно из расплава в процессе одной операции – непрерывной разливки, минуя многоступенчатый и трудоемкий цикл множества операций (в том числе таких энергозатратных, как обработка давлением). Эта технология имеет черты *безотходной технологии*. Аморфные сплавы могут заменять более дорогостоящие и дефицитные кристаллические материалы.

11. СТАЛИ И СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

11.1. МАГНИТНЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Магнитными (ферромагнитными) являются материалы, в которых собственное (внутреннее) магнитное поле в сотни и тысячи раз превосходит вызвавшее его внешнее магнитное поле. У магнитных материалов ниже точки Кюри наблюдается упорядоченное с параллельной (ферромагнетизм) или антипараллельной (антиферромагнетизм) ориентацией расположение спинов магнитных моментов соседних атомов в решетке.

Магнитные материалы имеют доменную структуру. Домены – это области кристалла, в которых намагниченность ориентирована вдоль оси намагниченности и которые разделены между собой доменными границами двух типов – 180° и 90° .

Магнитные сплавы подразделяются на три группы: *магнитотвердые сплавы* с высокой коэрцитивной силой H_c (рис. 11.1, а); *магнитомягкие сплавы* с малыми коэрцитивной силой H_c (рис. 11.1, б) и потерями на гистерезис (особую группу составляют сплавы с высокой начальной магнитной проницаемостью, которые должны интенсивно намагничиваться в слабых полях – они также являются магнитомягкими); *немагнитные сплавы*.

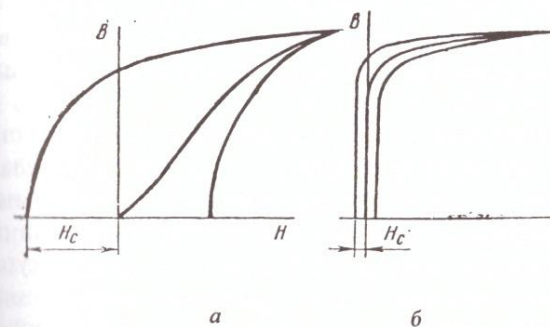


Рис. 11.1. Гистерезисная кривая для магнитотвердого (а) и магнитомягкого (б) сплавов

Магнитотвердые сплавы применяются для постоянных магнитов. Это углеродистые стали У10 и У12, хромистые

стали (1% С или 1,5% С, 3% Cr), которые применяют для магнитов больших размеров. Кобальтовые стали (кроме Cr содержат от 5 до 15% Co) обладают наиболее высокими магнитными свойствами, хотя из-за дефицитности кобальта применение их ограничено. Сплавы Fe-Ni-Al – “альники” используют для мощных магнитов малых габаритов и массы. Эти сплавы не поддаются механической обработке, поэтому их изготавливают отливкой, либо металлокерамическим способом с последующим шлифованием. Значение коэрцитивной силы у этих сплавов достигается при содержании 13% Al, причем, чем выше содержание в сплаве никеля, тем выше абсолютное значение коэрцитивной силы. Получение высокой коэрцитивной силы в сплавах “альники” достигается также закалкой, при которой высокотемпературная β -фаза с ОЦК решеткой распадается с образованием высокодисперсных ферромагнитных фаз с ОЦК решеткой: β_1 (твердый раствор на основе железа) и β_2 (твердый раствор на основе соединения NiAl). Такая гетерогенная структура с когерентными межфазными границами обеспечивает высокие магнитные свойства. Для получения высоких магнитных свойств стали и сплавы подвергают термической обработке: нормализации, закалке в воде или масле, обработке холодом и низкому отпуску. Обработка холодом устраняет парамагнитный остаточный аустенит.

В последнее время применяют магнитные деформируемые текстурованные сплавы “викаллои” (52% Co, 14% V, Fe – остальное). Получили также применение высококоэрцитивные сплавы на основе соединений редкоземельных металлов, а также сплавы Ni-Al и Ni-Al-Si.

Магнитотвердые материалы применяются в элементах памяти видео-, аудиоустройств и компьютеров, так как обладают низкой стоимостью битационной информации, стабильностью при хранении информации, поразительной емкостью к записи информации, энергонезависимостью при ее хранении и доступностью ее при перезаписи. Благодаря этим характеристикам магнитотвердые материалы используются в элементах запоминающих устройств (γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe-Co-Ni, Co-Cr-Ta, Co-Ni-P, BaFe₁₂O₁₀ и др.). В аудио- и видеопленках, дисках персональных компьютеров используется метод записи на продольных доменах. Применение записи на поперечных доменах (с перпендикулярной магнитной анизотропией) позволяет значительно повысить плотность записи. Битом информации в магнитных материалах служит домен, поэтому

важной проблемой является их устойчивость, например, при тепловых воздействиях, в процессе перезаписи, когда одни домены разрушаются, другие – создаются. Магнитная пленка должна тонко реагировать на воздействие, чтобы не разрушить уже имеющуюся нужную информацию и записать новую.

Созданы многослойные композиционные материалы, состоящие из тончайших пленок магнитных (металлы группы железа) и немагнитных (золото, серебро, медь) металлов, в которых длина свободного пробега электронов проводимости значительно больше толщины отдельного слоя. Это способствует колоссальному магнитосопротивлению. Такие материалы применяются в устройствах памяти, датчиках магнитного поля.

Магнитомягкие материалы – это чистые металлы (например, Fe), а также сплавы на основе Fe-Ni-Co. Техническое железо (почти чистое Fe) содержит строго регламентированное количество примесей и углерода. Его подвергают отжигу для получения крупного зерна. Из технического железа изготавливают сердечники, реле, электромагниты постоянного тока, а также магнитные экраны. Электротехническая сталь содержит 3% Si – эти сплавы маркируют большой буквой Э и цифрами, первая из которых показывает содержание кремния, вторая – уровень электротехнических свойств. Сталь может быть холоднокатаной текстурированной или малотекстурированной. Сплавы Э3, Э4 называют трансформаторным железом; Э1, Э2 – динамной сталью. Высокие магнитные свойства получают в сталях высокой чистоты, с крупным зерном и текстурой.

Fe-Ni сплавы – пермаллои – при содержании никеля около 78% имеют высокую магнитную проницаемость. Они работают в слабых полях (радио, телефон, телеграф). Свойства пермаллоя зависят от термической обработки: для укрупнения зерен, удаления примесей из поверхностных слоев и устранения напряжений применяют отжиг в водороде и охлаждение в магнитном поле. Эффективность магнитной обработки выше у сплавов с более высокой точкой Кюри.

Сплавы с 45-50% Ni – гайперники – без термической обработки превосходят пермаллой по магнитным свойствам, но после термической обработки уступают им. Кроме двойных сплавов Fe-Ni, применяют более сложные сплавы с добавками кремния, молибдена, марганца, меди, которые повышают электросо-

противление, что позволяет использовать сплавы при повышенных и высоких частотах.

Сплав Al-Si-Fe – а л ь с и ф е р – хрупок и его применяют в виде порошка для изготовления магнитодиэлектриков.

Сплавы п е р м и н в а р ы (45% Ni, 25% Co, 7,5% Mo, остальное – Fe) имеют постоянную магнитную проницаемость.

Ф е р р и т ы являются магнитомягкими материалами. Их получают спеканием порошков, состоящих из Fe_2O_3 и оксидов двухвалентных металлов (NiO, MnO, ZnO). Они имеют высокое электрическое сопротивление ($\rho = 10^3\text{--}10^7$ Ом·см). Ферриты NiO-ZnO- Fe_2O_3 обозначают 2000 НН, а феррит MnO-ZnO- Fe_2O_3 обозначают 2000 НМ или 6000 НМ. Ферриты применяют для работы в условиях высоких частот, где плохо работают металлические сплавы из-за больших потерь электромагнитной энергии. Ферриты являются полупроводниковыми ферромагнитными материалами, в которых наблюдается упорядочение параллельными моментами (ф е р р о м а г н е т и к), упорядочение с антипараллельными равными моментами (а н т и ф е р р о м а г н е т и к, рис. 11.2) и неравными моментами (а н т и ф е р р и м а г н е т и к). Ферриты обеспечили миниатюризацию деталей современных приборов, в том числе в ЭВМ. Недостатками ферритов

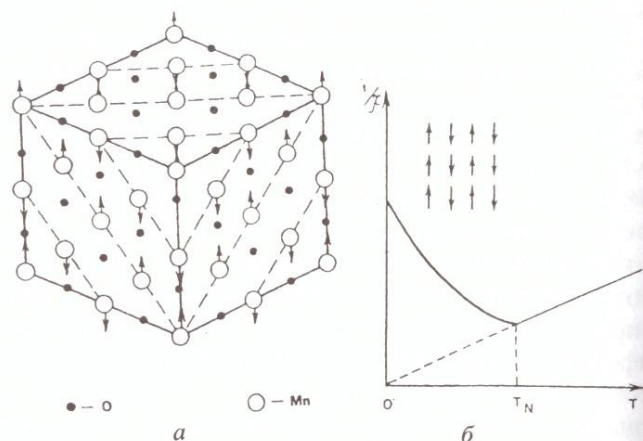


Рис. 11.2. Кристаллическая структура MnO (стрелками указаны направления магнитных моментов отдельных ионов марганца) (а) и упорядочение с антипараллельными равными спинами в антиферромагнетике (б)

по сравнению с металлами являются низкая температурная стабильность (температура Кюри $< 200^\circ\text{C}$) и низкая индукция насыщения.

В ферро- и антиферромагнетиках были обнаружены большие локальные магнитные поля, действующие на атомные ядра, которые не следует путать со средними магнитными полями в твердом теле. Под действием этих полей происходит испускание или поглощение γ -квантов атомными ядрами, не сопровождающееся изменением внутренней энергии материала – э ф ф е к т М ё с с б а у э р а. Энергетический спектр ядер, состоящих из протонов и нейтронов, содержит дискретные энергетические уровни и ядра могут изменить энергию, переходя с одного энергетического уровня на другой при поглощении или испускании фотонов (квантов γ -лучей), энергия которых, в соответствии с законом сохранения энергии, равна по величине изменению энергии ядра. Линии такого спектра имеют некоторую ширину. Испущенные одним ядром γ -кванты могут поглощаться другими ядрами, при этом наблюдается резонансное поглощение γ -квантов. Ядро, поглотившее γ -квант, переходит на более высокий энергетический уровень и вскоре совершает обратный переход на нижний уровень с излучением γ -кванта. Поэтому, если источник γ -лучей, содержащий испускающие ядра, поместить на некотором расстоянии от ионизирующего-поглотителя, то резонансное поглощение может быть обнаружено не только по усилившемуся поглощению в ней падающего пучка γ -лучей, но и по излучению ею γ -квантов. Наблюдение резонансного поглощения γ -лучей можно проводить и при охлаждении кристалла до низких температур. Если источник γ -излучения движется, то в ферромагнитной мишени с изменением скорости движения появляется несколько максимумов резонансного поглощения, то есть спектральная линия расщепляется. По величине расщепления можно установить напряженность внутреннего магнитного поля (для железа $3,3 \cdot 10^5$ э при комнатной температуре). Считают, что причиной возникновения внутренних магнитных полей является магнитное действие определенных групп электронов.

Эффект Мёссбауэра лежит в основе исследовательских методов высокой чувствительности, применяемых при изучении тонкой структуры и фазовых превращений в твердых телах, в том числе и в металлических материалах.

Немагнитные стали применяют, если в электромашиностроении требуется немагнитность и высокая прочность. Это аустенитные нержавеющие и износостойкие стали с большим содержанием никеля, а также стали, легированные марганцем, хромом, алюминием при повышенном содержании углерода (около 0,4%) и ограниченном содержании никеля.

Аустенитная структура получается в результате закалки, а упрочнение – при холодном наклепе. Примеры немагнитных сталей – 55Г9Н9Х3, 45Г17Ю3.

11.2. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Все материалы по электрическим свойствам делят на три группы:

– *проводники* (удельное электросопротивление ρ в пределах $10^{-6} \div 10^{-3}$ Ом·см, при нагреве повышается);

– *полупроводники* (ρ в пределах $10^{-3} \div 10^{10}$ Ом·см, при нагреве понижается);

– *диэлектрики* ($\rho = 10^{10} \div 10^{18}$ Ом·см, используются как изоляторы).

Проводимость твердых тел определяется электронным строением атомов. В результате взаимодействия электромагнитных полей атомов, энергетические электронные подуровни расщепляются, образуя энергетические зоны (рис. 11.3-11.5). При переходе к более высоким энергиям ширина зоны разрешенных подуровней растет и зоны перекрываются. Зоны запрещенных энергий при сближении атомов на расстояние a (рис. 11.3) исчезают. Плотность заполнения электронами зон и их перекрытие определяют электропроводность твердых тел (рис. 11.4, 11.5).

У проводниковых материалов внешнее электрическое поле легко вызывает перемещение электронов в зоне, но более высокие энергетические подуровни и энергия такого перемещения у переходных металлов (медь, серебро, золото, алюминий, натрий) ничтожно мала. У переходных металлов (железо, никель, хром и др.) возникает общая зона проводимости со свободными подуровнями в результате переходов электронов не только в пределах зоны, но и в соседнюю зону. К проводникам относят чистые металлы (медь, алюминий, железо), которые имеют высокую электропроводность (малое удельное электросопротивление), достаточно высокие прочность, пластичность, износостойкость, коррозионную

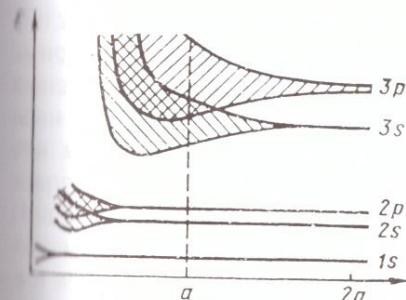


Рис. 11.3. Образование энергетических зон при сближении атомов натрия

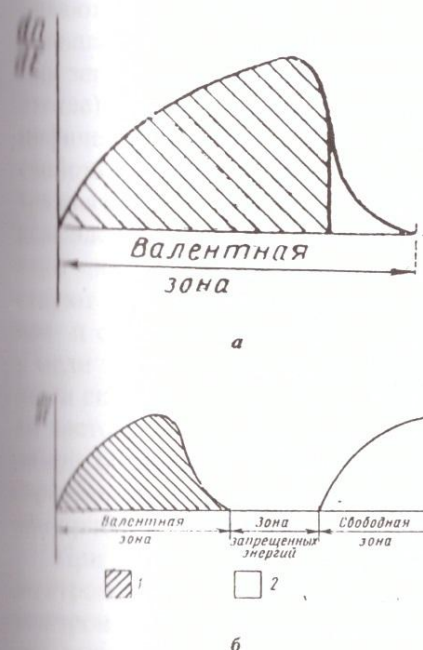
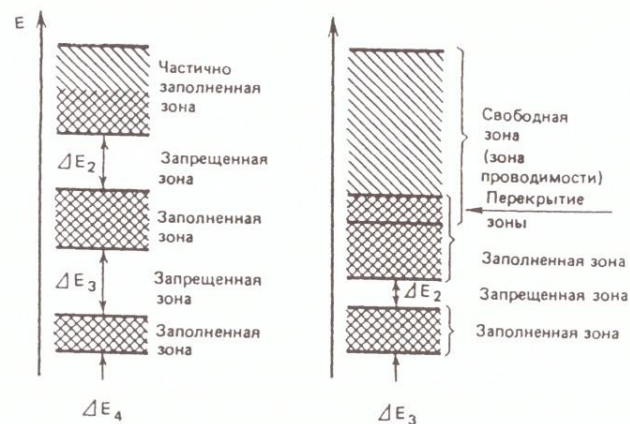


Рис. 11.4. Функция распределения электронов по энергиям (а – в проводнике; б – в полупроводнике и диэлектрике: 1 – заполненные подуровни; 2 – свободные подуровни)

стойкость, свариваемость. Они содержат минимальное количество примесей и дефектов кристаллического строения. Используются в технически чистом виде, в отожженном состоянии.

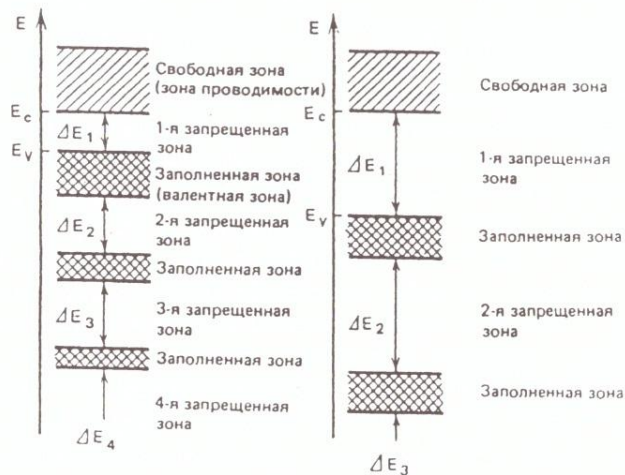
Следует отметить, что плотность электронов проводимости в металлах очень велика – порядка 10^{22} в см^3 . Тем не менее, при обычных условиях они не выходят из металла через его поверхность,

так как на вылетающий электрон действует “возвращающая” сила. Дело в том, что в поверхностном слое металлического тела электроны находятся в особых условиях и вблизи вылетающего электрона прочие электроны проводимости раздвигаются под влиянием отталкивающих сил взаимодействия с этим электроном. В результате обнажается избыточный положительный заряд ионов – это как бы зеркальное изображение вылетающего электрона, представляющее положительный заряд такой же величины. Под действием температуры или световых квантов (фотонов) наблюдается выход электронов из металла – явления термоэлектронной и



а

б



в

г

Рис. 11.5. Различные случаи зонной структуры твердых тел

фотоэлектронной эмиссии, нашедшие широкое применение в радиотехнике, автоматике, приборостроении. Лампы накаливания излучают световые волны в очень узком диапазоне длин волн и в различных направлениях. Явление термоэлектронной эмиссии может быть использовано при решении важнейшей задачи энергетики – преобразовании тепловой энергии в электрическую. Под действием электрического поля количество уходящих из металла электронов значительно возрастает – это явление автотермоэлектронной эмиссии, которая используется в электронных микропроекторах, позволяющих получать очень большое увеличение объекта в электронных и автоионных микроскопах.

У металлов с большой плотностью электронов проводимости (с высокой электропроводностью), как правило, весьма большое значение коэффициентов поглощения и отражения. Металлы обладают характерными оптическими свойствами: их большая отражательная способность используется при изготовлении зеркал (тонкий слой серебра, алюминия и других металлов на стекле); непрозрачность для инфракрасных и видимых лучей; специфический цвет некоторых металлов (золота, меди). Оптические свойства металлов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра связаны с квантовыми особенностями света и зонным характером электрического спектра электронов. Поглощение возможно, если энергия фотона лежит в разрешенной полосе, поэтому существуют максимумы и минимумы, указывающие на особенно сильное и слабое поглощение света определенных частот. Например, у меди значительное поглощение наблюдается в зелено-синей области спектра, что и объясняет ее красноватый цвет. С увеличением частоты света, например, при переходе от инфракрасной и видимой областей к ультрафиолетовой, поглощение и отражение света металлами уменьшается и по своим оптическим свойствам они приближаются к диэлектрикам.

При пропускании через металлическую фольгу пучка быстрых электронов, имеющих одинаковую энергию в несколько тысяч электрон-вольт, в металле возникает сильно возбужденное состояние, вызванное появлением неоднородностей в электронной плотности, возрастанием сил отталкивания и появлением плазменных колебаний электронов. В металле появляется состояние так называемой электронной плазмы, связанное с упорядоченным коллективным движением электронов. При помещении электронной плазмы металла в магнитное поле, в нем появляются вол-

ны, имеющие круговую поляризацию – г е л и к о н ы, которые могут распространяться с весьма малыми скоростями. Распространение звуковых волн через плазму металла сопровождается характерным затуханием волн. Возможны усиление и генерация звука в плазме твердого тела. Наконец, при пропускании сильного тока в ней может возникнуть явление сжимания плазмы в шнур – п и н ч –

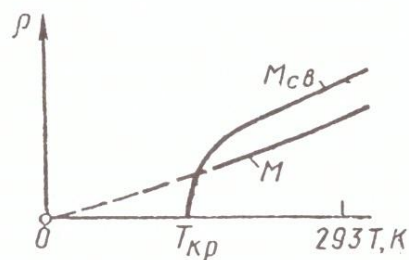


Рис. 11.6. Изменение электрического сопротивления в металлах (M) и сверхпроводниках (M_{св}) в области низких температур

э ф ф е к т, известный из физики газовой плазмы. Все эти явления только начинают применяться для практических целей.

