

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ю.П. Егоров, Ю.М. Лозинский, И.А. Хворова

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
(Конструкционные, инструментальные и наноматериалы)

3-е издание, исправленное и дополненное

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3–3я73

Е 302

Егоров Ю.П., Лозинский Ю.М., Хворова И.А.

Е 302

Материаловедение (Конструкционные, инструментальные и наноматериалы): Учебное пособие. – 3-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 219 с.

ISBN

В учебном пособии рассмотрены вопросы формирования структуры и свойств материалов, используемых в машиностроении. Большое внимание уделено фундаментальным основам прочности металлических материалов. Рассмотрены неметаллические материалы: полимеры, керамики и композиционные материалы с волокнистым упрочнителем. Приводятся результаты современных исследований в области наноматериалов.

Учебное пособие соответствует программе дисциплины и предназначено для студентов специальностей 151001 «Технология машиностроения» и 150202 «Оборудование и технология сварочного производства».

Пособие написано на основе лекций, прочитанных авторами на кафедре «Материаловедение и технология металлов» ТПУ студентам дневной формы обучения. Разделы 1, 3, 6, 10–12, 16 написаны Ю. М. Лозинским, разделы 2, 4, 5, 7, 15, 17 – Ю. П. Егоровым, разделы 8, 9, 13, 14 – И. А. Хворовой, компьютерная графика выполнена Ю. П. Егоровым и И. А. Хворовой.

УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3–3я7

Рецензенты

- Г.П. Фетисов председатель НМС по материаловедению и технологии конструкционных материалов при Минобрнауки РФ, заведующий кафедрой «Технология конструкционных материалов» МАИ (ГТУ), профессор
- Ю.П. Шаркеев профессор, доктор физико-математических наук, зав. лабораторией ФНБ ИФПМ СО РАН

ISBN

© Егоров Ю.П., Лозинский Ю.М., Хворова И.А., 2009

© Томский политехнический университет, 2009

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение – это наука, изучающая взаимосвязь химического состава, строения и свойств материалов.

В современной технике имеется огромное количество различных устройств, машин и механизмов, строительных конструкций, приборов, оборудования и инструментов, элементы которых работают в самых разнообразных условиях. Это высокие нагрузки, износ, действие агрессивных сред, повышенные и высокие температуры, очень низкие отрицательные температуры и т. д.

Для того чтобы обеспечить работоспособность, надежность и долговечность всех деталей и конструкций, применяемых в современной технике, нужны материалы, которые обладали бы необходимыми свойствами и могли бы работать в конкретных условиях эксплуатации.

Материалов, используемых в технике, сейчас большое количество. Инженер должен иметь представление о возможностях современных технических материалов, уметь ориентироваться в этом множестве вариантов и владеть основами знаний, необходимых при выборе материала для конкретных деталей и изделий. Кроме того, инженер должен знать возможности формирования необходимых свойств в используемых им материалах и изготавливаемых из них изделиях. Сообщить необходимые сведения о данной области знаний и является целью настоящего учебного пособия.

1. МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ В МАТЕРИАЛАХ

В любом веществе или материале образующие его частицы (атомы, ионы, молекулы) находятся на определенном расстоянии друг от друга и между ними действуют силы притяжения и отталкивания, которые, как правило, уравновешены. Взаимодействие между атомами происходит путем обмена валентными электронами или их обобществления таким образом, что каждый атом системы приобретает устойчивую электронную конфигурацию. Энергию связи между частицами вещества называют *энергией межатомной* (иногда межмолекулярной) *связи*. От ее величины зависят многие свойства твердых тел. Чем больше энергия межатомной связи, тем труднее происходит деформация в кристаллах материала, отрыв атомов при химическом взаимодействии с различными средами или других воздействиях на материал. Поэтому для материалов с сильной межатомной связью характерны высокая температура плавления, большие значения твердости и модуля упругости, высокая химическая стойкость.

Различают 4 типа межатомных связей:

- 1) связь Ван-дер-Ваальса;
- 2) ионную связь;
- 3) ковалентную связь;
- 4) металлическую связь.

1.1. Связь Ван-дер-Ваальса

Суть этой связи заключается в том, что все материальные частицы (атомы, ионы, молекулы) испытывают слабое взаимное притяжение друг к другу. Это притяжение обусловлено силами Ван-дер-Ваальса.

Хотя эти силы очень малы, но в отсутствие других сил взаимодействия между частицами силы Ван-дер-Ваальса определяют строение и свойства вещества. Примерами этого могут быть кристаллы инертных газов, двухатомных газов и предельных углеводородов (Ar , J_2 , Cl_2 , CH_4 и др.), существующие при очень низких температурах. Атомы инертных газов имеют полностью достроенные электронные оболочки, поэтому при их сближении обмен электронами невозможен и, следовательно, невозможен другой тип связи.

Другим примером такого типа связи является взаимодействие между макромолекулами в термопластичных полимерах (в самих макромолекулах связь между атомами ковалентная).

Поскольку силы Ван-дер-Ваальса очень слабые, энергия межатомной или межмолекулярной связи в таких кристаллах очень не-

большая. В большинстве случаев она в 100–120 раз меньше, чем энергия связи в кристаллах с ковалентной или ионной связью. Например, в кристалле аргона величина энергии связи составляет 7,5 кДж/моль, а в кристалле метана CH_4 – 10,0 кДж/моль. Поэтому такие вещества имеют низкие температуры плавления и испарения. Например, у аргона температуры плавления и испарения соответственно равны $-189,4$ и $-185,9$ °С.

Кристаллы с таким типом связи являются диэлектриками, так как они построены из электрически нейтральных атомов или молекул. У них низкие механическая прочность и модуль упругости, большой коэффициент теплового расширения.

1.2. Ионная связь

Ионная связь возникает тогда, когда происходит перераспределение электронов последней подоболочки между соседними атомами. При этом один атом отдает, а другой принимает один или несколько электронов. В результате внешние электронные оболочки становятся полностью достроенными, как у инертных газов, и атомы становятся ионами (соответственно электроположительными или электроотрицательными). Между этими ионами возникают электростатические силы притяжения, за счет которых и формируется кристалл материала. Силы притяжения здесь уравновешены силами отталкивания, возникающими при сближении атомов и соприкосновении их электронных оболочек, так как только один электрон может занимать данное квантовое состояние, определенное всеми четырьмя квантовыми числами (принцип Паули). Таким образом, кристалл материала с ионной связью представляет собой совокупность ионов, расположенных определенным образом в пространстве и удерживаемых электростатическими силами притяжения. Эта связь имеет направленный характер. Примерами могут служить такие твердые тела с ионной связью, как NaCl , MgS , Al_2O_3 , TiO_2 и др.

Рассмотрим особенности образования кристалла поваренной соли NaCl . На последней электронной оболочке у натрия находится 1 электрон, а у хлора – 7. Поэтому натрий легко отдает 1 электрон, а атом хлора его принимает. При этом у обоих атомов формируются полностью достроенные устойчивые электронные конфигурации. Один из них становится положительно заряженным, а второй – отрицательно заряженным. Между ними возникают электростатические силы притяжения, приводящие к образованию соединения NaCl . Энергия межатомной связи в таких кристаллах большая. Например, в соединении NaCl она составляет 750 кДж/моль, а в LiF – 1000 кДж/моль. Вследст-

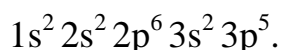
вие этого материалы с ионной связью отличаются высокой температурой плавления, прочностью, твердостью, низким коэффициентом термического расширения, высоким модулем упругости. Например, температура плавления NaCl составляет 804 °С, BaCl₂ – 958 °С. Обычно такие кристаллы имеют низкую пластичность.

Поскольку все электроны в этих веществах находятся на полностью достроенных устойчивых оболочках отдельных атомов, то они не могут принимать участие в электрической проводимости. Поэтому все ионные кристаллы являются изоляторами. Однако характерным их свойством является способность проводить электрический ток в расплавленном состоянии за счет перемещения ионов. Это позволяет использовать такие вещества, как NaCl и BaCl₂, в качестве нагревательной токопроводящей среды в электрических соляных печах-ваннах.

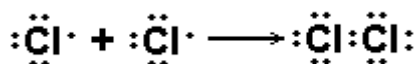
1.3. Ковалентная связь

Ковалентной называется такая межатомная связь, при которой происходит обобществление электронов незаполненных электронных оболочек разных атомов с образованием стабильных электронных конфигураций типа инертных газов.

Например, рассмотрим межатомную связь в молекуле хлора Cl₂. У атома хлора имеется 17 электронов, распределенных по уровням таким образом:



Для заполнения последней электронной оболочки (3s + 3p) необходимо 8 электронов, т. е. не хватает одного электрона. Поэтому при взаимодействии двух атомов хлора происходит обобществление двух электронов на последней оболочке с образованием стабильной электронной конфигурации. Это выглядит следующим образом:



(Точками вокруг атомов хлора показаны электроны на последней оболочке.)

Следует заметить, что два обобществленных электрона должны иметь противоположно направленные спины (четвертое квантовое число). Такую ковалентную межатомную связь имеют кристаллы алмаза, кремния, германия, карбида кремния SiC, нитрида алюминия AlN и др. Внутри молекул газов H₂, O₂, Cl₂ и других также действует ковалентная связь, между молекулами этих газов существует слабая связь Ван-дер-Ваальса.

В некоторых соединениях, наряду с ковалентной связью, может быть и определенная доля ионной или металлической связи.

Количество атомов, с которыми происходит обобществление электронов, определяется числом электронов, необходимых для заполнения последних s- и p-подоболочек.

Оно может быть определено так:

$$K = 8 - N,$$

где K – число атомов;

N – число электронов на последней оболочке, определяющее валентность элемента.

Например, при формировании ковалентного кристалла углерода с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$ требуется для обобществления электронов 4 атома: $K = 8 - 4 = 4$. (Это правило неприменимо к элементам I–III групп периодической системы Д. И. Менделеева.)

В ковалентных кристаллах большая энергия связи между атомами. Так, у карбида кремния SiC она составляет 1180 кДж/моль. Большая энергия связи и особенности кристаллического строения обеспечивают материалам с ковалентной связью высокую твердость и низкую пластичность, высокую температуру плавления. Температуры плавления кремния, алмаза, карбида кремния составляют 1427, 5000 и 3200 °С соответственно. По электрическим свойствам ковалентные кристаллы относятся к диэлектрикам или к полупроводникам. У них низкий коэффициент термического расширения и низкая диффузионная подвижность атомов. Причем коэффициент диффузии в этих кристаллах намного меньше, чем в ионных и металлических кристаллах.

1.4. Металлическая связь

Металлическая связь возникает в материалах тогда, когда атомы легко теряют валентные электроны с последней оболочки и превращаются в положительно заряженные ионы. Электроны, которые «отрываются» от отдельных атомов, становятся общими для всех атомов в кристалле. Образуется как бы электронный газ, свободно перемещающийся между положительно заряженными ионами. При этом кристалл остается электрически нейтральным.

Силы связи в таких кристаллах обусловлены электростатическими силами притяжения между свободными электронами и ионами. Энергия металлической связи значительно больше, чем у молекулярных кристаллов, и намного меньше, чем у ионных и ковалентных кристаллов. Так, у алюминия она составляет 232 кДж/моль, у железа – 394 кДж/моль, а у меди – 340 кДж/моль.

Особенность связи в металлических кристаллах определяет их основные свойства. Материалы с металлической связью имеют достаточно хорошую пластичность, невысокую твердость, хорошие электропроводимость и теплопроводность. Температуры плавления металлов находятся в диапазоне от $-38,4$ °С у ртути до 3410 °С у вольфрама, который является самым тугоплавким металлом.

У некоторых материалов может быть смешанный характер межатомной связи, например, металлическая с некоторой долей ковалентной связи или ковалентная связь со связью за счет сил Ван-дер-Ваальса (графит) и т. д.

Кроме характера межатомной связи, на свойства твердых тел влияет закономерность расположения атомов (ионов) в пространстве, т. е. их кристаллическое строение.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Классификация материалов, используемых в машиностроении, может быть самой разнообразной, в зависимости от выбора классифицирующего признака. Если, например, классифицировать материалы по назначению, то машиностроительные материалы можно разделить на конструкционные и инструментальные. В свою очередь, конструкционные материалы по назначению делятся на чисто конструкционные, износостойкие, для упругих элементов (пружинные), устойчивые к воздействию среды и температуры и т. д.

Ниже рассматривается классификация, в которой классифицирующим признаком является строение материалов, а именно степень их кристалличности, т. е. какую часть от всего объема материала составляет кристаллическая структура.

По этой классификации все технические материалы делятся на 4 класса (рис. 2.1):

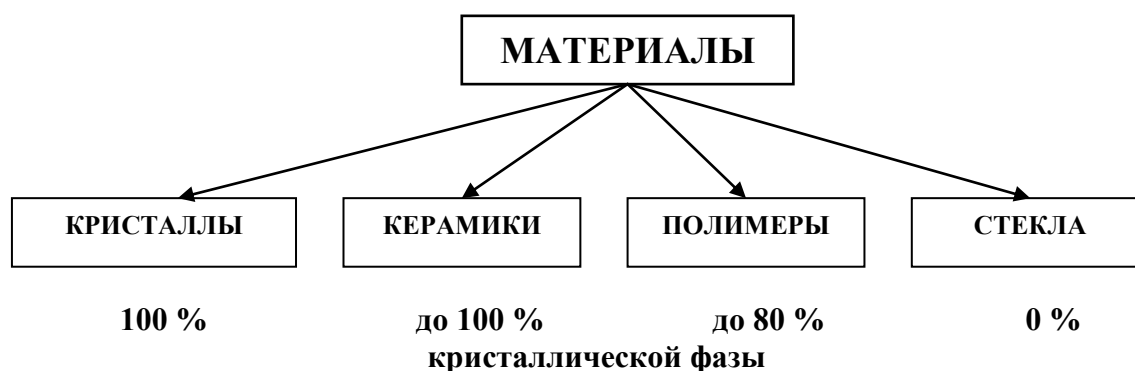


Рис. 2.1. Классификация материалов по степени кристалличности

2.1. Кристаллы

Кристаллами называются твердые вещества, на 100 % состоящие из кристаллической фазы. Тип межатомной связи – металлический, ионный или ковалентный. Атомы в *кристаллах* располагаются в пространстве закономерно, образуя кристаллическую структуру. Кристаллические вещества при нагреве переходят из твердого состояния в жидкое при строго определенной температуре, так же как и при охлаждении – из жидкого состояния в твердое (см. рис. 2.2).

Наиболее яркими представителями кристаллов являются металлы в твердом состоянии.

2.2. Стекла

Стекла, или аморфные вещества, – это твердые вещества, не имеющие в своем объеме кристаллической фазы, т. е. закономерное расположение атомов в пространстве у стекол отсутствует. Регулярность в расположении наблюдается только для ближайших соседей каждого атома – *ближний порядок*. В отличие от кристаллов стекла при нагревании плавно переходят из твердого состояния в вязко-текучее и далее в жидкое, а при охлаждении – наоборот (рис. 2.3).



Рис. 2.2. Кривая нагрева-охлаждения кристаллических веществ



Рис. 2.3. Кривая нагрева-охлаждения аморфных веществ

Фактически стекла являются переохлажденными жидкостями с очень высокой вязкостью. Для стекол характерны упругость и хрупкое разрушение при комнатной температуре и вязкое течение при повышенных температурах. Типичными представителями стекол являются оксиды SiO_2 (силикатное стекло) и SiO_4 (кварцевое стекло). В настоящее время разработана технология получения металлических стекол, т. е. металлов в твердом состоянии, но без кристаллической структуры.

2.3. Керамики

В классическом понимании *керамики* – это твердые вещества, полученные высокотемпературным спеканием минеральных порошков, с ионными и ковалентными связями между атомами. Слово «керамика» происходит от названия района древних Афин – *Cerami*, где гончары производили свои товары («*ceramos*» – обожженный материал).

В настоящее время различают традиционную и новую керамику.

Главным сырьем для традиционной керамики служит обыкновенная глина, состоящая из небольших кристаллов гидратированных алюмосиликатов (Al_2O_3 , SiO_2 и H_2O). После формовки изделия обжигаются

при высокой температуре, при этом удаляется вода, и протекают реакции, в результате которых увеличивается количество кристаллической фазы. Микроструктура готового изделия состоит из кристаллов тугоплавких компонентов, окруженных стеклообразной матрицей.

Новая керамика представляет собой очень чистые и плотные простые оксиды, карбиды, нитриды и керметы (керамика в металлической матрице). В современной керамике содержание кристаллической фазы может достигать до 100 %.

2.4. Полимеры

Полимеры представляют собой твердые вещества с большой молекулярной массой. Одна молекула состоит из более чем 10^4 атомов с сильными ковалентными связями между ними. В линейных полимерах цепочки атомов (макромолекулы) соединены между собой уже слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Эти вещества никогда не бывают полностью кристаллическими. Они составляют основу древесины и углеводородных высокополимеров.

По своему поведению при нагреве полимеры делятся на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры при нагревании переходят в жидкое состояние, а при последующем охлаждении – вновь в твердое, и так многократно. Примерами таких полимеров является полиэтилен, капролон, полипропилен, фторопласт и др.

Термореактивные полимеры в своей основе содержат фенолформальдегидную смолу, при нагреве они размягчаются и, не образуя жидкую фазу, разлагаются (гетинакс, текстолит, стеклотекстолит).

2.5. Композиционные материалы

Композиционными называют материалы, представляющие собой композицию (в большинстве случаев искусственно получаемую) из двух и более разнородных материалов с резко отличающимися свойствами. В результате свойства такой композиции будут другими по сравнению с ее составляющими, т. е. в данном материале формируется новый комплекс свойств. По своему строению композиционный материал представляет собой каркас из высокопрочного материала, заполненного вязкой матрицей. В состав композиционного материала могут входить как металлические, так и неметаллические составляющие. В качестве материала для каркаса могут служить кристаллы, керамики, стекла. Для матрицы чаще используют полимеры и вязкие металлические материалы. Принципиальное строение такого материала показано на рис. 2.4.

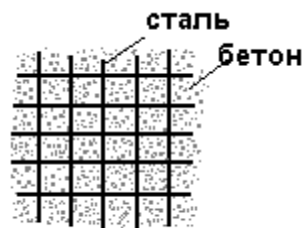


Рис. 2.4. Строение композиционного материала – железобетона

Удельная доля применения в технике всех этих стей материалов неодинакова. Основными, наиболее широко распространенными, сейчас являются металлические материалы. Например, их доля в машиностроении составляет около 95 %. Среди этой группы материалов в промышленности значительно больше применяются черные металлы. В настоящее время их общий вес в машинах, механизмах, различном оборудовании и сооружениях, работающих в мире, превышает 6 млрд т. В России насчитывается 345 предприятий, производящих непосредственно металлургическую продукцию – черные и цветные металлы; в этом производстве занято около 1 млн 200 тыс. человек.

Среди неметаллических материалов в современной технике значительно больше применяются полимеры и керамика. Композиционные же материалы распространены у нас в стране недостаточно широко.

Свойства материалов определяются характером межатомных связей и их внутренним строением (структурой). Если изменяется структура или какие-то ее элементы, то обязательно меняются и основные свойства. Изучение взаимосвязи структуры материалов и их свойств, влияния химического состава и обработки на структуру и свойства материалов является целью материаловедения как науки.

3. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Как уже было сказано в гл. 2, наиболее широко применяемые в технике материалы имеют кристаллическое строение. В кристаллических телах атомы в пространстве расположены закономерно, т. е. во всем объеме кристалла наблюдается *дальний порядок*. Между атомами существуют уравновешенные силы притяжения и отталкивания. Это и определяет форму, твердое состояние и основные свойства кристаллического вещества.

3.1. Кристаллические решетки металлов

Рассматривая кристаллические твердые тела, следует отметить, что среди них встречается довольно много вариантов закономерного расположения атомов в пространстве. В настоящем пособии рассматриваются только основные из них, наиболее характерные для металлических материалов.

Кристаллическое строение в плоскости можно представить как расположение атомов (ионов), показанное на рис. 3.1.

Каждый атом имеет определенное количество соседей, расположенных на одинаковых расстояниях от него. Это обусловлено действием межатомных сил притяжения и отталкивания, которые равны и противоположно направлены. В металлах силы межатомного взаимодействия имеют электростатическую природу.

Для удобства кристаллическое строение обычно изображают, показывая точками или кружками только центры тяжести атомов и соединяя их прямыми линиями, которые символизируют межатомные связи (рис. 3.2). Такое условное изображение можно назвать *плоской кристаллической решеткой*, или *кристаллографической плоскостью*.

Если плоскую кристаллическую решетку многократно воспроизвести параллельно самой себе, получится так называемая *пространственная кристаллическая решетка*, которая дает представление о строении материала во всем объеме кристалла (рис. 3.3).

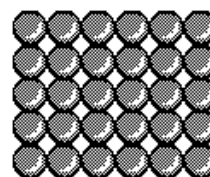


Рис. 3.1. Кристаллическое строение в плоскости

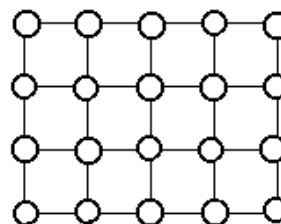


Рис. 3.2. Схема кристаллографической плоскости

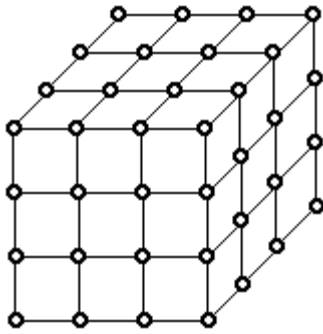


Рис. 3.3. Пространственное кристаллическое строение

В каждой пространственной стальной решетке можно выделить минимальный объем, позволяющий судить о закономерностях кристаллического строения данного материала. На рис. 3.3 таким минимальным объемом является куб. Это – *элементарная кристаллическая ячейка*, которую всегда имеют в виду, говоря о кристаллическом строении, кристаллических решетках материалов. Для различных материалов элементарная кристаллическая ячейка может быть и параллелепипедом с разной длиной сторон и разными углами между ними.

Из элементарных ячеек, как из кирпичиков, строится весь кристалл, какой бы величины он ни был.

Для описания формы и размеров элементарной кристаллической ячейки используются 6 величин: 3 расстояния от атомов в узлах решетки до их ближайших соседей по осям координат и 3 угла между этими осями (рис. 3.4). Эти величины называют *параметрами кристаллической решетки*.

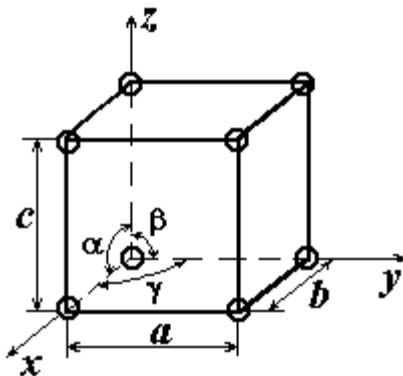


Рис. 3.4. Геометрические параметры кристаллической решетки

В зависимости от соотношений между величинами a, b, c и α, β, γ различают 7 типов кристаллических решеток.

Для металлических материалов основными, наиболее широко встречающимися кристаллическими решетками, являются следующие:

1. *Объемно-центрированная кубическая решетка* (сокращенное обозначение ОЦК).

Элементарная ячейка такой решетки представляет собой куб (см. рис. 3.5), в вершинах которого находятся атомы; в центре куба, на пересечении его диагоналей, расположен дополнительный атом. Параметры такой решетки: $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Подобная решетка встречается у хрома, вольфрама, ванадия, молибдена, а также у железа при температуре ниже 911°C .

2. *Гранецентрированная кубическая решетка* (сокращенное обозначение ГЦК).

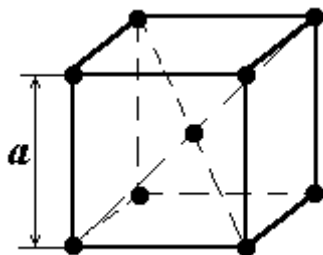


Рис. 3.5. Объемно-центрированная кубическая решетка

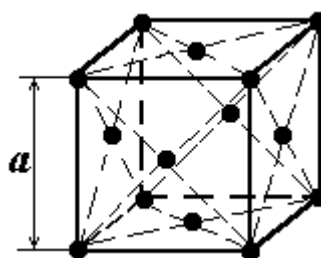


Рис. 3.6. Гранецентрированная кубическая решетка

Это тоже куб, но дополнительные атомы расположены в центре каждой его грани (рис. 3.6). Параметры данной решетки: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Гранецентрированную решетку имеют, например, медь, алюминий, никель, золото.

3. *Гексагональная плотноупакованная решетка* (сокращенное обозначение ГПУ).

Верхнее и нижнее основания этой решетки представляют собой шестиугольники с шестью атомами в углах и одним в центре. Внутри 6-гранной призмы, на равном расстоянии от оснований, находятся еще три атома. Их центры расположены над центрами промежутков между атомами основания (рис. 3.7). Соотношение параметров решетки следующее: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$. Для характеристики размеров этой решетки уже нужно 2 параметра: a и c , причем $c/a > 1$.

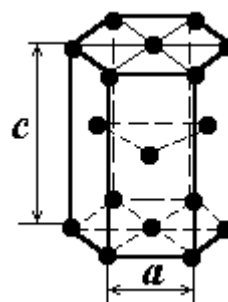


Рис. 3.7. Гексагональная плотноупакованная решетка

Гексагональную плотноупакованную решетку имеют цинк, магний, кадмий и др.

4. *Тетрагональная решетка*.

Эту решетку можно получить, если куб вытянуть вдоль одной оси, как показано на рис. 3.8.

Для данной кристаллической решетки $a = b \neq c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, причем $c/a > 1$.

Тетрагональная решетка тоже может быть объемно-центрированной и гранецентрированной. Подобную ре-

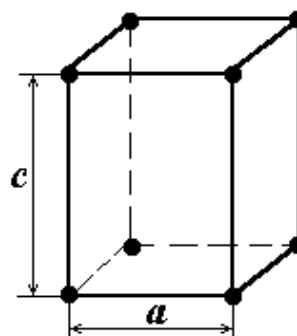


Рис. 3.8. Тетрагональная решетка

шутку имеют, например, индий и радий.

Существуют и другие, более сложные кристаллические решетки у ряда материалов, но они встречаются реже.

Параметры решетки для каждого вещества – величины постоянные и измеряются обычно в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ м}$) или нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). У большинства металлов параметры решеток находятся в диапазоне от 2 до 6 \AA , или 0,2–0,6 нм. Например, у железа при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $a = 2,86 \text{ \AA}$. Тетрагональная решетка олова при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет параметры $a = 3,18 \text{ \AA}$ и $c = 5,82 \text{ \AA}$.

У некоторых металлов кристаллическая решетка может меняться при изменении температуры. Такое явление называется *полиморфизм*. Перестройка решетки может вызывать и изменение свойств, иногда очень сильное. Например, титан при температурах до $882 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет гексагональную плотноупакованную решетку, а выше $882 \text{ }^\circ\text{C}$ – объемноцентрированную кубическую. Изменяется кристаллическое строение в зависимости от температуры и у таких металлов, как железо, олово, цирконий. Это обстоятельство обязательно нужно учитывать при работе с подобным материалом.