Особую группу проводниковых материалов составляют сверхпроводники. Обычно у металлов, с понижением температуры, электросопротивление монотонно падает, но есть металлы и сплавы, у которых оно при определенной температуре резко падает до нуля (рис. 11.6), и при более низких температурах они стано-

вятся сверхпроводниками. Ниже приведены критические температуры сверхпроводящего перехода некоторых металлов и соединений:

Материал	V	In	Al	Sn	Pb	Nb	Nb ₃ Ge	Nb ₃ Sn
T, K	5,4	3,4	1,19	3,72	7,18	9,46	21-23	18

Это явление обнаружено у 25 элементов (Be – $T_{кр} = 0,03$ K, Ti – $T_{кр} = 0,4$ K, V – $T_{кр} = 5,3$ K, Zn – $T_{кр} = 0,88$ K, Ga – $T_{кр} = 1,1$ K, Zr – $T_{кр} = 0,75$ K, Mo – $T_{кр} = 0,93$ K, Cd – $T_{кр} = 0,5$ K и др.) и более чем у 1000 сплавов со структурой упорядоченных твердых растворов и промежуточных фаз (σ-фазы, фазы Лавеса). Некоторые элементы, не являющиеся при обычных давлениях сверхпроводниками (теллур, висмут, сурьма), претерпевая полиморфное превращение под действием высоких давлений, образуют модификации, которые в условиях охлаждения при снятии высокого давления становятся сверхпроводниками. Появление сверхпроводимости при осаждении тонких пленок (на подложках) из газовой фазы наблюдали у цезия, галлия, неодима, празеодима, европия, иттербия. Сверхпроводимость наблюдается при определенной валентности Z, для которой

предпочтительна определенная кристаллическая решетка (для получения максимальной $T_{кр}$), а величина $T_{кр}$ растет при увеличении атомного объема сверхпроводника и падает с увеличением массы атома. Наиболее перспективны сверхпроводники с высокой $T_{кр}$.

Для сверхпроводников характерны два эффекта, отличающие их от обычных проводников: незатухающий постоянный ток при $T < T_{кр}$ и идеальный магнетизм сверхпроводника в этой области температур (эффект Мейснера). Незатухающий постоянный ток связан с кооперативным движением всех свободных электронов строго согласованно в твердом теле без сопротивления (тепловые потери отсутствуют). Сущность эффекта Мейснера состоит в том, что в интервале температур сверхпроводимости магнитное поле не проникает в толщу сверхпроводника, поскольку в тонком слое (0,1 мкм) внешнее магнитное поле индуцирует постоянный ток, но нет тепловых и излучательных потерь и вокруг этого тока возникает постоянное незатухающее магнитное поле, противоположное по направлению внешнему полю и экранирующее от него толщу сверхпроводника.

Переход металлов или сплавов в сверхпроводниковое состояние считают фазовым переходом, при котором свободные электроны перестают взаимодействовать с ионами решетки, но вступают во взаимодействие между собой, в результате электроны с противоположно направленными спинами спариваются, результирующий спиновый момент становится равным нулю и сверхпроводник становится идеальным диамагнетиком, выталкивая магнитное поле. Исключительно сильный диамагнетизм сверхпроводника приводит к тому, что над его поверхностью может парить в пространстве ферромагнитный постоянный магнит, каждый полюс которого взаимодействует со сверхпроводником не силами притяжения (как с железным телом), а отталкивания. Это явление привело к созданию подвесов без механических опор и без трения в них. Сверхпроводники с малой глубиной проникновения магнитного поля называются мягкими или I рода (олово, ртуть, цинк, свинец – интервал температур перехода 0,05 K). Сверхпроводники с высокими значениями критических полей называют жесткими или II рода (ниобий, рений – интервал температур перехода 0,5 K). Сверхпроводниковое состояние разрушается нагревом, магнитным полем, электрическим током большой силы. Наиболее распространены сверхпроводниковые сплавы на основе ниобия, например, сплав 65БТ (22-26% Ti, 63-68% Nb, 8,5-11,5% Zr),

который имеет критическую температуру перехода 9,7 К. Сплав 35БТ или Nb_3Sn используют в медной матрице как композиционный материал. Проволока из сплава Nb_3Sn находится в соленоиде – медном изоляторе, который при охлаждении до температуры 4,2 К не переходит в сверхпроводниковое состояние и работает как “изолятор” для сверхпроводящего тока. Сверхпроводящие магниты создают гораздо большие магнитные поля, чем обычные электромагниты. Способность сверхпроводников выталкивать магнитное поле нашла применение в магнитных насосах.

Главной трудностью практического применения сверхпроводников является необходимость их глубокого охлаждения. Тем не менее, разработка сверхпроводящих магнитов продолжается. Построенные сверхпроводящие соленоиды с полем 20Т и более – это магниты на базе соединений $Me_xMo_6O_8$ (где Me – Pb, Sn, Cu, Ag и др.). Большие сверхпроводящие магниты используются в крупных ускорителях ядерных частиц. Сверхпроводящие магниты малых размеров (с гелиевым охлаждением) используются в медицинских томографах для просвечивания органов человека вместо работающих на базе ядерного магнитного резонанса. В приборостроении, электронике, медицине возможно широкое применение сверхпроводников. Сверхпроводящий квантовый интерференционный датчик используется для магнитоэнцефалографии. Для высокоскоростных поездов на магнитной подвеске используется магнитная левитация – “парение” над поверхностью (на базе эффекта Мейснера). Перспективны индукционные накопители энергии в виде контура с незатухающим током и линии электропередач без потерь по сверхпроводящим проводам, что позволит уменьшить еще и сечение проводов из меди и алюминия, а также использовать подземный кабель в крупных городах. Магнитогидродинамические генераторы со сверхпроводящими обмотками имеют высокий КПД преобразования тепловой энергии в электрическую (50%).

Очень важной практической проблемой является создание высокотемпературных сверхпроводников. Здесь перспективны слоистые системы, тонкие сверхпроводящие пленки, в которых установлено увеличение критической температуры сверхпроводимости.

Сплавы повышенного электрического сопротивления применяют для прецизионных элементов сопротивления и нагревательных элементов электрических приборов. Структура их состоит

твердого раствора, причем электросопротивление сплава выше, чем составляющих компонентов. Кроме того, они должны иметь высокую жаростойкость, малый температурный коэффициент электросопротивления. В диэлектриках валентные зоны полностью укомплектованы и отделены от зоны проводимости зоной запрещенных энергий.

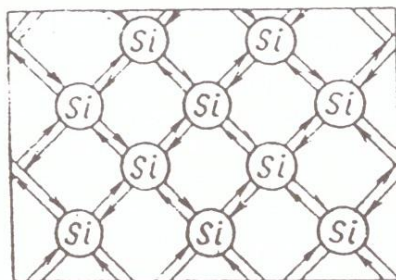
Сплавы повышенного электросопротивления делят на две группы: *реостатные* (рабочие температуры до 500°C) и *сплавы для нагревательных элементов* (рабочие температуры до 1100°C).

Реостатные сплавы – это сплавы на медной основе с никелем и марганцем, причем, при содержании 40÷50% Ni наблюдается максимальное электросопротивление. Например – сплавы $MnMn-3-12$ (м а н г а н и н), $MnMn-40-1,5$ (к о н с т а н т а н), $MnMn-43-0,5$ (к о н е л ь).

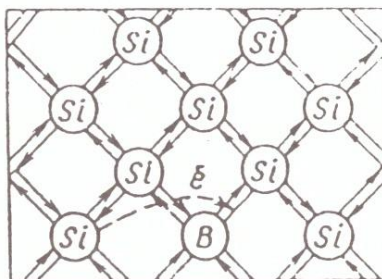
Сплавы для нагревательных элементов – это сплавы на основе железа и никеля со структурой твердых растворов ($FeCr_{23}O_5$, на основе Fe – х р о м а л ь, X20H80, на основе Ni – н и х р о м). Эти сплавы являются жаростойкими. При температуре свыше 1200°C используют сплавы тугоплавких металлов (вольфрама, тантала, молибдена), а также керамические материалы – с и л и т ы, которые получают спеканием порошка карбида кремния. Силит является также полупроводниковым материалом и имеет высокое электросопротивление.

К *полупроводниковым материалам* относят 12 элементов: бор, углерод-алмаз, кремний, германий, олово (α -модификация), фосфор, мышьяк, сера, селен, теллур, йод, сурьма, а также химические соединения: карбид кремния (SiC), антимониды ($InSb$), арсениды ($GaAs$), сульфиды (ZnS , CdS), оксиды (ZnO , FeO).

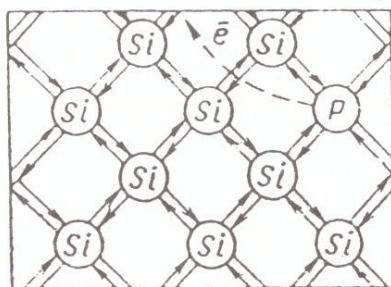
Появление электрического тока в полупроводнике возможно лишь тогда, когда часть электронов покидает заполненную валентную зону и переходит в зону проводимости, где они становятся носителями электрического тока. Для такого перехода необходимо преодолеть зону запрещенных энергий. Чем выше ширина запрещенной зоны, тем выше должен быть нагрев полупроводника для разрушения ковалентных связей и образования носителей тока.



а



б



в

Рис. 11.7. Схема ковалентной связи в кремнии:
а – в чистом кремнии;
б – в кремнии, легированном акцепторной примесью;
в – в кремнии, легированном донорной примесью

Для кристаллов с ковалентной связью проводимость электрического тока может осуществляться путем перемещения электронов (электронная n -проводимость) и в результате перемещения дырок (дырочная p -проводимость).

Проводимость, обусловленная нарушением ковалентных связей в чистом полупроводнике, называется собственной проводимостью. Если она связана с наличием примесей, называется *примесной*. Примеси, вызывающие электронную проводимость, называются *донорными* (для кремния – это фосфор и мышьяк, для германия – это мышьяк и сурьма), а полупроводники называются *электронными* или *n -типа*. Примеси, вызывающие дырочную проводимость, называются *акцепторными* (для германия – галлий и индий, для кремния – бор и алюминий), а полупроводники называются *дырочными* или *p -типа*.

На рис. 11.7 показана схема ковалентных связей в кремнии. Примеси резко изменяют собственную проводимость полупроводников. Основными характеристиками полупроводников являются электросопротивление и время жизни носителей электрического тока, зависящее от степени чистоты материалов и

степени совершенства его строения. Наличие дефектов кристаллического строения и примесей ухудшает свойства полупроводников, поэтому получают монокристаллы кремния и германия высокой чистоты и совершенной кристаллической структуры с последующим легированием в строго определенных микродозах. Сложные полупроводниковые химические соединения являются промежуточными фазами элементов IV группы, III и V, II и VI групп. Карбид кремния SiC имеет гексагональную решетку, где каждый атом кремния имеет четырех соседей, с которыми он вступает в ковалентную связь, а атомы углерода занимают тетраэдрические поры. В результате валентные электроны объединяются, как в германии и кремнии. Проводимость создают точечные дефекты структуры, частичная разупорядоченность атомов в решетке или примеси. Примеси II и III групп являются акцепторными, IV и V – донорными в соединении SiC.

Полупроводниковые соединения не являются чисто ковалентными кристаллами, так как часто возникают и ионные связи (InSb, GaAs). Многие полупроводники имеют большую ширину запрещенной зоны, что позволяет использовать их в приборах при высоких температурах нагрева.

Способность полупроводников изменять электрическое сопротивление при изменении температуры использована при создании *терморезисторов*, которые надежно и точно измеряют температуру. При этом возможно дистанционное и централизованное измерение температуры и ее регулирование. Эти приборы используются при контроле работы механизмов и машин, в системах пожарной сигнализации, в качестве автоматических пусковых реле для электродвигателей.

Фоторезисторы – полупроводниковые приборы, действие которых основано на явлении *фотопроводимости* (способности их изменять электросопротивление под действием электромагнитного излучения различных длин волн). Фотоны создают в полупроводнике свободные носители заряда – фотоэлектроны и фотодырки, что влечет за собой увеличение проводимости. После прекращения освещения свободные электроны и дырки рекомбинируют и в полупроводнике остаются только свободные носители заряда, возбужденные тепловыми колебаниями, которые обуславливают так называемую *темновую проводимость* (в отсутствие освещения). Фотосопротивления изготавливают из селена, сульфидов свинца, висмута и кадмия, теллуридов и селенидов

свинца и кадмия и др. Они применяются в различных схемах измерения, автоматики и контроля, не связанных с быстротекающими процессами из-за их инерционности.

Действие света на полупроводник может вызвать *ф о с ф о р е с ц е н ц и ю*, то есть *лю м и н е с ц е н ц и ю* кристаллов. Природа этого явления имеет квантовомеханический характер. Характерной особенностью люминесценции, отличающей ее от других видов излучения, является конечное время послесвечения, превышающее период световых колебаний. Этим свойством обладают вещества, представляющие собой химические соединения металлов с неметаллами, например, ZnS . Их называют *к р и с т а л л о ф о с ф о р а м и* или просто *ф о с ф о р а м и*. Поглощение света кристаллом приводит к электронным переходам между уровнями атомов примеси – активаторов из зоны проводимости и валентной зоны полупроводника, что вызывает внутренний фотоэффект и свечение в результате излучения фотонов света. С помощью фосфоров можно преобразовать невидимое излучение в видимый свет (например, люминесцентные лампы дневного света – это излучение электрического разряда в парах ртути, в рентгеновских установках – рентгеновское излучение, в счетчиках элементарных частиц – радиоактивное излучение).

Полупроводники *n*- и *p*-типов проводимости в контакте друг с другом образуют *p-n*-п е р е х о д, позволяющий из-за нелинейности вольтамперной зависимости выпрямлять переменный ток. Такие *p-n*-переходы предполагают разный тип проводимости по обе стороны от границы перехода в одном и том же полупроводнике (*г о м о п е р е х о д ы*). Получают также *г е т е р о п е р е х о д ы*, в которых по обе стороны перехода находятся разные полупроводники, имеющие разную ширину запрещенной зоны (германий-арсенид галлия, фосфид галлия-арсенид галлия). Получены уникальные монокристаллы, в которых изготовлен гетеропереход как обычный гомопереход. Обе части гетероперехода могут обладать одним или разным типом проводимости, соответственно они подразделяются на *изотипные* и *анизотипные*. В гомопереходе энергия выхода электрона обеих его частей одинакова, в гетеропереходе – разная, поэтому в гетеропереходе образуется разрыв в зоне проводимости и появляются поверхностные состояния – чаще за счет дислокаций несоответствия, возникающих из-за различия периодов решеток и коэффициентов линейного расширения полу-

проводников, составляющих гетеропереход. Примеры бинарных полупроводников: $InAs$, InP , $GaAs$, $GaSb$.

На базе гетеропереходов развивается *о п т о э л е к т р о н и к а* – получение полупроводниковых источников света – *светоидов* и *лазеров*, основанных на способности носителей зарядов при рекомбинации излучать энергию, полученную при генерации. При определенных условиях излучение света из *с в е т о и д о в* может быть когерентным (иметь одну фазу и одну длину волны), световой поток оказывается узконаправленным и это приводит к колоссальному увеличению яркости и КПД. *Л а з е р* – это единственный источник света, позволяющий генерировать световые волны так же, как радиоволны. Полупроводниковые лазеры используются в технике связи, в частности, на сверхдальние космические расстояния. Большая частота света позволяет пропускать по одной линии лазерной связи на длине волны 1 мкм около 1000 телевизионных каналов. В лазерной технике используются полупроводники на базе элементов III и V или II и VI групп ($CdSe$, $CdTe$, $HgTe$), III и VI групп ($GaSe$, $GaTe$, $InSe$, $InTe$).

На базе светоидов и лазеров разработан прибор – *о п т р о н*, оптической средой в котором служит полимерный клей, лак или кварц, обладающие хорошим пропусканием света и высокой адгезией к полупроводникам. В качестве оптической среды может служить полупроводниковый кристалл, в котором создаются источник и приемник света: через светопроводящую среду свет попадает на фотоприемник и снова преобразуется в электрический сигнал (двойное преобразование энергии); или оптрон может регистрировать световые сигналы, перерабатывать их и выдавать информацию в виде светового сигнала, который находится уже в другом участке спектра.

На базе полупроводников развивается и *м и к р о э л е к т р о н и к а*, разрабатывающая надежные и экономичные микроминиатюрные схемы. Созданы *п л е н о ч н ы е* *с х е м ы*, совмещающие *активные элементы* (полупроводниковые диоды и триоды – транзисторы, служащие для преобразования электрических сигналов) и *пассивные элементы* (резисторы, конденсаторы, катушки индуктивности). Из множества микроэлектронных устройств наибольшее значение имеют *и н т е г р а л ь н ы е* *с х е м ы*, которые получают в одной полупроводниковой пластине по планарной технологии (все технологические операции выполняются последовательно в одном направлении, перпендикулярном плоскости пла-

стины). Примером такой сложной технологии является следующая схема: на подложке кремния p -типа проводимости получают эпитаксиальный слой (тонкий слой, получаемый медленной кристаллизацией из газовой фазы) кремния n -типа; на поверхности эпитаксиального слоя при нагреве образуется защитная для p - n -переходов пленка SiO_2 ; в этой пленке “вырезаются” окна (л и т о г р а ф и я) и обнажается полупроводник; через окна проводят диффузию акцепторной примеси (бора) и в этих зонах эпитаксиальный слой кремния, как и подложка, насквозь приобретает p -тип проводимости. В результате, в пластине формируется несколько p - n -переходов, которые образуют диоды, включенные своими анодами навстречу друг другу и поэтому независимо от полярности приложенного напряжения между двумя n -областями всегда будет обратно смещенный p - n -переход. Далее для формирования транзисторов, резисторов, конденсаторов в слое оксида “вырезают” новые окна, проводят вторичную диффузию бора на меньшую глубину и вновь покрывают слоями SiO_2 ; этот слой подвергают выборочному травлению и в окна проводят диффузию донорной примеси (фосфора) для получения эмиттеров транзисторов, катодных участков диодов и конденсаторов, а также омических контактов к области n -типа. Для обеспечения соединений между контактами схемы в слое оксида на поверхность пластины осаждают тонкое металлическое покрытие, при этом на поверхности пластины в окнах образуются токоведущие дорожки и соединительные металлические контакты между элементами интегральной схемы. Пластины разрезают на отдельные кристаллы, содержащие по одной интегральной схеме, помещают в корпус или заливают защитной смолой.

При получении интегральных схем важен процесс л и т о г р а ф и и или ее разновидности – ф о т о л и т о г р а ф и и. На подложку наносят слой ф о т о р е з и с т а – вещества светочувствительного и стойкого к агрессивным средам (органические полимерно-мономерные соединения, в которых при облучении протекают фотохимические процессы и либо повышается, либо понижается их растворимость в каком-либо растворителе). Слой фоторезиста через шаблон (стеклянные фотопластинки с рисунком) освещают определенным видом излучения (в зависимости от его чувствительности); рисунок “переносится” на полупроводниковую пластину с фоторезистом; открытые участки фоторезиста задубливают, остальную его часть – смывают растворителем; через

образовавшиеся в фоторезисте “окна” производят травление полупроводника или пленок на нем (металлических, полупроводниковых, диэлектрических). Образуется рельефное изображение – это контактная фотолитография (аналог контактной фотопечати). В проекционной литографии и необходим сложный объектив, обеспечивающий высокое разрешение. Этот метод позволяет увеличить плотность размещения активных элементов (транзисторов) на единицу площади полупроводниковой пластины, сделать электронные устройства более компактными и сложными, увеличить быстродействие, повысить оперативную память информации, что важно для ракетной и спутниковой техники, а также электронных вычислительных устройств. Следует отметить, что использование света в фотолитографии имеет ограничения (из-за больших длин волн) и перспективной является его замена на рентгеновское излучение или сфокусированный пучок электронов. В качестве токопроводящих дорожек перспективно применение пленок из высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Для повышения уровня интеграции и надежности работы разрабатываются трехмерные интегральные схемы при последовательном наращивании слоев, где слои кремния чередуются с изолирующими слоями, например, из CaF_2 . Человеческий глаз является идеалом уровня интеграции: он содержит 10^7 чувствительных элементов на 1 см^2 .

Еще одним примером конструирования полупроводниковых материалов является синтезирование из IBM “м о д у л и р о в а н и о й” с т р у к т у р ы, состоящей из строго периодически повторяющихся слоев полупроводников разного состава и ширины запрещенной зоны. Искусственная периодичность имеет больший период, чем естественный период решетки, и получается новый материал и он же – прибор с новыми оригинальными оптическими и электронными свойствами. В подобных структурах, получивших название с в е р х р е ш е т к а, имеет место модуляция (периодическое изменение) химического состава и кристаллической структуры. В них на обычный кристаллический потенциал накладывается другой периодический сверхрешеточный потенциал, что приводит к появлению энергетических уровней в квантовых ямах. В квантовых ямах сверхрешетки электроны могут переходить от одного барьера к другому по уровням и туннелировать между ними, что вызывает резонансные пики и нерезонансные переходы. Этот эффект перспективен для создания ЭВМ нового по-

коления, в которых ячейкой памяти служат квантовые ямы в легированной сверхрешетке.

Периодическую структуру выращивают и в полупроводниковой пленке переменного состава. Кристаллы (или приборы) с зонной структурой называли *варизоны*. При сильном легировании сверхпроводника и донорной, и акцепторной примесью можно получить "неупорядоченную сверхструктуру" с двумерным электронным газом и неупорядоченной "гофрировкой" краев зон проводимости и валентной зоны. Такие гетероструктуры имеют высокие значения подвижности носителей зарядов, что предопределяет быстрое действие полупроводниковых приборов при повышенных частотах приложенного напряжения.

При изготовлении полупроводниковых приборов очень важно получить однородную исходную пластину полупроводника с заданной концентрацией примесей. Одним из методов является нейтронное легирование, использующее эффект трансмутации или ядерных реакций, в результате которых атомы основного элемента (например, кремния, германия, галлия, мышьяка) при взаимодействии с нейтронами превращаются в атомы доноров или акцепторов. Для легирования полупроводников создания контактов и *p-n*-переходов используют лазерное легирование, при этом в зависимости от вида примеси и режима легирования возможно формирование разных структур.

Завершая обзор полупроводниковых материалов отметим, что полупроводниковые телевизоры и радиоприемники постепенно вытеснили громоздкие ламповые приборы. Без интегральных схем были бы немыслимы современные компьютеры, электронные вычислительные машины, другая электронная техника.

11.3. СПЛАВЫ С МАЛЫМ И ЗАДАНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

К этой группе материалов относят сплавы системы Fe-Ni, образующие непрерывный ряд твердых растворов с ГЦК решеткой. Сплавы с малым значением коэффициента теплового расширения называют *инварными*. Пониженное значение этого коэффициента имеет ферромагнитную природу. Обычно в ферромагнитных материалах намагниченность практически не меняется при изменении температуры, но в сплавах инварного типа намагниченность повышается вследствие дополнительной ориентации спиновых

моментов электронов и вызывает большие магнитострикционные явления (изменение формы и размеров тела при его намагничивании, рис. 11.8).

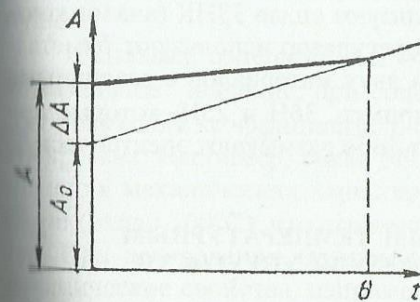


Рис. 11.8. Схема изменения размера инварного сплава при нагреве

Коэффициент линейного расширения (α) для ферромагнетиков определяется выражением:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta, \quad (11.1)$$

где α_0 — нормальный коэффициент, определяемый энергией связи атомов;

Δ — ферромагнитная часть коэффициента α , всегда имеет знак "—".

Увеличение α_0 при повышении температуры компенсируется уменьшением величины Δ , и в результате размеры образца при нагреве до точки Кюри увеличиваются незначительно, а иногда даже уменьшаются. Например, у сплава, содержащего 54% Co, 9% Cr, 37% Fe в интервале температур 20–70°C, $\alpha = -1,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$. При нагреве выше точки Кюри ферромагнитная часть коэффициента линейного расширения исчезает вследствие перехода сплава в парамагнитное состояние и коэффициент теплового расширения резко возрастает.

Инварные сплавы Fe-Ni содержат 29–45% Ni. Сплав 36Н называется *инваром*. Он имеет минимальное значение коэффициента α и применяется как конструкционный материал для деталей приборов, от которых требуется постоянство размеров при изменении температуры в условиях эксплуатации. Значение коэффициента α зависит от содержания примесей, особенно углерода, и механической обработки. Углерод вызывает ползучесть коэффициента α из-за изменения параметра решетки сплава. Свойства инвара можно улучшить при добавлении кобальта, который частично заменяет никель. Сплав такого типа называется *суперинваром* — сплав 32НКД, который имеет еще меньший коэффициент α , чем инвар. У сплавов для пайки со стеклом коэффициент α такой же, как у стекла. Например, сплав 29НК — *ковар*, имеет коэффициент α как у теплостойкого стекла, вольфрама и молибдена. В этом случае часть никеля заменена кобальтом. У сплава 48Н —

платинита — такой же коэффициент α как у платины и нетермостойких стекол.

Для пайки с керамикой используют сплав 33НК (аналог ковар). В приборостроении как терморегулятор используют биметаллические пластины, сваренные из двух материалов с различными значениями коэффициента α , например, 36Н и 25Н, которые при нагреве искривляются и замыкают либо размыкают электрическую цепь.

11.4. СПЛАВЫ С МАЛЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ

Сплавы Fe-Ni при определенных содержаниях никеля имеют малый температурный коэффициент модуля упругости γ . Обычно в металле модуль упругости E при нагреве уменьшается, но в сплавах, называемых элинварными, наблюдается аномалия: модуль упругости при нагреве либо растет, либо изменяется незначительно (рис. 11.9). Эти сплавы применяют для изготовления пружин и других деталей точных приборов. Природа аномального изменения модуля упругости имеет ферромагнитное происхождение: внешние упругие напряжения ориентируют векторы доменов и вызывают магнитострикцию (линейную и объемную). В результате общая деформация складывается из упруго-механической ΔL_0 и механострикционной ΔL_m . Во всех ферромагнитных материалах модуль упругости E занижен из-за деформации ферромагнитной природы $E = E_0 - \Delta E$.

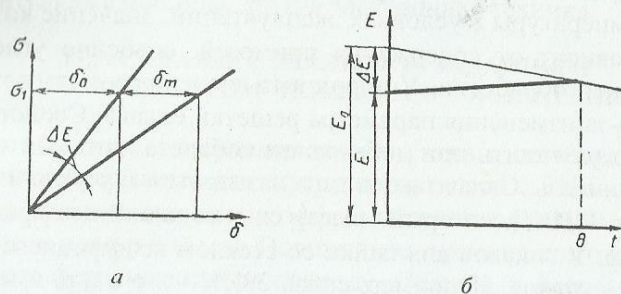


Рис. 11.9. Упругая часть диаграммы деформации ферромагнетика (а) и схема изменения модуля упругости ферромагнетика при нагреве (б)

Температурный коэффициент модуля упругости γ в элинварных сплавах имеет положительное значение и может быть равен нулю.

В сплавах, содержащих 29-45% Ni, коэффициент γ имеет положительное значение; при содержании никеля 29 и 45% $\gamma = 0$. Для получения коэффициента γ , близкого к нулю, сплавы легируют хромом. Например, сплав 36НХ — элинвар имеет низкие значения механических характеристик и невысокую температуру Кюри (около 100°C), что ограничивает рабочий интервал температур. При легировании титаном и алюминием получают хорошие механические свойства, например, у сплавов 42НХТЮ, 44ХНТЮ. Содержание углерода в сплавах должно быть минимальным. Эти сплавы подвергают термической обработке: закалке от 950°C и старению при 700°C. После термической обработки можно получить значения коэффициента γ в пределах $\pm 1,5 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ при температурах 20-100°C.

11.5. СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

Сплавы этой группы используют для изготовления пружин и рессор. Они имеют высокий предел упругости σ_y , который близок к значению предела прочности σ_b , а также высокий предел выносливости. Это среднеуглеродистые простые и легированные стали, которые подвергают закалке с отпуском. В приборостроении их используют при изготовлении пружин и мембран. Эти материалы имеют высокое отношение σ_y / E . Чем выше предел упругости σ_y и ниже модуль упругости E , тем лучше материал. Его оценивают по геометрии упругого элемента и значению E (рис. 11.10, а), так как для создания одной и той же деформации для разных материалов требуется разное усилие, что вызывает неодинаковое упругое перемещение образца. Большое значение имеет также упругое последствие, релаксация и гистерезис деформации (рис. 11.10, б).

В качестве упругих элементов часто используются латуни, бронзы. Бериллиевые бронзы применяют для упругих элементов ответственного назначения. Они имеют $\sigma_{0,002} = 120$ МПа и модуль упругости $E = 1,09 \cdot 10^5$ МПа. Увеличение содержания бериллия до 2,5% позволяет получить $\sigma_{0,002} = 800$ МПа. Бронзы деформируют, затем подвергают закалке с отпуском и в результате получают значение $\sigma_{0,002} = 1060$ МПа.

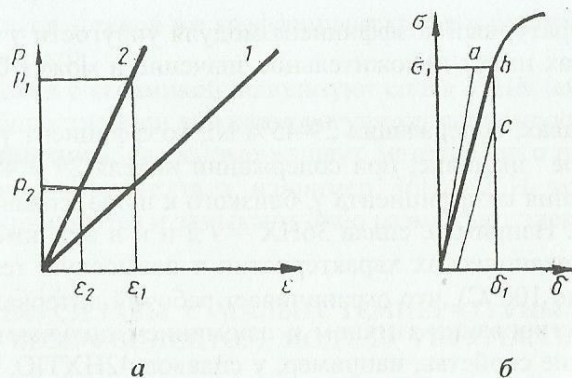


Рис. 11.10. Характеристика двух упругих элементов (а) и диаграмма деформации, объясняющая упругое последствие и релаксацию (б)

Железные сплавы дешевле бронз, имеют сходные значения $\sigma_{0.002}$, но обладают более высоким значением модуля упругости E . Сплав 36ХНТЮ имеет аустенитную структуру, обладает высокой коррозионной стойкостью, легирование титаном и алюминием позволяет упрочнить его путем старения. Сплав имеет предел упругости $\sigma_{0.002} = 800$ МПа. При добавлении около 8% молибдена величина $\sigma_{0.002}$ возрастает до 950 МПа. С помощью термомеханической обработки можно увеличить значение $\sigma_{0.002}$ до 1110 МПа. В качестве легирующих элементов применяют также марганец, хром, кобальт, что в сочетании с термической обработкой позволяет получать высокоупругие сплавы, например, сплав, содержащий 39-41% Со, 18-21% Cr, 15-17% Ni, 6,4-7,4% Mo, 1,8-2,2% Mn.

12. СТАЛИ И СПЛАВЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

12.1. ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТАЛИ

Высокопрочные стали имеют предел прочности $\sigma_b = 1800-2000$ МПа. Их подвергают закалке и низкому (200°C) или высокому ($500-550^\circ\text{C}$) отпуску. Эти стали содержат 0,3-0,4% С, а также легирующие элементы (хром, молибден, ванадий, кремний, кобальт, никель), которые сдерживают разупрочнение при отпуске, способствуют измельчению зерен и карбидов. Для упрочнения сталей применяют пластическую деформацию в комплексе с тер-

мической обработкой (высокотемпературная термомеханическая обработка – ВТМО). Вязкость разрушения разных высокопрочных сталей приведена на рис. 12.1.

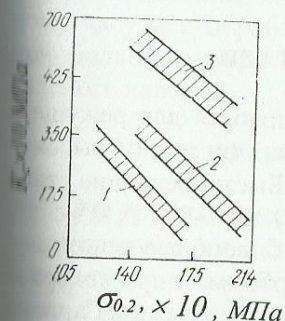


Рис. 12.1. Вязкость разрушения высокопрочных сталей:
1 – 30ХНЗМ;
2 – мартенситостареющая сталь; 3 – трип-сталь

Мартенситостареющие стали – это новый класс высокопрочных материалов. Они безуглеродистые (менее 0,03% С) и содержат 8-25% Ni, а также кобальт, молибден, титан, алюминий, хром и другие легирующие элементы. Это стали Н12К15М10, Н10Х11М2Т, Н18К9М5Т. Высокая прочность достигается совмещением двух механизмов упрочнения – мартенситного и дисперсионного. Мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит при закалке на воздухе от температуры $800-860^\circ\text{C}$, затем осуществляется старение мартенсита. Механические свойства мартенсита до старения следующие: $\sigma_b = 900-1100$ МПа, $\delta = 18-20\%$, ударная вязкость 20 кгс/см².

Основное упрочнение получается при температуре старения $450-500^\circ\text{C}$, когда выделяются когерентные частицы интерметаллидов: Ni₃Ti, Fe₂Mo, NiAl и другие. При этом сталь имеет $\sigma_b = 1600$ МПа, высокое сопротивление хрупкому разрушению, обладает такими свойствами как прокаливаемость, свариваемость, технологическая пластичность.

Высокопрочными сталями с повышенной пластичностью являются трип-стали. Их состав подбирают таким образом, чтобы закалкой от температур $1000-1100^\circ\text{C}$ зафиксировать аустенит (температуры M_n и M_s ниже 0°C), после чего следует деформация при температуре ниже 600°C ($t_{\text{деф.}} < t_p''$). Затем аустенит охлаждается до комнатной температуры и вновь деформируется и в процессе деформации происходит мартенситное превращение, при этом проявляется эффект пластичности, называемый превращением.

Трип-стали содержат: 0,3% С, 9% Cr, 8% Ni, 4% Mo, 2% Mn, 0,01% Nb; возможны и другие составы, обеспечивающие трип-эффект. Механические свойства достигаются следующие: $\sigma_b = 1400-1700$ МПа, $\sigma_s = 1800-2000$ МПа, $\delta = 20-30\%$, высокая

вязкость разрушения. Трип-стали являются материалом с самым высоким сочетанием прочности и вязкости или самым надежным конструкционным материалом.

12.2. БЫСТРОРЕЖУЩИЕ СТАЛИ

Эти сложнолегированные стали применяются для режущего инструмента при высоких скоростях резания. Они имеют высокие твердость и теплостойкость (до 500-600°C). Быстрорежущие стали содержат 0,7-1,1% C; 3-4,6% Cr; 5,5-18,5% W; 1-5% V; 0,5-5,5% Mo; 0,5-10,5% Co. Благодаря наличию карбидообразующих элементов в них формируются специальные карбиды, и при содержании углерода менее 2% образуется ледебуритная эвтектика при эвтектическом превращении $J \rightarrow A + K$ (рис. 12.2, 12.3).

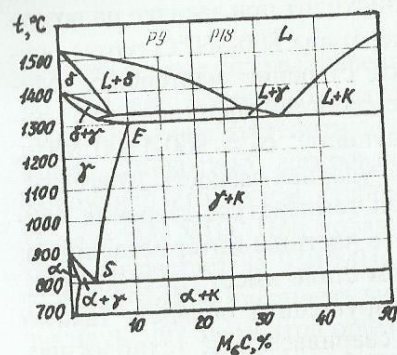


Рис. 12.2. Схематическая псевдобинарная диаграмма состояния Fe-M₆C

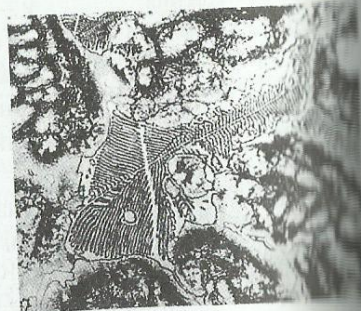


Рис. 12.3. Микроструктура литой быстрорежущей стали, x200

Быстрорежущие стали маркируются большой буквой Р (rapid — быстрый) и цифрой, показывающей содержание вольфрама, например, Р18, Р6М5. Их подвергают ковке — для дробления эвтектики и отжигу — для гомогенизации и получения структуры сорбита. Термическая обработка представляет собой закалку в масле (температура нагрева 1200-1290°C, чтобы растворились карбиды), получился высоколегированный аустенит, который превращается в легированный мартенсит, а затем отпуск ($t_{отп} = 550-570^\circ\text{C}$) для устранения остаточного аустенита и внутренних напряжений.

Структура после этого представляет собой мартенсит и карбиды, что обеспечивает твердость 63-68 HRC.

Иногда после закалки применяют трехкратный отпуск по одному часу или обработку холодом, в результате режущая кромка при больших скоростях резания может разогреваться до цвета красного каления.

12.3. ЖАРОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Эта группа материалов обладает стойкостью против химического разрушения в газовой среде при температуре свыше 550°C. В процессе окисления на поверхности стали образуется слой окисной пленки. При температуре меньше 570°C к стали примыкает окисный слой Fe_3O_4 , а на поверхности формируется слой Fe_2O_3 . При температуре выше 570°C к стали примыкает слой FeO , потом Fe_3O_4 и на поверхности — слой Fe_2O_3 (рис. 12.4). Легирующие элементы — хром, алюминий, кремний повышают окислостойкость в результате образования пленок Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , через которые затрудняется диффузия кислорода. Содержание легирующих элементов зависит от рабочей температуры стали, например, в случае 900°C добавляют 10% Cr, в случае 1100°C — 20-25% Cr.

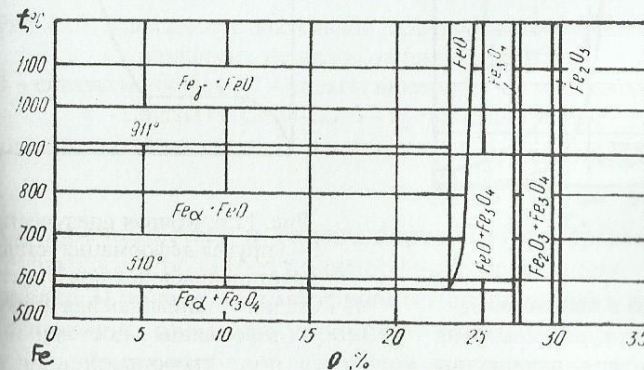


Рис. 12.4. Диаграмма состояния системы Fe-O₂

Жаростойкие аустенитные стали работают при температуре 900-1400°C, их состав: 0,05-0,4% C, 15-27% Cr, 0,5-3% Si, 0,1-1% Mn, 8-46% Ni. Хромистые стали жаростойкого класса работают до температуры 800°C, например,

сталь 08X13, или до 1100°C, например, сталь 15X28. Возможно охрупчивание сталей ферритного класса из-за выделения σ -фазы (FeCr) в интервале температур 600-800°C. Жаростойкий сплав на основе системы Fe-Ni (ХН45Ю) работает при температурах до 1300°C. Хромоникелевые стали и сплавы, например X18Н10, работают при температурах до 800°C.

12.4. ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Эти стали должны противостоять механическим нагрузкам при высоких температурах, то есть обладать сопротивлением ползучести. Длительная прочность — это предел прочности при данной длительности испытания, например, σ_{100} , где 100 — количество часов (то есть длительность испытания). На рис. 12.5 заштрихованная область определяет интервал ползучести, т.е. деформации образца во времени под действием постоянных напряжений. При напряжениях меньше нижней кривой разрушение не происходит, при напряжениях выше верхней кривой при увеличении нагрузки происходит разрушение.