Разные расстояния между атомами в кристалле по разным пространственным направлениям приводят к тому, что свойства (механические и физические) тоже различаются в зависимости от направления. Это явление называется *анизотропией* свойств.

3.2. Дефекты кристаллического строения и их влияние на свойства материала

В реальном строении технических материалов имеется целый ряд дефектов, которые значительно влияют на многие их свойства. Идеальное кристаллическое строение без каких-либо дефектов расположения атомов в пространстве (такое, как на рис. 3.2 и 3.3) у реальных материалов практически не встречается.

Эти дефекты кристаллического строения можно разделить на 4 группы, в зависимости от геометрических размеров:

1. Точечные (малы во всех трех измерениях).
2. Линейные (малы в двух измерениях, велики в одном).
3. Поверхностные (малы в одном измерении, велики в двух).
4. Объемные (велики во всех трех измерениях).

Надо отметить, что понятия «велики» и «малы» при описании атомно-кристаллического строения материалов подразумевают сравнение с межатомным расстоянием: если размер объекта составляет несколько межатомных расстояний, то он считается малым, а при протя-

женности в сотни и тысячи межатомных расстояний – большим, хотя это могут быть всего лишь доли микрона.

Точечные дефекты кристаллического строения

К точечным дефектам относятся прежде всего несовершенства, называемые *вакансиями* (рис. 3.9). Это отсутствие атомов в отдельных узлах кристаллической решетки. В идеальной решетке данные узлы были заняты атомами (ионами) металла. Атомы, ближайšie к вакантному месту в решетке, смещаются в сторону свободного узла за счет нарушения равновесия межатомных сил притяжения и отталкивания. В результате около вакансии наблюдается локальное искажение кристаллической решетки. Величина смещения атомов к центру вакансии зависит от типа кристаллической решетки. Следующие за первым 1–2 атомных ряда также несколько смещаются в направлении к вакансии, но величина этих перемещений уже меньше.

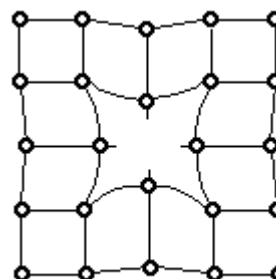


Рис. 3.9. Вакансия в кристаллической решетке

Вакансии в металле участвуют в реализации диффузионных процессов, поскольку один из механизмов диффузии в металлах – перемещение атомов по вакансиям. Следовательно, чем больше в материале вакансий, тем легче осуществляются диффузионные процессы. В свою очередь, диффузия лежит в основе многих процессов структурообразования в металлах и сплавах, формирующих их свойства.

Таким образом, наличие в материале вакансий играет существенную роль.

Существуют также несовершенства кристаллической решетки, обусловленные наличием некоторых атомов между узлами решетки (рис. 3.10). Такие дефекты называют *межузельными атомами*.

Вокруг атома в междуузлии за счет появления с его стороны сил отталкивания возникают локальные искажения кристаллической решетки. Величина таких искажений значительно больше, чем в случае образования вакансии. Смещение соседних атомов при подобном дефекте может достигать нескольких процентов от межатомного расстояния (до 20 %).

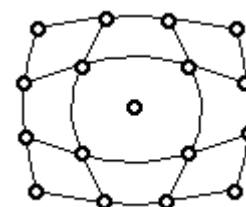


Рис. 3.10. Атом в междуузлии (межузельный атом)

Наличие в металлах междуузельных атомов вызывает некоторое упрочнение, повышение электросопротивления и влияет на некоторые

другие свойства.

Количество точечных дефектов очень сильно возрастает с увеличением температуры, что описывается зависимостью

$$n \approx N \cdot e^{-u/(K \cdot T)},$$

где n – число точечных дефектов (вакансий или межузельных атомов);

N – число узлов решетки, среди которых подсчитывается количество дефектов;

u – энергия, затраченная на образование одного точечного дефекта;

K – постоянная Больцмана;

T – температура, К.

Следует иметь в виду, что энергия образования межузельного атома в металле всегда больше, чем энергия образования вакансии, и поэтому количество межузельных атомов значительно меньше, чем вакансий. Это видно из приведенной зависимости: энергия образования точечного дефекта, входит в показатель степени.

Количество точечных дефектов зависит не только от температуры и энергии их образования, но и от различных воздействий на материал. Так, например, при облучении металла нейтронами или протонами, а также при пластической деформации количество этих дефектов кристаллического строения возрастает.

Линейные дефекты кристаллического строения

Основным дефектом этого типа являются дислокации, краевые, винтовые и смешанные.

Краевая дислокация – это дефект, представляющий собой область под краем «лишней» атомной полуплоскости, как бы вставленной в кристалл (рис. 3.11, а).

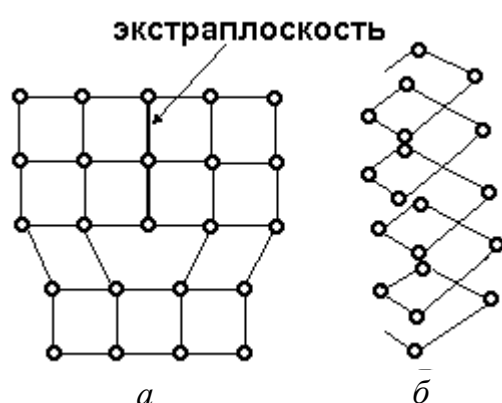


Рис. 3.11. Краевая (а) и винтовая (б) дислокации

Эту недостроенную плоскость называют *экстраплоскостью*.

Винтовую дислокацию можно представить, как расположение атомов по винтовой поверхности с шагом в одно межузельное расстояние (рис. 3.11, б). Ось этой винтовой поверхности является линией дислокации. На рис. 3.11, б показана только область вдоль линии винтовой дислокации.

В районе края экстраплоскости возникают большие искажения кристаллической решетки. Для оценки искаженности кристаллической решетки из-за наличия дислокации в кристалле, для характеристики плоскости расположения в нем дислокации и ее энергии используется параметр, называемый *вектором Бюргера*. Для краевой дислокации вектор Бюргера перпендикулярен плоскости сдвига, наблюдаемого в кристалле при наличии дислокации. Представить себе этот параметр можно следующим образом. Если в кристалле с дислокацией сделать обход по некоторому контуру вокруг этого дефекта (контур ABCDA на рис. 3.12, а), а затем нанести такой же контур в идеальном кристалле, без дислокации (рис. 3.12, б), то отрезок, необходимый для того, чтобы замкнуть контур в идеальном кристалле, и будет являться вектором Бюргера.

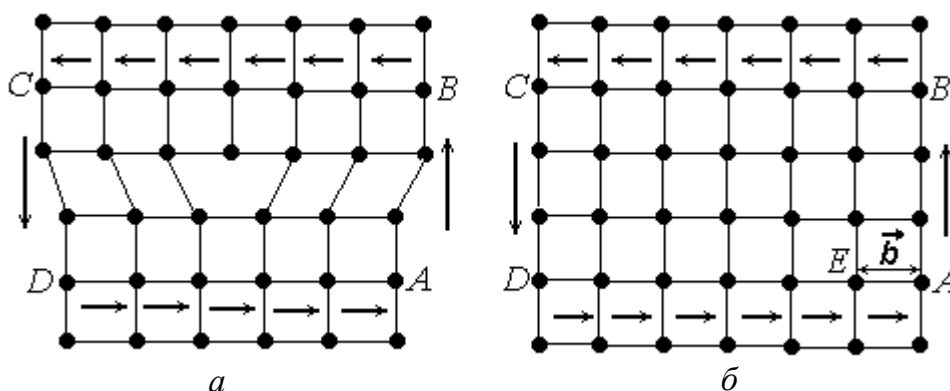


Рис. 3.12. Определение вектора Бюргера

На рис. 3.12 стрелками показано направление обхода, начиная от точки A. Отрезок DA на рис. 3.12, а равен отрезку DE на рис. 3.12, б, соответственно отрезок EA, показывающий на какую величину не замкнут контур на рис. 3.12, б, является вектором Бюргера, который обозначается \vec{b} , т. е. $EA = |\vec{b}|$.

Величина вектора Бюргера зависит от типа кристаллической решетки и от того, в какой плоскости находится дислокация.

Например, в простой кубической решетке с параметром «а», если краевая дислокация лежит в плоскости одной из граней куба, величина вектора Бюргера \vec{b}_1 будет определена как $|\vec{b}| = a$ (рис. 3.13).

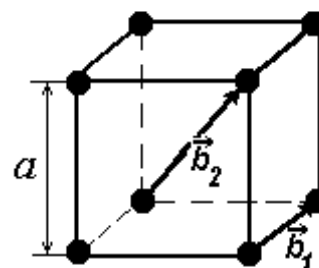


Рис. 3.13. Векторы Бюргера

Если же дислокация лежит в диагональной плоскости, то величина вектора Бюргерса \vec{b}_2 будет $|\vec{b}_2| = a\sqrt{3}$.

Количественной характеристикой дислокационной структуры является плотность дислокаций, обозначаемая буквой ρ . Это суммарная длина дислокаций в 1 см^3 металла. Плотность дислокаций ρ имеет размерность $\text{см}/\text{см}^3$ или см^{-2} .

Для реальных технических металлов $\rho = 10^6 - 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Количество дислокаций в металле возрастает при пластической деформации, и в сильно деформированном металле плотность дислокаций может достигать значений 10^{12} см^{-2} .

Наличие дислокаций в металле, их количество, подвижность в значительной степени определяют сопротивление металла деформации и разрушению. В идеальном металле, где нет дислокаций, для пластической деформации и разрушения нужно преодолеть силы всех межатомных связей в плоскости сдвига (рис. 3.14).

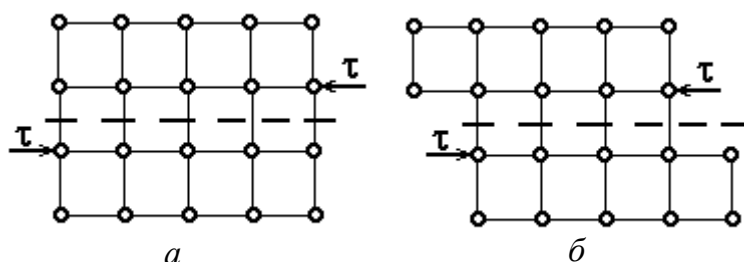


Рис. 3.14. Механизм деформации в идеальном кристалле (штриховой линией показана плоскость сдвига)

Следовательно, в бездефектном, идеальном кристалле прочность должна быть максимальной (см. рис. 3.15, точка 1). С появлением в металле дислокаций и увеличением их количества прочность сильно снижается (до точки 3 на рис. 3.15). Это прочность реального технического металла. Затем, при дальнейшем возрастании плотности дислокаций (свыше $\rho = 10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$), прочность снова увеличивается.

Из зависимости, приведенной на рис. 3.15, следует две возможности повышения прочности металла – одного из основных механических свойств. Первое возможное направление: *создать материал с идеальной кристаллической решеткой или близкой к этому*.

Реализация этого направления представляет большие трудности. Искусственным путем по специальной технологии получают кристаллы различных металлов, которые имеют прочность, близкую к теоретической (рассчитанной для материала с идеальной кристаллической решеткой, без дефектов). Величина таких кристаллов небольшая: толщина

порядка 2 мкм и длина около 10 мм. Прочность таких искусственно получаемых кристаллов показана на рис. 3.15 точкой 2.

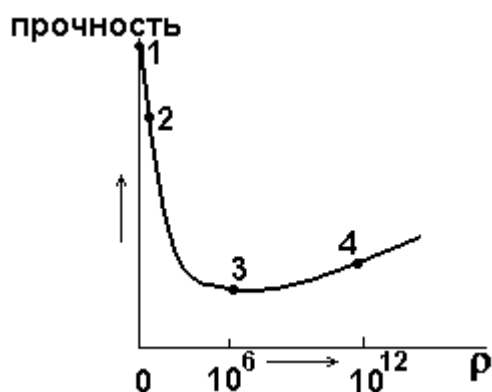


Рис. 3.15. Влияние плотности дислокаций на прочность

Второе направление – это *создание в структуре материала очень большого числа дислокаций*. При этом происходит упрочнение, показанное в правой части графика (точка 4 на рис. 3.15). Такое упрочнение может быть получено пластическим деформированием, термической обработкой и другими методами, что широко используется в практике работы с реальным металлом.

Поверхностные дефекты кристаллического строения

Реальный промышленный металл – это поликристаллическое твердое тело. При некотором увеличении под микроскопом можно увидеть, что он состоит из множества кристалликов, или зерен (рис. 3.16). Размер этих зерен может быть различным и составляет от нескольких микрон до нескольких миллиметров.

Соседние зерна разориентированы друг относительно друга на угол в несколько десятков градусов (иногда говорят, что зерна разделяет *большеугольная граница*). Граничная область между зернами обычно бывает шириной от двух до 10 межатомных расстояний. На рис. 3.17 показано кристаллическое строение двух соседних зерен, расположенных под углом α , и границы между ними.

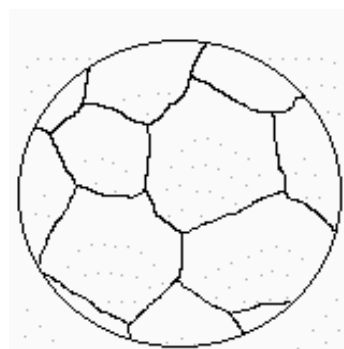


Рис. 3.16. Поликристаллическое строение металла

Как видно из рис. 3.17, на границе между зернами имеется большое число дислокаций, микроучастков с искажениями кристаллической решетки. Кроме того, обычно на границах зерен находится значительное количество атомов примесей, имеющих в металле.

Таким образом, зернограничная поверхность небольшой толщины насыщена дефектами кристаллического строения, искажениями решетки, атомами примесей. Поэтому *границы зерен* являются поверхностными дефектами кристаллического строения.

Зерно, в свою очередь, состоит из более мелких образований, называемых фрагментами и блоками. Фрагменты расположены под углом

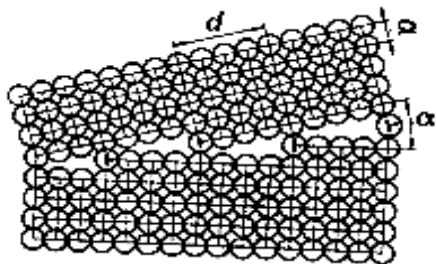


Рис. 3.17. Строение границы между зёрнами

в несколько градусов друг к другу, а блоки, самые маленькие структурные образования размером от 0,1 до 10,0 мкм, расположены под углом в несколько минут. Границы между фрагментами или блоками обычно называют *малоугловыми*.

Такие граничные области тоже содержат повышенное количество дефектов – дислокаций, искажений решетки и др. Поэтому малоугловые границы также относят к поверхностным дефектам кристаллического строения.

Объемные дефекты кристаллического строения

Точечные, линейные и поверхностные дефекты являются микроскопическими – хотя бы в одном измерении их величину можно измерить несколькими межатомными расстояниями. В отличие от них объемные дефекты имеют значительно большие размеры, несоизмеримые с межатомным расстоянием. К объемным дефектам относятся поры, трещины, инородные включения, царапины. Большинство этих дефектов уменьшают прочностные характеристики кристаллического материала с одновременным уменьшением и пластических. Более сложное влияние оказывают инородные включения, создавая, например, в некоторых случаях дисперсное упрочнение.

4. ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ В МЕТАЛЛАХ

Металлы и их сплавы относятся к наиболее распространенным конструкционным материалам. В зависимости от приложенной нагрузки и геометрических параметров детали они испытывают различные напряжения и по-разному на них реагируют.

Расчет величины напряжения зависит от схемы нагружения. Для одноосного растяжения величина напряжения σ рассчитывается отношением приложенной силы P к площади поперечного сечения F :

$$\sigma = P/F.$$

Реакция материала на постоянно увеличивающееся напряжение включает три последовательные стадии:

- 1) упругую деформацию;
- 2) пластическую деформацию;
- 3) разрушение.

Упругая деформация – это деформация, исчезающая после снятия нагрузки, т. е. обратимая.

Пластическая деформация – это часть деформации, которая остается после снятия нагрузки, т. е. необратимая.

Разрушение – разделение материала на части под действием больших напряжений.

Для различных металлов и сплавов величины предельных напряжений (характеристик материала), при которых наступает та или другая стадии различны. Характеристики материала определяют при испытании на испытательных машинах с соответствующей схемой нагружения: растяжение, изгиб, кручение, ударный изгиб и др.

Для определения характеристик материала при растяжении используют разрывные машины различной мощности, на которых стандартные образцы доводят до разрушения с записью *диаграммы растяжения* в координатах нагрузка – удлинение образца (рис. 4.1).

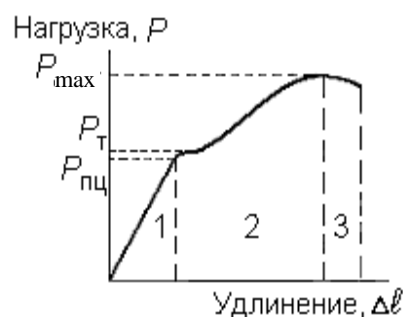


Рис. 4.1. Диаграмма растяжения

На диаграмме растяжения показаны 3 стадии реагирования металла на возрастающее напряжение: 1 – упругая деформация; 2 – пластическая деформация; 3 – разрушение.

Из диаграммы определяют 3 основные характеристики прочности:

1) *предел пропорциональности* $\sigma_{\text{пц}} = P_{\text{пц}}/F$.

Это максимальное напряжение, при котором деформация прямо пропорциональна нагрузке. Так как это напряжение не вызывает пластической деформации, то его часто отождествляют с пределом упругости;

2) *предел текучести* $\sigma_{\text{т}} = P_{\text{т}}/F$.

Это максимальное напряжение, при котором происходит рост пластической деформации без увеличения нагрузки. На диаграмме растяжения для мягких металлов это напряжение соответствует площадке текучести. Чаще площадка текучести отсутствует, и тогда определяют *условный предел текучести* $\sigma_{0,2}$ – максимальное напряжение, которое вызывает наперед заданную остаточную деформацию (в данном случае 0,2 %);

3) *предел прочности* $\sigma_{\text{в}} = P_{\text{max}}/F$.

Это максимальное напряжение, которое выдерживает материал до разрушения при испытании на растяжение.

Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к разрушению образца.

При деформации растяжением меняется длина образца: она увеличивается. В качестве характеристики пластичности материала, его способности деформироваться под нагрузкой принимается относительное удлинение δ . Величина δ измеряется в процентах и определяется из соотношения

$$\delta = (l_{\text{к}} - l_0) \cdot 100 / l_0, \%$$

где l_0 – длина образца до испытания;

$l_{\text{к}}$ – длина образца после растяжения и разрушения.

4.1. Упругая деформация

Как уже указывалось, упругая деформация возникает при напряжениях, меньших предела пропорциональности. При таких напряжениях атомы смещаются от своих положений равновесия на расстояния, меньшие межатомных. В результате этого смещения возникает результирующая сила межатомного взаимодействия, равная по величине приложенной силе, но противоположно направленная. Если напряжение за счет внешних сил исчезает, то силы межатомного взаимодействия возвращают атомы в свои положения равновесия, что проявляется исчезновением упругой деформации.

4.2. Пластическая деформация

Пластическая деформация наступает при напряжениях больше предела пропорциональности (или предела упругости). Внешне пласти-

ческая деформация под действием касательных напряжений проявляется смещением одной части кристалла относительно другой (рис. 4.2).

Рассмотренная схема пластической деформации подразумевает одновременный сдвиг одной части кристалла относительно другой. Однако такой сдвиг требует в сотни раз больших напряжений, чем те, при которых происходит пластическая деформация в реальных металлах. Главной причиной различий между теоретической и реальной прочностью кристаллов является наличие дефектов кристаллического строения.

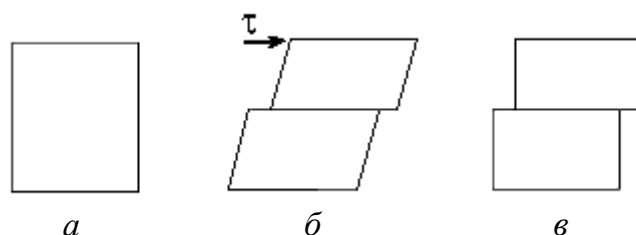


Рис. 4.2. Пластическая деформация кристалла:
a – до деформации; *б* – деформация кристалла при напряжениях больше предела упругости; *в* – пластическая деформация кристалла после снятия напряжений

Механизм пластической деформации металла может быть разным, в зависимости от особенностей его структуры, схемы напряженного состояния при нагружении, скорости нагружения и температуры.

Чаще всего в металлах и сплавах пластическая деформация осуществляется путем скольжения дислокаций под действием напряжения в определенных кристаллографических плоскостях.

Принципиально действие этого механизма показано на рис. 4.3. Если к кристаллу приложено напряжение τ , краевая дислокация, у которой на краю экстраплоскости находится атом 2 (см. рис. 4.3, *a*), начинает перемещаться вдоль плоскости *A–A*. При этом вначале разрывается межатомная связь 3–6 и устанавливается связь атома 2 с атомом 6 (см. рис. 4.3, *б*). Атом 3 оказывается на краю экстраплоскости дислокации. Затем разрывается межатомная связь 4–7 и устанавливается связь между атомами 3 и 7 (см. рис. 4.3, *в*). На этой стадии дислокация, перемещаясь, выходит на край кристалла, и атом 4 оказывается на краю экстраплоскости. За счет такого элементарного акта пластической деформации происходит сдвиг в кристалле на величину одного межатомного расстояния (см. рис. 4.4).

Если в плоскости сдвига продолжается движение других дислокаций, которых в металле всегда достаточно много, то величина пластической деформации (величина сдвига) будет увеличиваться.

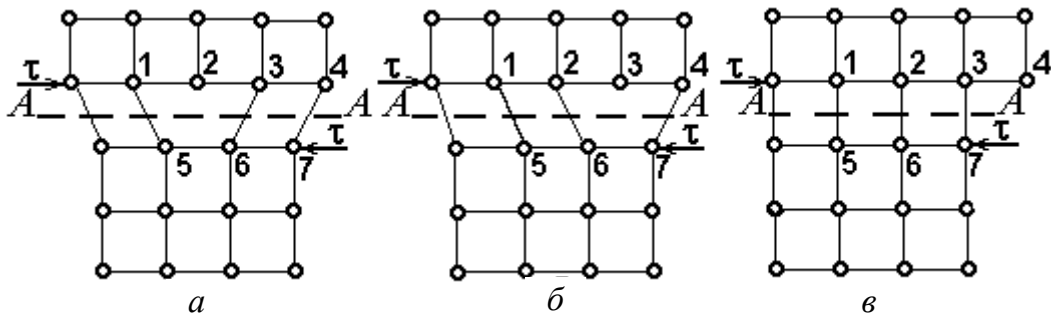


Рис. 4.3. Механизм пластической деформации металла

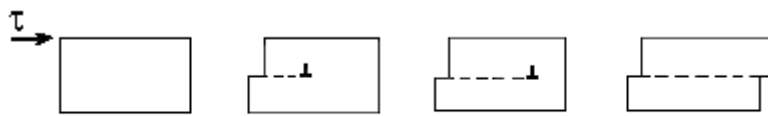


Рис. 4.4. Схема сдвига части кристалла на одно межатомное расстояние, при скольжении краевой дислокации слева направо, через весь кристалл

4.3. Разрушение

Разрушение – это заключительная стадия реагирования материала на возрастающее напряжение. Различают вязкое и хрупкое разрушение. По времени развития процесса вязкое разрушение протекает медленно, а хрупкое – быстро. Принципиальное же различие заключается в том, что при *вязком разрушении* развитие процесса идет за счет подвода энергии извне, а *хрупкое разрушение* происходит за счет запасенной внутренней энергии (внутренних напряжений).

Механизм обоих видов разрушения одинаков и заключается в образовании зародышей трещин и их развитии.

Образование зародышей трещин происходит на заключительном этапе пластической деформации. Если учесть, что пластическая деформация осуществляется движением дислокаций и их количество при деформации возрастает на несколько порядков, то в месте скопления движущихся дислокаций перед препятствием возникает зародыш трещины. На рис. 4.5 приведено два варианта образования зародыша трещины перед препятствием.

Очевидно, что зародышей трещин на заключительном этапе пластической деформации возникает достаточно большое количество, но в развивающуюся магистральную трещину превращаются лишь те, которые достигают критического размера.



Рис. 4.5. Схема образования зародыша трещины при скоплении дислокаций перед границей зерна (а) и при пересечении плоскостей скольжения дислокаций (б)

Чем больше величина зародыша трещины, тем больше концентрация напряжений у ее вершины (рис. 4.6). *Критической величиной зародыша трещины ($L_{\text{крит.}}$)* является такая его длина, при которой концентрация напряжений у вершины трещины становится равной теоретической прочности металла.

На величину концентрации напряжений большое влияние оказывает радиус закругления при вершине трещины. Чем он меньше, тем больше концентрация напряжений, и наоборот.

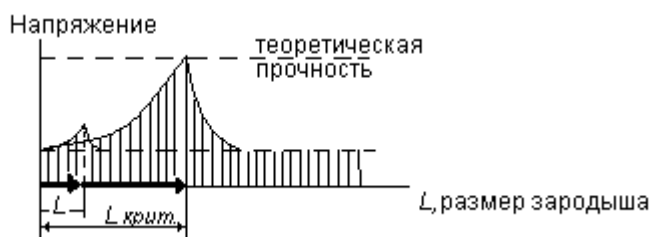


Рис. 4.6. Концентрация напряжений у вершины зародыша трещины в зависимости от его размера

При наличии больших внутренних напряжений зародыш трещины всегда острый, а при их отсутствии зародыш имеет большой радиус закругления при вершине.

Развитие трещин критического размера зависит от величины внутренних напряжений. При больших внутренних напряжениях развитие зародыша трещины происходит за счет внутренней энергии в виде быстрого скола и хрупкого разрушения.

При отсутствии внутренних напряжений зародыш трещины имеет большой радиус закругления, который по мере роста трещины увеличивается, что приводит к уменьшению концентрации напряжений и остановке трещины. В дальнейшем, по мере увеличения внешней нагрузки, возрастающее напряжение вновь приводит к росту трещины, увеличе-

нию радиуса закругления ее вершины и опять к ее остановке. В этом случае развитие трещины происходит медленно и приводит к образованию вязкого излома.

4.4. Способы упрочнения металлов

Из рассмотренных выше основных механизмов деформации и разрушения металла следует, что сопротивление деформации и, следовательно, основные прочностные свойства зависят от величины сил межатомной связи в кристаллической решетке металла и препятствий – барьеров, которые приходится преодолевать движущимся дислокациям. При прочих равных условиях прочность материалов будет различной за счет разной энергии межатомного взаимодействия, т. е. той энергии, которая определяется строением атомов.

Для реальных металлов возможны два принципиальных пути **упрочнения**, т. е. повышения имеющейся прочности: 1 – получение бездислокационных кристаллов; 2 – торможение движущихся дислокаций.