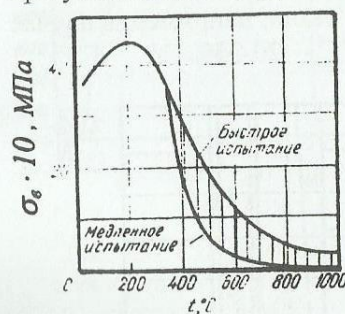


Рис. 12.5. Предел прочности железа в зависимости от температуры испытания (заштрихованы напряжения, вызывающие ползучесть)

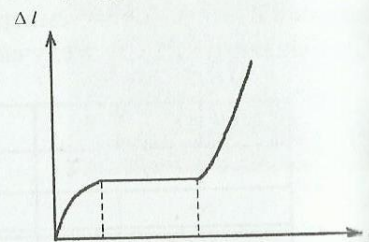


Рис. 12.6. Кривая ползучести:
I — упругая деформация + стадия неустановившейся ползучести;
II — стадия установившейся ползучести (деформация с постоянной скоростью);
III — ускорение деформации и разрушение

На рис. 12.6 показаны разные стадии ползучести материала. Предел ползучести — это напряжение ($\sigma_{пл}$), вызывающее заданную скорость деформации при определенной температуре. Предел ползучести тем меньше, чем выше температура и

меньше деформация. Температуры ползучести находятся выше температуры начала рекристаллизации.

Рабочие температуры разных металлов и сплавов различны (алюминиевые сплавы — 250°C, железные сплавы — около 700°C, молибденовые сплавы — 1200-1400°C) и определяются зависимостью длительной прочности от температуры (рис. 12.7).

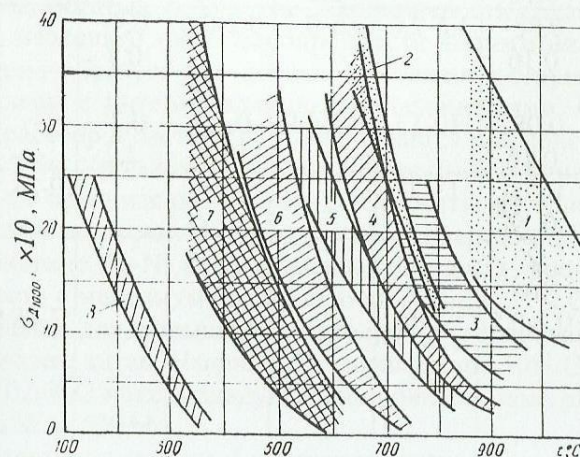


Рис. 12.7. Зависимость длительной прочности (1000-ч) сплавов различных металлов от температуры:

1 — сплавы молибдена; 2 — сплавы никеля; 3 — сплавы кобальта;
4 — сплавы Fe-Cr-Ni-Co; 5 — аустенитные стали;
6 — теплоустойчивые стали; 7 — сплавы титана; 8 — сплавы алюминия

Жаропрочные стали и сплавы подвергаются термической обработке: закалка I рода (без полиморфного превращения) + старение; закалка II рода (с полиморфным превращением) + отпуск.

Легирующие элементы упрочняют твердый раствор, способствуют выделению карбидов, нитридов, интерметаллидов, что вызывает дисперсионное упрочнение и повышает предел прочности (σ_B).

Жаропрочные стали в зависимости от состава могут иметь ферритную, мартенситную, мартенсито-ферритную, аустенитную структуру (табл. 12.1).

Таблица 12.1

Состав и структура некоторых жаропрочных сталей

Структура	Содержание элементов, об. %						
	C	Cr	Mo	V	Nb	Ni	Другие
Перлит	0,08-0,16	0,4-1,2	0,25-0,6	0,15-0,3	-	-	-
Мартенсит	0,08-0,16	1,6-2,0	0,5-0,7	0,2-0,6	0,4-0,7	-	-
Мартенсит + феррит	0,08-0,16	10-13	0,5-0,9	0,15-0,4	0,7-2,2	-	-
Аустенит	0,07-0,12	13-27				9-21	Nb, W, Ti, N
Аустенит + карбиды, нитриды, интерметаллиды, оксиды	0,1-0,5	11-15				7-29	Nb, V, Ti, W, Mo, Al

Перлитные стали работают при температурах до 550-580°C, у мартенситных и мартенсито-ферритных сталей жаростойкость выше. Аустенитные стали имеют рабочие температуры 600-700°C, они могут не подвергаться термической обработке (чисто аустенитная структура) и упрочняться термической обработкой (дисперсионно-твердеющие стали). Стали, содержащие 5-14% Cr, 1,5-3% Si (сильхромы), имеют высокое сопротивление окислению. Их применяют для клапанов двигателей.

Известны жаропрочные сплавы на основе никеля и кобальта (см. лекцию по никелю). Сплавы на основе кобальта очень дорогие и содержат: 0,2-0,45% C; 18-30% Cr; 1,5-22% Ni; 3,5-6,5 % Mo; 3,8-5,8% W.

Кобальт является основным компонентом ряда жаропрочных магнитных и других прецизионных сплавов. Жаропрочные кобальтовые сплавы подразделяются на три группы: деформируемые Co-Cr-Ni-сплавы или Co-Cr-Ni-Fe-сплавы; литейные Co-Cr-Fe и Co-Cr-Ni-сплавы с добавками различных эле-

ментов; литейные Co-Cr-сплавы типа кобальтового стеллита для наплавки различных деталей.

Как видим, основными легирующими элементами кобальтовых сплавов являются хром и никель. Никель образует с кобальтом в большом интервале составов непрерывный ряд γ -твердых растворов. По жаропрочности сплавы Co-Ni близки к чистым металлам (кобальту и никелю) с некоторым ее повышением в области сплавов, богатых кобальтом. Жаропрочность сплавов, богатых никелем, несколько ниже жаропрочности чистого никеля. С хромом кобальт образует ряд сплавов с различной структурой, в том числе сплавы с интерметаллидными соединениями. Однофазный твердый раствор в системе Co-Cr получается при содержании хрома выше 75%. Хром повышает механические свойства сплава системы Co-Cr при низких и высоких температурах. Наиболее высокая длительная прочность сплавов при содержании хрома около 24%. В системе Co-Ni хром повышает твердость, прочность и жаропрочность с максимумом жаропрочности при 27% Cr. В кобальтовые сплавы для повышения жаропрочности добавляют вольфрам, молибден, титан. Например, в сплавах типа 50% Co - 20% Ni - 20% Cr - 0,5% C максимальную жаропрочность получают при введении 5% W и 5% Mo.

Кобальтовые сплавы с интерметаллидным упрочнением подвергают закалке с последующим старением. Например, сплав H416, используемый для изготовления лопаток газотурбинных двигателей, работающих при температурах около 800°C, подвергают закалке от температуры 1225°C и 20-часовому старению при температуре 800°C. Этот сплав обладает высоким сопротивлением окислению до 1100°C.

Сплав S-816 применяют за рубежом в виде прутков, проволоки, листа, поковок и прецизионных отливок при изготовлении лопаток газовых турбин авиационных двигателей. Высокая жаропрочность сплава достигается закалкой и старением. Этот сплав обладает также вполне удовлетворительной пластичностью. Сплав S-816 сваривается электродуговой, атомно-водородной и контактной электросваркой, но сварку лучше вести в подогретом состоянии, а после сварки для снятия напряжений рекомендуется проводить отжиг. Сплав противостоит окислению при длительной работе до 817°C и кратковременной работе – до 1000°C.

Сплав L-605, как и S-816, также является дисперсионно-твердеющим, поэтому его подвергают закалке и старению. Этот

сплав используют для жаровых труб, частей форсажных камер и других деталей, изготавливаемых из листа и ленты и соединяемых при помощи сварки. Сплав имеет повышенные жаропрочность и сопротивление окислению при температурах до 870°C в случае большого количества теплосмен и до 1090°C при непрерывной работе.

12.5. НЕРЖАВЕЮЩИЕ (КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ) СТАЛИ И СПЛАВЫ

Нержавеющие стали не разрушаются в агрессивных средах (кислотах, солях). Эти стали содержат более 12% Cr. Стали делят на *хромистые* и *хромоникелевые*. В сложнолегированных сталях структуру можно определить с помощью диаграммы, учитывающей влияние аустенито- и ферритообразующих элементов, которое с помощью коэффициентов приведено к влиянию хрома и никеля (рис. 12.8).

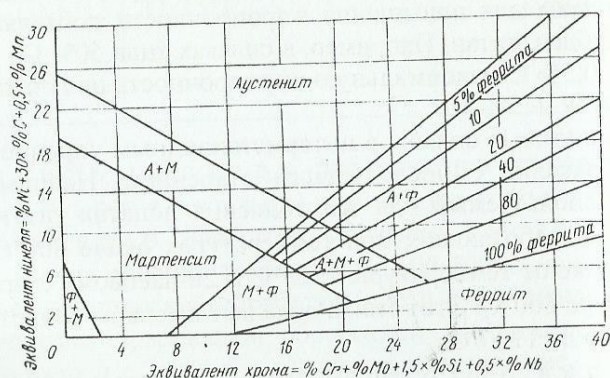


Рис. 12.8. Структурная диаграмма нержавеющих сталей

Хромистые стали содержат 0,08-0,45% С и 13; 17; 27% Cr. Их подвергают закалке и отпуску – это *ферритные* (рис. 12.9, а) и *феррито-мартенситные* стали, например, 12Х13, 20Х13.

Хромоникелевые стали имеют аустенитную, аустенито-мартенситную и аустенито-ферритную структуру (рис. 12.9, б, в). Это стали 08Х18Н10Т и 12Х18Н9. При содержании хрома более 20% может выделяться σ -фаза. В структуре присутствуют карбиды, нитриды, интерметаллиды, поэтому

стали подвергаются закалке от 1150°C и старению при температуре 500-700°C. Если эти фазы выделяются на границах зерен, то возможно охрупчивание стали из-за межкристаллитной коррозии.

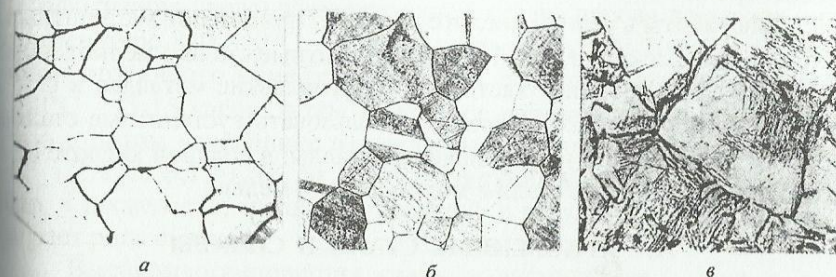


Рис. 12.9. Микроструктура нержавеющей стали:
а – феррит; б – аустенит; в – аустенит+мартенсит, x500

Коррозия стали под напряжением возможна при эксплуатации под нагрузкой, если имеются внутренние напряжения. Аустенитные и ферритные стали склонны к такой коррозии, аустенито-ферритные менее склонны, так как одна фаза тормозит развитие трещин от другой фазы. Повышая содержание никеля до 10-40%, получают высокую стойкость против коррозии.

Аустенитные стали подвергают горячей и холодной деформации и термической обработке (закалке от температуры 1050-1100°C), при этом упрочняющей обработкой является холодная деформация; аустенито-мартенситные стали подвергают закалке от температуры 975-1050°C, обработке холодом и отпуску (старению) при температуре 450-500°C. Эти стали являются высокопрочными.

12.6. КИСЛОТОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Эти стали имеют высокую стойкость при работе в кислотах (азотной, серной, азотной и других). Их легируют молибденом или молибденом и медью, при одновременном добавлении никеля. Если нужно повысить предел прочности, добавляют титан и алюминий для интерметаллидного упрочнения.

Аустенитные стали содержат 0,03-0,14% С, 1,5-4% Mo, 13-26% Cr, а также вольфрам, ванадий, ниобий, марганец. Это стали 20Х18, 30Х18 и др.

Никелевые сплавы, в частности, хастеллой, (80% Ni, а также молибден, кобальт, железо, хром) имеют предел прочности более 9000 МПа. При добавлении молибдена, ниобия, тантала и с помощью термической обработки можно еще повысить предел прочности хастеллоя.

Для работы в серной кислоте при 20°C применяют аустенитные хромоникелевые стали, при 70°C – аустенитные стали с молибденом и медью, при кипении – хастеллой и тугоплавкие металлы; в фосфорной кислоте при 20°C можно использовать аустенитные стали, при 70°C – хастеллой и тугоплавкие металлы; в соляной кислоте используют аустенитные стали с молибденом и медью.

12.7. КРИОГЕННЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Нередко для экстремальных условий (отрицательные температуры) требуются надежные материалы, которые можно использовать для емкостей и оборудования, соприкасающихся со сжиженным газом (кислородом, гелием, азотом, водородом) при температуре –183°C и еще ниже, или при работе в северных условиях (до –60°C). Эти стали должны иметь высокую механическую прочность, пластичность и вязкость при отрицательных температурах. Обычно применяют аустенитные хромоникелевые стали со стабильным аустенитом, который не превращается в мартенсит при отрицательных температурах. Ударная вязкость таких сталей при 20°C высока и при отрицательных температурах наблюдается вязкий излом. Добавка никеля способствует снижению температуры хладноломкости, повышению предела прочности и ударной вязкости.

Ферритные стали выдерживают не очень низкие температуры. Иногда применяют аустенито-мартенситные стали.

12.8. ИЗНОСОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Долговечность деталей включает в себя механическую прочность и износостойкость при трении или воздействии среды (жидкости, газа, твердых частиц). Высокая твердость поверхности зависит от состава и структуры стали, возможно специальное поверхностное упрочнение методами поверхностной закалки, лазерного воздействия, химико-термической

обработки, взрывным легированием и другими видами обработки. Максимальная износостойкость получается, если структура стали состоит из мартенсита и карбидов.

Износостойкой является графитизированная сталь, которая получается в результате специального отжига (графитизирующего) заэвтектонидной стали: первая выдержка при температуре 820–840°C – 5 часов, охлаждение до 700°C с выделением вторичного цементита; вторая выдержка при температуре 700°C – 5–15 часов; затем медленное охлаждение до 600°C с печью и потом ускоренное охлаждение на воздухе. Сталь содержит 1,3–1,7% C; 0,75–1,6% Si (графитизирующий элемент), 0,15–0,5% Mn, а также медь, титан. Полученный в результате отжига графит играет роль смазки.

Высокомарганцовистая сталь – аустенитная сталь Гадфильда Г13 (рис. 12.10), содержащая 1,2% C; 13% Mn, также является износостойкой. Она может применяться литой или

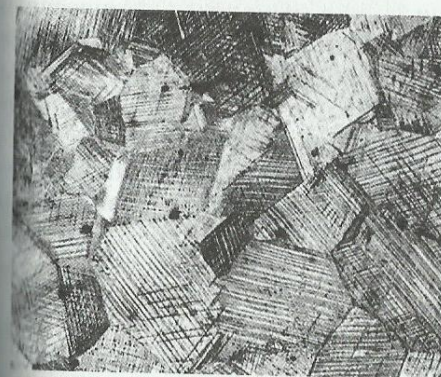


Рис. 12.10. Микроструктура стали Гадфильда, $\times 100$

после закалки от температуры 1050–1100°C. Износостойкость этой стали связана с повышенной способностью к наклепу при трении и ударных нагрузках из-за повышенной плотности дислокаций, дробления зерен и субзерен. Из нее изготавливают железнодорожные крестовины.

Кавитационная стойкость проявляется под действием потока жидкости или газа. В этом случае применяют стали с вы-

соким содержанием хрома и структурно неустойчивым аустенитом, который легко превращается в мартенсит, например, сталь содержащая 0,3% C; 10% Cr; 10% Mn.

Для повышенной износостойкости применяют наплавки на поверхность детали из различных металлов (эвтектическая смесь $W_2C + WC$; Fe-Cr-Ni-сплавы, чугуны). При электродуговой наплавке используется электрод из наплавляемого материала.

13. ЧУГУНЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

13.1. ЛЕГИРОВАННЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ЧУГУНЫ

Чугун продолжает оставаться одним из основных литейных современных материалов. Прогнозирование показывает, что эту роль он сохранит и в будущем. Помимо традиционного применения в металлургии и машиностроении (станины, изложницы, трубы и др.), чугун все шире используется для деталей, от которых требуется высокая конструкционная прочность и специальные свойства. Как никакой другой литейный материал, чугун проявляет большую универсальность, обнаруживая самые разные свойства. Это обусловлено возможностью широко варьировать строение чугуна путем легирования и модифицирования. Меняя химический состав расплава, условия затвердевания и охлаждения в твердом состоянии, можно коренным образом изменять эксплуатационные характеристики отливок.

В практике литейного производства изменение химического состава чугуна является технологичным методом регулирования структуры и свойств отливок. Примеси и легирующие элементы способствуют упрочнению твердых растворов (феррита, аустенита), изменению зернограницной энергии, образованию промежуточных фаз, изменению морфологии и степени дисперсности углеродсодержащих фаз (графита, цементита, карбидов), образованию специальных карбидов, отбеливаемости, изменению типа металлической матрицы. Легирование чугуна является одним из методов повышения его прочности.

Примеси существенно влияют на механизм и кинетику кристаллизации и твердофазных превращений в чугунах.

Кремний повышает активность углерода в жидком и твердом растворах, способствует выделению графита при кристаллизации и распаде аустенита, поскольку уменьшает инкубационный период зарождения и роста кристаллов графита. В условиях значительного переохлаждения жидкого высококремнистого чугуна в нем в отсутствие модификаторов образуется шаровидный графит. При медленном охлаждении в кремнистых чугунах образуется разветвленный графит. Кремний способствует огрублению эвтектических колоний. При содержании свыше 3% Si в белом чугуне образуется силикокарбид SiC и двойная (аустенит-силикокарбид) или тройная (аустенит-цементит-силикокарбид) эвтектика. При тектоидном распаде аустенита может возникнуть эвтектоид фер-

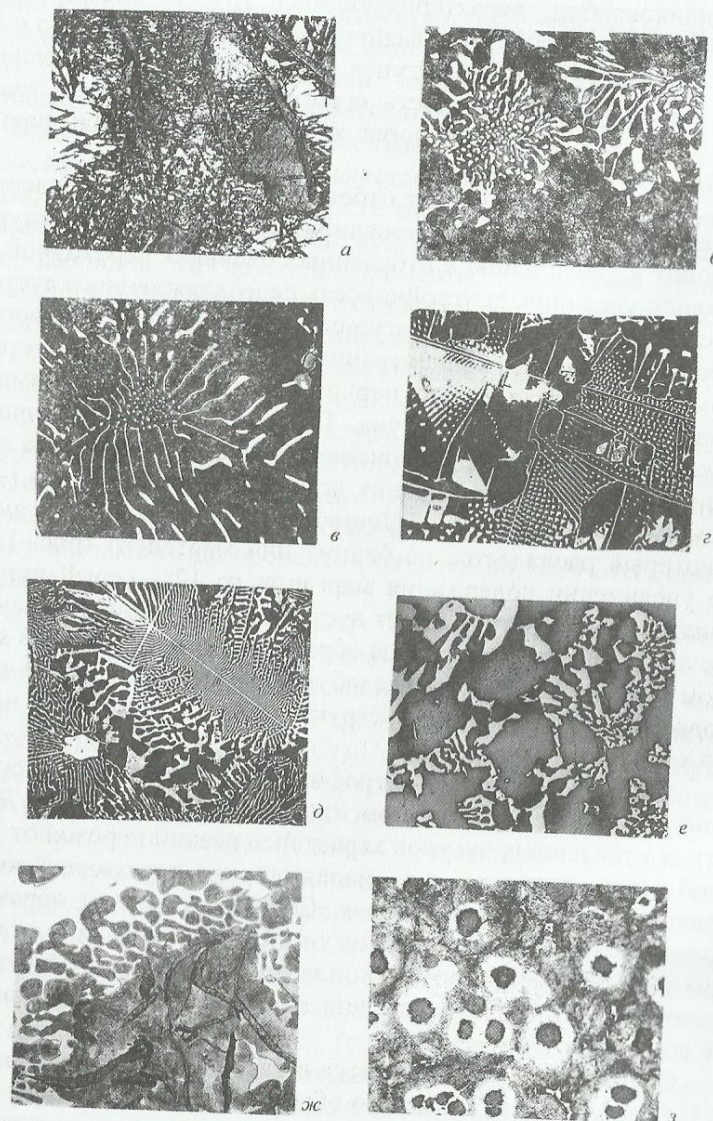


Рис. 13.1. Микроструктура легированных чугунов: а – марганцем, б – хромом, в – ванадием, г – вольфрамом, д – молибденом, е – хромом, никелем и марганцем, ж – хромом, марганцем, медью, з – модифицированного магнием, х200

рит-силикокарбид, характеризующийся грубой дифференцировкой. Кремний способствует ферритизации матрицы серого чугуна. Основная роль кремния в чугунах – предупреждение отбеливания. Кремний понижает прочность серого чугуна, снижает ударную вязкость и температурный порог хладноломкости, повышает циклическую вязкость чугуна.

Марганец увеличивает отбеливаемость чугуна и расширяет температурную область образования половинчатых структур. Это приводит к увеличению в отбеленных отливках переходной зоны. Марганец увеличивает устойчивость переохлажденного аустенита, тем самым, снижает температурный интервал эвтектоидного равновесия. При малых концентрациях марганца (~ 2%) аустенит в сером чугуне распадается на перлит, что способствует повышению твердости и прочности чугуна. Пластичность чугуна при этом снижается в результате увеличения количества цементита и легирования феррита. При больших концентрациях марганца (~5%) в сером чугуне возрастает устойчивость переохлажденного аустенита, который распадается на бейнит или мартенсит (рис. 13.1, а). При увеличении содержания марганца до 12% серый чугун при комнатной температуре имеет аустенитную матрицу. В белом чугуне при добавлении марганца образуется карбид Mn_3C . В марганцевом чугуне очень грубые ледебуритные колонии, кроме того наблюдаются конгломератные структуры, что приводит к повышению хрупкости чугуна.

Сера, адсорбируясь на графите, изменяет кинетику его роста и способствует сфероидизации графита в сером чугуне. Для сернистых отбеленных чугунов характерен резкий переход от белой к серой части структуры, т.е. малая ширина переходной зоны, что увеличивает прочность отливок. Сера способствует образованию перлитной матрицы в сером чугуне. В белом чугуне при избытке серы (>0,1%) образуется легкоплавкая сульфидная эвтектика аустенит-цементит-сульфид железа (FeS), которая представляет собой сотовый ледебурит.

Фосфор плохо растворяется в твердых растворах и цементите. В белых чугунах возможно образование легкоплавкой тройной фосфидной эвтектики аустенит-цементит-фосфид железа (Fe_3P), которая состоит из фосфидной матрицы, проросшей ответвлениями цементита и аустенита. Фосфор способствует раздельной кристаллизации эвтектики в белых чугунах и обра-

зованию конгломератных структур. В серых чугунах кристаллизуется тройная фосфидная эвтектика аустенит-фосфид-графит. Фосфидные эвтектики снижают конструкционную прочность чугуна, но улучшают его антифрикционные свойства.

Влияние легирующих элементов (хрома, никеля, молибдена, ванадия, вольфрама и др.) проявляется, в основном, в упрочнении феррита, увеличении устойчивости переохлажденного аустенита, измельчении продуктов распада аустенита и образовании специальных карбидов. Легирующие элементы, увеличивая устойчивость аустенита, позволяют при относительно медленном охлаждении получать тонкодифференцированный перлит, бейнит и мартенсит, что приводит к увеличению твердости и прочности чугуна, однако, при этом снижается его пластичность.

Никель не влияет на структуру ледебурита, он мало растворим в цементите и хорошо – в аустените. Никель, увеличивая устойчивость аустенита, способствует протеканию промежуточного бейнитного превращения. В чугуне с шаровидным графитом это приводит к повышению предела прочности до 1500 МПа при относительном удлинении 2-4%.

Хром увеличивает твердость и износостойкость отливок, придает чугуну высокую жаростойкость, окислостойкость и теплоустойчивость. Хром при содержании свыше 2% подавляет выделение графита. При содержании хрома 2-9,5% в чугунах образуется легированный цементит $(Fe,Cr)_3C$. Структура эвтектики аустенит- $(Fe,Cr)_3C$ подобна ледебуриту, в котором в хрупкой карбидной матрице разветвлен аустенит. При увеличении содержания хрома до 12% образуется карбид $(Cr,Fe)_7C_3$, имеющий тригональную кристаллическую решетку. Изменение типа карбида вызывает изменение строения аустенито-карбидной эвтектики, которая сохраняет форму базового карбидного кристалла и в которой хрупкий тригональный карбид разветвлен в пластичной аустенитной матрице (рис. 13.1, б). Отливки с такой эвтектикой обладают повышенной твердостью, прочностью (σ_b 340-450 МПа), вязкостью.

Ванадий, как и хром, оказывает большое влияние на морфологию карбидных эвтектик. При малом содержании ванадия (<1%) в чугуне образуется легированный цементит $(Fe,V)_3C$, который является матрицей аустенито-карбидной эвтектики, напоминающей ледебурит. При увеличении содержания ванадия до 3% и более в чугуне образуется высокоустойчивый карбид VC . Эвтектика с таким карбидом состоит из пластичной аустенитной матрицы, арми-

рованной высокотвердым карбидом (рис. 13.1, в). При сохранении высокой прочности ванадиевых чугунов их пластичность существенно возрастает ($\delta = 7-8\%$).

Титан образует в чугуне высокоустойчивый карбид TiC, нитриды и оксиды. Он целиком расходуется на образование этих соединений и не оказывает заметного влияния на структурообразование в чугунах.

Вольфрам и молибден оказывают сходное влияние на структуру белого чугуна. В вольфрамовых чугунах, содержащих до 20% W, может выделяться легированный цементит $(Fe, W)_3C$ и карбид $(W, Fe)_6C$, которые с аустенитом образуют двойные эвтектики, а также тройную эвтектику аустенит- $(Fe, W)_3C$ - $(W, Fe)_6C$. Эвтектики с карбидом $(Fe, W)_3C$ похожи на ледебурит. Форма эвтектических колоний с карбидом $(W, Fe)_6C$ совпадает с формой трехмерного дендрита первичного карбида, сечения ветвей которого имеют октаэдрическую форму (рис. 13.1, з). В молибденовых чугунах, содержащих около 20% Mo, образуются скелетовидные эвтектики на базе карбидов $(Mo, Fe)_6C$ и MoC (рис. 13.1, д). При легировании чугуна молибденом наблюдается переход от кристаллизации разветвленных эвтектик к образованию конгломератных структур.

В сложнолегированных чугунах происходит наложение влияния нескольких легирующих элементов на структурообразование при кристаллизации и в твердом состоянии. При комплексном легировании удается нейтрализовать нежелательное воздействие отдельных элементов. Легирующие элементы вводят для увеличения устойчивости аустенита, получения тонкодифференцированного перлита, бейнитной или мартенситной матрицы, специальных карбидов. Например, структура белого хромоникелевого чугуна при комнатной температуре состоит из аустенита и аустенито-хромистокарбидной эвтектики (рис. 13.1, е). При комплексном легировании возрастает твердость, прочность, износостойкость чугуна, что позволяет использовать его как конструкционный и инструментальный материал.

Отливки из высокомарганцовистого чугуна используют для производства немагнитных деталей машин и электрических аппаратов. Марганцово-алюминиевые и марганцово-медистые чугуны применяют для работы при температурах до 700°C в окисляющих средах и под воздействием неорганических кислот высокой концентрации. Чугуны

легированные марганцем, алюминием и медью, также являются стойкими против окисляющего воздействия газовых сред и неорганических кислот и в этих условиях проявляют высокую прочность и износостойкость. В химически активных средах хорошо работают детали из марганцово-никелевого чугуна.

Высококремнистые чугуны применяются как кислотостойкие материалы, работающие при температурах от 200 до 750°C. Чугуны, легированные алюминием и кремнием, используют для отливок решеток агломерационных машин для агломерирования руды. Алюминиевые чугуны отличаются повышенной прочностью, работают в различных газовых атмосферах при температурах до 1100°C.

Никелевые чугуны, содержащие около 6% марганца, применяют как немагнитные сплавы с высоким электросопротивлением. При добавке в никелевый чугун меди и хрома возможно его применение как эрозионно- и коррозионностойкого материала при работе в щелочах, минеральных кислотах, морской воде. Из таких чугунов изготавливают блоки и головки судовых двигателей и быстроходных двигателей дизеля, компрессоров, камер, компрессоров, быстроходные маховики, поршневые кольца и гильзы блоков цилиндров.

Хромистые чугуны применяют для отливки высокопрочных деталей машин, работающих при высоких температурах, так как эти чугуны обладают достаточно высокой окислостойкостью, коррозионной стойкостью и жаростойкостью. Из таких чугунов изготавливают детали паровой и газовой арматуры, двигателей внутреннего сгорания, тормозные барабаны, плиты муфт, блоки цилиндров, станины токарных станков. Хромомедистые чугуны используют для получения тормозных барабанов, головок цилиндров двигателя, блоков цилиндров, коленей, корпусов компрессоров.

Из чугуна, легированного титаном, изготавливают цилиндры компрессоров и двигателей внутреннего сгорания, станины компрессоров, детали насосов. Ванадиевые и ниобиевые чугуны применяют для отливки деталей машин, подвергаемых износу. Чугуны с добавкой кобальта применяют для получения деталей машин, работающих при температурах 450-550°C. Детали рекуператоров, изложницы, кокилы, детали холодильных установок и двигателей внутреннего сгорания

изготавливают из сложнелегированных чугунов с добавкой азота. Хромомолибденовые чугуны используют для получения деталей компрессоров, быстроходных маховиков, тормозных барабанов, поршневых колец.

В последние годы актуальным стало получение экономно легированных чугунов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Например, для быстроизнашивающихся деталей оборудования (зубчатых колес, шестерней, подшипников и др.) и деформирующего инструмента (штампов, оправок) разработаны безникелевые половинчатые чугуны (рис. 13.1, ж), которые легированы недефицитными элементами в сравнительно небольших количествах (хромом, медью, кремнием, марганцем). Они сочетают достоинства серых и белых чугунов, имеют высокие прочность и антифрикционные свойства. Эти чугуны с успехом заменяют дорогие никельсодержащие чугуны, легированные стали, бронзы, а в ряде случаев и твердые сплавы.

Получение компактного (шаровидного) графита в сером чугуне в результате модифицирования магнием, церием 50 лет назад ознаменовалось поистине революционными новациями в чугунолитейном производстве. Эта альтернатива длительному и дорогостоящему процессу получения ковкого чугуна завоевала всеобщее признание и побудила разработку различных технологических схем производства нового конструкционного материала — высокопрочного чугуна (рис. 13.1, з). Во всем мире четко определилась тенденция увеличения выпуска отливок из чугуна с шаровидным графитом и в ряде ведущих промышленно развитых стран (США, Япония) доля этого материала в общей массе литья из металлических сплавов непрерывно увеличивается и составляет уже 20-25%.

В настоящее время широко изучаются вопросы регулирования структуры и свойств отливок, научное обеспечение развития новых технологий — например, получение высокопрочного чугуна с бейнитной матрицей, формируемой с помощью аустемпинга отливок (рис. 13.2, а). Эта обработка представляет собой изотермическую закалку: нагрев чугуна в аустенитную область, охлаждение до температуры 500°C — M_n (чаще всего $250-400^{\circ}\text{C}$), выдержка при этой температуре, когда аустенит превращается в бейнит, охлаждение до комнатной температуры. Твердость, прочность, износостойкость такого чугуна значительно выше, чем у чугуна после обычной закалки и отпуска.

Для повышения комплекса механических свойств и эксплуатационных характеристик чугунные отливки подвергают термической обработке. Графитизирующий отжиг лежит в основе производства ковкого чугуна. Широко применяется в чугунолитейном производстве релаксационный отжиг для ослабления внутренних напряжений, возникающих в отливках при охлаждении после затвердевания. Нормализация чугунных отливок (обычно от температур $850-900^{\circ}\text{C}$) позволяет повысить прочность и твердость путем уменьшения количества феррита и увеличения доли перлита в структуре, а также диспергирования последнего. Закалка и отпуск позволяют существенно упрочнять чугуны. Температура нагрева под закалку зависит от типа и состава чугуна и обычно на $40-60^{\circ}\text{C}$ превышает температуру A_1 . При резком охлаждении серого (рис. 13.2, б), белого (рис. 13.2, в) или половинчатого чугуна (рис. 13.2, з) можно получить мартенситную (рис. 13.2, б, в) или мартенситобейнитную матрицу (рис. 13.2, з). Закаленный чугун подвергают отпуску при температуре $350-650^{\circ}\text{C}$.

Известно, что механические свойства серого чугуна во многом определяются количеством, формой и размерами графитных включений. Одним из способов повышения прочности и пластичности этих чугунов является термоциклическая обработка, которая проводится после предварительного взрывного воздействия. Импульсная обработка приводит к накоплению в чугуне большого количества дефектов (дислокаций и вакансий), которые при последующем термоциклическом воздействии инициируют процесс растворения графита, образуя множество центров начала растворения при нагреве и выделения новых дисперсных частиц графита при охлаждении. Чередующиеся нагревы ($900-950^{\circ}\text{C}$, выдержка) и охлаждения способствуют делению грубых пластинчатых или шаровидных графитных включений и образованию компактных мелких частиц (рис. 13.2, д). При обычном термоциклировании (без предварительной обработки взрывом) высокопрочного чугуна графитные включения теряют свою компактность, разветвляются, при этом происходит порообразование, приводящее к нежелательному явлению — росту чугуна. Многочисленные термоциклы могут увеличить объем чугуна в несколько раз, что обусловлено накоплением пор при многократном раство-

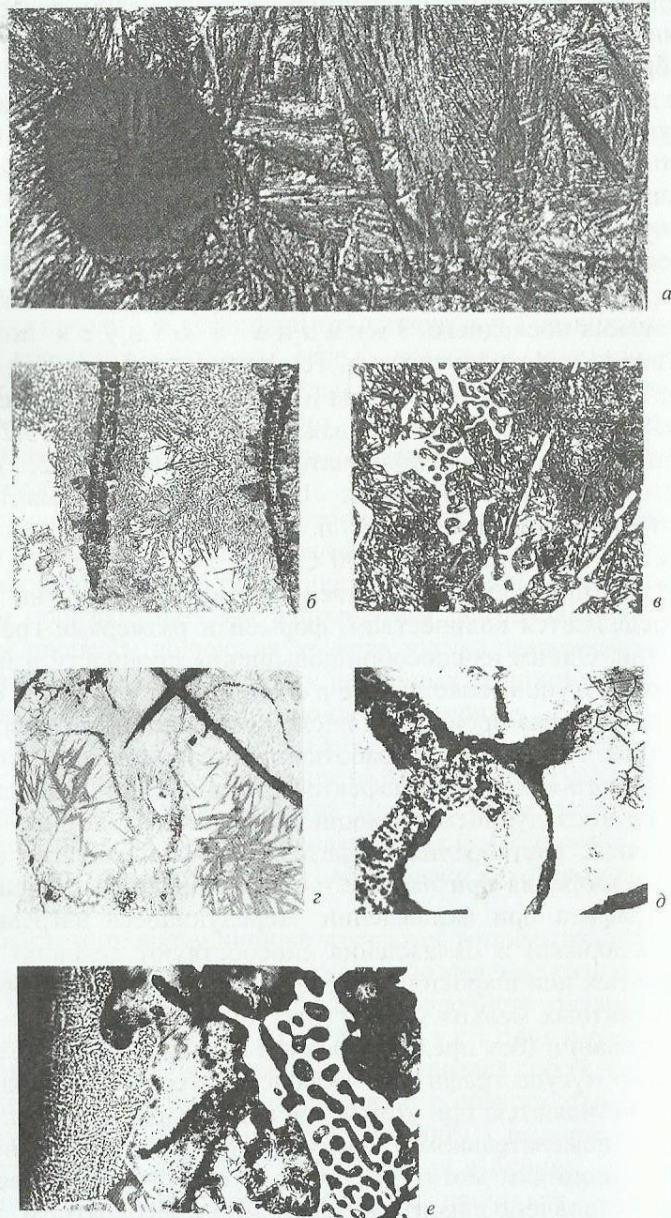


Рис. 13.2. Микроструктура чугунов после термической обработки, х500

рении и выделении графита и увеличением размеров графитных включений вследствие разрыхления их периферийных участков.

Чугунные отливки можно подвергать и поверхностному упрочнению с целью повышения твердости, прочности, теплостойкости в условиях трения, абразивной и коррозионной стойкости. Среди множества способов поверхностной обработки следует выделить один из наиболее современных – лазерное упрочнение, которое способствует значительному дроблению структурных составляющих чугуна и отбелу поверхности отливки (рис. 13.2, е). Такую обработку можно сочетать с объемной термической обработкой. Легирующие элементы (хром, марганец) оказывают стабилизирующее влияние на структуру зоны лазерного упрочнения и способствуют повышению долговечности упрочненного слоя (и детали в целом).

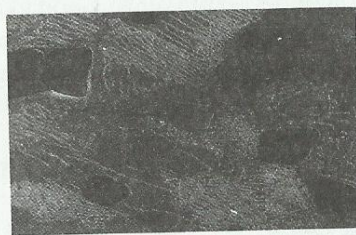
13.2. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ ЧУГУНЫ

Чугуны являются традиционным литейным материалом и их редко подвергают пластической деформации. Она применяется при горячей ковке или прокатке литых заготовок, или деформационном упрочнении поверхности фасонного литья (например, при дробеструйном наклепе). Пластическая деформация чугуна может устранять дефекты литья, а также способствовать упрочнению благодаря измельчению структурных составляющих чугуна и образованию деформационной субструктуры. Следует отметить, что пластичность обычных чугунов невелика, а температура их пластической обработки ограничивается температурой эвтектического равновесия: во избежание оплавления температура деформации должна быть ниже эвтектической температуры.

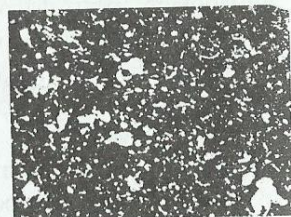
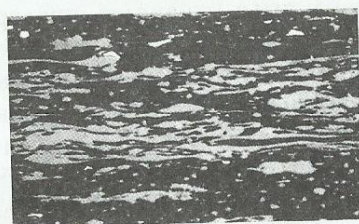
При горячей пластической деформации серого чугуна графитные включения удлиняются и ориентируются в направлении деформации (рис. 13.3, а), а в матрице, которая может быть аустенитной, а в легированных чугунах и ферритной, происходят процессы движения и перераспределения дефектов кристаллического строения, обеспечивающие пластическое течение и упрочнение. В высокопрочном чугуне происходят те же процессы, что в сером, а графитные включения изменяют свою форму, удлиняясь в направлении деформации. Следует отметить, что в процессековки при температуре 950°C удается продеформировать серые чугуны на 50%, иногда деформируя их во избежание разрушения в стальной обойме.



a



b



c

Рис. 13.3. Микроструктура серого (а) и белого (б) чугуна после горячей деформации и карбидное превращение в чугуне (б), $\times 500$

Пластическая деформация белого чугуна еще более затруднена вследствие низкой технологической пластичности, которая обусловлена наличием в структуре чугуна аустенито-цементитной эвтектики (ледебурита), пластичная фаза которой — аустенит — расположена в малопластичном цементите, для которого характерна низкая подвижность дислокаций. Даже у доэвтектического чугуна, степень эвтектичности которого может быть невелика (при содержании 2,3–2,8% С), наблюдается весьма низкая пластичность,

так как ледебурит кристаллизуется в междендритных участках, образуя хрупкую оболочку вокруг первичного аустенита.

Современные белые чугуны во многом удовлетворяют требованиям, предъявляемым к износостойким деталям и инструменту. Однако их применение сдерживается недостаточно высокой конструкционной прочностью и сопротивляемостью динамическим нагрузкам. Для повышения механических свойств эффективно применение горячей деформации. Резкое увеличение пластичности белого чугуна можно получить при легировании его карбидообразующими элементами (хромом, вольфрамом, молибденом, ванадием, ниобием, титаном и др.), приводящем к замене ледебурита эвтектиками на базе специальных карбидов Me_7C_3 , Me_6C , Me_2C и MeC , в которых матричной фазой является пластичный аустенит (см. рис. 13.1, б–д). Пластичность таких чугунов зависит от объемной доли и морфологии эвтектики, а также природы карбидной фазы. Например, пластичность сплава с эвтектикой на базе карбида Me_2C выше, чем на базе карбида Me_6C , а стержневая эвтектика обеспечивает более высокий уровень пластичности, чем пластичная. Эвтектики на базе специальных карбидов образуются в высоколегированных чугунах. Например, при содержании углерода 3,6–3,8% для полной замены ледебурита эвтектикой аустенит+ Me_6C требуется ввести в чугун до 20% W, для замены ледебурита эвтектикой аустенит+ MeC необходимо добавить в чугун до 10% V.