Первый путь до сих пор оказался неосуществимым, по крайней мере с практической точки зрения: все полученные кристаллы имели дислокации в кристаллическом строении.

Второй путь оказался значительно плодотворней, и в настоящее время активно используется 4 способа торможения движущихся дислокаций:

1. Деформационное упрочнение.
2. Упрочнение границами зерен.
3. Упрочнение атомами растворенных примесей (упрочнение твердым раствором).
4. Упрочнение дисперсными частицами.

Деформационное упрочнение

Деформационное упрочнение проявляется в том, что предел текучести деформированного металла увеличивается с увеличением степени пластической деформации. На рис. 4.7, *а* приведена кривая растяжения отожженного металла, имеющего предел текучести σ_T . На рис. 4.7, *в* приведена кривая растяжения того же металла, но предварительно деформированного с напряжением, превышающим предел текучести, как показано на рис. 4.7, *б*. Как видно из рис. 4.7, *в*, предел текучести увеличился, а относительное удлинение уменьшилось.

Чем больше степень предварительной пластической деформации, тем большее упрочнение она вызывает. Упрочнение, вызванное холодной пластической деформацией, называют **наклепом**.

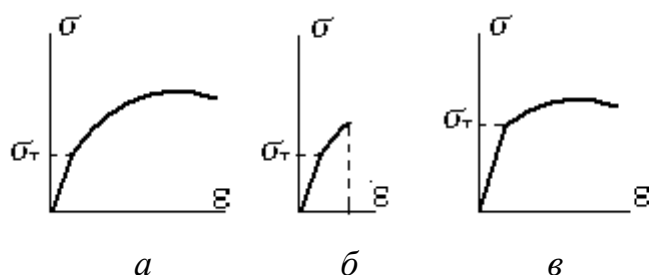


Рис. 4.7. Деформационное упрочнение металла

Причиной наклепа является то, что чем больше степень предварительной пластической деформации, тем больше плотность дислокаций в металле. При последующем нагружении (в ходе испытаний или эксплуатации) они оказывают дополнительное сопротивление движению дислокаций в ходе пластической деформации. Для начала этого движения требуется дополнительное напряжение, что говорит об увеличении предела текучести.

Величина упрочнения $\Delta\sigma_T$, обусловленная рассматриваемым механизмом торможения дислокаций, пропорциональна плотности дислокаций ρ :

$$\Delta\sigma_T \sim \sqrt{\rho}.$$

В сильно деформированном металле, где плотность дислокаций может составлять $10^{11}-10^{12} \text{ см}^{-2}$, упрочнение за счет этого механизма торможения дислокаций может достигать большой величины.

Упрочнение границами зерен

Границы зерен, фрагментов и блоков являются непреодолимыми барьерами для движущихся при деформации дислокаций. Движущиеся по зерну дислокации тормозятся у границ, передавая напряжение соседнему зерну, в котором при достижении предела текучести начинают движение свои дислокации, и т. д. Чем больше границ зерен, тем большее напряжение необходимо для начала пластической деформации поликристаллического металла. Величина упрочнения $\Delta\sigma_T$, созданная границами зерен, находится в обратной зависимости от диаметра зерна d :

$$\Delta\sigma_T \sim d^{-1/2}.$$

Иначе говоря, мелкозернистый металл обладает более высоким сопротивлением деформации, чем крупнозернистый.

Подобным же образом влияет размер фрагментов и блоков.

Упрочнение атомами растворенных примесей (упрочнение твердым раствором)

Атомы растворенных примесей в кристаллической решетке металлов образуют точечные дефекты, которые оказывают дополнительное сопротивление движущимся дислокациям. Чем больше растворенных примесных атомов, тем большее напряжение необходимо для пластического течения металла.

Величина упрочнения $\Delta\sigma_T$, созданного атомами растворенных примесей, прямо пропорциональна их концентрации C :

$$\Delta\sigma_T \sim C.$$

Упрочнение за счет торможения дислокаций дисперсными частицами

В структуре некоторых сплавов могут находиться дисперсные (очень мелкие) частицы какой-либо фазы. Такими частицами могут быть карбиды (например: Fe_3C , Cr_7C_3 , TiC , Fe_3W_3C), интерметаллические соединения (Co_7W_6 , $CuAl_2$), оксиды (SiO_2 , Al_2O_3) и другие соединения или компоненты сплава. Структура таких сплавов при большом увеличении показана на рис. 4.8.

Дисперсные частицы являются сильными препятствиями, барьерами для движущихся дислокаций. Есть два механизма преодоления дислокациями частиц: перерезание их, т. е. прохождение через частицы, и прохождение между ними. Первый механизм предполагает чрезвычайно мелкие частицы, а второй – частицы несколько большего размера и расстояние между ними тоже большее.

Если в первом случае сопротивление материала деформации зависит от прочностных свойств частиц и их количества, то во втором случае дополнительное сопротивление деформации (упрочнение $\Delta\sigma_T$), связанное с наличием дисперсных частиц, обратно пропорционально расстоянию R между частицами:

$$\Delta\sigma_T \sim 1/R.$$

Всякий рост частиц (например, при повышении температуры) будет сопровождаться разупрочнением материала, так как чем крупнее

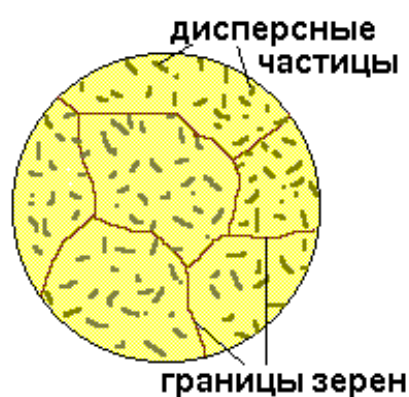


Рис. 4.8. Структура сплава с дисперсными частицами

частицы, тем, естественно, меньше их количество, и поэтому больше расстояние между ними. Наиболее сильно упрочняют сплавы мелко-дисперсные частицы размером 100–300 Å.

Торможение дислокаций дисперсными частицами – очень эффективный механизм упрочнения. Поэтому его широко используют при получении высокопрочных материалов.

Таким образом, из ранее рассмотренного следует, что свойства материала находятся в прямой зависимости от его структуры, т. е. внутреннего строения. Любые изменения структуры неизбежно влекут за собой и изменения свойств. Поэтому вопросы формирования структуры на разных стадиях техпроцесса имеют первостепенное значение.

5. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДЕФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

5.1. Пластическая деформация поликристаллических металлов

Пластическая деформация монокристаллов реализуется преимущественно движением дислокаций (см. гл. 4), но большинство конструктивных металлов имеет поликристаллическое строение. Пластическая деформация поликристаллов начинается в отдельных, благоприятно ориентированных зернах. Благоприятная ориентация заключается в таком расположении атомных плоскостей зерна относительно направления деформирования, что скольжение дислокаций начинается в нем с минимальным усилием для данного типа решетки. Одновременно происходит поворот плоскостей скольжения. Когда пластическая деформация становится больше 1 %, различия между отдельными зернами уменьшаются, и возникает ориентированность зерен относительно направления деформирования (рис. 5.1, $\varepsilon = 25 \%$, $\varepsilon = 60 \%$).

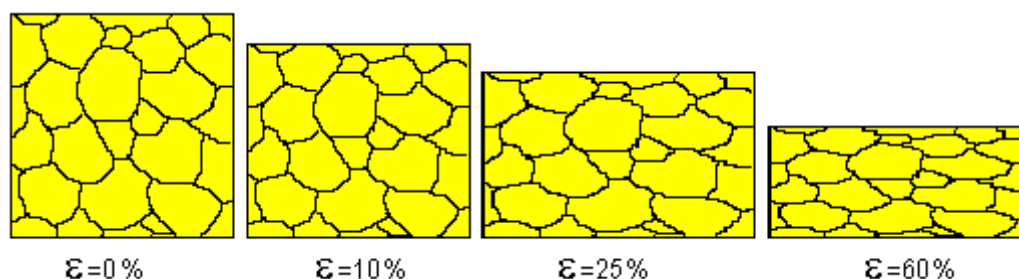


Рис. 5.1. Микроструктура поликристаллического металла с различной степенью деформации

В микроструктуре ориентированность проявляется в появлении вытянутых, неравноосных зерен, но главное – появляется кристаллографическая ориентированность зерен, она называется *текстурой деформации*. Для текстуры характерна зависимость свойств от направления приложенного напряжения, т. е. *анизотропия*. По этой причине изделия, полученные прокаткой, штамповкой, ковкой, волочением и другими способами пластической деформации, имеют различные свойства в продольном и поперечном направлении.

5.2. Влияние пластической деформации на свойства металлов

Если до пластической деформации металл находился в равновесном состоянии (с минимальным запасом свободной энергии), то после пластической деформации часть энергии, затраченной на деформирование (5–10 %), остается в металле в виде дефектов кристаллического строения и упругих искажений решетки. Особенно сильно увеличивается плотность дислокаций: она возрастает в зависимости от степени деформации с 10^6 до 10^{12} см⁻². Увеличение плотности дислокаций приводит к повышению прочностных характеристик ($\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{\text{т}}$, $\sigma_{\text{пл}}$) и твердости и понижению пластических (δ , ψ , KCU). Упрочнение металлов пластической деформацией называется *наклепом*.

С увеличением степени деформации предел текучести возрастает быстрее предела прочности, и при больших степенях деформации они оказываются равными, а относительное удлинение становится близко к нулю (рис. 5.2). Наклепом можно увеличить твердость и предел прочности в 1,5–2 раза, а предел текучести – в 3–7 раз, причем металлы с ГЦК-решеткой упрочняются сильнее металлов с ОЦК-решеткой. Например, хорошо наклепывается медь, никель, аустенитная сталь, а алюминий и железо упрочняются меньше. Чем больше степень деформации, тем больше удельное электросопротивление и коэрцитивная сила, но меньше магнитная проницаемость и остаточная индукция.

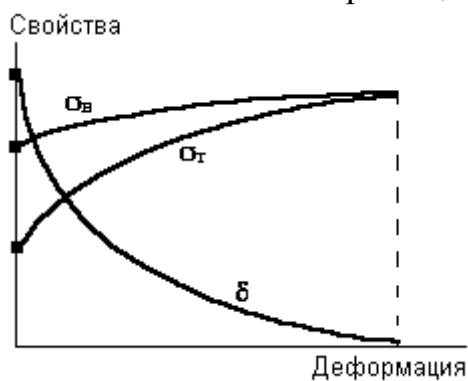


Рис. 5.2. Влияние деформации на свойства металла

Примером использования наклепа при изготовлении изделий из металлов является дробеструйная обработка поверхности автомобильных рессор. Только благодаря наклепу проволоки, протянутой через волоку, удастся осуществлять процесс волочения, так как в противном случае уменьшившееся сечение проволоки после волоки не выдерживало бы приложенного напряжения.

5.3. Влияние нагрева на структуру и свойства деформированного металла

Неравновесное состояние у большинства деформированных металлов при комнатной температуре может сохраняться достаточно долго. При нагреве происходит уменьшение свободной энергии металла и его переход

в устойчивое состояние. Этот переход осуществляется за счет процессов, происходящих в металле, – возврата и рекристаллизации.

5.3.1. Возврат

Возврат происходит при низких температурах (до $0,3T_{пл}$) и не сопровождается изменениями в микроструктуре, т. е. форма и размеры зерен не меняются. В свою очередь, возврат разделяют на отдых и полигонизацию.

Отдых – начальная стадия возврата. Это процесс уменьшения концентрации точечных дефектов за счет их стока в границы зерен и взаимоуничтожения (аннигиляции) разноименных дефектов (вакансий и межузельных атомов), а также перераспределения дислокаций скольжением.

Отдых снимает внутренние напряжения, уменьшает на 10–15 % твердость и прочность и на ту же величину повышает пластичность.

Полигонизация – это стадия возврата, при которой происходит скольжение и переползание дислокаций (переползанием называют перемещение дислокаций в плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения), уменьшение их количества и образование в пределах каждого зерна малоугловых границ, делящих зерно на фрагменты – полигоны или субзерна.

Схема полигонизации приведена на рис. 5.3. Деформированный кристалл (рис. 5.3, а) характеризуется большим количеством дислокаций разноименных знаков – положительных (\perp) и отрицательных (\top).

При нагреве (под действием внутренних напряжений) происходит перемещение дислокаций скольжением в направлении сближения дислокаций разноименных знаков и их взаимного уничтожения.

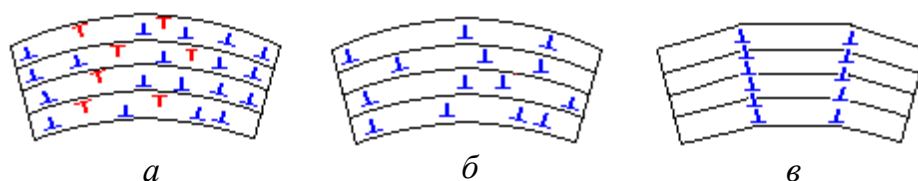


Рис. 5.3. Схема процесса полигонизации в деформированном кристалле

В результате в кристалле остаются дислокации преимущественно одного знака (рис. 5.3, б). Дальнейший нагрев позволяет дислокациям перемещаться не только скольжением, но и переползанием. Причем энергетически выгоден такой процесс переползания дислокаций, когда в результате области сжатия решетки одной дислокации располагается

в области растяжения решетки другой дислокации. Это возможно при расположении дислокаций одного знака друг под другом (см. рис. 5.3, в). Такое расположение одноименных дислокаций в виде дислокационных стенок приводит к разбиению деформированного кристалла на несколько субзерен (полигонов).

На рис. 5.4 в качестве реального примера полигонизации приведена микроструктура аустенита недеформированной быстрорежущей стали (рис. 5.4, а) и после небольшой деформации с последующей полигонизацией (рис. 5.4, б).

Принципиальное отличие микроструктуры на рис. 5.4, б от микроструктуры на рис. 5.4, а заключается в появлении внутри исходных зерен сетки тонких разветвленных границ.

После полигонизации запас энергии металлической системы уменьшается по сравнению с состоянием до полигонизации, и поэтому движущей силой процесса полигонизации является разность между запасенной энергией деформированного и полигонизованного состояния. Обычно полигонизацию наблюдают при небольшой степени деформации (до критической), а при большой она предшествует рекристаллизации и, протекая с большой скоростью, является основным процессом, приводящим к зарождению центров рекристаллизации.

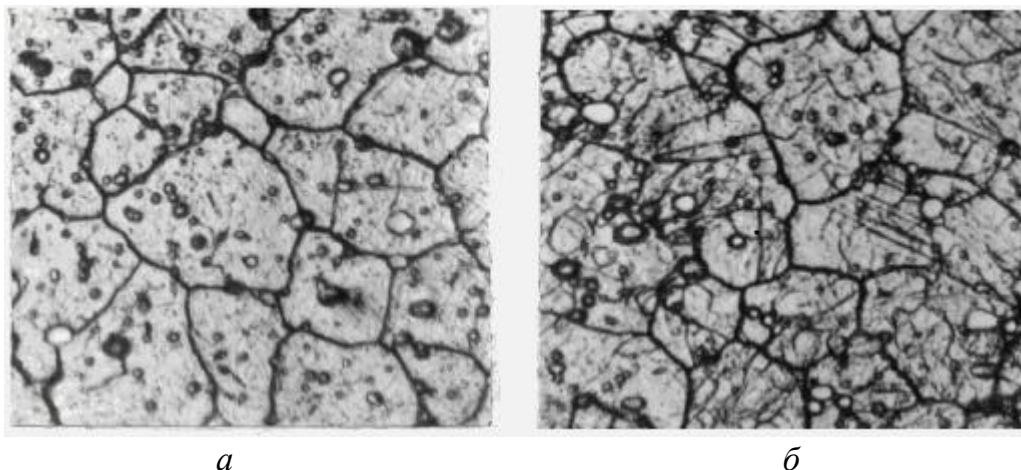


Рис. 5.4. Микроструктура недеформированной (а) и малодеформированной (б) быстрорежущей стали. Ув. $\times 1200$

5.3.2. Рекристаллизация

Рекристаллизация – процесс зарождения и роста новых, недеформированных зерен среди деформированных. Если говорить о рекристаллизации в более широком смысле, то это зарождение и рост новых

зерен с меньшим запасом внутренней энергии, т. е. с меньшим количеством дефектов кристаллического строения.

Рекристаллизация наступает при достижении определенной температуры, которая зависит от температуры плавления металла:

$$T_{\text{рекр}} = \alpha \cdot T_{\text{пл}}, \text{ К.}$$

Значение коэффициента α зависит от чистоты металла. Для технически чистых металлов $\alpha = 0,4$; чем чище металл, тем меньше коэффициент. Для твердых растворов $\alpha = 0,5-0,6$.

Различают первичную, собирательную и вторичную рекристаллизацию. Эти процессы протекают непрерывно друг за другом и отличаются уже видимыми изменениями в микроструктуре (рис. 5.5).

Первичная рекристаллизация заключается в зарождении новых зерен среди деформированных (рис. 5.5, б) и заканчивается исчезновением деформированных зерен (рис. 5.5, в). Микроструктура металла после первичной рекристаллизации состоит из равноосных зерен различного, достаточно мелкого размера, текстура отсутствует.

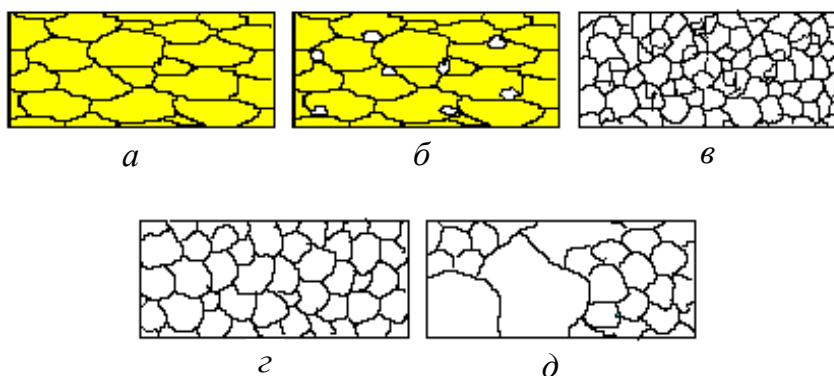


Рис. 5.5. Изменение структуры деформированного металла при нагреве

При дальнейшем повышении температуры нагрева или увеличении времени выдержки наступает *собирательная рекристаллизация*, которая заключается в росте зерен за счет соседних рекристаллизованных зерен. В результате собирательной рекристаллизации происходит увеличение среднего размера зерен и уменьшается разноструктурность структуры (рис. 5.5, г).

Вторичная рекристаллизация заключается в сильном росте отдельных зерен за счет соседних (рис. 5.5, д). Следствием вторичной рекристаллизации является большая разноструктурность структуры, и этот процесс является нежелательным, так как снижается пластичность и ударная вязкость.

Движущей силой рекристаллизационных процессов является стремление системы к уменьшению зернограницной энергии за счет

уменьшения общей протяженности границ при росте зерен. Рекристаллизация полностью снимает наклеп металла, созданный пластической деформацией, и структура становится равновесной, с минимальным количеством дефектов кристаллического строения.

На рис. 5.6 показано изменение структуры и некоторых механических свойств деформированного металла в зависимости от температуры нагрева. Как видно из рис. 5.6, нагрев выше температуры рекристаллизации наиболее значительно изменяет структуру и свойства холоднодеформированного металла.

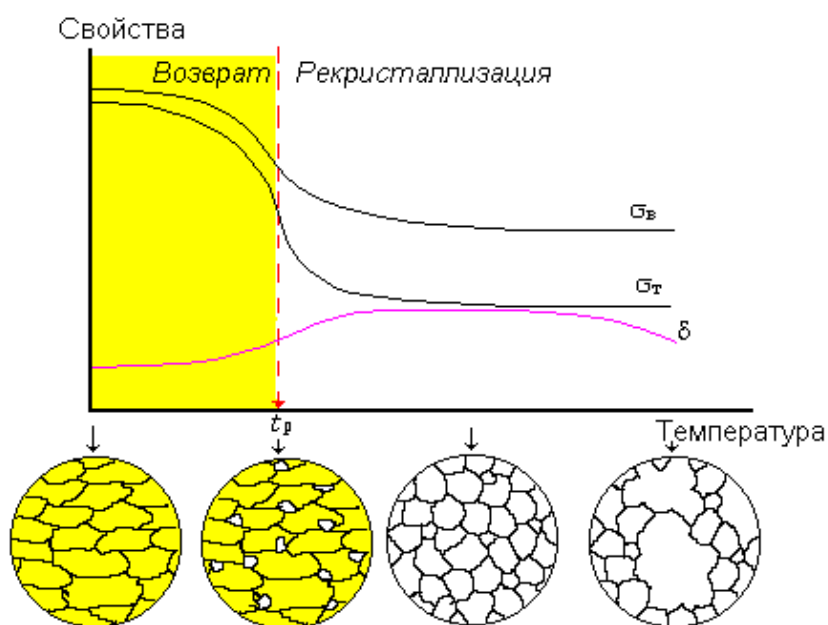


Рис. 5.6. Изменение структуры и свойств деформированного металла в зависимости от температуры нагрева (t_p – температура рекристаллизации)

На практике довольно часто возникает необходимость снятия наклепа. С этой целью проводят *рекристаллизационный отжиг* – термическую обработку, заключающуюся в нагреве холоднодеформированного металла выше температуры рекристаллизации.

Как упоминалось выше, величина пластической деформации оказывает существенное влияние на структуру после нагрева и рекристаллизации.

Существует небольшая деформация (2–10 %), так называемая *критическая*, ниже которой при нагреве в структуре происходят только предшествующие рекристаллизации процессы (возврат и полигонизация), а выше – процессы рекристаллизации. При степени деформации, равной критической, размер зерна после рекристаллизации резко возрастает и может во много раз превышать размер зерна до деформации (см. рис. 5.7).

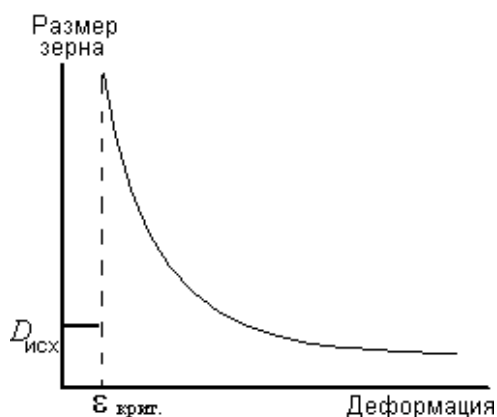


Рис. 5.7. Влияние степени деформации на размер рекристаллизованного зерна

В качестве примера влияния деформации на структуру после нагрева приведена микроструктура быстрорежущей стали после деформации с последующей рекристаллизацией (рис. 5.8).

Механизм скачкообразного роста зерна в области критической степени деформации изучен недостаточно. Предполагается два возможных варианта: объединение нескольких исходных зерен в одно или предпочтительный рост отдельных исходных зерен. При больших степенях деформации действует классический механизм рекристаллизации — зарождение центров рекристаллизации из субзерен и их дальнейший рост за счет деформированной матрицы.

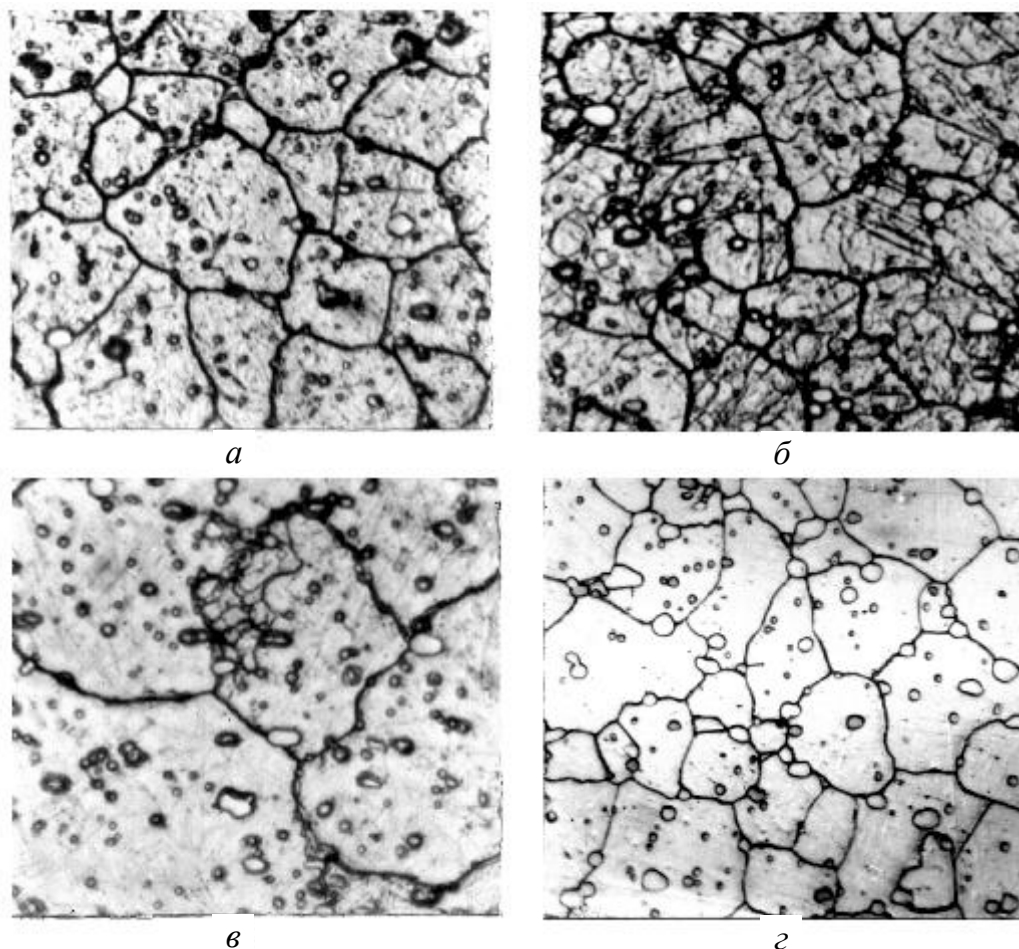


Рис. 5.8. Микроструктура быстрорежущей стали, деформированной с различными степенями деформации, после рекристаллизации (а — $\varepsilon = 0\%$; б — $\varepsilon = 2,5\%$; в — $\varepsilon = 10\%$; г — $\varepsilon = 60\%$). Ув. $\times 1200$

5.4. Холодная и горячая деформация металлов

В зависимости от соотношения температуры деформации и температуры рекристаллизации металла различают деформацию холодную или горячую.

Холодная деформация – деформация при температуре ниже температуры рекристаллизации.

Горячая деформация – деформация при температуре выше температуры рекристаллизации.

Характерным признаком холодной деформации является упрочнение (наклеп) металла. Например, для железа, температура рекристаллизации которого около 600 °С, деформация при 400 °С будет холодной, а для олова деформация при комнатной температуре – горячей.