Другим путем повышения пластичности белого чугуна является использование карбидных превращений. Например, при температурах 950–1240°C карбид Me_2C может превращаться в Me_6C и MeC . В чугунах, легированных карбидообразующими элементами, в определенном соотношении к содержанию углерода, в результате неравновесной кристаллизации образуется метастабильный цементит, который пересыщен этими элементами. При определенных условиях этот цементит способен распадаться с образованием более устойчивых специальных карбидов и аустенита. Например, в ванадиевом чугуне происходит карбидное превращение: $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{C} \rightarrow \text{VC} + \text{A} + \text{Fe}_3\text{C}$. Карбидное превращение может проходить при отжиге, предшествующем деформации. В процессе нагрева и высокотемпературной выдержки выделяются новые дисперсные специальные карбиды (рис. 13.3. б), нарушается монолитность сетки эвтектического цементита, в котором благодаря движению и перераспределению

дефектов образуется благоприятная для последующей деформации субструктура. Такая тепловая обработка готовит структуру чугуна к пластической деформации, при которой распавшийся цементит проявляет настолько высокую пластичность, что даже чугун, содержащий 5,2% С, деформируется не разрушаясь. Предварительный отжиг способствует повышению пластичности чугуна в 2-2,7 раза по сравнению с обычным белым чугуном (при одинаковом содержании углерода). Кроме того, отжиг расширяет температурный интервал максимальной пластичности чугуна.

Если карбидные превращения осуществляются в процессе горячей деформации, то происходит *пластифицирование* и *эвтектического* цементита и динамическое увеличение пластичности чугуна. В легированных ледебуритных чугунах сопротивление деформации значительно выше, чем в нелегированных, но их интенсивное упрочнение сопровождается активным разупрочнением. Причинами динамического разупрочнения могут быть разрушение монолитности цементита, слияние аустенитных зерен, а также карбидное превращение, способствующее появлению дисперсных карбидов, активно влияющих на перераспределение вакансий и дислокаций, а также образование полигональной субструктуры в распавшемся цементите в процессе деформации. В результате пластифицирования цементита, достигаемого карбидным превращением в нем при обработке давлением, общая пластичность чугуна значительно повышается, что позволяет его деформировать в промышленных условиях (рис. 13.3, в).

В результате использования карбидных превращений в белых чугунах с различными типами эвтектик создан материал, термодиформационная обработка которого приводит к устранению характерной для обычных белых чугунов хрупкости. Впервые в мировой практике в Украине осуществлен обжим чугуна со слитка на блюминге с последующей прокаткой чугуна на заготовочных и сортовых станах. После полного цикла тепловой и деформационной обработки чугуны имеют твердость 67-68 HRC при прочности $\sigma_b \approx 1550$ МПа и ударной вязкости 250 кДж/м². Белый деформируемый чугун имеет широкие перспективы применения в качестве инструментального износостойкого материала.

14. ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

К е р а м и к а – это многокомпонентный гетерогенный материал, получаемый спеканием дисперсных минеральных частиц (глин, оксидов, карбидов, нитридов и других). Если в состав керамики входят металлы, то такие материалы называют *керметами*.

По структуре керамические материалы делят на две группы: *макроизотропные* и *анизотропные*.

Макроизотропные керамики подразделяются на четыре вида (рис. 14.1):

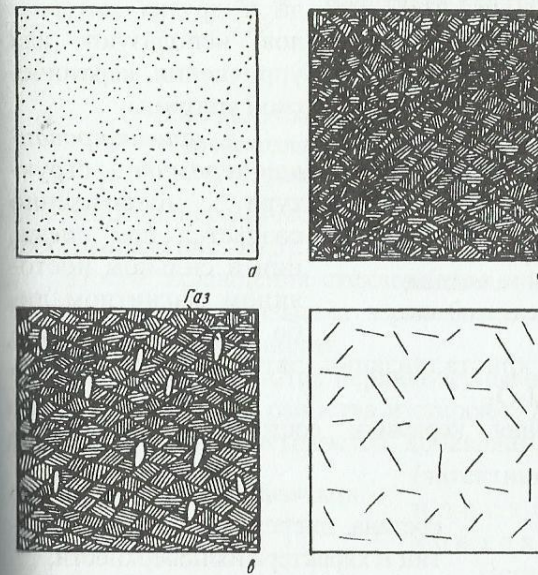


Рис. 14.1. Схема структур макроизотропных керамических материалов:

а – микрокристаллическая; *б* – зернистая;
в – пористая; *г* – армированная

- *микрокристаллическая керамика* (фарфор, ситаллы), содержит кристаллическую и аморфную фазы в разных количествах;

- *зернистая керамика* имеет разное распределение зерен и разное сцепление частиц;

- *пористая керамика* – поры и газовые включения получают специально для снижения массы или чтобы сделать изделие проницаемым для жидкости или газа;

- *армированная керамика* имеет структуру вытянутых

зерен высокой прочности, которые в объеме не ориентированы.

Анизотропная керамика также бывает четырех видов (рис. 14.2):

- *крупнозернистая керамика* – размеры зерен соизмеримы с размерами изделий;

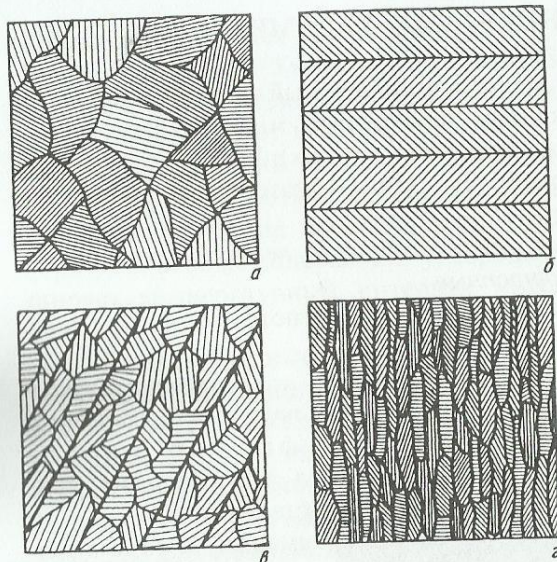


Рис. 14.2. Схемы структур анизотропных керамических материалов:

а – крупнозернистая; б – слоистая;
в – волокнистая; г – ориентированная

ле, при направленной кристаллизации $2\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$

Технология получения керамики состоит из нескольких этапов:

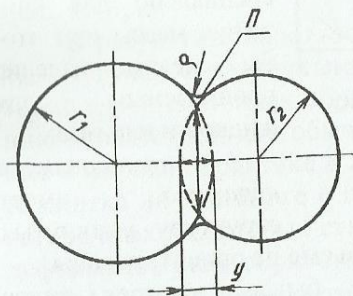


Рис. 14.3. Модель спекания сферических частиц

- слоистая керамика содержит слои, имеющие различные свойства, при этом прочность керамики выше прочности слоев;

- волокнистая керамика – волокна нитрида бора (BN), корунда (Al_2O_3), карбида кремния (SiC), углерода и других материалов используют для упрочнения керамической матрицы;

- ориентированная керамика – структура направленно создается при спекании в сильном постоянном магнитном либо электрическом поле; эвтектик $\text{ZrO}_2\text{-MnO}$,

- получение порошков разного состава, дисперсности, формы частиц и характера их поверхности;

- смешение компонентов и формование изделий, при этом порошки увлажняют и добавляют клеящие вещества;

- спекание путем обжига при температуре $900\text{-}2000^\circ\text{C}$, когда происходит дегидратация компонентов, деструкция органических примесей (полимеров), диссоциация неорганических соединений, полиморфные превращения и т.д.

При спекании формируется структура межчастичных зон, в результате срастания частиц при взаимной диффузии (рис. 14.3, 14.4) уменьшается пористость, вплоть до теоретической плотности, частицы и поры меняют свою форму.

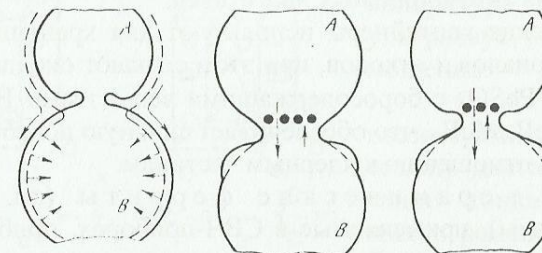


Рис. 14.4. Схематическое изображение процессов, происходящих при взаимном припекании сфер из различных веществ (Я.Е. Гегузин)

Иногда керамические изделия получают методом горячего прессования (рис. 14.5).

После охлаждения стекловидная или частично закристаллизованная основа связывает зерна более огнеупорного материала, образуя прочный монолит.

Керамики являются неравновесными системами, поэтому со временем изменяют свойства и стареют. Для подавления старения в межчастичные пространства добавляют пластичные вещества (эвтектики), которые создают пластифицированные контакты.

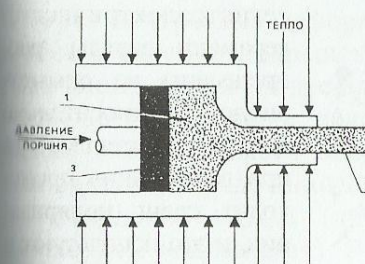


Рис. 14.5. Схема горячего прессования керамических изделий: 1 – порошок, 2 – изделие, 3 – поршень

Нередко после спекания на границах раздела компонентов керамики возникают напряжения, что очень неблагоприятно, особенно для керметов. Для кинетической стабильности керамики используют порошки высокой дисперсности, из химически пассивных компонентов с близкими усадочными характеристиками, не имеющих полиморфных превращений.

Применяют керамики как конструкционный материал для изготовления деталей двигателей (работают при более высоких температурах, чем металлические), инструмента для металлообработки (в основном из нитрида кремния), механических уплотнений и втулок клапанов автомобильных двигателей.

Керамические контейнеры используют для хранения радиоактивных материалов и отходов, при этом спекают оксиды свинца PbO или $2PbO \cdot PbSO_4$ с боросодержащими веществами B_2O_3 , B_4C или $MeBO_3$, MeB , MeB_2 , что обеспечивает сильную поглощающую способность по отношению к ядерным частицам.

Известны керамические ферриты (см. магнитно-мягкие материалы), применяемые в СВЧ-приборах, приборах вычислительной и электронной техники.

В последнее время все большую известность приобретает сегнетоэлектрическая и пьезоэлектрическая керамика.

Сегнетоэлектрики относятся к диэлектрическим материалам, у них проявляется спонтанная поляризация после снятия внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики — это титанат бария $BaTiO_3$ (рис. 14.6), а также $PbTiO_3$, $LiNbO_3$, $NaNO_2$ (рис. 14.7) и другие. Их применяют в качестве диэлектрической прослойки в конденсаторах, поскольку даже в поляризованном состоянии сегнетоэлектрик остается хорошим изолятором, и в то же время за счет поляризации он способен накапливать электрический заряд.

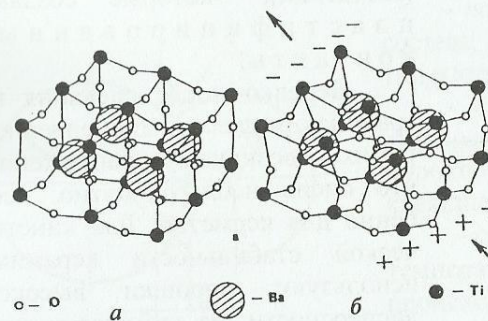


Рис. 14.6. Структура титаната бария:
а — без электрического поля,
б — при приложении электрического поля

Если в кристаллах сегнетоэлектрической керамики заряды распределены не симметрично относительно центра кристалла, то при деформации происходит сдвиг поляризации, и это используют в пьезоэлектрической керамике. Деформация создает значительный электрический заряд, и наоборот, деформация

происходит под влиянием приложенного электрического поля: происходит преобразование механической энергии в электрическую с чрезвычайно малыми потерями. Такую керамику

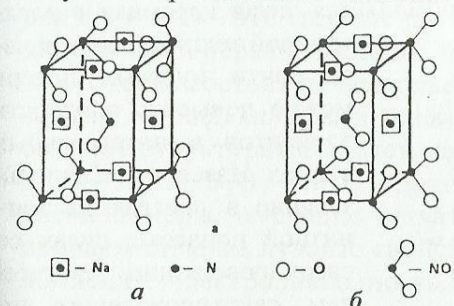


Рис. 14.7. Неупорядоченное (разориентированное) расположение группировок NO_2 (а) и их упорядочение в электрическом поле (б) у сегнетоэлектрика $NaNO_2$

применяют в медицинской аппаратуре, использующей ультразвук, датчиках перемещения.

Сегнетоэлектрическая пьезокерамика позволила создать двигатели с чрезвычайно тонким субмикронным перемещением, использованные в туннельном микроскопе. На базе сегнетоэлектриков созданы модуляторы света, позволяющие управлять интенсивностью световых пучков. Принцип действия этих модуляторов

основан на изменении коэффициента светопреломления при приложении электрического поля к образцу керамики. Керамические пироэлектрики используются в качестве детекторов инфракрасного излучения, имеющих высокую чувствительность (измеряют изменение температуры на 10^{-6} К).

Природа сегнетоэлектричества еще изучается, однако определено, что для этого явления необходима некоторая внутренняя деформация (не только механическая, но любое смещение подрешеток кристалла) или степень разупорядочения. Сдвиг подрешеток титана и бария относительно подрешетки кислорода показан на рис. 14.6, когда при приложении электрического напряжения направление поляризации становится упорядоченным и устанавливается неравномерное распределение заряда (внутренняя деформация связана со смещением подрешеток). Внутренняя деформация может быть связана с переходом от неупорядоченности к порядку при приложении электрического поля (рис. 14.7).

Сверхпроводящая керамика получена на основе бария, лантана, висмута, таллия и окиси меди (рис. 14.8). Она обладает высокой температурой сверхпроводящего перехода (35 К), что на 12 К выше, чем у лучших известных сверхпроводников. Недавно

получена керамика из оксидов меди, иттрия и бария со сверхпроводящими свойствами при температуре около 100 К. Механизм высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) до конца не ясен. Применяется такая керамика в электронной технике, так как из-за почти нулевых потерь

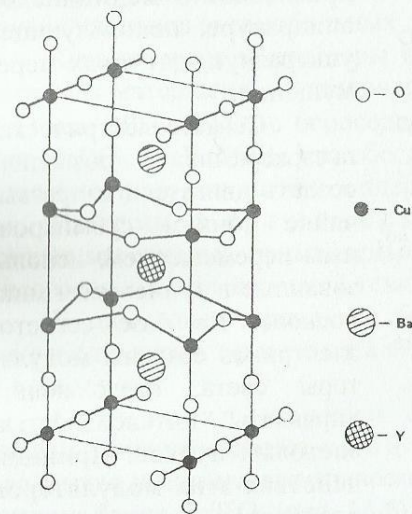


Рис. 14.8. Структура высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O

можно повысить плотность элементов в интегральных схемах. Известно ее использование в поездах на магнитной подвеске, судах со сверхпроводящим двигателем, сверхпроводящих линиях передачи и накопителях энергии, интегральных схемах со сверхпроводящими компонентами, магнитных экранах и датчиках.

Большинство огнеупоров — это тоже керамика на основе SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , BeO , ThO_2 , а также SiC и Si_3N_4 . Безокисную керамику применяют при температуре свыше 2000°C . Керамику используют для резания металла (режущие частички — корунд Al_2O_3 , карборунд SiC и эльбор BN).

15. НЕОРГАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО И СИТАЛЛЫ

Многие неорганические вещества: кварц (SiO_2), корунд, сапфир, рубин (Al_2O_3), рутил (TiO_2), нитриды, сульфиды используют в аморфном состоянии в виде стекол. Наиболее распространены силикатные стекла (на базе SiO_2), а также алюмосиликатные, боросиликатные и другие. Стекла обычно хрупкие материалы, хотя в последнее время появились “пуленепробиваемые” стекла, стеклянные гвозди, проводники и полупроводники из стекла.

Неорганическое стекло получается после охлаждения расплава смеси неорганических соединений (в основ-

ном, оксидов). При нагреве они не плавятся при постоянной температуре, а постепенно размягчаются в интервале температур и переходят в жидкое состояние. По структуре после отверждения — это твердые растворы, которые являются термодинамически неравновесными, но кинетически устойчивыми.

Стекла состоят из нескольких компонентов: *стеклообразователи*, *модификаторы* и *компенсаторы*. *Стеклообразователи* создают структурный скелет материала — это чаще всего SiO_2 , $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ и другие (рис. 15.1). Это неорганические полимеры, имеющие сетчатую структуру. *Модификаторы* придают стеклам нужные свойства — цвет, показатель преломления, электропроводность. Это оксиды, в основном, щелочных и щелочноземельных металлов. *Компенсаторы* подавляют негативное влияние модификаторов.

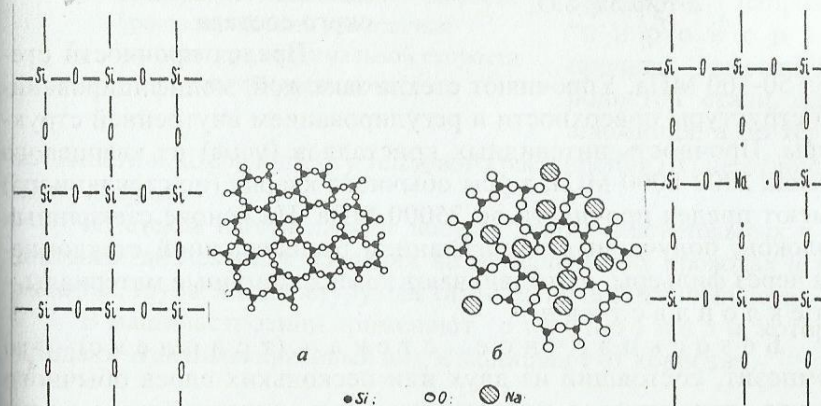


Рис. 15.1. Схематическое изображение структуры кварцевого (а) и силикатного (б) стекла

Наибольшее распространение получили кислородсодержащие стекла, где количество атомов кислорода находится в строгом соответствии с количеством и валентностью элементов, образующих оксиды. Химический состав стекла выражают следующей формулой: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{CaO} \cdot z\text{SiO}_2$. Стекла не являются физической смесью оксидов, которые вступают в химическое взаимодействие и изменяют свое состояние. Это типичные аморфные вещества, где отсутствует дальний порядок, а структура состоит из полиэдров, которые соединены в соответствии с валентностью компонентов (рис. 15.2). В стеклообразном SiO_2 каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода,

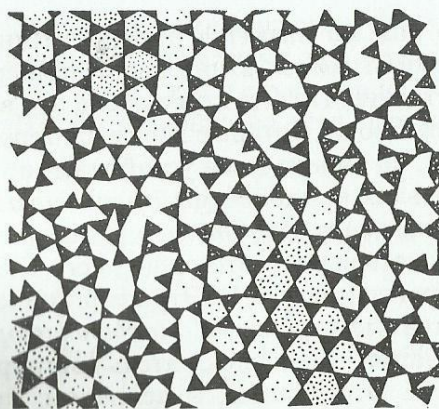


Рис. 15.2. Схема структуры стекла:
 Δ -тетраэдр SiO_4

а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. В B_2O_3 каждый атом бора связан с тремя атомами кислорода, а каждый атом кислорода – с двумя атомами бора.

При термической обработке стекол могут появляться микрокристаллические зоны. Легче всего стекла кристаллизуются при температурах $900\text{--}1300^\circ\text{C}$. Кристаллизацию предупреждают изменением химического состава.

Предел прочности стекол $50\text{--}100$ МПа. Упрочняют стекла закалкой, модифицированием структуры поверхности и регулированием внутренней структуры. Прочность нитевидных кристаллов (усов) из кварцевого стекла $2000\text{--}6000$ МПа, а усы обычного кварца (не стеклянного) имеют предел прочности до 25000 МПа. На основе стеклянных волокон, получаемых вытягиванием расплавленной стекломассы через фильеры, изготавливают композиционные материалы – стеклопластики.