Непосредственно при горячей деформации упрочнение возникает, но после ее прекращения наступает рекристаллизация, снимающая наклеп. Скорость протекания рекристаллизационных процессов зависит от температуры нагрева, и при высоких температурах, значительно превышающих температуру рекристаллизации, они завершаются за несколько секунд. Это широко используется при горячей обработке давлением – ковке, штамповке, прокатке, экструзии.

6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Определенная структура металла закладывается, в первую очередь, при его затвердевании из жидкого состояния. Это происходит на металлургических предприятиях при получении слитков металла или на машиностроительных заводах при изготовлении металлических отливок.

Следовательно, необходимо знать закономерности *кристаллизации* (процесса перехода металла из жидкого состояния в твердое, кристаллическое), а также возможности управления этим процессом для формирования благоприятной структуры и необходимых свойств.

Процессы плавления и кристаллизации происходят в соответствии с правилом термодинамики, согласно которому все самопроизвольные процессы в любой термодинамической системе происходят в направлении уменьшения ее свободной энергии.

Свободная энергия – это часть полной энергии системы, которая может изменяться по величине при изменении температуры.

Эту зависимость можно выразить так:

$$F = U - T \cdot S,$$

где F – свободная энергия;

T – температура;

U – полная энергия;

S – энтропия.

Из этого выражения следует, что величина свободной энергии металлической системы должна уменьшаться при увеличении температуры.

Характер этих изменений для жидкого и твердого металла показан на рис. 6.1. В точке 1 на рис. 6.1 значения свободной энергии для жидкого и твердого металла равны. Это имеет место при температуре T_s и означает, что здесь равновероятно существование металла как в жидком, так и в твердом состоянии. Температура T_s называется *теоретической температурой кристаллизации* (плавления).

При температурах, меньших, чем T_s (область I на рис. 6.1), свободная энергия твердого металла меньше, чем жидкого, поэтому здесь будет идти процесс кристаллизации, и металл будет находиться в твердом состоянии. При температурах выше T_s (область II на рис. 6.1) металл обладает меньшим уровнем свободной энергии в жидком состоянии, следовательно, в этой области будет происходить процесс плавления.

Следует иметь в виду, что при охлаждении жидкого металла кристаллизация начинается при теоретической температуре T_s только при

бесконечно медленном
нии. В условиях же реальных скоростей охлаждения, которые имеют место в практике работы с металлом, кристаллизация начинается при более низкой температуре, чем T_s (металл переохлаждается и находится какое-то время в жидком состоянии ниже теоретической температуры кристаллизации).

Охлаждение металла из жидкого состояния с реальной скоростью показано на рис. 6.2. Переохлажденный жидкий металл начинает затвердевать при температуре T_p . В связи с тем, что процесс кристаллизации сопровождается выделением тепла, на кривой охлаждения наблюдается остановка: площадка, параллельная оси времени. Кристаллизация металла идет при постоянной температуре T_p , которая называется *реальной температурой кристаллизации*.

Разность между теоретической и реальной температурами кристаллизации называется *степенью переохлаждения* ΔT :

$$\Delta T = T_s - T_p.$$

Величина степени переохлаждения возрастает с увеличением скорости охлаждения жидкого металла. В реальных условиях ее значение обычно составляет несколько градусов.

При рассмотрении механизма кристаллизации можно выделить два элементарных процесса: образование в жидкости мельчайших твердых частиц, называемых *центрами кристаллизации* или *зародышами*, и рост кристаллов из этих зародышей.

Схематически этот процесс показан на рис. 6.3 (цифрами отмечены моменты времени от начала кристаллизации). В каждый данный момент появляется какое-то количество новых центров кристаллизации, в то же время появившиеся ранее зародыши подрастают с некоторой

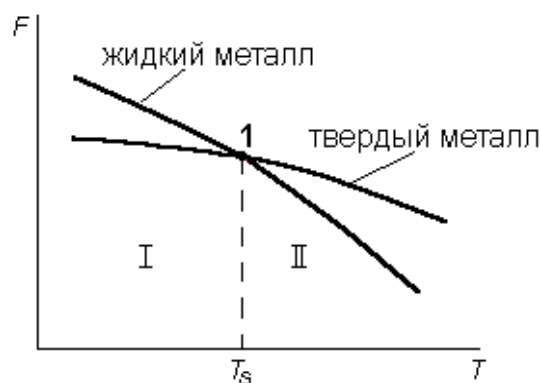


Рис. 6.1. Изменение свободной энергии металла в зависимости от температуры

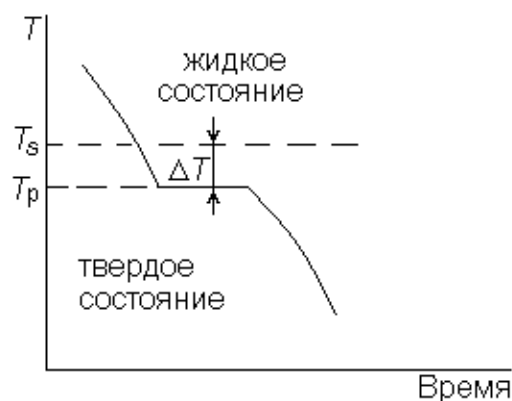


Рис. 6.2. Кривая охлаждения металла из жидкого состояния

скоростью на какую-то величину. Сталкиваясь в процессе роста, кристаллы теряют правильную геометрическую форму, и их называют уже не кристаллами, а *зернами*.

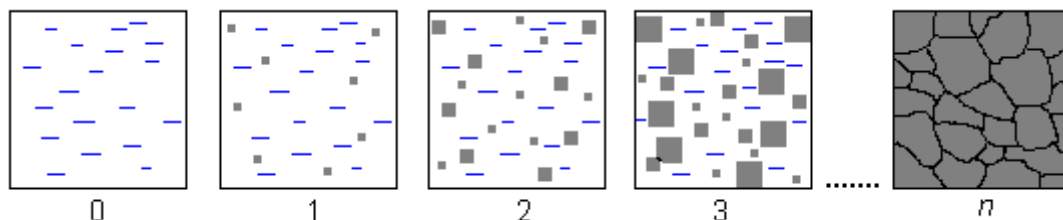


Рис. 6.3. Процесс кристаллизации

Скорость элементарных процессов кристаллизации зависит от степени переохлаждения или, соответственно, от скорости охлаждения металла. Эта зависимость показана на рис. 6.4.

Как следует из зависимостей на рис. 6.4, при малых степенях переохлаждения в условиях медленного охлаждения (V_1) в жидкости образуется небольшое число зародышей, и из них, соответственно, вырастает небольшое количество кристаллов (зерен). В этом случае структура металла получается крупнозернистая (см. рис. 6.5, а).

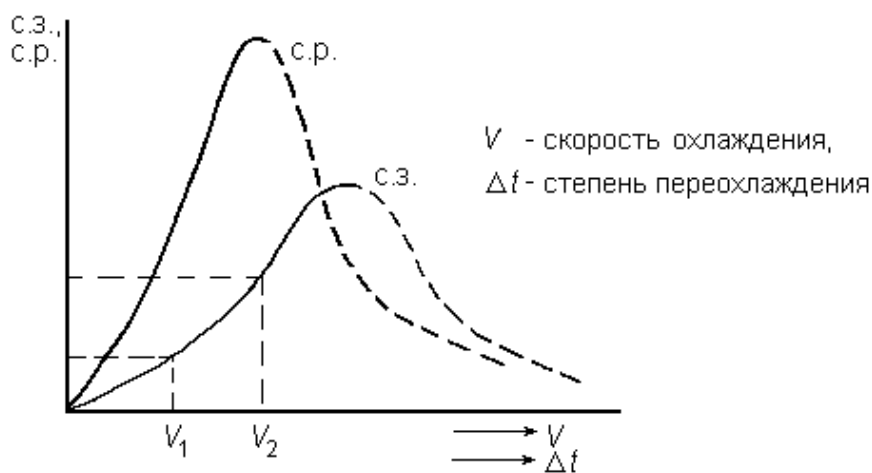


Рис. 6.4. Зависимость скорости образования зародышей (с. з.) и скорости роста кристаллов (с. р.) от степени переохлаждения

Если же процесс кристаллизации идет в условиях быстрого охлаждения (V_2 на рис. 6.4), то скорость образования центров кристаллизации большая, в первые моменты времени образуется большое число зародышей, из которых вырастает много кристаллов. Тогда металл получается мелкозернистый. Схематически это показано на рис. 6.5, б (показана структура в начале и в конце затвердевания).

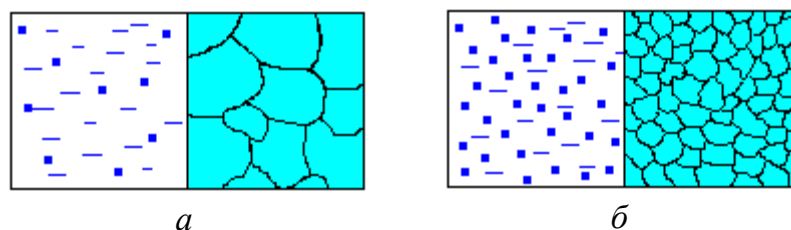


Рис. 6.5. Формирование структуры металла при кристаллизации:
a – медленное охлаждение; *б* – быстрое охлаждение

В реальных условиях кристаллизации при изготовлении отливок встречаются скорости охлаждения, расположенные в левой части рис. 6.4. Правая же часть этих зависимостей (после максимумов на кривых) может быть реализована только в специальных условиях, так как для этого необходимы очень большие скорости охлаждения жидкого металла.

Таким образом, практически увеличение скорости охлаждения при кристаллизации приводит к формированию более мелкозернистого металла, имеющего более высокие механические свойства.

Иногда для измельчения зерна при затвердевании металла в жидкость вводят небольшие добавки элементов или соединений, искусственно увеличивающих число центров кристаллизации. Такой процесс называется *модифицированием*, а вводимые вещества – *модификаторами*. Это могут быть мелкие частицы тугоплавких соединений (карбиды, оксиды и т. п.) или отдельные элементы (магний, натрий и др.).

На свойства металла влияет не только размер, но и форма образующихся при кристаллизации зерен. При медленном охлаждении могут сформироваться разветвленные, древовидные кристаллы, называемые *дендритами*. Форма такого кристалла показана на рис. 6.6.

Наличие дендритов в литом металле существенно влияет на его механические свойства. При росте дендритов максимальная скорость роста наблюдается по плоскостям и направлениям, которые имеют наибольшую плотность упаковки атомов. В результате вырастают длинные ветви, которые называют *осями первого порядка*. На них появляются ветви второго порядка и т. д. В последнюю очередь идет кристаллизация в участках между осями дендритов. Примеси отесняются гранями растущего кристалла. Кроме того, при затвердевании происходит усадка металла.

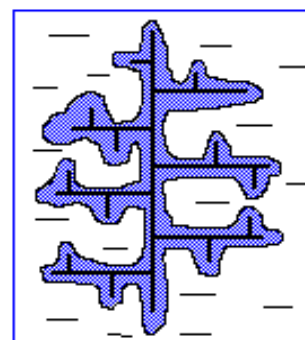


Рис. 6.6. Дендрит
 (прямыми линиями показаны оси кристалла)

Все это приводит к тому, что в участках, расположенных между осями дендритов, сконцентрированы примеси и имеются микропоры. Такая особенность строения литого металла приводит к понижению его механических свойств, особенно пластичности. Данное обстоятельство необходимо учитывать при изготовлении отливок.

Следует иметь в виду, что при получении отливок затвердевание металла в форме происходит с разными скоростями охлаждения в различных ее частях. Скорость охлаждения уменьшается от стенки формы к центральной ее части, при этом меняется и направление теплоотвода в местах роста кристаллов. Величина растущих кристаллов зависит от скорости охлаждения, а направление их роста – от направления теплоотвода. В результате полученный слиток имеет неодинаковое строение по сечению, а значит, и разные свойства.

Кристаллизация начинается у стенок формы, в которую залит жидкий металл. Скорость охлаждения здесь очень большая, поэтому образуются мелкие кристаллы. Первую зону слитка, расположенную у поверхности, называют *коркой*, или зоной мелких, по-разному ориентированных кристаллов (рис. 6.7, зона 1).



Рис. 6.7. Строение слитка

По мере продвижения фронта кристаллизации от стенок формы к ее центру скорость охлаждения уменьшается. Поэтому уменьшается и степень переохлаждения кристаллизующегося металла. Это приводит к увеличению размера образующихся кристаллов. Во второй зоне растут кристаллы, вытянутые в направлении, обратном теплоотводу (рис. 6.7, зона 2). Это зона *столбчатых кристаллов*. И, наконец, в центральной части слитка образуется зона *крупных, по-разному ориентированных кристаллов* (рис. 6.7, зона 3). У них нет преимущественного направления роста, так как отвод тепла осуществляется с примерно одинаковой скоростью во все стороны. В верхней части слитка за счет усадки возникает крупная пустота – *усадочная раковина*. Из рассмотренных закономерностей следует, что наилучшие механические свойства будут в первой зоне – *корке*.

Размер зон в конкретном изделии зависит от состава металла, скорости охлаждения при кристаллизации и температуры заливаемого в форму металла.

7. СПЛАВЫ

Сплавы – это твердые вещества, состоящие из двух и более простых веществ (компонентов).

Возможны различные способы получения сплавов – сплавлением, порошковой металлургией, кристаллизацией из паров, плазменным напылением и т. д. Наибольшее же распространение получили методы получения сплавов из расплавленного состояния компонентов и спеканием компонентов в твердом порошкообразном состоянии.

В данном разделе рассматриваются сплавы, полученные сплавлением компонентов. При рассмотрении строения сплавов необходимо дать определение фазы и структуры сплава.

Структура сплава (микроструктура) – это строение металлографического шлифа сплава, наблюдаемое при помощи микроскопа.

Фаза – однородная часть сплава, отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства, структура и химический состав меняются скачкообразно.

Для приготовления *металлографического шлифа* образец из сплава шлифуется на абразивной бумаге различной зернистости – от крупнозернистой до мелкозернистой, затем полируется на сукне водной суспензией абразивного порошка. Для выявления структуры шлиф после полировки протравливается слабым раствором травителя, в результате границы раздела фаз и отдельных зерен растравливаются, как показано на рис. 7.1, а. Растравленные участки рассеивают отраженный световой поток на металлографическом микроскопе (см. рис. 7.1, б), и они видны в окуляр микроскопа как границы зерен или фаз темного цвета (см. рис. 7.1, в). На рис. 7.1, в справа показана микроструктура двухфазного сплава после травления, а слева – поверхность сплава, видимая в микроскоп до травления.

Строение сплавов значительно более сложное, чем чистых металлов. Очевидно, что чем больше компонентов в сплаве, тем сложнее его строение.

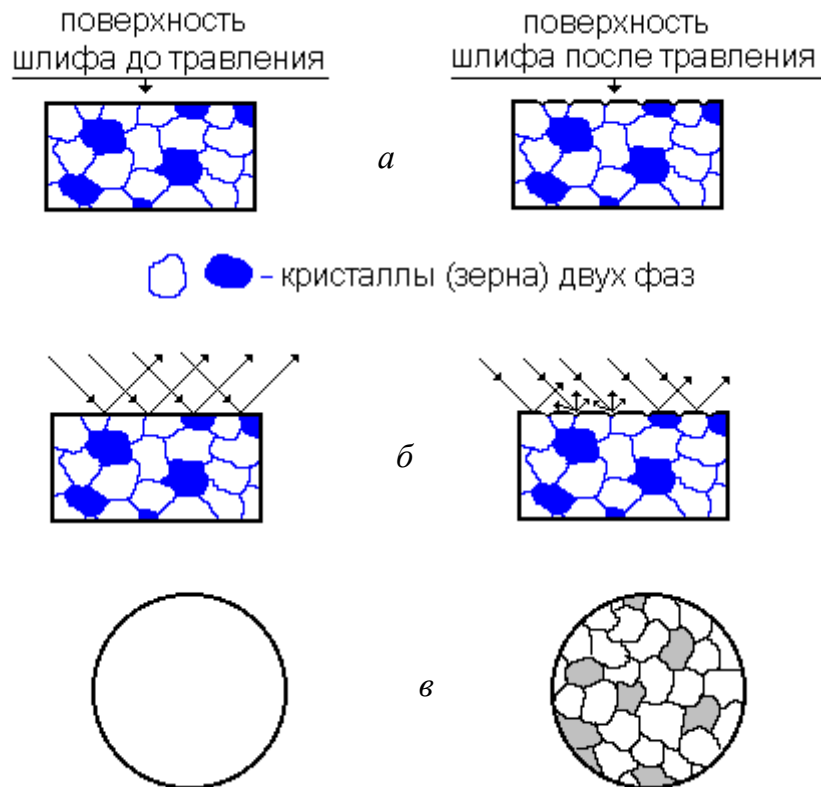


Рис. 7.1. Последовательность выявления микроструктуры полированного образца двухфазного сплава

7.1. Строение сплавов

Строение сплава, структура и окончательные свойства зависят от вида взаимодействия компонентов сплава при его кристаллизации.

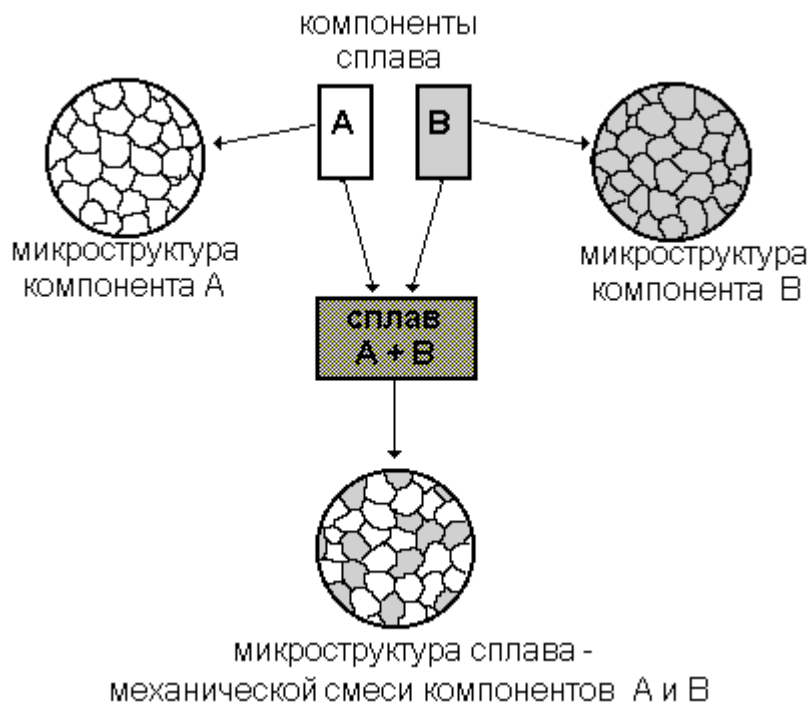
В твердом состоянии компоненты сплава могут образовать механические смеси, твердые растворы, химические соединения. Закономерности строения сплавов наиболее просто изучать на примере двухкомпонентных систем.

7.1.1. Механические смеси компонентов

Компоненты сплава образуют *механические смеси* в том случае, если они не вступают в химические реакции друг с другом и не растворяются друг в друге, хотя на практике всегда имеется некоторая взаимная растворимость.

Если сплав представляет собой механическую смесь двух компонентов, то, как показано на рис. 7.2, сплав состоит из двух типов зерен, имеющих собственную кристаллическую решетку. Химический анализ такого сплава показывает, что он состоит из двух химических элементов. Соотношение зерен в микроструктуре сплава соответствует исход-

ной концентрации компонентов в сплаве. Примерами подобных сплавов являются сплавы бериллий-алюминий, кремний-алюминий, свинец-сурьма.



7.2. Схема образования сплава-механической смеси компонентов

7.1.2. Твердые растворы компонентов

Наиболее часто встречаются сплавы-*твердые растворы*, в которых компоненты в твердом состоянии частично или полностью растворены друг в друге. Можно просто представить понятие твердого раствора, если, например, заморозить соленую воду. В этом случае лед будет представлять собой твердый раствор соли в воде.

На рис. 7.3 показаны некоторые варианты микроструктуры сплавов-твердых растворов компонентов. Под номером 1 приведена микроструктура сплава, в котором атомы компонента В полностью растворены в кристаллической решетке компонента А.

Сплав 2 имеет микроструктуру механической смеси двух твердых растворов: раствора В в А и раствора А в В.

Микроструктура сплава 3 состоит из зерен твердого раствора А в В. Химический анализ двухкомпонентного твердого раствора показывает наличие двух химических элементов, а рентгеноструктурный – наличие одной кристаллической решетки. Другие варианты сплавов-

твердых растворов будут подробно рассмотрены ниже, в разд. 7.4 и 7.5 о диаграммах состояния двойных сплавов.

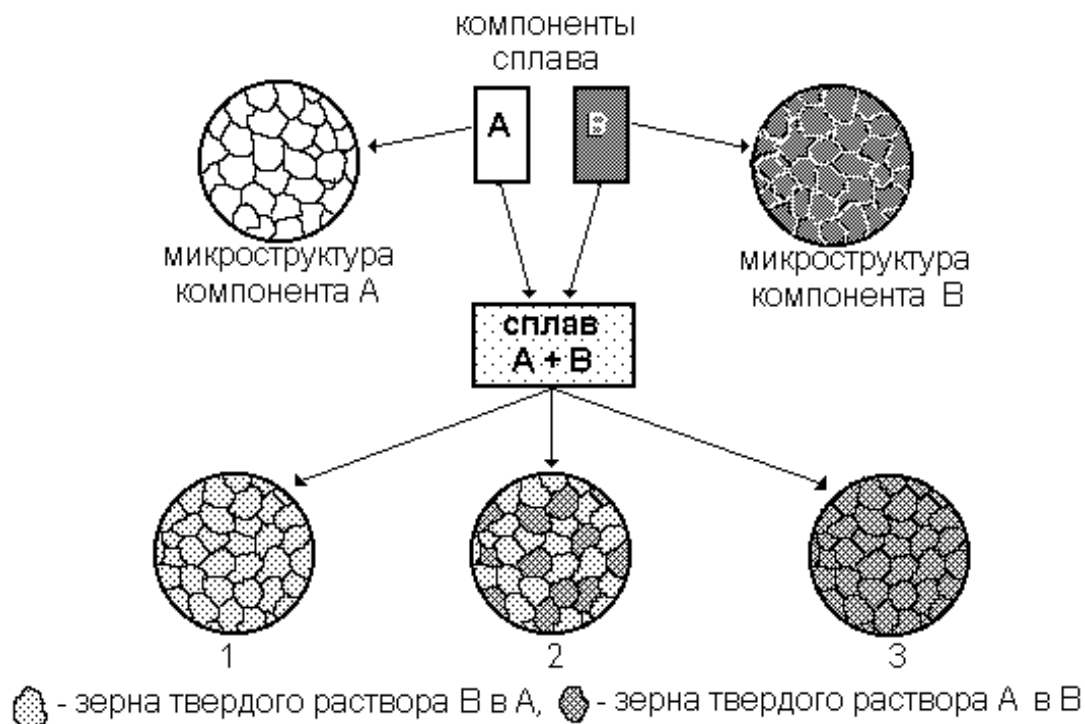


Рис. 7.3. Варианты микроструктуры сплавов, компоненты которых образуют твердые растворы

Растворение атомов одного из компонентов в кристаллической решетке другого компонента может идти по типу *внедрения*, когда атомы растворенного элемента располагаются между атомами растворителя (рис. 7.4, *а*), и по типу *замещения*, когда атомы растворенного элемента замещают атомы растворителя (рис. 7.4, *б*).

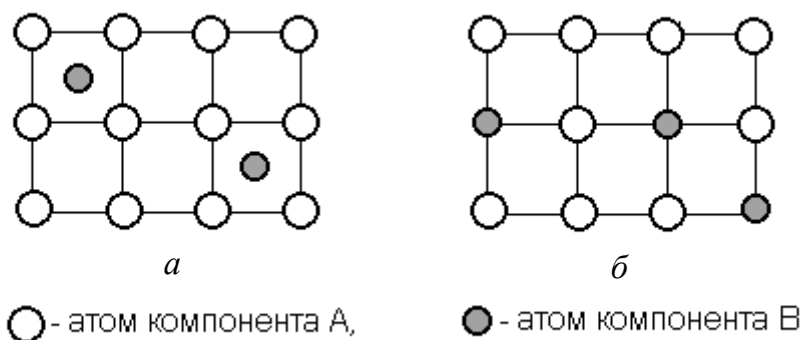


Рис. 7.4. Строение твердого раствора внедрения (*а*) и замещения (*б*)

При образовании твердого раствора внедрения растворимость всегда ограничена, что связано с ограниченными размерами межатомных промежутков в кристаллической решетке растворителя.

Чем больше концентрация твердого раствора, тем больше увеличены межатомные расстояния в решетке растворителя. Такие твердые растворы возникают при сплавлении металлов с неметаллами, имеющими малый атомный радиус: углеродом, азотом, бором, водородом. Примером твердых растворов внедрения, имеющих промышленное значение, являются твердые растворы углерода в ОЦК- и ГЦК-решетке железа – феррит и аустенит.

Образование твердых растворов замещения возможно, если атомные радиусы элементов отличаются не более чем на 15 %. Чем больше различие в атомных радиусах компонентов, тем меньше растворимость. Если растворяются элементы с меньшим атомным радиусом, чем у растворителя, то межатомные расстояния в решетке растворителя уменьшаются, если с большим атомным радиусом – увеличиваются.

Твердые растворы замещения могут быть не только ограниченными, но и неограниченными. Для образования неограниченных твердых растворов компоненты должны, кроме близких атомных радиусов, иметь и одинаковый тип кристаллической решетки.

При удовлетворении этих условий компоненты образуют в твердом состоянии непрерывный ряд твердых растворов: от раствора А в В до раствора В в А, как показано на примере сплавов Cu–Ni (рис. 7.5).

Характеристики	● меди	○ никеля
Атомный номер	29	28
Атомный радиус, А	1,28	1,24
Параметр кристаллической решетки, А	3,61	3,52
Тип кристаллической решетки	г.ц.к.	г.ц.к.



Рис. 7.5. Характеристики компонентов и кристаллическое строение 25 %-го сплава никеля в меди (*a*) и 35 %-го сплава меди в никеле (*b*)

Кроме сплавов меди и никеля, неограниченная растворимость в твердом состоянии наблюдается в сплавах медь-золото, кремний-германий.

В большинстве сплавов-твердых растворов атомы компонентов располагаются хаотически, но имеется ряд твердых растворов, в которых атомы располагаются по предпочтительным направлениям, образуя как бы решетку в решетке. Такое явление называют образованием *сверхструктуры*, при этом заметно изменяются многие физические свойства. Классическим примером сверхструктуры является сплав медь-золото с 25 ат. % золота. При низких температурах атомы золота занимают вершины, а атомы меди – грани куба.

7.1.3. Химические соединения компонентов

При образовании сплавов возможен вариант химического взаимодействия компонентов. В этом случае сплав представляет собой *химическое соединение* компонентов (рис. 7.6) и, как в любом химическом соединении, элементы находятся в строгом соотношении друг с другом по закону нормальной валентности (за исключением случаев некоторых электронных соединений). В общем случае сплав двух компонентов, А и В, с химическим взаимодействием между ними можно представить в виде формулы A_mB_n .

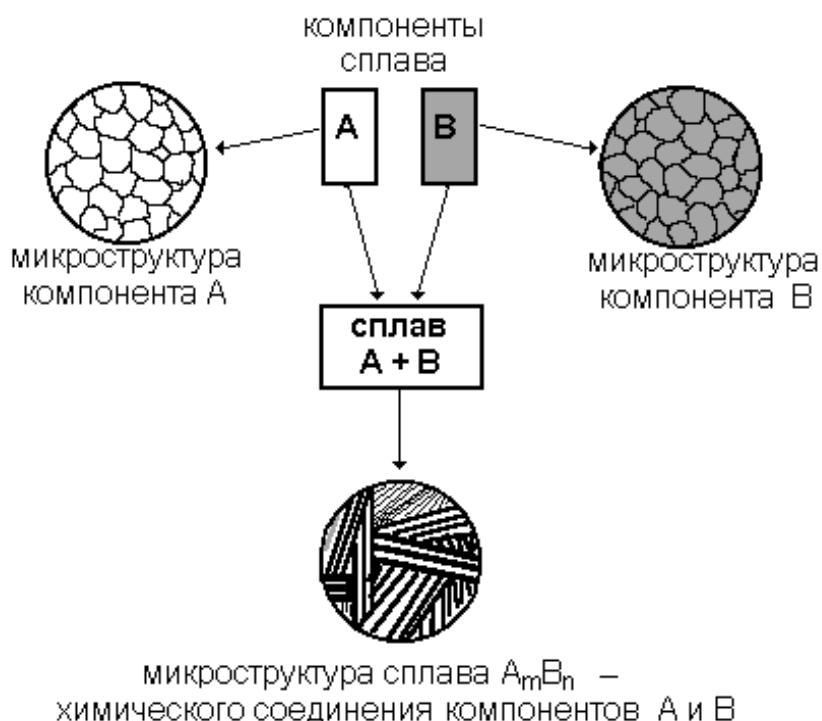


Рис. 7.6. Образование сплава-химического соединения компонентов

Характерной особенностью такого сплава является наличие кристаллической решетки, отличающейся от кристаллических решеток компонентов. Свойства такого сплава резко отличаются от свойств чистых компонентов. Сплавы-химические соединения образуются, как правило, между компонентами, имеющими значительное различие в электронном строении и типах кристаллических решеток.

Примеры химического соединения металлов с металлами: CuAl_2 , Mg_2Sn , Mg_3Sb_2 ; с неметаллами: Fe_3C , VC , WC – карбиды; TiN , Cr_2N , Fe_2N – нитриды.

7.2. Диаграммы состояния сплавов

Для сплава из двух и более компонентов, меняя соотношение компонентов, можно получить бесчисленное множество вариантов сплава, и каждый вариант будет иметь свою структуру и свойства, температуру плавления и затвердевания и т. д. Таким образом, в зависимости от температуры, концентрации и видов взаимодействия компонентов сплавы имеют различное состояние и структуру. Информация о состоянии и структуре сплавов просто и сжато может быть представлена в виде *диаграммы состояния* – графического изображения состояния сплавов в зависимости от температуры и концентрации компонентов. Такие диаграммы также называют *структурными* с добавлением слова «равновесные», что указывает на образование таких фаз и структур, которые соответствуют наименьшему значению свободной энергии системы. Однако эти диаграммы не содержат сведений о времени достижения равновесия. Оно зависит от скорости диффузии атомов, разности свободных энергий фаз, межфазной поверхностной энергии и т. д. В металлических системах равновесное состояние достигается достаточно легко при медленном охлаждении, в то же время в них можно получить специальной термической обработкой неравновесное состояние, которое сохраняется практически неограниченное время.

Строятся диаграммы состояния различными методами: по кривым охлаждения сплавов, измерением удлинения образца при охлаждении, наблюдением микроструктуры, рентгеновским методом и др.

Если, например, для двухкомпонентного сплава диаграмму строят по кривым охлаждения, то готовят серию образцов, в которых за 100 % принимается все вещество образца, а соотношение компонентов изменяется от 100 % компонента А и 0 % Б до 0 % А и 100 % Б. Далее для каждого сплава строят кривую охлаждения от жидкого состояния (ж) до твердого состояния (т), при этом фиксируют температуру, при которой

меняется состояние сплава. Пример подобных кривых охлаждения для системы сплавов Cu–Ni приведен на рис. 7.7.

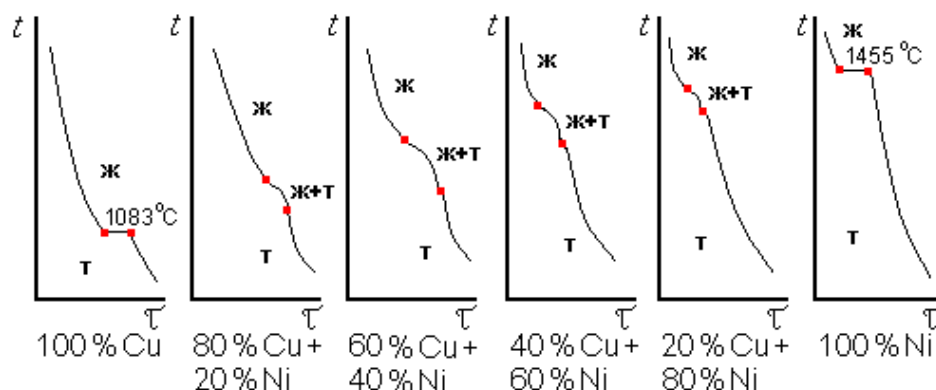


Рис. 7.7. Кривые охлаждения системы сплавов медь-никель

После охлаждения сплавов проводится металлографический, рентгеноструктурный и другие виды анализа для выяснения структуры и фаз сплава в твердом состоянии. После такой достаточно длительной и трудоемкой работы результаты сводятся в одну графическую зависимость – диаграмму состояния в координатах температура-концентрация компонентов (рис. 7.8).

На диаграмме показана не только температура перехода сплавов Cu–Ni из твердого в жидкое состояние и наоборот, но и какие структуры имеются в сплавах до температуры плавления.

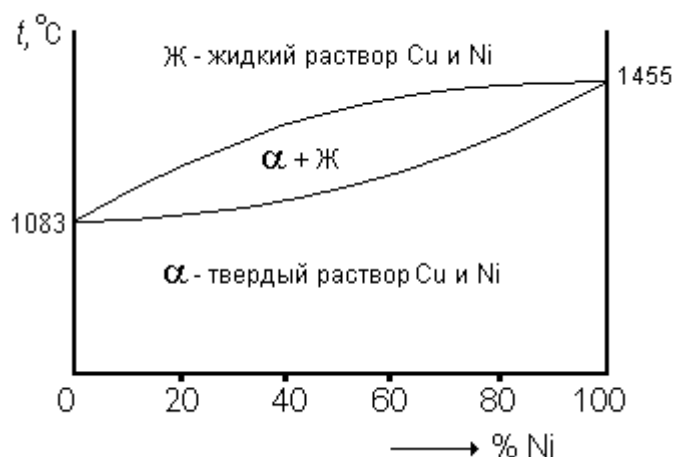


Рис. 7.8. Диаграмма состояния медь-никель

Линия на диаграмме, выше которой сплавы находятся только в жидком состоянии, называется линией *ликвидус* диаграммы. Линия на диаграмме, ниже которой сплавы находятся только в твердом состоянии, называется линией *солидус*.

Для правильного понимания диаграмм состояния реальных сплавов необходимо разобрать 4 основных типа диаграмм, составляющих основу теории сплавов.

7.3. Диаграмма с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии (с образованием механических смесей компонентов)

Как указывалось выше, механические смеси компонентов сплава в твердом состоянии образуются, если компоненты не растворяются друг в друге и не вступают в химическое взаимодействие. Диаграмма состояния для этого типа сплавов приведена на рис. 7.9.

Линия А-д-Б – ликвидус диаграммы. Линия с-д-е – солидус диаграммы.

Все сплавы представляют собой в твердом состоянии механическую смесь кристаллов компонентов А и Б, поэтому можно говорить о двухфазной структуре всех сплавов ниже линии солидус (с-д-е). Выше линии солидус, в областях, ограниченных линиями А-д-с и д-Б-е, сплавы тоже состоят из двух фаз, но одна из них жидкая, а другая – твердая: кристаллы компонента А и Б соответственно. Из всего множества сплавов для приведенной диаграммы имеется сплав Э с концентрацией компонентов $A_{\text{Э}}$ и $B_{\text{Э}}$, имеющий самую низкую температуру кристаллизации и плавления. Этот сплав называется *эвтектическим* (легкоплавким).

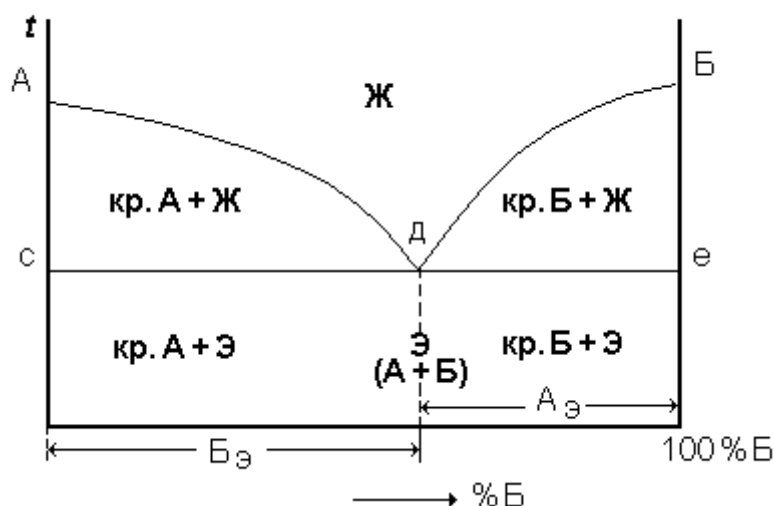


Рис. 7.9. Диаграмма состояния сплавов с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии

Для разбора диаграммы состояния и определения структур сплавов необходимо рассмотреть превращения в сплавах различного состава: *доэвтектического* (содержание компонента Б меньше $B_{\text{Э}}$), *эвтектического* и *заэвтектического* (содержание компонента Б больше $B_{\text{Э}}$) при медленном охлаждении от состояния однофазной жидкости.

7.3.1. Превращения в сплаве эвтектического состава

Из диаграммы (см. рис. 7.9) следует, что в доэвтектических сплавах кристаллы компонента А зарождаются из жидкого состояния при достижении температуры на линии А-д, а в заэвтектических сплавах кристаллы компонента Б зарождаются при достижении температуры на линии Б-д. Очевидно, что при охлаждении в точке д, принадлежащей линиям А-д и Б-д, одновременно выделяются кристаллы компонентов А и Б. На рис. 7.10 приведена структура сплава эвтектического состава (точка 2). Такая структура называется *эвтектикой*. Это механическая смесь одновременно выделяющихся кристаллов компонентов А и Б.

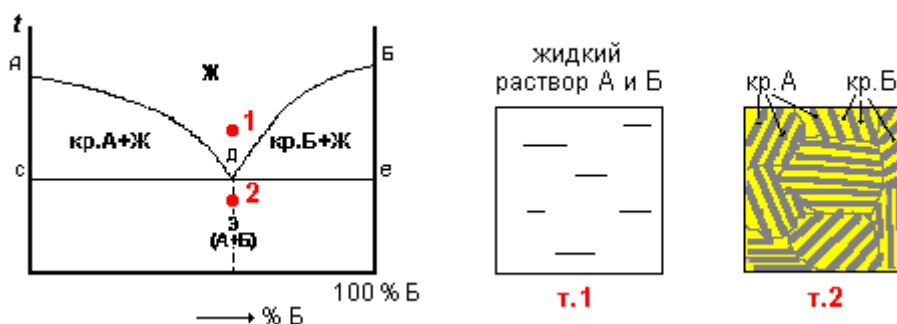


Рис. 7.10. Микроструктура сплава эвтектического состава

Эвтектика в большинстве сплавов выглядит под микроскопом как слоистая структура чередующихся фаз или как однородная мелкозернистая структура, и лишь при большом увеличении в ней обнаруживаются отдельные фазы.

7.3.2. Превращения в доэвтектическом сплаве

В доэвтектическом сплаве процесс кристаллизации начинается зарождением кристаллов компонента А (см. рис. 7.11). При дальнейшем охлаждении происходит рост зародышей кристаллов компонента А, при температуре точки 3 отдельные кристаллы, контактируя друг с другом, образуют криволинейную границу зерен. Как видно из рис. 7.11, количество твердой фазы увеличивается за счет роста имеющихся и образования новых зародышей компонента А. Это означает, что в остающейся

жидкости постоянно изменяется состав в направлении увеличения концентрации атомов компонента Б, так как общий состав сплава должен оставаться неизменным.

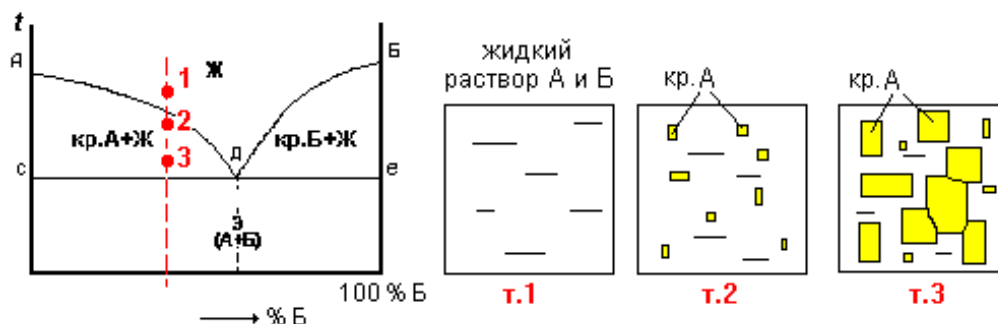


Рис. 7.11. Кристаллизация доэвтектического сплава при охлаждении до линии солидус

Состав любой фазы в двухфазной области диаграммы можно определить по *правилу концентраций*. Для этого через точку, представляющую состояние сплава в этой области при заданной температуре, проводится изотермическая линия.

Первые точки пересечения справа и слева этой линии с линиями диаграммы состояния определяют присутствующие фазы и их составы как проекции на ось концентраций. На рис. 7.12 для доэвтектического сплава показано, как изменяется концентрация жидкого раствора сплава при его охлаждении от линии ликвидус (А-д) до линии солидус (с-д).

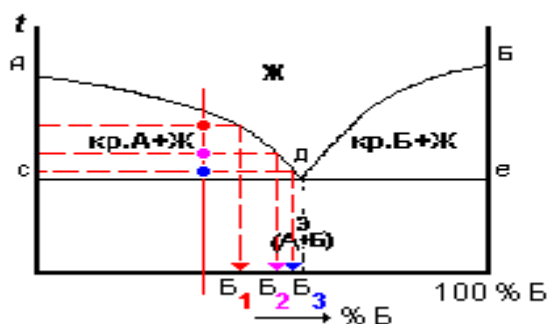


Рис. 7.12. Определение концентрации компонентов в жидкой фазе двухфазной области диаграммы состояния

Следует обратить внимание на то, что понижение температуры приводит к увеличению содержания компонента Б в жидкости и приближению ее состава к эвтектическому при температуре линии солидус. В таком случае при переходе линии солидус оставшаяся жидкость затвердевает с образованием эвтектики. На рис. 7.13 приведены процесс

кристаллизации и микроструктура доэвтектического сплава при его охлаждении до полного затвердевания.

Микроструктура сплава в точке 4 при дальнейшем охлаждении уже не претерпевает изменений и состоит из кристаллов (или зерен) компонента А и эвтектики, представляющей собой механическую смесь мелких чередующихся кристаллов компонента А и Б.

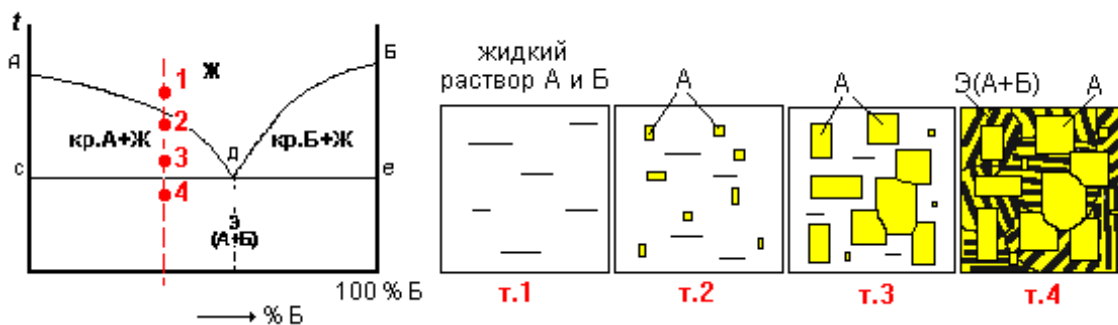


Рис. 7.13. Кристаллизация доэвтектического сплава при охлаждении до температуры ниже линии солидус

7.3.3. Превращения в заэвтектическом сплаве

В заэвтектическом сплаве превращения при охлаждении из жидкого состояния происходят аналогично превращениям в доэвтектическом сплаве, с той лишь разницей, что первыми кристаллами, образующимися в жидкой фазе, являются кристаллы компонента Б (рис. 7.14).

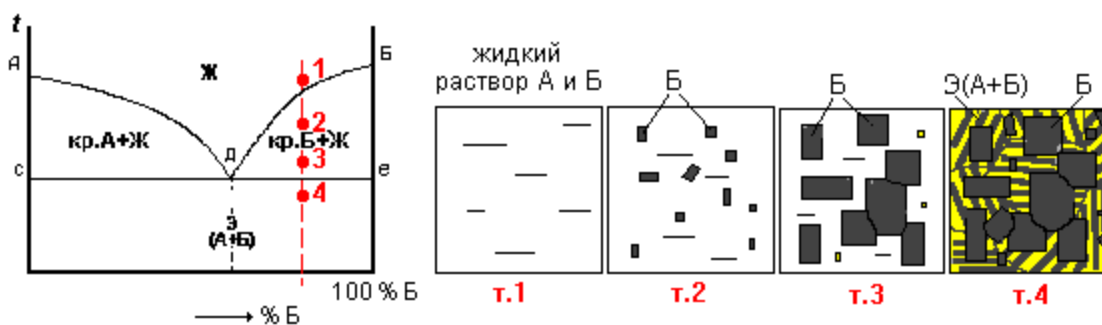


Рис. 7.14. Кристаллизация заэвтектического сплава при охлаждении до температуры ниже линии солидус

Состав жидкой фазы в заэвтектическом сплаве при выделении кристаллов компонента Б приближается к эвтектическому, и при температуре линии солидус остаток жидкости превращается в эвтектику.

Таким образом, для всех сплавов – доэвтектических и заэвтектических – микроструктура ниже линии с-д-е содержит эвтектику в том

или ином количестве. По этой причине линию на диаграмме, ниже которой в микроструктуре сплавов образуется эвтектика, называют *линией эвтектического превращения*.

Наглядное представление о строении сплавов-механических смесей компонентов и соотношении структурных составляющих дает диаграмма, приведенная на рис. 7.15.

Для сплавов-механических смесей компонентов характерна *ликвация* (химическая неоднородность) *по удельному весу*. Она проявляется в случае большой разницы в удельном весе компонентов. При медленном процессе кристаллизации в нижней части слитка преобладают кристаллы с большим удельным весом, и эту неоднородность трудно устранить последующей термической обработкой. По этой причине меры против ликвации применяют в ходе кристаллизации слитка: ускоренное охлаждение, механическое перемешивание, вибрацию и т. д.

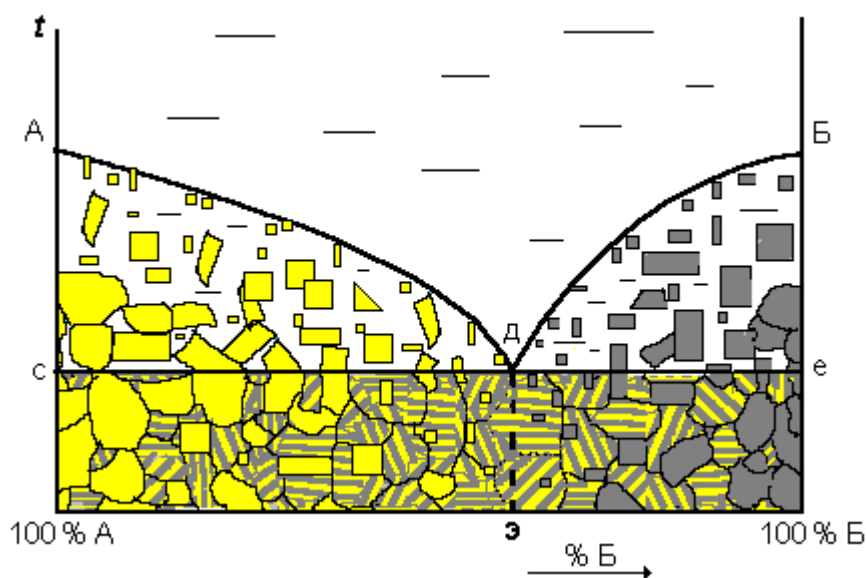


Рис. 7.15. Диаграмма состояния и микроструктура сплавов с нерастворимостью компонентов в твердом состоянии

Примерами систем сплавов с практической нерастворимостью компонентов в твердом состоянии являются сплавы Al–Si, Pb–Sb, Be–Al, хотя надо признать, что некоторая растворимость твердых фаз все же имеется.

7.4. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Компоненты, образующие сплавы-неограниченные твердые растворы, должны удовлетворять условиям, изложенным в разд. 7.1.2.

Диаграмма состояния для сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии приведена на рис. 7.16.

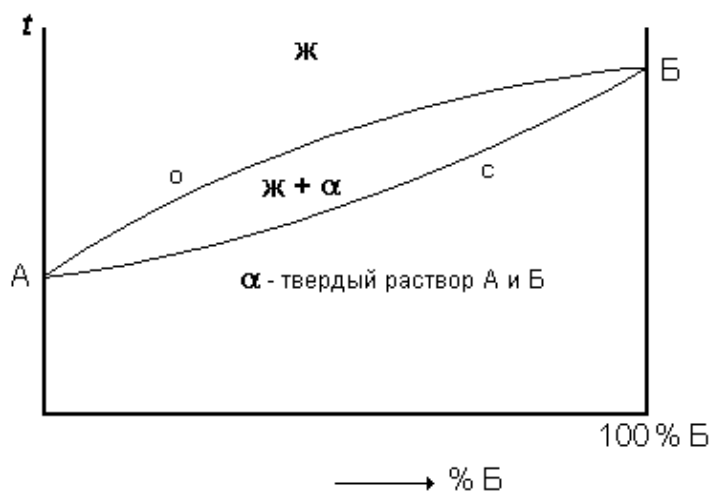


Рис. 7.16. Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Линия А-о-Б – ликвидус диаграммы, а линия А-с-Б – солидус, точки А и Б – температуры кристаллизации компонентов А и Б соответственно, α – твердый раствор А и Б, ж – жидкий раствор А и Б.

Для изучения превращений в сплавах данной системы достаточно рассмотреть один из вариантов сплавов, например сплав, обозначенный на рис. 7.17 вертикальной линией. Эта линия делит ось концентраций на два отрезка, и для выбранного сплава концентрация компонента А пропорциональна правому отрезку, а концентрация компонента Б – левому отрезку.

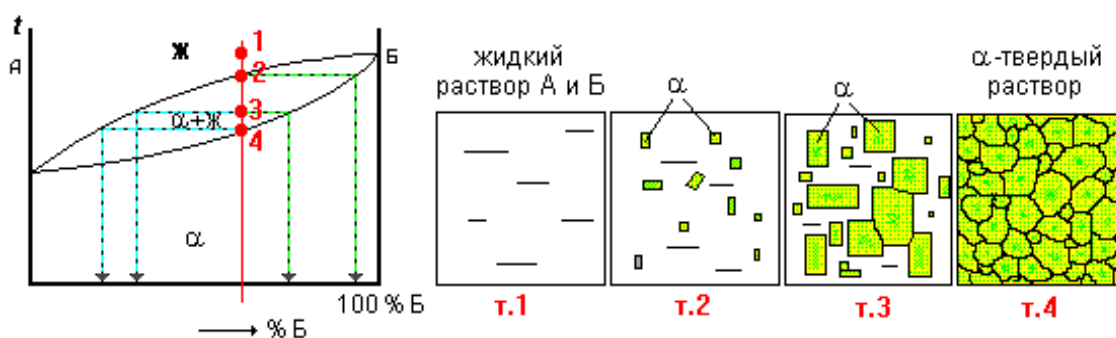


Рис. 7.17. Кристаллизация сплава-твердого раствора

Кристаллизация сплава начинается на линии ликвидус, в точке 1, возникновением зародыша α-твердого раствора. Состав зародыша легко определяется по правилу концентраций, из которого следует, что зародыш

ждающиеся кристаллы α -твердого раствора обогащены более тугоплавким компонентом Б.

При дальнейшем охлаждении происходит рост зародышей твердой фазы, количество твердой фазы увеличивается, а жидкой – уменьшается, причем состав возникающей твердой фазы и остающейся жидкой постоянно изменяется (см. соответствующие проекции точек пересечения изотермической линии с линиями солидус и ликвидус). Таким образом, химический состав по сечению кристаллов будет переменным: центральная часть обогащена компонентом с большей температурой плавления, а периферия зерна – компонентом с меньшей температурой плавления. Это явление называется *внутрикристаллической ликвацией*; оно возникает у сплавов с рассматриваемым типом диаграммы при быстром охлаждении из жидкого состояния. Затвердевание сплава завершается в точке 4 на линии солидус, в которой последние порции жидкости имеют состав, максимально обогащенный компонентом А. После завершения процесса кристаллизации химический состав сплава в твердом состоянии соответствует исходному, но наблюдается внутризеренная химическая неоднородность.

Общее представление о строении сплавов-неограниченных твердых растворов дает диаграмма, приведенная на рис. 7.18. Микроструктура сплавов-неограниченных твердых растворов достаточно проста и мало чем отличается от микроструктуры чистых компонентов. Следует отметить, что с увеличением концентрации одного из компонентов травимость и цвет микроструктуры приближаются к травимости и цвету микроструктуры чистого компонента.