Безосколочное стекло (триплекс) – это композит, состоящий из двух или нескольких слоев обычного стекла, склеенных с прозрачным слоем органического полимера. Их применяют для остекления автомашин, самолетов, судов и приборов, работающих при высоких температурах и давлениях.

Пеностекло получают вспениванием расплавленного стекла газотворными веществами (мел, кокс, уголь) при $700\text{--}900^\circ\text{C}$. Его используют как звуко- и теплоизоляционный материал, для фильтров особой химической стойкости.

Ситаллы – это частично закристаллизовавшиеся стекла, которые получают регулируемой кристаллизацией (рис. 15.3). Микрокристаллы имеют размеры до 1 мкм, а их объем может достигать 50%.

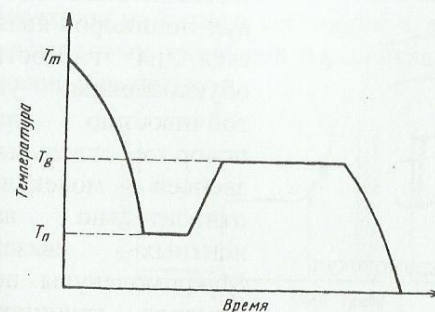


Рис. 15.3. Схема процесса превращения стекла в ситалл:

T_m – температура варки стекла;
 T_n – температура максимальной скорости роста зародышей кристаллов;
 T_g – температура максимальной скорости роста кристаллов

По составу ситаллы отличаются от стекол тем, что в них добавляют катализаторы кристаллизации (это микрочастицы золота, серебра, меди, платины или оксидов). Ситаллы иногда называют стеклокерамикой. Они имеют высокие твердость, прочность, химическую и термическую стойкость, например, «пирокерам» прочнее высокоуглеродистой стали, легче алюминия, а по термостойкости и коэффициенту теплового расширения (α) не отличается от кварца.

Из стекла изготавливают посуду, колбы осветительных и радиоламп (диэлектрик), изоляции на металлических проводах и термopарах, трубы и аппаратуру для химической промышленности.

В машиностроении применяют стекломали, которые придают изделиям красивый вид и защищают от коррозии.

16. ПЛАСТМАССЫ И ПОЛИМЕРЫ

Пластмассы – это композиционные материалы на основе полимера. Полимеры представляют собой вещества высокой молекулярной массы, молекулы которых образованы звеньями, последовательно соединенными друг с другом в длинные линейные цепные молекулы (рис. 16.1), объединяющие сотни и тысячи звеньев. В них главные цепи содержат атомы углерода или кремния и кислорода, а боковые группы – H , OH , CN , C_6H_5 и другие (рис. 16.2). В линейных молекулах атомы соединены ковалентными связями, устойчивое расположение атомов достигается при определенных значениях углов между связями.

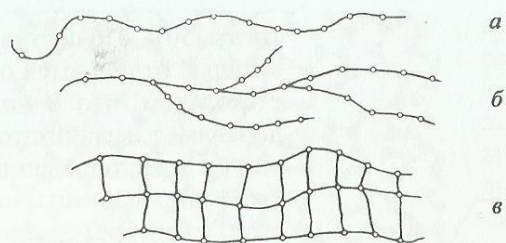


Рис. 16.1. Схема строения макромолекул полимеров:

а — линейные; б — разветвленные; в — сетчатые. Макромолекулы полимеров группируются в пачки, при кристаллизации пачки преобразуются в фибриллы, ленты, пластины, сферолиты.

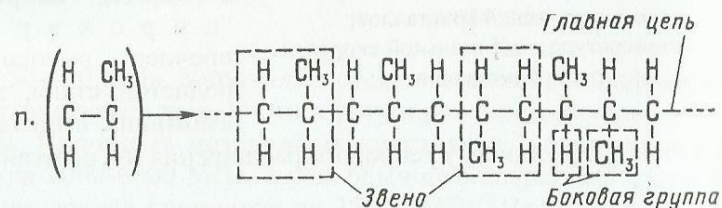


Рис. 16.2. Схема строения линейной молекулы полимера

Полимеры подразделяют на *термопластичные* и *термореактивные*. *Термопластичные полимеры* могут много раз размягчаться при нагреве и твердеть при охлаждении без изменения свойств. У них нет химических связей и действуют силы Ван-дер-Ваальса. В *термореактивных полимерах* при нагреве появляются химические связи и полимер превращается в жесткое, не плавящееся и нерастворимое вещество. Соединение линейных молекул химическими связями называется *отверждением*. Старение полимеров связано с *деструкцией* — это химическая реакция, протекающая с разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы.

Гибкость молекул в термопластичных полимерах проявляется при деформировании, когда в главных цепях совершаются повороты вокруг связей. При нагреве гибкость молекулы возрастает. При разных температурах полимер может находиться в стеклообраз-

ном (аморфном) и высокоэластичном (вязкотекучем) состоянии. Переходы из одного состояния в другое обратимы и происходят без тепловых процессов, а свойства полимеров при этом меняются плавно, без скачков.

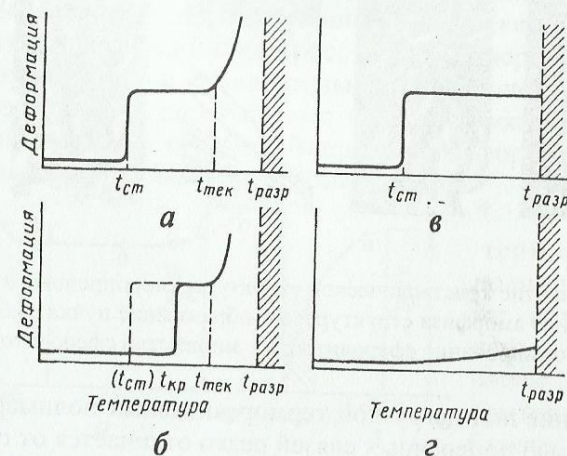


Рис. 16.3. Термомеханические кривые для аморфного (а) и кристаллического (б) термопластичных полимеров и термореактивных полимеров с малой (в) и высокой (г) плотностью поперечных связей

При температурах ниже температуры стеклования $t_{ст}$ (рис.16.3, а) повороты в главных цепях затруднены и аморфные полимеры ведут себя как упругие вещества. В высокоэластичном состоянии ($t_{ст} - t_{тек}$) легко происходят повороты в главных цепях и распрямление скрученных молекул, но скольжение молекул друг относительно друга затруднено и аморфные полимеры ведут себя как эластичные вещества. В вязкотекучем состоянии (выше $t_{тек}$) полимер течет под нагрузкой (как жидкость), так как линейные молекулы легко скользят друг по другу. Происходит необратимая деформация. При нагреве выше $t_{разр.}$ полимер разрушается из-за разрыва ковалентных связей.

Термопластичные полимеры способны кристаллизоваться (рис. 16.4) при температуре ниже $t_{кр.}$ (рис.16.3, б). Степень кристаллизации может достигать до 60%. При температурах выше $t_{кр}$ кристаллы плавятся и полимер переходит в высокоэластичное или вязкотекучее состояние.

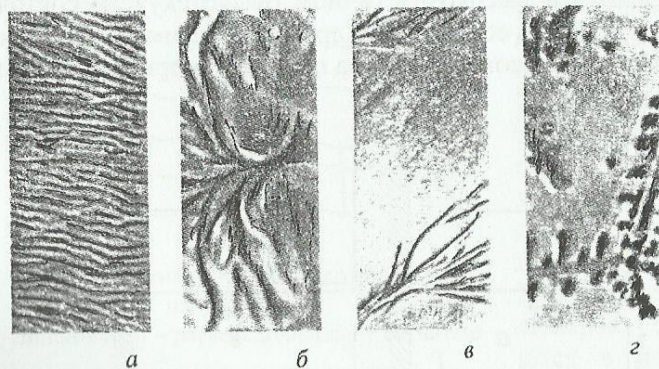


Рис. 16.4. Развитие кристаллической структуры хлоропренового каучука:
а – исходная аморфная структура; б – образование пучка фибрилл;
в – формирование сферолитов; г – множество сферолитов

Поведение под нагрузкой термореактивных полимеров с разной плотностью поперечных связей резко отличается от поведения термопластичных полимеров (рис. 16.3, в, г), так как ограничена подвижность молекул.

К л а с с и ф и к а ц и я п л а с т м а с с зависит от химического состава полимеров: *эпоксидные, фенолформальдегидные, полиэфирные, полиамидные, полиуретановые* и другие. Пластмассы подразделяют на *простые* (чистые полимеры) и *сложные* (полимеры с добавками).

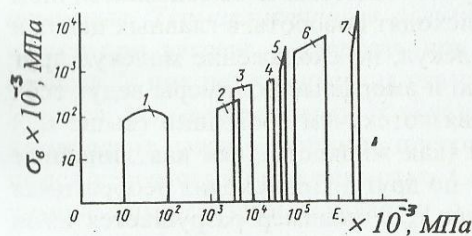


Рис. 16.5. Жесткость и прочность пластмасс в сравнении со сплавами металлов: 1 – резина; 2 – полиэтилен;
3 – полиамид; 4 – полистирол;
5 – сплавы алюминия;
6 – стеклопластики; 7 – стали

Полимеры стойки в агрессивных средах, не подвержены электрохимической коррозии, разрушаются при нагреве до 150-300°C, плохо проводят тепло, имеют значительную теплоемкость. Их теплопроводность в десятки и сотни раз меньше, чем у металлов, коэффициенты теплового расширения в 10-30 раз больше, чем у металлов. Они имеют вы-

сокое удельное электросопротивление и большую электрическую прочность. Пластмассы легко электризуются при трении, имеют малую жесткость и низкие модули упругости (в 100-1000 раз меньше, чем у металлов – рис. 16.5), хорошее сопротивление усталости. Поведение их при деформации является вязкоупругим и определяется типом полимеров (рис. 16.6). Термореактивные полимеры разрываются с незначительной остаточной деформацией, термопластичные – выдерживают пластическую деформацию до появления шейки в образце. В процессе деформации исходные кристаллы приобретают новую ориентацию.

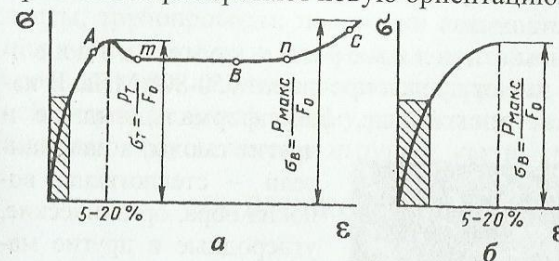


Рис. 16.6. Диаграммы растяжения пластмасс:
а – вязкие аморфные и кристаллические термопласты: А, В, С – точки разрушения полимеров с разными относительными молекулярными массами ($M_a < M_b < M_c$);
б – хрупкие термопласты; вязкие термопласты; вязкие термопласты с ориентированной структурой; заштрихованная область – допустимые нагрузки и удлинения

сопротивляются износу; *фторопласты* – это полимеры из углерода и фтора (каучук, полистирол), которые являются неполярными аморфными полимерами, стойки против воды, кислот и щелочей; *органическое стекло* – полярный аморфный полимер, оно стойко в смазках, кислотах, щелочах.

Термореактивные полимеры: *фенолформальдегидные* (из них изготавливают ручки, кнопки, контейнеры, электроарматуру, слоистые пластики на их основе используют для подшипников, работающих в воде и масле, бесшумных зубчатых колес, декоративных панелей и мебели), *эпоксидные* (применяют для герметизации электронной аппаратуры, покрытий, клеев), *полиэфирные* (из них производят

К важнейшим термопластичным полимерам относятся: *полиэтилен* (из него получают пленку, трубы, покрытия на металле, бумаге, картоне); *полиамиды* – полярные кристаллические полимеры (капрон, нейлон), которые являются стойкими в кислотах и принадлежат к наиболее прочным, жестким и вязким термопластам, а также сопро-

крупногабаритные изделия, лодки, трубы, контейнеры), *силиконы* (теплостойкие стеклопластики, лаки, клеи и др.).

На базе пластмасс получают композиционные материалы.

Слоистыми пластиками называются пластмассы, в которых листы наполнителя связаны полимером в монолитный материал со слоистой структурой. К ним относят *стеклотекстолит* со стеклянными тканью или волокном, *текстолит* — с хлопчатобумажной тканью, *асботекстолит* — с асбестовой тканью, *гетинакс* — с бумагой. Изделия из слоистых пластиков получают резанием, штамповкой с последующей обработкой клеем или соединением крепежными деталями.

Высокопрочные полимерные композиционные материалы имеют предел прочности 750-800 МПа. В качестве матрицы служат эпоксидные, фенолформальдегидные и другие смолы, а наполнители — стеклоткань, волокна бора, органические, углеродные и другие материалы (рис. 16.7). Наиболее распространены *стеклопластики*, *органоластики*, *боропластики*, *карбонпластики*.

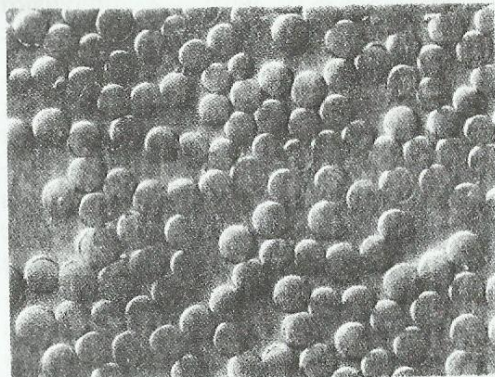


Рис. 16.7. Полимерный композиционный материал

Эти материалы применяют в авиационной, космической технике, судостроительной и радиотехнической промышленности, при производстве спортивных товаров (лыжи, удиль-

ща). Учитывая низкую плотность полимерных композиционных материалов, при их применении достигается значительное снижение массы деталей и конструкций, повышение их надежности.

17. РЕЗИНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Резиновыми материалами называют продукты переработки натурального или синтетического каучука с вулканизатором. Натуральный каучук представляет собой высокомолекулярное химическое соединение углерода и водорода

линейной молекулы растительного происхождения. Синтетический каучук получают полимеризацией различных углеводов и их производных (спиртов, нефти). Для получения резины каучук переводят в высокоэластичный редкосетчатый материал при помощи вулканизаторов (серы, натрия и др.), при этом между молекулами образуются поперечные связи, обеспечивающие эластичность и прочность. Вулканизацию осуществляют при температурах 125-160°C в прессах, котлах в атмосфере горячего воздуха или пересыщенного пара.

Из резины изготавливают приводные ремни, транспортные ленты, трубопроводы, покрышки автомобильных колес, уплотнения неподвижных и подвижных контактов, амортизаторы, электроизоляторы, защитные слои от коррозии. При добавке красителей можно получить резину разного цвета. Из такой резины изготавливают обувь, детские игрушки, канцелярские изделия.

18. ДРЕВЕСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Древесина — природный материал растительного происхождения, состоящий из целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ (43-54%), лигнина (19-29%) и низкомолекулярных углеводов. Это один из старейших конструкционных материалов, однако, он популярен и в настоящее время. Древесина легко обрабатывается, хорошо сопротивляется нагрузкам, стойка к ряду кислот, но гигроскопична, склонна к воспламенению. Для защиты древесины применяют лаки, краски, пропитку антипиренами (соли фосфорной или борной кислоты).

Древесина является волокнистым материалом: в разрезах стволов деревьев видны годовые кольца, которые состоят из волокон. Из распространенных поделочных пород легкими являются ель, ольха, липа, осина, тяжелыми — груша, граб, самшит. Предел прочности разных пород при сжатии вдоль волокон 34-55 МПа, при растяжении 76-160 МПа.

Натуральная древесина используется в виде пиломатериалов:

- шпон — широкая, тонкая, ровная стружка — служит полуфабрикатом для изготовления фанеры. Шпон дуба, бука, ореха, клена красив и используется для облицовки мебели и помещений; шпон из кедра и ольхи применяется для сепараторов свинцовых аккумуляторов;

- фанера – листовой материал, получаемый склейкой листов шпона;
- прессованная древесина – используется как заменитель металла, из нее изготавливают втулки, сегменты зубчатых передач, подшипники;
- древесностружечные плиты – используются в строительных конструкциях, при производстве мебели.

19. СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ПРИРОДНЫХ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

Около 80 лет тому назад были впервые выращены в промышленных условиях монокристаллы драгоценных минералов – рубина и других окрашенных разновидностей корунда. В настоящее время синтетические монокристаллы широко применяются в оптике, радиотехнике, электронике, высокоточном приборостроении, металлообработке. Многие из них, подобно природным драгоценным камням, используются в ювелирной промышленности в качестве ограночных материалов (рис.19.1),

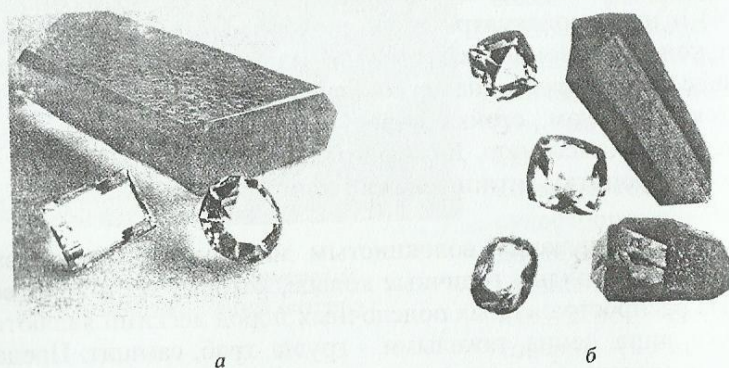


Рис. 19.1. Кристаллы кварца (а) и аметиста (б) и ограненные из них камни

которые либо не отличаются по составу и структуре от природных драгоценных камней, либо имеют с ними только внешнее сходство и являются их имитацией; кроме того, получены ограночные материалы, не имеющие аналогов в природе.

К драгоценным камням относят уникальные по красоте и относительно редко встречающиеся в природе минералы, обла-

дающие, как правило, высокой прочностью. Сочетание таких качеств и свойств – явление довольно редкое в мире минералов, поэтому среди их великого множества только отдельные индивиды относятся к разряду драгоценных камней, что обуславливает их высокую стоимость. К наиболее ценным минералам относятся изумруд, рубин, алмаз, опал. К драгоценным и ювелирно-поделочным камням относят также минералы, подвергнутые так называемому облагораживанию или обработке. Осторожным нагревом можно улучшить или изменить цвет многих драгоценных камней: дымчатый кварц превращается в желтый или бесцветный, фиолетовый аметист – в желто-оранжевый, лазурит блеклых тонов может стать сочно-синим, желтые сапфиры – бесцветными, а фиолетовые – розовыми, при отжиге зеленых бериллов могут быть получены замечательные голубые аквамарины. Можно улучшить окраску камней, подвергая их альфа-облучению, бомбардировке нейтронами, дейтронами, электронами. Камни переменного оттенка можно получить, воздействуя на их поверхность различными растворами, в том числе окрашивающими, с последующей термической обработкой.

В основе получения синтетических ювелирных и технических кристаллов лежат обычные процессы кристаллизации, при которых образуются монокристаллы или их поликристаллические агрегаты. Существуют различные методы синтеза и выращивания кристаллов, отличающиеся методами получения пересыщения исходной фазы по отношению к новой твердой фазе (рис. 19.2, а, б):

-*выращивание кристаллов из стехиометрических расплавов*, когда исходный материал расплавляют, а затем кристаллизуют в тщательно контролируемых условиях (метод Чохральского, метод Бриджмена – см. разд. 2.4, зонная плавка, направленная кристаллизация);

-*выращивание кристаллов из растворов*, когда процесс кристаллизации осуществляется за счет создания градиента концентрации на границе кристалл-раствор;

-*выращивание кристаллов из газовой фазы*, основанное на конденсации из собственного пара или связанное с химическими реакциями, если составы газовой фазы и кристалла отличаются.

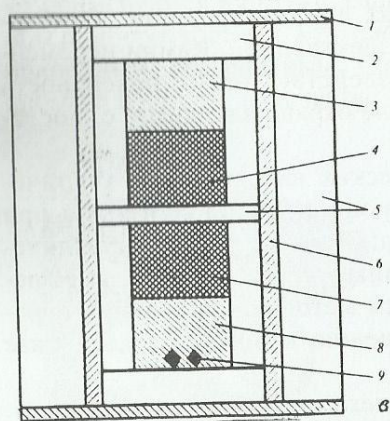
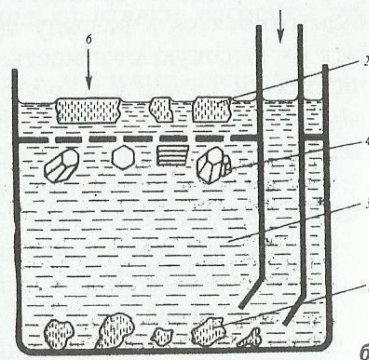
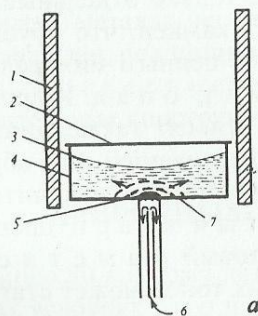


Рис. 19.2. Схемы получения кристаллов:
 а – корунда (1 – нагреватель, 2 – крышка, 3 – расплав, 4 – тигель, 5 – затравочный кристалл, 6 – газ, 7 – область роста кристалла);
 б – изумруда (1 – оксиды Be и Al, 2 – стекло, 3 – расплав $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$), 4 – торцевой диск, 5 – изоляция, 3 – катализатор с затравочными кристаллами, 4, 7 – источники углерода, 6 – нагреватель, 8 – катализатор, 9 – нижние затравки)

Кристаллы технического алмаза получают в камере высокого давления при прохождении твердофазных реакций, когда при определенном баро-температурном режиме графит претерпевает полиморфное превращение. При этом может применяться катализатор (Ni-Mn-сплав) в твердом состоянии, который способствует отводу тепла от алмаза. Успешное выращивание относительно крупных кристаллов алмаза осуществляют при использовании его в качестве шихтового материала с проведением его перекристаллизации на затравочный кристалл в расплаве металла-катализатора в условиях температурного градиента (рис. 19.2, в).

Твердость драгоценных камней определяется по шкале Мооса, в основу которой положена относительная твердость минералов по 10-балльной системе (10 баллов соответствует алмазу). Кроме того, измеряют их плотность, оптические свойства (показатель светопреломления), блеск (по отражательной способности), цвет, определяют вес в каратах (1 кар = 0,2 г).

Природные и искусственные камни имеют разные кристаллические структуры. В кристаллах могут быть включения, двойники, нередко выявляются зонально-секториальное строение, ликвации. По составу это сложные оксидные системы (табл. 19.1). В зависимости от сочетания добавок, на базе основного оксида или оксидов можно получить широкую гамму окрашенных разновидностей камней.

В зависимости от условий кристаллизации получают кристаллы с различным характером распределения окраски – равномерным, зонально-секториальным, струйчатым, пятнистым. Синтетические и природные рубины и сапфиры обладают астеризмом – это оптический эффект, обусловленный закономерно ориентированным расположением в них многочисленных мельчайших кристаллов рутила, образующихся при добавлении в шихту окиси титана.

Сейчас многие синтетические камни имеют самостоятельное значение, как и драгоценные, и их применяют в ювелирной промышленности наряду с природными. Некоторые камни используют для имитации природных камней, например, синтетическая шпинель синего цвета имитирует аквамарин и голубой циркон, шпинели других окрасок похожи на зеленый турмалин, александрит, топаз и другие природные драгоценные камни; рутил известен в качестве одной из имитаций алмаза; поразительно сходство фианита и фабулита с бриллиантами. Для ювелирных камней очень важны традиции. При прочих равных условиях предпочтение всегда отдается синтетическим аналогам природных драгоценных камней, а не их имитациям (табл. 19.2).

Применение искусственных драгоценных камней связано с их уникальными свойствами.

Пирозлектрический эффект был обнаружен у турмалина.

Таблица 19.1

Состав и цвет некоторых драгоценных камней

Название и состав основного минерала	Цвет; добавки; название разновидностей
Корунд, Al_2O_3	бесцветный, белый; сапфир красный; Cr_2O_3 ; рубин темно-красный; $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; гранат розовый; Cr_2O_3 ; розовый сапфир темно-розовый; розолин оранжевый; $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$; падпараджа темно-желтый; NiO ; дамбурит желтый; NiO ; топаз желто-коричневый; топаз коричневый; топаз зеленый; $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$; зеленый сапфир голубой; сапфир пурпурный; $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; аметист фиолетовый пурпурно-зеленый; александрит
Изумруд, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Cr_2O_3 , V_2O_5 ;
Кварц, SiO_2	бесцветный, дымчатый кварц лимонный; Al_2O_3 , Li_2O ; цитрин пурпурно-фиолетовый; Fe_2O_3 ; аметист зеленый Fe_2O_3 ; зеленый кварц (нет в природе) голубой, синий; TiO_2 , Co_2O_3
Шпинель, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	красная; Cr_2O_3 розовая; CuO желтая; MnO зеленая; MnO , Co_2O_3 , Cr_2O_3 синяя; $\text{CaO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ фиолетовая; $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
Рутил, TiO_2	разные цвета с добавками оксидов Al , Ga , Be , Mn , V , Cr , Ta , W , Ni , Mo
Опал, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	белый, черный
Бирюза, $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	разные цвета; P_2O_5 , CuO , оксиды Ca , B , Cr , Si
Фианит, $(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ca})\text{O}_2$	бесцветный, розовый, светло-зеленый, светло-сиреневый
Фабулит, SrTiO_3	желтый, темно-красный, коричневый, черный
Алмаз, C	бесцветный, желтый – N , голубой – B ;

Таблица 19.2

Синтетические ювелирно-ограночные материалы

Название и химическая формула синтетических соединений	Твердость по шкале Мооса	Плотность, г/см^3	Показатель преломления
Производятся в промышленных масштабах			
Алюминат иттрия AlO_3	Около 9	5,35	1,97
Аметист $\text{SiO}_2 : \text{Fe}^{3+}$	7	2,50÷2,67	1,55
Бирюза Cu , $\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	2,84	1,65
ГТТ $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	6,5÷7	7,05	2,03
Гринокит GdS	3÷3,5	4,82	2,46
ИАГ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	8	4,57	1,832
Изумруд $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} : \text{Cr}^{3+}$	7,5	2,70	1,57
Кварц бесцветный SiO_2	7	2,65	1,55
Кварц бурый $\text{SiO}_2 : \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	7	2,65	1,55
Кварц голубой $\text{SiO}_2 : \text{Co}^{2+}$	7	2,65	1,55
Кварц дымчатый $\text{SiO}_2 : \text{Al}^{3+}$	7	2,65	1,55
Кварц зеленый $\text{SiO}_2 : \text{Fe}^{2+}$	7	2,65	1,55
Лазурит $\text{Na}_4\text{S}_2\text{S}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}$	5÷5,5	2,40	1,500
Ниобат лития LiNbO_3	5,5	4,64	2,25
Окись иттрия Y_2O_3	7,5÷8	4,84	1,92
Окись циркония (гафния) кубическая – Фианит ZrO_2	8,5	~ 6	2,25
Опал благородный $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6	2,1	1,4
Периклаз MgO	5,5	3,56	1,74
Рутил TiO_2	6,5	4,25	2,75
Силленит $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	4,5	8,8÷9,23	2,42
Сфалерит ZnS	3,5÷4	4,09	2,37
Танталат лития LiTaO_3	~ 7	7,3	2,18
Титанат стронция – фабулит SrTiO_3	6	5,13	2,40
ТРАГ $\text{TR}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, где $\text{TR} - \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$	8	6,2÷6,7	1,85÷1,87
Флюорит CaF_2	4	3,18	1,45
Цинкит ZnO	4,5	5,55	2,02
Цитрин $\text{SiO}_2 : \text{Fe}^{3+}$			
Шеелит CaWO_4	5	6,1	1,925
Шпинель благородная MgAl_2O_4	8	3,61	1,72

Продолжение таблицы 19.2.

Название и химическая формула синтетических соединений	Твер- дость по шкале Мооса	Плот- ность, г/см ³	Показа- тель прелом- ления
Получены в лабораторных условиях			
Алмаз C	10	3,51	2,42
Азурит $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$	3,5÷4	3,8	1,838
Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	5	3,18	1,632
Берлинит AlPO_4	6,5	2,6	1,529
Бромеллит BeO	9	3,01	1,73
Виллемит $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$			
Ганит ZnAl_2O_3	7,5÷8	4,6	1,82
Гидденит $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	6÷7	3,1÷3,2	1,68
Иттрий-алюминиевый борат $\text{YAl}_3[\text{BO}_3]_4$	6		2,08
Канкринит $\text{Na}_3\text{CaCO}_3 \cdot (\text{OH})_2 \times \text{Al}_3\text{O}_{12}$	5÷6	2,42÷2,5	1,550
Касситерит SnO_2	6÷7	7,0	2,12
Малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	4	4,0	1,909
Муассанит-карборунд SiC	9,25	3,17	2,69
Нефелин $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	5,5÷6	2,6	1,549
Полевые шпаты (смешанные кристаллы)	6÷6,5	2,5÷2,8	1,52÷1,5
Редкоземельногаллиевые бораты			
$\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$, R-ND, Sm, Ho, Er, Gd	до 8	4,6÷4,99	2,08
Содалит $\text{Na}_4\text{ClSi}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}$	5,5÷6	2,35	1,488
Титанат бария BaTiO_3	6,5	5,90	2,40
Титанат кальция CaTiO_3	6	4,05	2,40
Турмалин $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3) \times \text{Si}_6\text{O}_{18}$	7÷7,5	2,9÷3,2	1,65
Фенакит Be_2SiO_4	7,5	3,0	1,67
Хризоберилл (александрит) BeAl_2O_4	8,7	3,71	1,745
Хризолит $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{20}$	6,5÷7	3,2	1,67
Циркон ZrSiO_4	7,5	4,7	1,95
Эвлитин $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$	5÷6	6,1	2,07

Он заключается в том, что при нагреве в кристалле появляется электрическое поле. Электрическая поляризация возникает лишь в строго определенных направлениях, зависящих от симметрии и может существовать в кристаллах, в которых есть единственное полярное направление. Такие кристаллы могут регистрировать малейшие колебания температуры. Работая в солнечных батареях, они преобразуют тепловую энергию в электрическую. Интересно отметить, что возможно обратное явление — преобразование

электрической энергии в тепловую (электрокалорический эффект).

Пьезоэлектрические кристаллы (например, кварц) преобразуют механическую энергию в электрическую. Обнаружен и обратный пьезоэлектрический эффект: кристалл электризуется, если его деформировать.

Следует отметить, что знак электрического заряда при пьезоэлектрическом эффекте зависит от внешних напряжений и если чередовать растяжение и сжатие (возбуждать в кристалле механические или ультразвуковые колебания), будут меняться появляющиеся электрические заряды и возникнут электромагнитные колебания. Эти явления используются в приборах, позволяющих измерять глубину моря и отыскивать подводные препятствия (подводные лодки), для стабилизации частот радиоволн, воспроизведения, записи и передачи звука и других нужд радиотехники.

Некоторые кристаллы обладают сегнетоэлектрическими свойствами, то есть в электрическом поле они поляризуются тем сильнее, чем больше их диэлектрическая проницаемость, и процесс происходит стремительно. При отключении электрического поля кристалл остается наэлектризованным (самопроизвольная поляризация) и он как бы помнит и величину, и знак электрического сигнала.

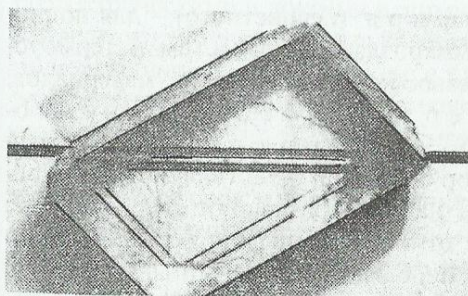


Рис. 19.3. Двупреломление в кристалле

кристалле луч света раздваивается и получаются два луча с разными углами и показателями преломления, что связано с анизотропией скорости света в некоторых кристаллах. В кристаллах высшей категории, в обычных условиях не обладающих двупреломлением, этот эффект может появиться под действием электрического поля, механического усилия, поскольку изменяются его оптические свой-

Одним из интересных оптических свойств прозрачных кристаллов является двупреломление. Например, линия, рассматриваемая сквозь кристалл кварца, кажется двойной (рис. 19.3). Кристаллы высшей категории (алмаз, гранат) не раздваивают свет. Сущность эффекта состоит в том, что при преломлении в кри-

ства. На основе линейного электрического эффекта работают световые затворы, которые могут включать и выключать свет до 100 млн. раз в секунду, преобразуют световые сигналы, используются для записи и воспроизведения звука. Пьезооптический эффект используется для изучения напряжений в прозрачных телах (рис. 19.4): в местах наибольших напряжений появляются просветление и окраска. Такие прозрачные объекты могут служить модельными образцами при изучении напряжений и деформаций в металлических системах.

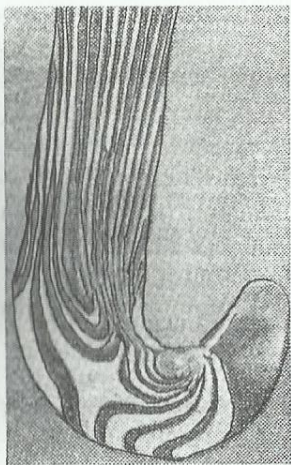


Рис. 19.4. Исследование напряжений в прозрачном кристалле, подвергнутом деформации

Отметим области применения некоторых синтетических монокристаллов в технике. Синтетические рубины и другие окрашенные разновидности корунда используются в качестве подшипников и осей в часах, хронометрах, весах и других точных приборах, резцов для финишной обработки металлов (см. разд. 6), нитеводителей, акустических игл и пластинок. Особо следует выделить применение рубина в качестве активного элемента в мазерах и лазерах, а лейкосапфира (бесцветного) — для подложек микросхем и термоустойчивых конструкционных материалов. Лазер (оптический квантовый генератор) — уникальный прибор, принцип действия которого основан на преобразовании слабого пучка света отполированным кристаллом рубина в необычайно мощный яркий пучок

света. Индуцированное излучение высокой мощности и узкой направленности имеет квантовую природу и связано с переходом атомов на более высокий энергетический уровень под влиянием внешнего воздействия (слабого света, электромагнитного поля и т.д.). Импульсная мощность рубиновых лазеров доведена до миллиардов ватт (это ярче тысячи солнц). Мощный луч лазера доходит до планет, следит за спутниками и кораблями, прожигает металл, сваривает металлические провода, сверлит тончайшие отверстия в твердых сплавах и алмазе. Для лазеров применяют также гра-

нат, неодим и другие кристаллы. Если лазеры работают в оптическом диапазоне, то мазеры — в диапазоне ультракоротких радиоволн.

Кристаллы кварца обладают пьезоэлектрическим эффектом (способны вращать плоскость поляризации) и пропускать ультрафиолетовые лучи, что превратило их в сырье для ультразвуковой техники, оптики, акустики, электронной промышленности. Наиболее ценным для технических целей оказался бесцветный горный хрусталь, особенно оптически однородный и не приобретающий окраски под воздействием ионизирующей радиации. Детали из кварца также применяются в часовых механизмах.

Монокристаллы синтетической шпинели нашли широкое применение в различных устройствах в качестве диэлектрического и оптического материала, а также подложек для эпитаксиального наращивания полупроводниковых пленок в интегральных электронных схемах.

Рутил используется в радио- и электропромышленности, а исключительно высокие оптические характеристики прозрачных бесцветных и светло-желтых кристаллов обеспечили им применение в оптических приборах. Фабулит применяют в качестве призм и линз в оптических приборах. Применение искусственных алмазов в рассмотрено в разделе 6.

Кристаллы турмалина обладают пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и другими ценными свойствами, поэтому исследование этого материала продолжается. Проводятся также разработки по получению кристаллов касситерита SnO_2 , обладающих пьезоэлектрическими, полупроводниковыми и диамагнитными свойствами, которые могут являться активной средой квантовых генераторов. Кристаллы циркона могут применяться в качестве телевизионных фосфоров и лазерных материалов. Перспективно применение в технике синтетического бромеллита BeO , который имеет твердость и показатель светопреломления, близкие к корунду, обладает пьезо-, пироэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, а также высокой температурой плавления (2530°C).

Следует отметить, что хотя уже освоено производство синтетических аналогов большинства природных драгоценных и ювелирно-поделочных камней в промышленных и лабораторных условиях, многие популярные драгоценные камни синтезированы только в виде мелких кристаллов. Поэтому важной задачей является разработка промышленных методов получения их монокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидорин И. И., Косолапов Г.Ф., Макарова В.И и др. Основы материаловедения. – М.: Машиностроение, 1976. – 436 с.
2. Научные основы материаловедения /Арзамасов Б.Н., Крашенинников А.И. и др. – М.: Изд. МГТУ, 1994. – 366 с.
3. Фистуль В.И. Новые материалы. – М.: МИСиС, 1995. – 125 с.
4. Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография. – М.: МИСиС, 1994. – 480 с.
5. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. – М.: Металлургия, 1989. – 456 с.
6. Мозберг Р.К. Материаловедение. – Таллин.: Валгус, 1976. – 556 с.
7. Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Машгиз, 1969. – 341 с.
8. Большаков В. И., Береза О. Ю. та ін. Матеріалознавство. – Канада, Базіліан Прес, 1968. – 219 с.
9. Композиционные материалы: Справочник. / Под ред. Д.М. Карпиноса. – К.: Наукова думка, 1985. – 592 с.
10. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 542 с.
11. Мильвидский М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. – М.: Наука, 1986. – 346 с.
12. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1981. – 414 с.
13. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
14. Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. – М.: Металлургия, 1969. – 416 с.
15. Конструкционные материалы: Справочник. / Под. ред. Б.Н Арзамасова. – М.: Машиностроение. – 230 с.
16. Материалы в машиностроении: т. I – Цветные металлы и сплавы (1967), т. III – Специальные стали и сплавы (1968), т. V – Неметаллические материалы (1969). – М.: Машиностроение. – 950 с.
17. Герасимов В.В., Монахов А.С. Материалы ядерной энергетики. – М.: Атомиздат, 1973. – 318 с.
18. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. – М.: Наука, 1982. – 281 с.
19. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Физика и химия полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
20. Конструкционные пластмассы: Справочник. / Назаров Г.И. и др. – М.: Машиностроение, 1973. – 391 с.
21. Порошковая металлургия: Справочник. /Материалы, технология, свойства, области применения. – К.: Наукова думка, 1985. – 586 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр

1. Введение	3
2. Требования к современным материалам	4
2.1. “Биологические” материалы	7
2.2. Сплавы с памятью формы	10
2.3. Сверхчистые металлы и сплавы	11
2.4. Монокристаллы	12
2.5. Жидкие кристаллы	17
3. Цветные металлы и их сплавы	19
3.1. Легкие металлы	19
3.1.1. Алюминий и его сплавы	19
3.1.2. Магний и его сплавы	25
3.1.3. Бериллий и его сплавы	27
3.2. Медь и ее сплавы	27
3.3. Титан и его сплавы	34
3.4. Никель и его сплавы	37
3.5. Цинк и его сплавы	39
3.6. Свинец, олово и их сплавы	41
3.7. Легкоплавкие металлы	43
3.8. Благородные металлы и их сплавы	44
3.9. Тугоплавкие металлы и сплавы	45
4. Материалы для атомной энергетики	49
5. Порошковые материалы	52
6. Материалы высокой твердости	57
7. Биметаллы	61
8. Композиционные материалы	62
9. Газары	70
10. Аморфные металлы и сплавы	71
11. Стали и сплавы с особыми физическими свойствами	79
11.1. Магнитные стали и сплавы	79
11.2. Проводниковые материалы. Материалы электронной техники	84
11.3. Сплавы с малым и заданным коэффициентом теплового расширения	98
11.4. Сплавы с малым температурным коэффициентом модуля упругости	100
11.5. Сплавы с особыми упругими свойствами	101
12. Стали и сплавы специального назначения	102
12.1. Высокопрочные стали	102
12.2. Быстрорежущие стали	104
12.3. Жаростойкие стали и сплавы	105
12.4. Жаропрочные стали и сплавы	106
12.5. Нержавеющие (коррозионностойкие) стали и сплавы	110
12.6. Кислотостойкие стали и сплавы	111
12.7. Криогенные стали и сплавы	112