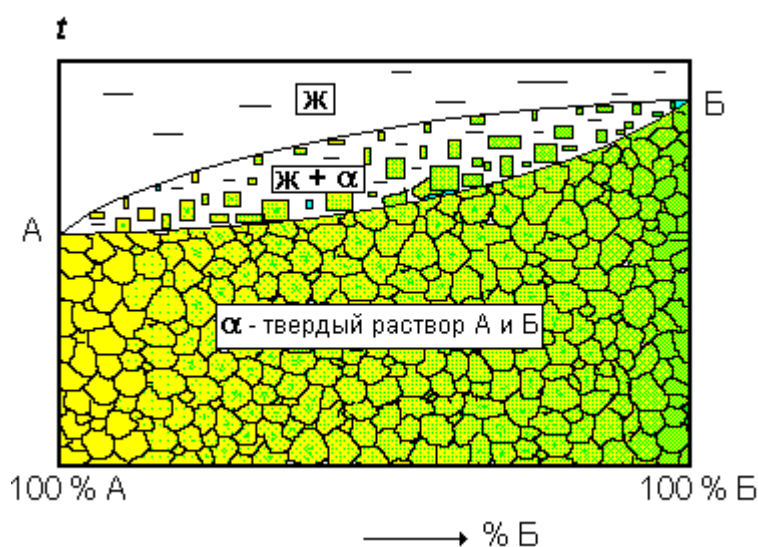


Рис. 7.18. Диаграмма состояния и микроструктура сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Примером диаграммы, показанной на рис. 7.18, является диаграмма Cu–Ni. Сплавы этой системы находят широкое применение вследствие их хороших механических свойств, сочетающихся с высоким сопротивлением коррозии. Например, сплав с 30 % Ni используют для судовых конденсаторов пара и в химических установках. Из сплава с 75 % Cu и 25 % Ni во многих странах делают монеты. Из руды, найденной в Канаде, получают сплав монель, который содержит 67 % Ni и 30 % Cu с некоторым количеством марганца и железа. Этот сплав применяют в энергетике, а также для производства морских судов, гребных винтов и валов.

7.5. Диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Эта диаграмма характеризует систему сплавов двух компонентов, образующих твердые растворы в ограниченной области составов, а за пределами этой области образуется механическая смесь из кристаллов твердых растворов. Диаграмма такого типа показана на рис. 7.19 и выглядит, как комбинация первых двух типов диаграмм состояния. На первый взгляд диаграмма кажется достаточно сложной, но, используя закономерности, характерные для предыдущих диаграмм, и с этой диаграммой нетрудно разобраться.

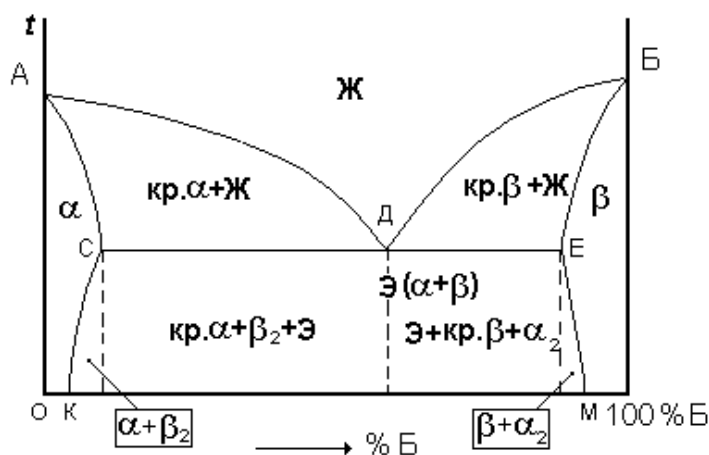


Рис. 7.19. Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Линия АДБ – ликвидус диаграммы, линия АСДЕБ – солидус, области А-О-К-С-А и Б-М-Е-Б – области существования твердого раствора компонента Б в кристаллической решетке компонента А (обозначен

на диаграмме как α -фаза) и твердого раствора компонента А в кристаллической решетке компонента В (обозначен на диаграмме как β -фаза) соответственно. Область К-С-Д-Е-М – область существования механической смеси двух твердых растворов, α и β . Понимание диаграммы значительно облегчается, если отдельно рассмотреть диаграмму в районе точек А, Б и Д.

На рис. 7.20 показан угол диаграммы в районе точки А, который аналогичен углу диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов (см. рис. 7.16). Следовательно, ниже линии солидус, в районе точек А и Б, будут находиться два твердых раствора с той лишь разницей, что ниже точки А будет твердый раствор атомов компонента В в кристаллической решетке компонента А, а ниже точки Б будет твердый раствор атомов компонента А в кристаллической решетке компонента В.



Рис. 7.20

На рис. 7.21 приведен фрагмент диаграммы в районе точки Д. В этой области имеется аналогия с областью образования эвтектики для диаграммы с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии. Как и в ранее рассмотренной диаграмме, точка Д одновременно принадлежит линиям АД и АБ, на которых из жидкости выделяются кристаллы твердых растворов α и β соответственно, следовательно, в точке Д образуется эвтектика в виде механической смеси зерен двух твердых растворов: α и β .

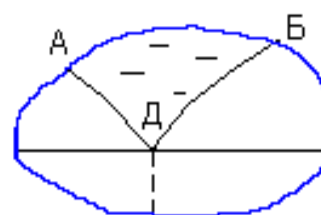


Рис. 7.21

Принципиальное же отличие рассматриваемой диаграммы заключается в существовании новых линий КС и ЕМ – *линий предельной растворимости* компонентов в кристаллической решетке растворителя – в зависимости от температуры.

Для изучения превращений в сплавах данной системы необходимо рассмотреть отдельные варианты сплавов при охлаждении из жидкого состояния.

На рис. 7.22 приведена часть диаграммы состояния и микроструктура, образовавшаяся при непрерывном охлаждении сплава доэвтектического состава из жидкого состояния.

При охлаждении сплава из жидкого состояния (точка 1) до линии СК происходит кристаллизация по закономерностям, рассмотренным для диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов: в точке 2 зарождаются кристаллы твердого раствора компонента В в кристаллической решетке компонента А и заканчивается кристаллизация

на линии AC в точке 4. При охлаждении до точки 5 изменений в структуре сплава не происходит, как не происходит изменений и в концентрации твердого раствора – содержание растворенного компонента Б равно его исходному содержанию в сплаве.

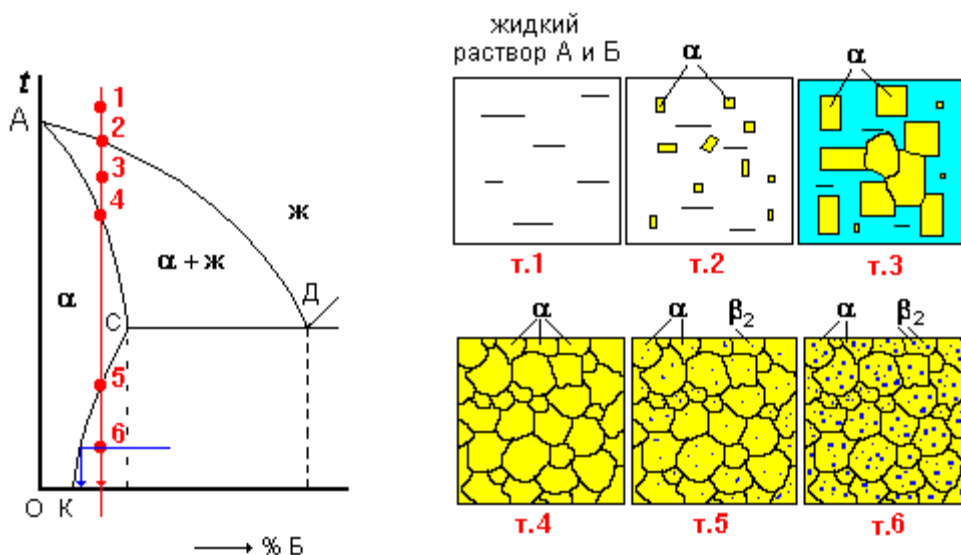


Рис. 7.22. Превращения и микроструктура сплава системы с ограниченной растворимостью компонентов при охлаждении из жидкого состояния

При дальнейшем охлаждении от точки 5 до точки 6 концентрация компонента Б в твердом растворе падает, что можно определить по правилу концентраций, т. е. атомы компонента Б выделяются из твердого раствора. В структуре это проявляется образованием внутри зерен твердого раствора дисперсных частиц новой фазы.

Что же из себя представляют частицы выделившейся второй фазы?

Как уже указывалось, из твердого раствора α при охлаждении ниже линии СК выделяется компонент Б. Однако выделение происходит не в виде кристаллов чистого компонента Б, а в виде частиц твердого раствора атомов А в кристаллической решетке компонента Б. Таким образом, фактически происходит выделение β -фазы из твердой фазы α . Эти частицы называют *вторичными* зернами β -фазы и обозначают как β_2 , имея в виду, что выделение *первичных* кристаллов β -фазы происходит в заэвтектических сплавах из жидкой фазы. Частицы β_2 -фазы возникают у границ зерен или на определенных кристаллографических плоскостях существующей фазы.

При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры количество β_2 -фазы увеличивается за счет роста имеющихся зародышей и появления новых. Скорость охлаждения оказывает сильное влияние на

количество выделившейся фазы: чем больше скорость охлаждения, тем меньше β_2 -фазы, и при определенной скорости охлаждения выделений не происходит. В таком случае говорят о *закалке* сплава.

Если состав сплава выбран таким, что содержание компонента Б на оси концентраций находится в пределах отрезка ОК, то выделения второй фазы при охлаждении не происходит (рис. 7.23).

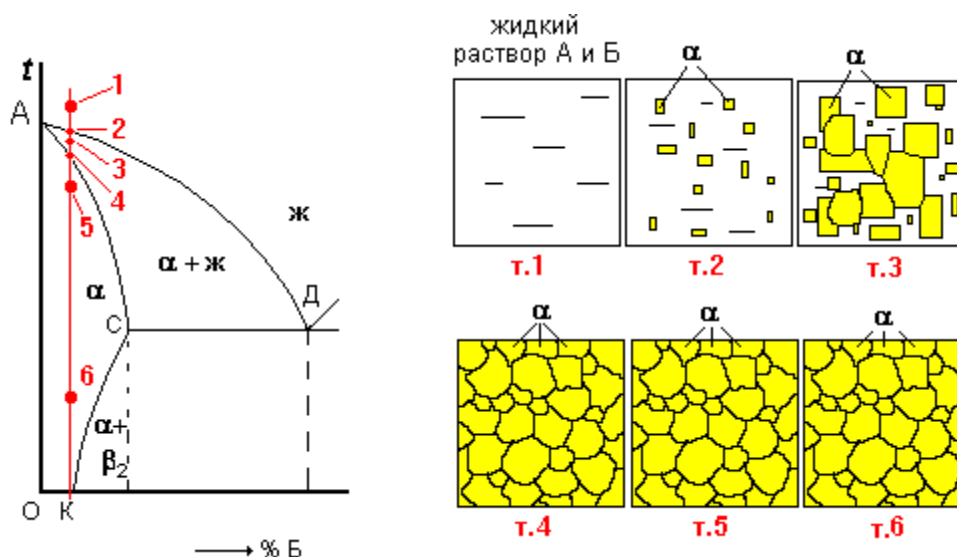


Рис. 7.23. Превращения и микроструктура при охлаждении сплава с малым содержанием компонента Б системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Далее рассмотрим превращения в заэвтектическом сплаве для состава, обозначенного на рис. 7.24 вертикальной линией, с концентрацией компонента Б до точки М.

Для рассматриваемого сплава кристаллизация начинается при температуре точки 2 образованием в жидком растворе кристаллов твердого раствора компонента А в кристаллической решетке компонента Б (β -фаза). Заканчивается кристаллизация в точке 4, и при дальнейшем охлаждении до точки 5 изменений в структуре сплава не происходит. При охлаждении сплава ниже линии ЕМ растворимость компонента А в твердом растворе падает в соответствии с линией ограниченной растворимости ЕМ, и происходит выделение вторичных кристаллов твердого раствора (α_2 -фаза). Охлаждение сплава до комнатной температуры приводит к увеличению количества и размеров частиц α_2 -фазы (см. рис. 7.24, микроструктура сплава в точке 6).

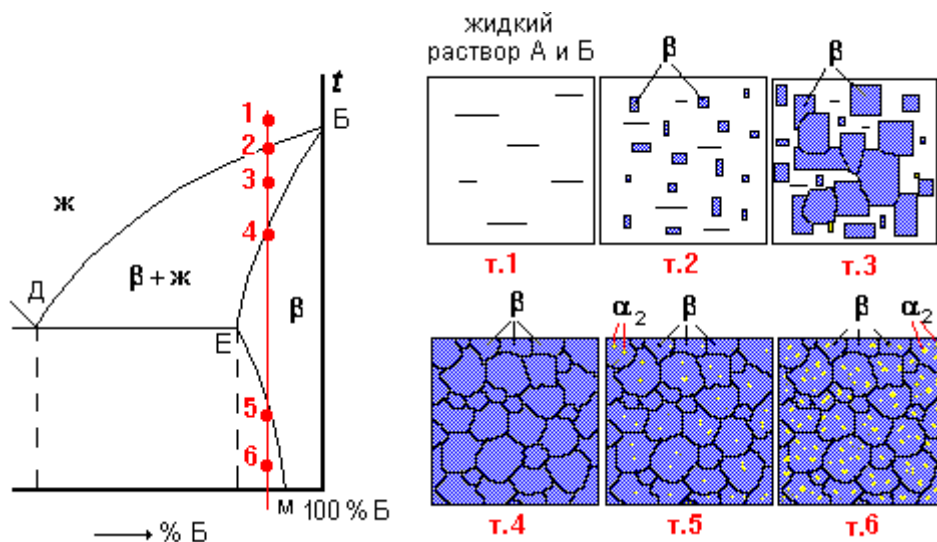


Рис. 7.24. Превращения и микроструктура при охлаждении сплава с большим содержанием компонента Б системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Превращения и микроструктура при охлаждении сплава эвтектического состава приведены на рис. 7.25. Особенность этого сплава в том, что у него самая низкая температура плавления из всех сплавов данной системы. Кристаллизация сплава при охлаждении начинается в точке Д одновременным выделением из жидкости кристаллов α - и β -твердых растворов компонентов Б в А и А в Б соответственно.

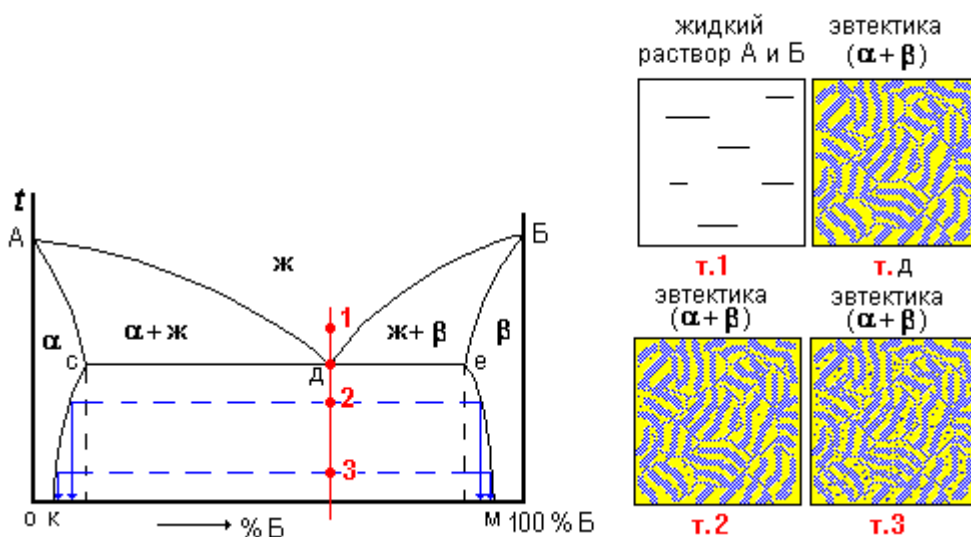


Рис. 7.25. Превращения и микроструктура при охлаждении сплава эвтектического состава системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Заканчивается переход из жидкого состояния в твердое при той же температуре точки Д, что и в начале кристаллизации. Структура сплава ниже точки Д – эвтектика, состоящая из мелких чередующихся зерен α - и β -твердых растворов. При охлаждении сплава до комнатной температуры фазовых превращений не происходит, но растворимость составляющих эвтектику α - и β -фаз уменьшается по правилу концентраций (см. рис. 7.25, точки 2 и 3) в соответствии с линиями ограниченной растворимости СК и ЕМ. В результате уменьшения растворимости из твердых растворов выделяются вторичные мелкие зерна α - и β -фаз (см. рис. 7.25, микроструктура в точках 2 и 3), причем чем ниже температура, тем больше выделяется вторичных зерен.

В заключение рассмотрим доэвтектический сплав при концентрации компонента Б большей, чем проекция точки С на ось концентраций. Превращения и микроструктура при охлаждении доэвтектического сплава от температуры точки 1 приведены на рис. 7.26. Кристаллизация сплава начинается при достижении температуры точки 2 на линии АД (ликвидус) выделением из жидкости кристаллов твердого раствора компонента Б в кристаллической решетке компонента А (α -фаза). Дальнейшее охлаждение до температуры точки 4 увеличивает количество α -фазы, при этом в жидкой фазе доля компонента А уменьшается. По правилу концентраций в точке 4 жидкость должна иметь эвтектический состав. Поэтому при температуре точки 4 остаток жидкости превращается в эвтектику, и тогда затвердевший сплав имеет структуру эвтектики с отдельными зернами α -фазы.

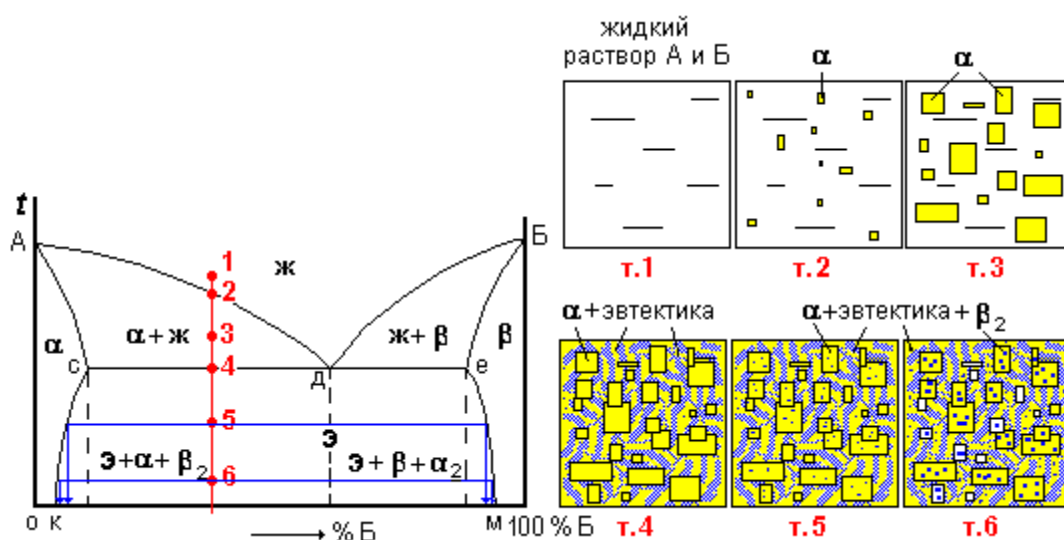


Рис. 7.26. Превращения и микроструктура при охлаждении сплава доэвтектического состава системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Соотношение эвтектики и α -фазы зависит от исходной концентрации сплава и может быть легко определено как отношение отрезков С–4 и 4–Д. Очевидно, что чем ближе состав сплава к эвтектическому, тем больше отрезок С–4 и тем больше эвтектики в структуре. При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры превращений в сплаве не происходит, но концентрация растворенного компонента в твердых растворах α - и β -фаз, составляющих эвтектику, и отдельной α -фазы уменьшается согласно линиям ограниченной растворимости СК и ЕМ диаграммы состояния (см. рис. 7.26). В результате избыток растворенного компонента при понижении температуры выделяется в виде мелких вторичных зерен α - и β -фаз (см. рис. 7.26, точки 5 и 6). Выделение вторичных зерен из твердого раствора особенно важно: оно может быть использовано как эффективный способ упрочнения – *дисперсионное твердение*.

Все вышеприведенные закономерности формирования структуры для доэвтектических сплавов справедливы и для заэвтектических, с той лишь разницей, что при комнатной температуре в структуре сплава, наряду с эвтектикой, будут присутствовать крупные первичные кристаллы β -фазы.

Примером диаграммы рассмотренного типа является диаграмма состояния сплавов Pb–Sn (рис. 7.27). Эти сплавы используют в качестве мягких припоев в электронике, например, сплав эвтектического состава с 63 % Sn и 37 % Pb имеет низкую температуру плавления (183 °С) и высокую способность к смачиванию. Сплавы с большим содержанием свинца используют для пайки свинцовых кабелей.

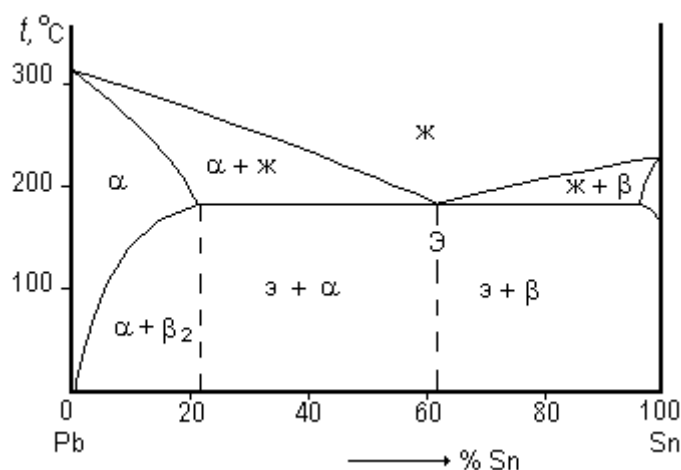


Рис. 7.27. Диаграмма состояния свинец-олово

7.6. Диаграмма состояния для сплавов с устойчивым химическим соединением компонентов

При рассмотрении такого типа диаграммы состояния имеется в виду, что компоненты сплава при определенном соотношении вступают в химическую реакцию и образуют устойчивое химическое соединение типа A_mB_n (см. разд. 7.1.3) со своей собственной кристаллической решеткой. В этом случае на диаграмме состояния появляется вертикальная линия, соответствующая содержанию компонентов в химическом соединении, верхняя точка которой соответствует температуре плавления химического соединения. Если обозначить соединение A_mB_n как компонент С, то диаграмма разделяется на две части, которые аналогичны уже рассмотренным диаграммам, за исключением того, что один из компонентов является химическим соединением. На рис. 7.28 одна часть диаграммы – простая эвтектическая диаграмма с нерастворимостью компонентов, а другая – эвтектическая диаграмма с ограниченной растворимостью компонента С в решетке В. В данном случае по аналогии с диаграммой для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов β -фаза является твердым раствором химического соединения в кристаллической решетке компонента В. Однако это утверждение не точно, так как рентгеноструктурный анализ показал, что химического соединения в твердом растворе нет, а имеется твердый раствор компонента А в решетке компонента В.

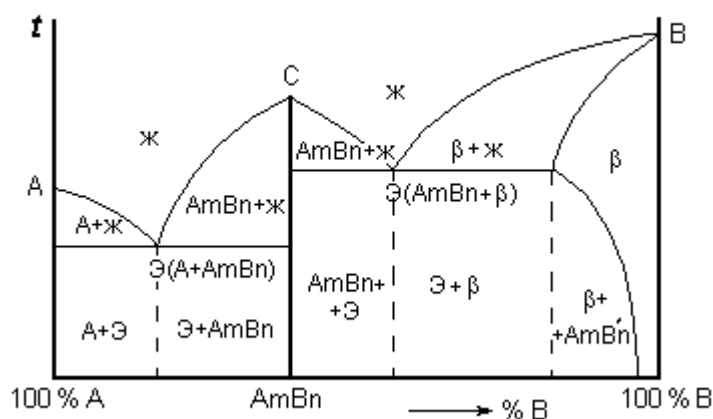


Рис. 7.28. Диаграмма состояния сплавов
с устойчивым химическим соединением компонентов

На практике химические соединения часто неустойчивы в интервале температур диаграммы, и тогда они во время нагрева, не доходя до плавления, превращаются в другие фазы. Кроме того, в одной системе сплавов может находиться несколько химических соединений, которые

образуют друг с другом и с чистыми компонентами различные варианты первых трех типов диаграмм состояния.

7.7. Диаграмма состояния для сплавов с полиморфным превращением компонентов

Полиморфные превращения – это превращения в твердом состоянии одного типа кристаллической решетки в другой при изменении температуры или давления. Если компоненты, образующие систему сплавов, имеют полиморфные превращения, то на диаграмме состояния это проявляется в виде системы линий ниже линии солидус.

На рис. 7.29 показаны некоторые варианты диаграмм состояния с полиморфным превращением. На рис. 7.29, *а* и 7.29, *в* оба компонента обладают полиморфизмом. Например, компонент А кристаллизуется при температуре A_α с образованием кристаллической решетки α , но при температуре A_β решетка меняется на β . Высокотемпературные фазы компонентов характеризуются взаимной растворимостью во всей области составов, что проявляется соответствующей формой и положением линий солидус и ликвидус. Низкотемпературные фазы на диаграммах выделяются из твердого раствора, а не из жидкости, но закономерности образования новых фаз те же, что и при кристаллизации из жидкости. Зародыши новой фазы образуются и растут до полного завершения фазового превращения. На рис. 7.29, *в* механическая смесь, подобная эвтектике, состоящая из одновременно выделяющихся из твердого раствора α в точке Д кристаллов β и γ , называется *эвтектоидом*.

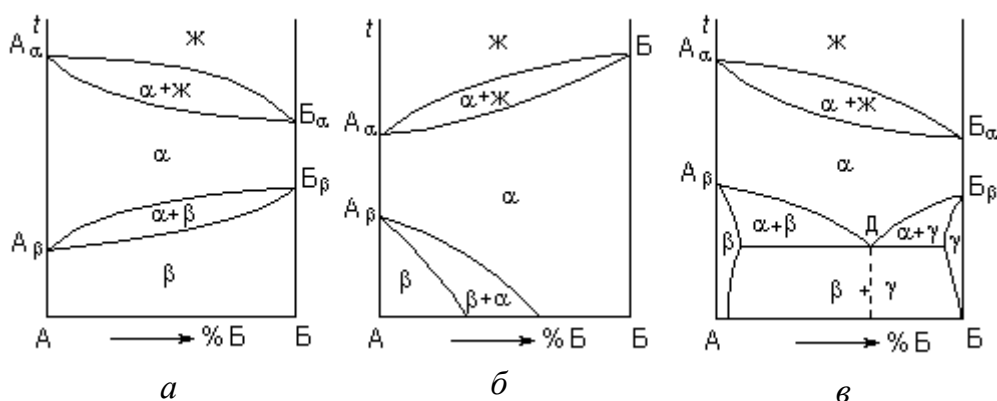


Рис. 7.29. Диаграммы состояния с полиморфным превращением одного или обоих компонентов

На рис. 7.29, *б* приведена типичная диаграмма состояния для системы сплавов, в которой только компонент А обладает полиморфизмом.

7.8. Закономерности изменения свойств сплавов в зависимости от вида диаграммы состояния (правила Н.С. Курнакова)

Итак, диаграммы состояния позволяют достаточно просто представить превращения, протекающие при охлаждении сплава изучаемой системы, и указать равновесную структуру сплава при комнатной температуре. Потребителя сплава, естественно, больше интересуют конечные физические и эксплуатационные свойства. Оказывается, если известны свойства чистых компонентов и вид диаграммы состояния для этой системы сплавов, то можно предсказать свойства любого сплава данной системы. Впервые на зависимость между видом диаграммы и свойствами сплавов в равновесном состоянии указал Н.С. Курнаков, и поэтому эти закономерности называют *правилами Курнакова*.

На рис. 7.30 приведены рассмотренные типы диаграмм состояния сплавов и соответствующие им закономерности изменения свойств при комнатной температуре. Из приведенных закономерностей следует, что при образовании сплавов-механических смесей компонентов свойства сплавов лежат на прямой линии, соединяющей свойства чистых компонентов (рис. 7.30, б). Другими словами можно сказать, что любое свойство сплавов по величине не будет превышать наибольшее значение и не будет ниже наименьшего значения этого же свойства чистых компонентов.

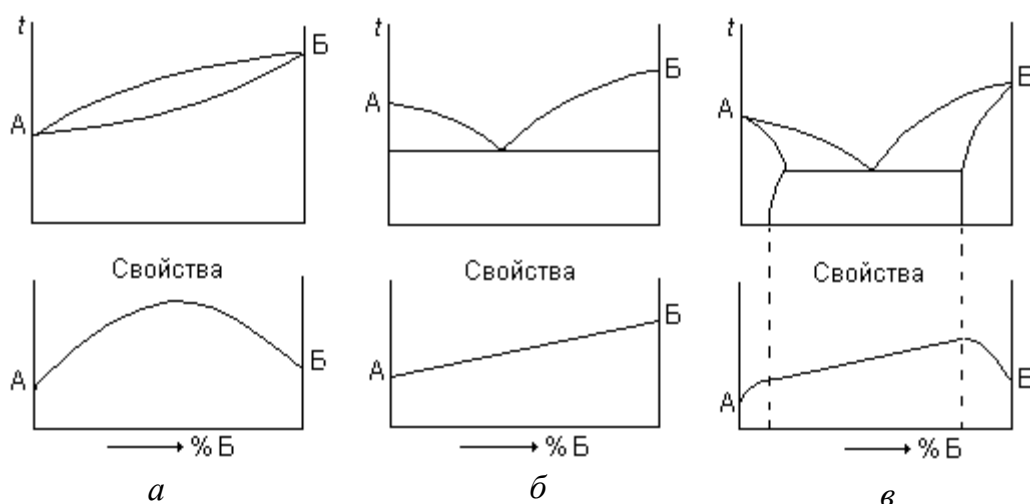


Рис. 7.30. Изменение свойств сплавов для некоторых типов диаграмм состояния в зависимости от концентрации компонентов

Свойства сплавов-неограниченных твердых растворов изменяются по криволинейной зависимости (см. рис. 7.30, *a*). У сплавов этой системы можно ожидать, например, более высоких значений прочностных характеристик, чем у чистых компонентов. Особенно сильно проявляется в твердых растворах криволинейная зависимость изменения электросопротивления, что используется при построении диаграмм состояния.

У сплавов-ограниченных твердых растворов свойства в области твердого раствора изменяются по криволинейной зависимости, а в области механической смеси ограниченных твердых растворов – по линейной зависимости.

8. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

8.1. Компоненты и фазы

Железо (Fe) – металл серебристо-белого цвета с температурой плавления 1539 °С. Атомный радиус железа – 0,127 нм (1 нм = 10⁻⁹ м). Имеет две полиморфные модификации: α -железо (или Fe _{α}) с объемноцентрированной кубической решеткой, существующее до 911 °С и выше 1392 °С, и γ -железо (или Fe _{γ}) с гранецентрированной кубической решеткой, существующее в интервале 911–1392 °С (рис. 8.1). Иногда высокотемпературную модификацию железа с ОЦК-решеткой обозначают как δ -железо (Fe _{δ}). Период решетки α -железа составляет 0,286 нм; период решетки γ -железа – 0,365 нм. До температуры 768 °С (точка Кюри) железо ферромагнитно, выше – становится парамагнитным. Принято обозначать парамагнитное железо с ОЦК-решеткой как β -железо (или Fe _{β}).

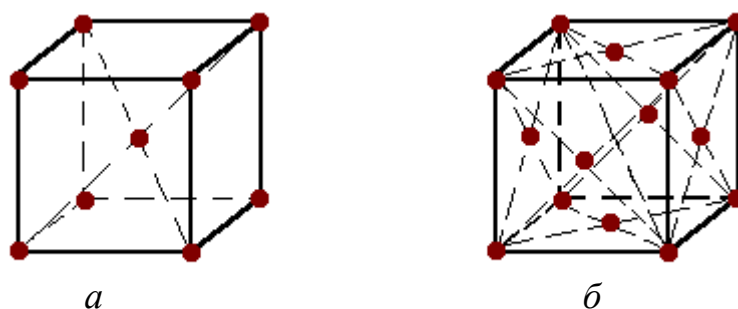


Рис. 8.1. Кристаллическая решетка α -железа (а) и γ -железа (б)

Углерод (С) – неметалл, обычно существует в виде модификации графита (см. рис. 8.2), но может находиться и в виде метастабильной модификации алмаза. Атомный радиус углерода – 0,077 нм, при температуре 3500 °С он, не плавясь, переходит в газовую фазу (возгоняется).

Между углеродом и железом возможны следующие виды взаимодействия: образование жидкого раствора, образование твердых растворов внедрения на основе α -железа и γ -железа, образование химического соединения. Поэтому в системе сплавов Fe–С существуют следующие фазы: жидкий раствор, феррит, аустенит, цементит и графит. Твердые фазы имеют конкретные названия («собственные имена»).

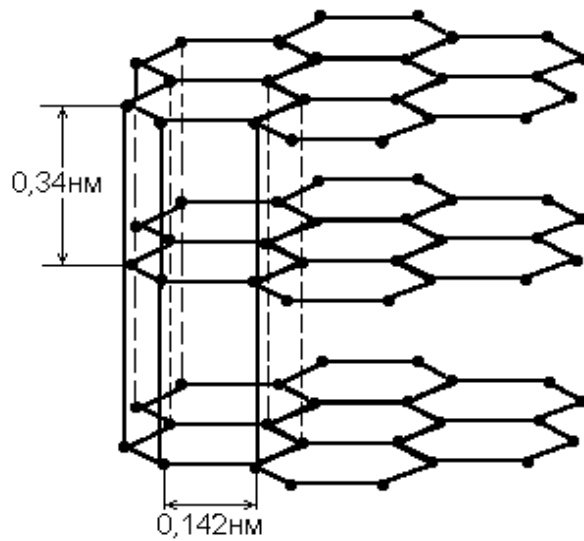


Рис. 8.2. Кристаллическая решетка графита

Феррит (Ф) – твердый раствор углерода в α -железе с предельной концентрацией 0,02 %. Атом углерода находится либо в центре грани куба, либо в дефектах кристаллической решетки (в вакансиях, на дислокациях). Кристаллическая решетка феррита показана на рис. 8.3, *а*. Феррит мягкий, пластичный: $\sigma_{\text{в}} = 250$ МПа, $\delta = 50$ %, имеет твердость около 80 НВ.

Аустенит (А) – твердый раствор углерода в γ -железе с предельной концентрацией 2,14 %. Атом углерода находится в центре элементарной ячейки (рис. 8.3, *б*). Название дано в честь английского ученого Р. Аустена. Аустенит пластичен, но прочнее феррита: его твердость составляет 160–200 НВ.

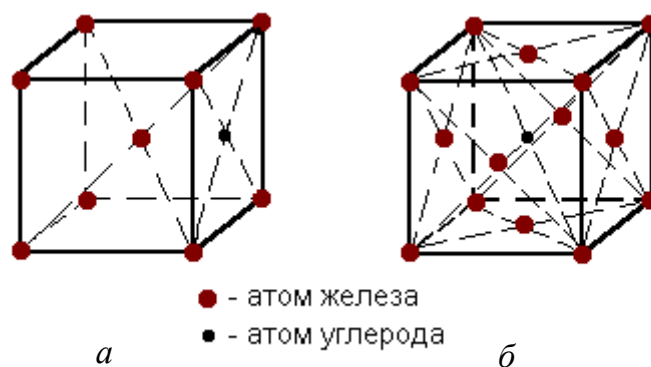


Рис. 8.3. Кристаллическая решетка феррита (*а*) и аустенита (*б*)

Цементит (Ц) – химическое единение железа с углеродом, карбид железа Fe_3C . Содержит 6,69 % С. Имеет сложную ромбическую решетку с плотной упаковкой атомов (рис. 8.4). Температура плавления цементита приблизительно $1260\text{ }^{\circ}C$ (цементит является метастабильной фазой и при нагреве до $1200\text{ }^{\circ}C$ распадается на железо и углерод). Тверд и хрупок; его твердость составляет 800 НВ. Не способен пластически деформироваться.

Графит (Г) имеет слоистую гексагональную решетку (показана на рис. 8.2). Мягкий, непрочный, химически стойкий, электропроводный.

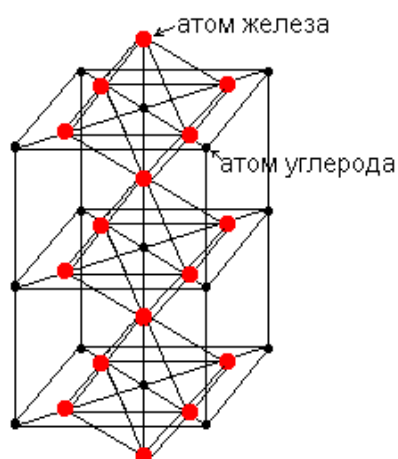


Рис. 8.4. Кристаллическая решетка цементита

8.2. Превращения в сплавах системы Fe–Fe₃C

Как говорилось выше, железо с углеродом образуют химическое соединение при содержании углерода 6,69 %. Следовательно, диаграмма состояния сплавов железо-углерод – это диаграмма с химическим соединением. В разд. 7.6 упоминалось, что такая диаграмма может рассматриваться как две отдельные диаграммы, для каждой из которых химическое соединение является компонентом.

Так как сплавы железа с углеродом, содержащие более 6,69 % С, не имеют практического применения, то рассматривается обычно только левая часть диаграммы. Она приведена на рис. 8.5. Особенностью диаграммы железо-углерод является двойная шкала состава сплавов: по углероду и по цементиту. Чаще используется первая, как более удобная.

На диаграмме железо-углерод линия ACD является ликвидусом, линия $AECF$ – солидусом. Первичная кристаллизация начинается на ACD и заканчивается на линии $AECF$. При этом в сплавах, содержащих менее 4,3 % С, из жидкости выделяются кристаллы аустенита, а в сплавах, содержащих более 4,3 % С, – кристаллы цементита.

Эвтектика содержит 4,3 % С, кристаллизуется в точке С при температуре $1147\text{ }^{\circ}C$ и представляет собой механическую смесь кристаллов аустенита и цементита. Эвтектика в железоуглеродистых сплавах носит собственное имя – **ледебурит (Л)**, по имени немецкого ученого А. Ледебура.

Кратко можно записать: $Л = А + Ц$.

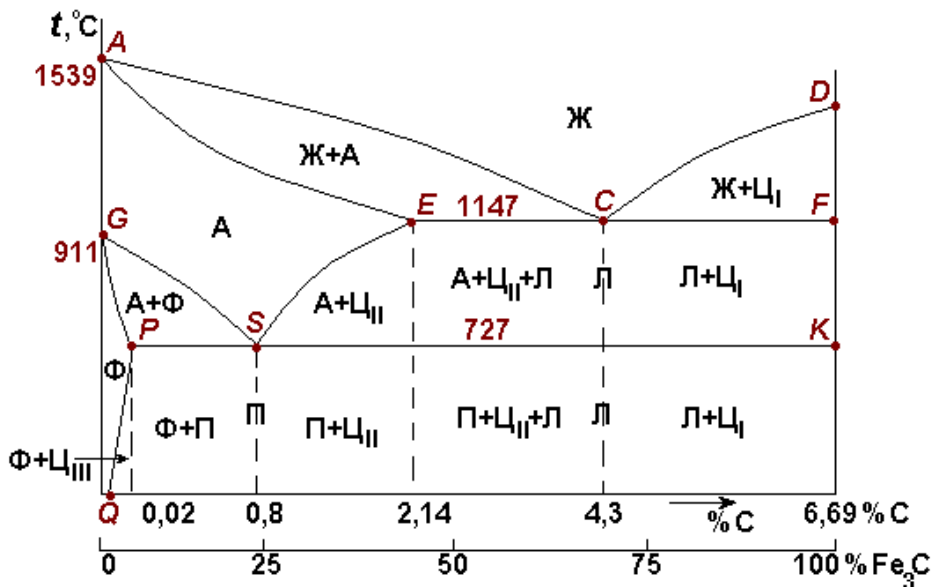


Рис. 8.5. Диаграмма состояния сплавов железо-углерод

Кристаллизация всех сплавов, содержащих более 2,14 % С, заканчивается образованием эвтектики. При достижении температуры 1147 °С (линия ECF) происходит одновременное образование из жидкости кристаллов аустенита и цементита, при этом состав всех трех фаз определяется по правилу концентраций (см. разд. 7.3.2):



Таким образом, по окончании первичной кристаллизации структура доэвтектических сплавов (с содержанием углерода от 2,14 до 4,3 %) – аустенит и ледебурит, а заэвтектических (от 4,3 % до 6,69 % С) – ледебурит и цементит. Сплавы, содержащие менее 2,14 % С, по окончании первичной кристаллизации имеют однофазную структуру – аустенит. Вторичная кристаллизация, т. е. перекристаллизация в твердом состоянии, происходит из-за переменной растворимости углерода в аустените и феррите.

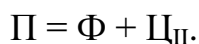
Предельному содержанию углерода в аустените – 2,14 % – соответствует точка E . С понижением температуры растворимость углерода в γ -железе уменьшается в соответствии с линией предельной растворимости ES и к моменту достижения температуры 727 °С (линия PSK) составляет 0,8 % С. Таким образом, во всех сплавах, содержащих более 0,8 % С, при охлаждении от 1147 °С до 727 °С происходит выделение углерода из аустенита. Активный атомарный углерод немедленно вступает во взаимодействие с железом, образуя цементит. В структуре сплава появляются кристаллы *вторичного* цементита (Ц_{II}). Определение «вторичный» означа-

ет, что цементит образуется не из жидкой фазы, а из твердой, как результат вторичной кристаллизации (см. разд. 7.5). Выделение углерода в чистом виде (в виде графита) возможно, но происходит редко, так как в сплавах, содержащих не более 7 % С, зарождение кристалла графита (100 % С) менее вероятно, чем зарождение кристалла цементита (6,69 % С).

В сплавах с содержанием углерода меньше 0,8 % в процессе охлаждения от линии *GS* до линии *PSK* происходит зарождение и рост кристаллов феррита, поэтому содержание углерода в аустените увеличивается и к моменту достижения температуры 727 °С составляет также 0,8 %.

При 727 °С (линия *PSK*) во всех сплавах происходит *эвтектоидное превращение*: аустенит, содержащий 0,8 % С, распадается с образованием механической смеси кристаллов феррита и цементита. Эвтектоидное превращение подобно эвтектическому, только смесь кристаллов двух разных фаз возникает при распаде твердого раствора, а не жидкого и называется *эвтектоидом*, а не эвтектикой. В железуглеродистых сплавах эвтектоид, как и эвтектика, тоже носит собственное имя – *перлит*. Протравленный шлиф стали с перлитной структурой имеет перламутровую окраску, отсюда и название.

Перлит представляет собой смесь двух равновесных при комнатной температуре фаз: феррита и цементита. Кратко можно записать:



При дальнейшем охлаждении от 727 °С до комнатной температуры никаких превращений в железуглеродистых сплавах не происходит. Исключением являются сплавы с содержанием углерода менее 0,02 %. В этих сплавах, при охлаждении от 727 °С, происходит выделение избыточного углерода из феррита в соответствии с кривой предельной растворимости *PQ*. Углерод образует с железом цементит, который называется в данном случае *третичным* ($Ц_{III}$).

Итак, при комнатной температуре в сплавах железа с углеродом существует только две равновесные фазы: феррит и цементит. Все многообразие реальных структур сплавов строится из этих двух фаз.

8.3. Структура сплавов Fe–Fe₃C

Все сплавы железа с углеродом делятся на две большие группы: стали и чугуны. *Стальями* называются сплавы железа с углеродом, содержащие менее 2,14 % углерода. Любая углеродистая сталь при нагреве переходит в однофазное состояние – твердый раствор углерода в γ -железе – аустенит (область *AESG* на рис. 8.5). В этом состоянии

сталь достаточно пластична, ее можно подвергать различным видам обработки давлением: прокатке, ковке и т. п. **Чугуны** – это сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14 % углерода. При нагреве чугуны всегда остаются двухфазными, до самого солидуса (линия *ECF* на рис. 8.5), т. е. до начала плавления. В структуре чугунов всегда имеется ледебурит – твердая и хрупкая структурная составляющая, поэтому чугуны обработке давлением не подвергаются. Зато чугуны имеют хорошие литейные свойства, так как кристаллизуются при постоянной, сравнительно низкой температуре или в небольшом интервале температур.

Итак, граница между сталями и чугунами, совпадающая с предельной растворимостью углерода в аустените (2,14 % С), не является формальной. Она разделяет две группы сплавов с различными структурными особенностями и, как следствие, с различной технологией изготовления изделий из них.

Можно выделить следующие группы железоуглеродистых сплавов, в зависимости от их структуры при комнатной температуре:

1. *Техническое железо* – сплавы с содержанием углерода менее 0,02 %. Структура – феррит, если содержание углерода менее 0,01 %, или феррит и третичный цементит, если содержание углерода от 0,01 до 0,02 % . Феррит представляет собой светлые зерна (полиэдры) с четко выраженными границами (рис. 8.6).

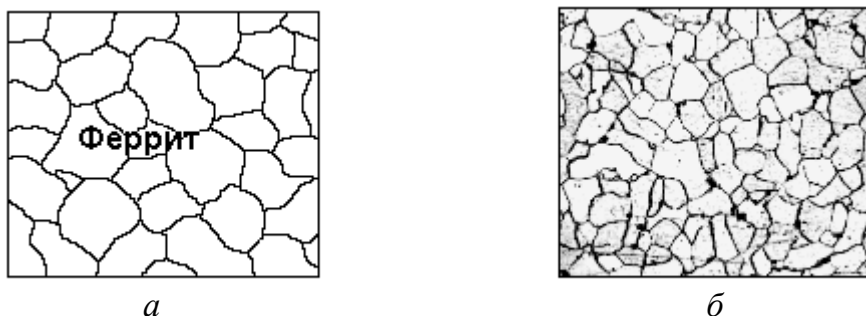


Рис. 8.6. Схема (а) и фотография (б) микроструктуры технического железа

2. *Доэвтектоидные стали* – сплавы с содержанием углерода от 0,02 до 0,8 %, структура – феррит и перлит. Зерна феррита на протравленном шлифе светлые, а перлит выглядит как темные участки неоднородного строения. При достаточно большом увеличении видно, что строение перлита пластинчатое (см. рис. 8.7).

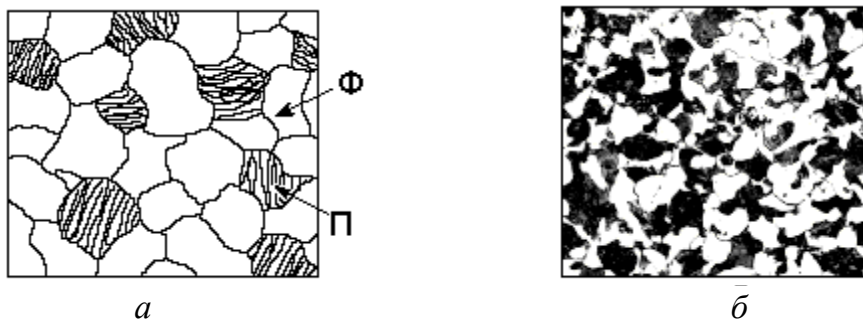


Рис. 8.7. Схема (а) и фотография (б) микроструктуры доэвтектоидной стали

3. *Эвтектоидные стали* – сплавы с содержанием углерода 0,8 %, структура – перлит. Перлит состоит из пластинчатых кристаллов феррита и цементита. Толщина ферритной пластинки примерно в 6 раз больше, чем цементитной, но рассмотреть отдельные пластинки можно только при достаточно большом увеличении микроскопа (свыше 1000 крат). При меньших увеличениях перлит выглядит как чередующиеся темные и светлые полосы (рис. 8.8).

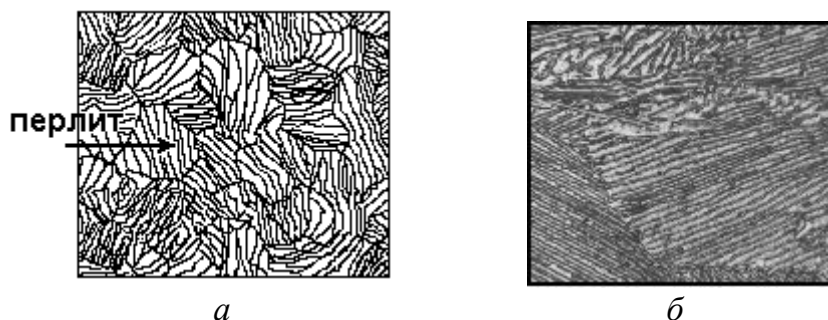


Рис. 8.8. Схема (а) и фотография (б) микроструктуры эвтектоидной стали

4. *Заэвтектоидные стали* – сплавы с содержанием углерода от 0,8 до 2,14 %, структура – перлит и цементит. Вторичный цементит выделяется из аустенита в интервале температур от линии *SE* до 727 °С (см. рис. 8.5) и образует тонкие оболочки по границам аустенитных зерен. После перлитного превращения и охлаждения до комнатной температуры каждый участок перлита оказывается окруженным хрупкой цементитной оболочкой. На шлифе цементит выглядит, как светлая неразрывная сетка, разделяющая пластинчатые участки перлита (см. рис. 8.9).

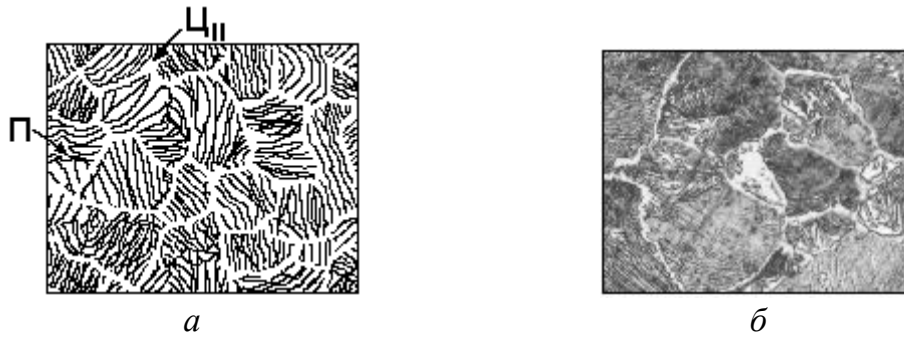


Рис. 8.9. Схема (а) и фотография (б) микроструктуры заэвтектоидной стали

5. *Доэвтектические белые чугуны* – сплавы с содержанием углерода от 2,14 до 4,3 %, структура – перлит, ледебурит и вторичный цементит (рис. 8.10). Перлит в доэвтектических чугунах появляется в результате эвтектоидного превращения первичных кристаллов аустенита (т. е. образовавшихся из жидкости в области *АСЕ*, см. рис. 8.5). Эти кристаллы имеют форму дендритов, поэтому и перлит расположен по осям дендритов (крупные темные участки). Эвтектика – ледебурит – имеет ячеистое, или сотовое, строение, так как при эвтектической кристаллизации сквозь пластину цементита прорастают ветви аустенитных дендритов.

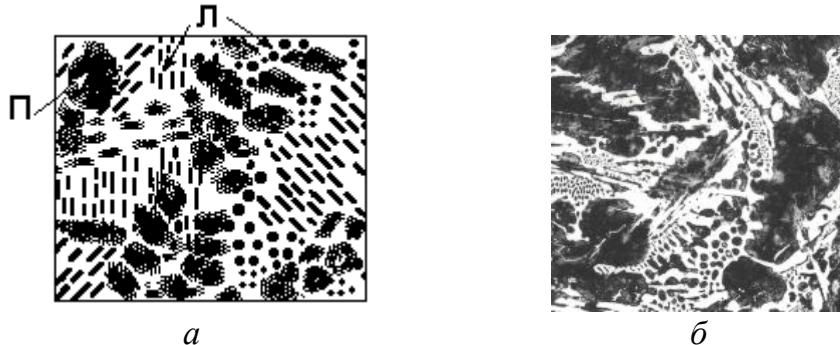


Рис. 8.10. Схема (а) и фотография (б) микроструктуры доэвтектического белого чугуна

При пересечении металла плоскостью шлифа ледебурит выглядит, как светлые участки цементита с темными ячейками перлита (эвтектический аустенит тоже претерпел эвтектоидное превращение при 727 °С).

6. *Эвтектические белые чугуны* – сплавы с содержанием углерода 4,3 %, структура – ледебурит (см. рис. 8.11). В плоскости шлифа различные участки ледебурита имеют разную форму перлитных ячеек, округлую или вытянутую.



Рис. 8.11. Схема (а) и фотография (б) микроструктуры эвтектического белого чугуна

7. *Заэвтектические белые чугуны* – сплавы с содержанием углерода от 4,3 % до 6,69 %, структура – ледобурит и первичный цементит (рис. 8.12).

Первичный цементит – это крупные светлые кристаллы игольчатой формы. Из-за высокой хрупкости, которую придает цементит, белые заэвтектические чугуны практически не используются.



Рис. 8.12. Схема (а) и фотография (б) микроструктуры заэвтектического белого чугуна

8.4. Примеры анализа превращений в сплавах Fe–Fe₃C

На рис. 8.13, а приведена левая (стальная) часть диаграммы железо-цементит. Рассмотрим превращения, происходящие при охлаждении в доэвтектоидной стали, например состава I-I (0,6 % C). Эта сталь при охлаждении из жидкого состояния до комнатной температуры испытывает 4 фазовых превращения. Им соответствуют критические температуры 1, 2, 3, 4.

Выше точки 1 сплав находится в состоянии однородного жидкого раствора. Точка 1 принадлежит линии ликвидус, при достижении этой температуры начинается кристаллизация. При охлаждении от точки 1 до точки 2 из жидкости выделяются кристаллы аустенита, причем кон-

центрация углерода в выделяющихся кристаллах и в остающейся жидкости непрерывно меняется. Так как при этом происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации, то охлаждение замедляется (участок 1–2 на рис. 8.13, б). Точка 2 принадлежит линии солидус, при достижении этой температуры кристаллизация аустенита заканчивается. Состав последних кристаллов, образовавшихся при температуре точки 2, соответствует составу сплава I-I, т. е. 0,6 % С.

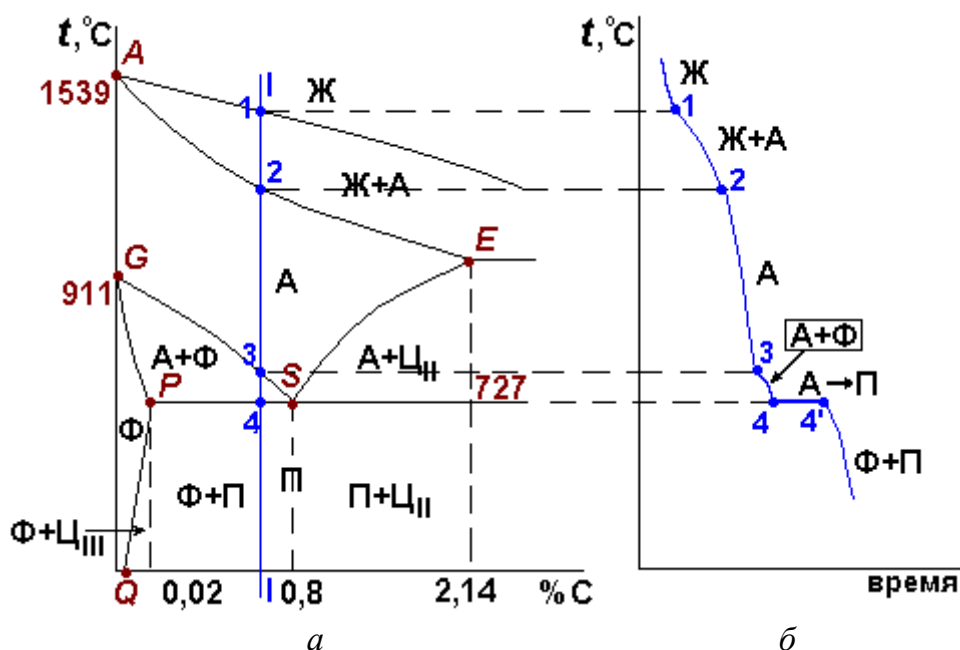


Рис. 8.13. Левая часть диаграммы Fe–Fe₃C (а) и кривая охлаждения сплава I-I (б)

От температуры точки 2 до температуры точки 3 идет охлаждение стали, находящейся в состоянии однородного твердого раствора – аустенита. Фазовых превращений не происходит (участок 2–3 на рис. 8.13, б).

При достижении температуры точки 3 начинается зарождение и рост кристаллов феррита в тех участках аустенита, где концентрация углерода в силу естественных флуктуаций оказалась низкой. При этом содержание углерода в аустените повышается. Так как при возникновении новых кристаллов выделяется скрытая теплота кристаллизации, то охлаждение снова замедляется (участок 3–4 на рис. 8.13, б).

К моменту, когда сплав охладится до температуры точки 4, лежащей на линии PSK , содержание углерода в аустените возрастает до 0,8 %. Кристаллы аустенита, содержащие 0,8 % С, при 727 °С претерпевают **перлитное превращение**:



Нижние индексы здесь указывают содержание углерода в фазах сплава. В процессе превращения в равновесии находятся три фазы: аустенит, феррит и цементит. Эвтектоидное (перлитное) превращение, как и эвтектическое, происходит при постоянной температуре – 727 °С (участок 4–4' на кривой охлаждения, рис. 8.13, б).

После завершения перлитного превращения фазовый состав сплава и структура не меняются при дальнейшем охлаждении (выделение третичного цементита из феррита можно не учитывать). Таким образом, сталь, содержащая 0,6 % С, при комнатной температуре состоит из двух фаз – феррита и цементита, структура стали – феррит и перлит (см. рис. 8.7).

Обратимся теперь к правой (чугунной) части диаграммы железо-цементит и рассмотрим превращения при охлаждении сплава II-II, содержащего 3,5 % С, – доэвтектического чугуна (см. рис. 8.14). Этот сплав в процессе охлаждения испытывает 3 фазовых превращения (точки 1, 2, 3). Выше точки 1 сплав находится в состоянии однородного жидкого раствора. Точка 1 принадлежит линии ликвидус, при достижении этой температуры начинается кристаллизация. При охлаждении от точки 1 до точки 2 из жидкости выделяются кристаллы аустенита, причем концентрация углерода в выделяющихся кристаллах и в остающейся жидкости непрерывно меняется. Так как при этом происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации, то охлаждение замедляется (см. участок 1–2 на рис. 8.14, б).

Точка 2 принадлежит линии солидус, при достижении этой температуры остаток жидкости кристаллизуется по эвтектическому типу: из жидкости одновременно образуются кристаллы аустенита и цементита.

Эвтектика (ледебурит) кристаллизуется при постоянной температуре 1147 °С. На кривой охлаждения горизонтальный участок 2–2' (см. рис. 8.14, б) соответствует кристаллизации эвтектики.

В ходе охлаждения от температуры образования эвтектики до точки 3 из аустенита непрерывно выделяется избыточный углерод в виде вторичного цементита, так как растворимость углерода в аустените снижается от максимальной – 2,14 % при 1147 °С до 0,8 % при 727 °С. Обычно вторичный цементит не является отдельной, обособленной структурной составляющей, поскольку он наслаивается на цементит эвтектики.

Точка 3 находится на линии *PSK*. При этой температуре (727 °С) происходит перлитное превращение аустенита (в том числе и аустенита, входящего в эвтектику):



Эта краткая запись означает, что аустенит, содержащий 0,8 % С, распадается с образованием двухфазной структуры: чередующихся пластинчатых кристаллов феррита и цементита. Перлитное превращение идет при постоянной температуре 727 °С (участок 3–3' на кривой охлаждения, рис. 8.14, б).

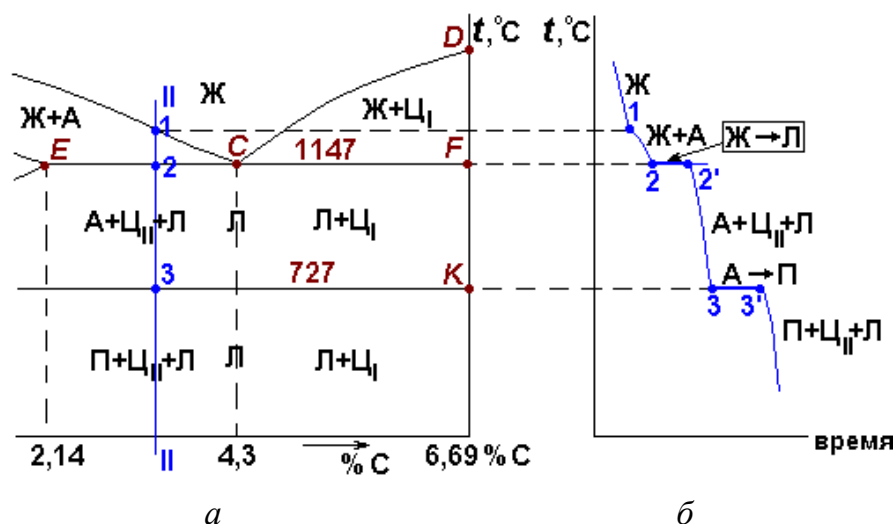


Рис. 8.14. Правая часть диаграммы Fe–Fe₃C (а) и кривая охлаждения сплава II-II (б)

После завершения перлитного превращения фазовый состав сплава и структура не меняются при дальнейшем охлаждении (выделение третичного цементита из феррита можно не учитывать). Таким образом, чугун, содержащий 3,5 % С, при комнатной температуре состоит из двух фаз – феррита и цементита, структура же чугуна – перлит, ледебурит и вторичный цементит (см. рис. 8.10).

Аналогично можно проанализировать охлаждение любых других сплавов системы железо-цементит.

8.5. Диаграмма состояния железо-графит

Цементит не является стабильной фазой, т. е. устойчивой при всех условиях. При длительном нагреве выше 1000 °С цементит разлагается с образованием железа и графита. Это и есть истинно стабильные, устойчивые фазы в системе железо-углерод. Но для образования графита из расплава нужны определенные условия: очень маленькая скорость охлаждения, легирование кремнием или наличие готовых центров кристаллизации графита в жидком чугуне (нерастворенных примесей SiO₂, Al₂O₃ и др.). При отсутствии этих условий гораздо вероятнее образование метастабильного цементита, содержащего всего 6,69 % С, чем графита, состоящего только из атомов углерода.

Простая схема на рис. 8.15 показывает, что между неустойчивым положением шарика (обозначено пунктиром) и устойчивым (нижнее положение шарика) имеется промежуточное положение, устойчивое по отношению к первому, но неустойчивое по сравнению со вторым. При падении из неустойчивого положения шарик попадет в промежуточное положение и будет в нем находиться неопределенно долго (пока не получит дополнительный толчок для перехода в устойчивое положение).

Точно так же и при кристаллизации чугуна из ставшего нестабильным расплава легко возникают зародыши кристаллов цементита за счет незначительных колебаний концентрации углерода. А для возникновения зародыша стабильной фазы – графита – нужны большие отклонения от средней концентрации расплава. Необходимые для этого условия перечислены выше.



Рис. 8.15. Схема, иллюстрирующая вероятность образования графита и цементита

Диаграмма состояния стабильного равновесия сплавов железо-углерод приведена на рис. 8.16. Линии этой диаграммы смещены вверх и влево по сравнению с линиями метастабильной диаграммы железо-цементит. При температурах, соответствующих линии $C'D'$, начинается кристаллизация графита. Графитная эвтектика (аустенит + графит) образуется при температуре $1153\text{ }^{\circ}\text{C}$ (линия $E'C'F'$), эвтектическая концентрация углерода составляет $4,26\%$. Эвтектоидное превращение происходит при температуре $738\text{ }^{\circ}\text{C}$ (линия $P'S'K'$) и состоит в распаде аустенита на стабильные фазы: феррит и графит. Содержание углерода в графитовом эвтектоиде составляет $0,7\%$.

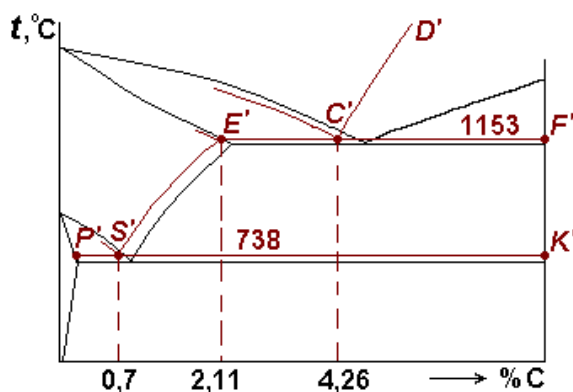


Рис. 8.16. Диаграмма состояния железо-графит

Кристаллы графита, образующиеся из жидкости, растут из одного центра в виде сильно искривленных лепестков. По форме они напоминают розетку (рис. 8.17, *а*). Однако в плоскости шлифа графит имеет вид отдельных пластинок, прямолинейных или изогнутых, которые представляют собой сечения графитных лепестков (рис. 8.17, *б*). Эти пластинки, разделяя металлическую основу сплава, являются причиной низкой пластичности чугуна. При испытании на растяжение отрыв происходит именно по графитным включениям, играющим роль надрезов или трещин в металле, так как прочность графита при растяжении ничтожно мала.



Рис. 8.17. Кристалл графита (*а*) и выделения графита на нетравленном шлифе (*б*)

8.6. Влияние легирующих элементов на превращения в сплавах железо-углерод

Выше были рассмотрены превращения в двойной системе железо-углерод. В технике используются не двойные сплавы, а многокомпонентные – стали и чугуны. Технические сплавы содержат как неизбежные металлургические примеси, так и специально добавленные элементы.

Элементы, специально добавленные в сплавы с целью получения требуемых эксплуатационных свойств, называются **легирующими элементами**, а стали или чугуны с такими добавками – **легированными**.

Легирующие элементы, вступая во взаимодействие с исходными компонентами, могут значительно изменять вид диаграммы Fe–C. По своему влиянию на превращения в этой системе легирующие элементы подразделяются на две группы:

- 1) элементы, расширяющие область существования аустенита;
- 2) элементы, расширяющие область существования феррита.

К первой группе относятся элементы, которые снижают температуру линии *GS* и повышают температуру линии *AE*. Это никель, марганец, кобальт. Они образуют неограниченные растворы с γ -железом (железо с ГЦК-решеткой). Диаграмма состояния железо-легирующий эле-

мент имеет вид, показанный на рис. 8.18. В этих сплавах γ -область «открывается»: при определенной концентрации легирующего элемента (выше значения b) температура линии GS опускается ниже нуля. ГЦК-решетка становится устойчивой при комнатной температуре, сплав после охлаждения имеет структуру аустенита. Такие стали называются *аустенитными*.



Рис. 8.18. Диаграмма состояния железо-легирующий элемент (Ni, Mn, Co)

Аустенитом называют не только твердый раствор углерода в γ -железе, но и любые твердые растворы на основе γ -железа.

Ко второй группе относятся большинство легирующих элементов: Cr, Mo, W, V, Ti, Si и др. Эти элементы повышают температуру линии GS и понижают температуру линии AE . В этом случае температурный интервал устойчивости аустенита уменьшается, а температурный интервал устойчивости феррита, наоборот, увеличивается.

На диаграмме железо-легирующий элемент γ -область получается замкнутой (см. рис. 8.19). Легирующий элемент неограниченно растворяется в железе с ОЦК-решеткой, начиная с концентрации b , причем этот твердый раствор устойчив при всех температурах, вплоть до солидуса. Сплав после охлаждения имеет структуру феррита. Такие стали называются *ферритными*.

Ферритом называют не только твердый раствор углерода в α -железе, но и любые твердые растворы на основе α -железа.



Рис. 8.19. Диаграмма состояния железо-легирующий элемент (Cr, V)

8.7. Чугуны

В зависимости от того, в какой форме содержится в чугуне углерод, различают белые, серые, ковкие и высокопрочные чугуны.

8.7.1. Белые чугуны

Если весь углерод, входящий в состав чугуна, находится в связанном виде – в виде химического соединения Fe_3C , такой чугун называется *белым*.

Его излом светлый, с металлическим блеском, отчего и происходит название. По структуре белые чугуны подразделяются на *доэвтектические*, *эвтектические* и *заэвтектические*. Схематические изображения и микрофотографии структур белых чугунов представлены на рис. 8.10, 8.11, 8.12. Любой белый чугун содержит эвтектику – ледебурит, которая в момент образования состоит из аустенита и цементита, а при температуре ниже $727\text{ }^{\circ}C$ – из перлита и цементита. Большое количество цементита в структуре обуславливает свойства белых чугунов: высокую твердость (450–550 НВ), износостойкость, хрупкость. Белые чугуны не способны пластически деформироваться, не обрабатываются резанием.

Для получения белого чугуна необходимо быстрое охлаждение отливки, минимальное содержание в сплаве кремния (Si) и присутствие отбеливающих элементов – марганца (Mn) или хрома (Cr). Тогда зарождение кристаллов графита становится невозможным и весь углерод входит в состав цементита.

Для изготовления деталей машин белые чугуны не используются из-за их высокой хрупкости, а следовательно и ненадежности. приме-

няют *отбеленные* чугунные детали, у которых сердцевина имеет структуру серого чугуна, а на поверхности имеется слой со структурой белого чугуна. Так можно изготавливать валки прокатных станков, тормозные колодки, шары мельниц для размола горных пород, лемехи плугов, зубья ковшей экскаваторов, доски в драгах, – т. е. изделия, от которых требуется высокая твердость и износостойкость поверхности.

Основным же назначением белого чугуна является передел в ковкий путем отжига.

8.7.2. Серые чугуны

Если углерод, входящий в состав чугуна, находится в свободном виде – в виде графита, такой чугун называется *серым*.

Его излом темно-серый, без блеска, отчего и происходит название. Графит в сером чугуне имеет пластинчатое строение (см. рис. 8.17), а металлическая основа может быть ферритной, феррито-перлитной или перлитной (рис. 8.20).

Серый чугун – сплав сложного состава. Он содержит основные элементы (Fe, C, Si) и постоянные примеси (Mn, P, S). Количество примесей находится в пределах 2,2–3,7 % C; 1–3 % Si; 0,2–1,1 % Mn; 0,02–0,3 % P; 0,02–0,15 % S.



а



б

Рис. 8.20. Микроструктура серых чугунов:

а – феррито-перлитного; *б* – перлитного

Чем больше в чугуне углерода, тем больше в нем графита и тем ниже его механические свойства, но понижение содержания углерода приводит к ухудшению литейных свойств. Поэтому для толстостенных отливок применяют чугун с более низким содержанием углерода, а для тонкостенных – с более высоким.

Кремний обладает сильным графитизирующим действием: способствует выделению графита при кристаллизации чугуна и разложению выделяющегося цементита. Влияние содержания углерода и кремния на степень графитизации чугуна и его структуру показано на

рис. 8.21, а. *Марганец* затрудняет графитизацию, но несколько улучшает механические свойства чугуна.

Сера – вредная примесь, она ухудшает и механические, и литейные свойства чугуна.

Фосфор повышает жидкотекучесть, но придает повышенную твердость и хрупкость, поэтому его содержание ограничено.

На структуру и свойства чугуна сильно влияют и технологические факторы, особенно скорость охлаждения, которая зависит от толщины стенки отливки. Чем больше толщина стенки, тем медленнее охлаждается отливка и полнее протекает процесс графитизации. Наоборот, в тонких отливках создаются условия для кристаллизации в соответствии с метастабильной диаграммой, т. е. для выделения первичного цементита. Влияние толщины стенки отливки и состава чугуна на его структуру показано на рис. 8.21, б.

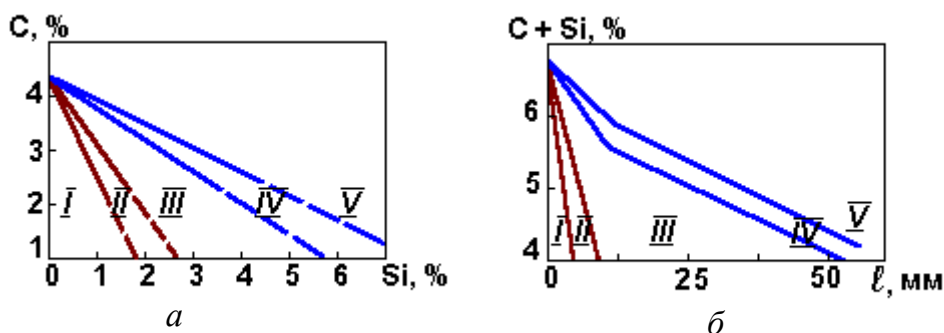


Рис. 8.21. Структурная диаграмма чугунов в зависимости от содержания кремния и углерода (а) и толщины стенки отливки (б):

I – белый чугун; II – половинчатый чугун; III – серый перлитный чугун;

IV – серый феррито-перлитный чугун; V – серый ферритный чугун

Механические свойства серого чугуна зависят от свойств металлической основы, но главным образом – от количества, формы и размеров графитных включений. Уже говорилось, что графит играет роль трещин, надрезов в металлической основе чугуна. Поэтому, независимо от структуры основы, относительное удлинение при растяжении серого чугуна не превышает 0,5 %. Чем мельче и разобщеннее графитные включения, тем меньше их отрицательное влияние на сопротивление разрыву. Прочность, твердость и износостойкость чугунов растут с увеличением количества перлита в структуре. Прочность при сжатии и твердость серого чугуна близки к свойствам стали с той же структурой, т. е. при более «мягких» видах нагружения вредное влияние графита сказывается меньше. Для серых чугунов характерно соотношение

$$\sigma_{\text{В сжатия}} = 2 \cdot \sigma_{\text{В изгиба}} = 4 \cdot \sigma_{\text{В растяжения}}$$

Значения механических характеристик некоторых марок серых чугунов приводятся в табл. 8.1.

Серый чугун обладает демпфирующей способностью (гасит механические колебания), нечувствителен к надрезам, хорошо обрабатывается резанием. Этому тоже способствуют включения графита.

Детали из серого чугуна изготавливают литьем с последующей обработкой резанием.

Маркировка. В соответствии с ГОСТ 1412–85 условное обозначение марки серого чугуна включает буквы «СЧ» и число, показывающее минимальное значение предела прочности при растяжении $\sigma_B \cdot 10^{-1}$ в МПа, например СЧ25.

Применение. *Ферритные* серые чугуны СЧ10, СЧ15, СЧ18 используют для слабо- и средненагруженных деталей: крышек, фланцев маховиков, корпусов редукторов, подшипников, насосов, суппортов, дисков сцепления и др.

Феррито-перлитные серые чугуны СЧ20, СЧ21, СЧ24, СЧ25 предназначены для деталей, работающих при повышенных нагрузках: блоков цилиндров, картеров двигателя, поршней цилиндров, зубчатых колес, станин различных станков.

Перлитные серые модифицированные чугуны СЧ30, СЧ35 имеют наиболее высокие механические свойства из-за мелких разобщенных графитных включений. Получают эти чугуны путем модифицирования жидкого чугуна ферросилицием или силикокальцием и используют при высоких нагрузках (зубчатые колеса, гильзы блоков цилиндров, шпиндели, распределительные валы и др).

8.7.3. Высокопрочные чугуны

Высокопрочными называют чугуны, в которых графит имеет шаровидную форму.

Высокопрочные чугуны получают путем модифицирования: в жидкий чугун добавляют магний (Mg) в количестве 0,02–0,08 %. Магний вводится в ковш перед заливкой в формы, но не в чистом виде, а в виде *лигатуры* – сплава магния с никелем, например, чтобы избежать возгорания. Магний является поверхностно-активным элементом: в расплаве атомы магния образуют тонкий слой на поверхности растущего кристалла графита, увеличивая его поверхностную энергию. Поэтому энергетически выгодным становится образование кристалла с наименьшим отношением поверхности к объему, т. е. имеющего форму шара (см. рис. 8.22).

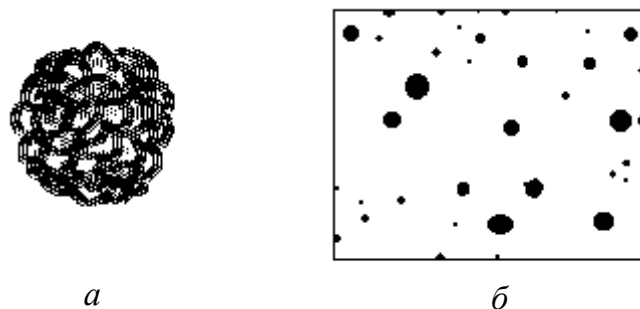


Рис. 8.22. Шаровидное графитное включение в высокопрочном чугуна (*a*) и вид нетравленного микрошлифа (*б*)

Механические свойства. По химическому составу высокопрочные чугуны не отличаются от серых, но шаровидный графит является менее сильным концентратором напряжений, чем пластинчатый, поэтому прочность и пластичность этих чугунов выше, чем серых. Этот факт отражен в названии данной разновидности чугунов. Значения механических характеристик некоторых марок высокопрочных чугунов приводятся в табл. 8.1.

Маркировка. В соответствии с ГОСТ 7293–85 условное обозначение марки высокопрочного чугуна включает буквы «ВЧ» и число, показывающее минимальное значение предела прочности при растяжении $\sigma_B \cdot 10^{-1}$ в МПа, например ВЧ50.

Структура. По структуре металлической основы высокопрочные чугуны могут быть *ферритными* (ВЧ35, ВЧ40, ВЧ45, ВЧ50) и *перлитными* (ВЧ60, ВЧ70, ВЧ80, ВЧ100). В ферритном чугуне допускается присутствие перлита (до 20 %), а в перлитном – феррита. Микроструктура высокопрочных чугунов представлена на рис. 8.23.

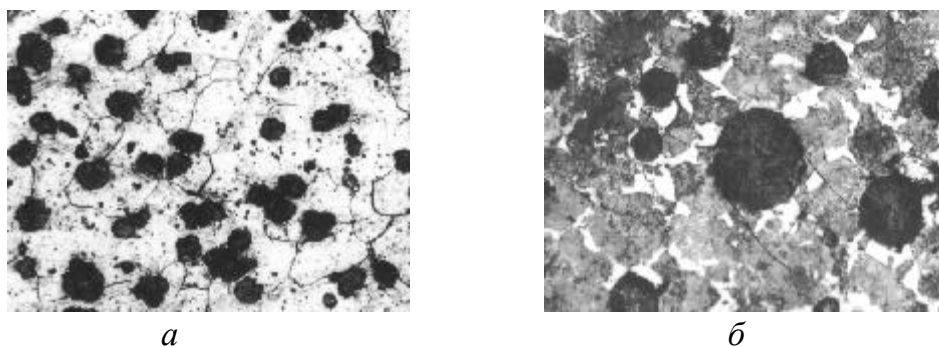


Рис. 8.23. Микроструктура высокопрочных чугунов: *a* – ферритного; *б* – перлитного

Применение. Высокопрочные чугуны способны эффективно заменять сталь во многих изделиях и конструкциях. Они могут работать

при высоких циклических нагрузках и в условиях износа. Из них изготавливают валки прокатных станов массой до 12 т, кузнечно-прессовое оборудование (траверсы прессов, шаботы молотов), корпуса и лопатки турбин, коленчатые валы и поршни в дизелях, тракторах, автомобилях и многие другие детали. Для улучшения механических свойств отливок из высокопрочного чугуна применяют термообработку: закалку и отпуск.

8.7.4. Ковкие чугуны

Ковкими называют чугуны, в которых графит имеет хлопьевидную форму.

Изображение таких графитных включений представлено на рис. 8.24.

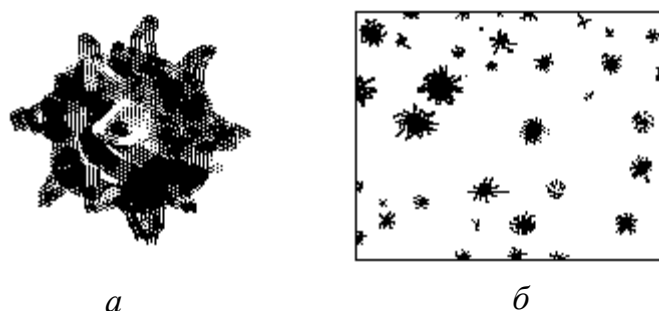


Рис. 8.24. Хлопьевидное графитное включение в ковком чугуне (а) и вид нетравленного микрошлифа (б)

Ковкие чугуны получают отжигом белых доэвтектических чугунов. Графит в ковких чугунах называют *углеродом отжига*. Отливки, предназначенные для отжига на ковкий чугун, должны быть тонкостенными, иначе в сердцевине при кристаллизации может образоваться пластинчатый графит. По этой же причине содержание углерода и кремния должно быть пониженное: 2,4–2,9 % С; 1,0–1,6 % Si. Режимы отжига приводятся на рис. 8.25. Для получения *ферритного* ковкого чугуна проводят отжиг по режиму 1, который обеспечивает графитизацию всех видов цементита. В процессе выдержки, при температуре 950–1000 °С (первая стадия графитизации), распадается эвтектический цементит, затем, при медленном охлаждении, распадается выделяющийся из аустенита вторичный цементит. Во время выдержки при 720–740 °С (вторая стадия графитизации), распадается цементит перлита. В результате такого отжига, длящегося 70–80 часов, структура чугуна состоит из феррита и графита (рис. 8.26, а). Излом ферритного ковкого чугуна бархатисто-черный из-за большого количества графита.

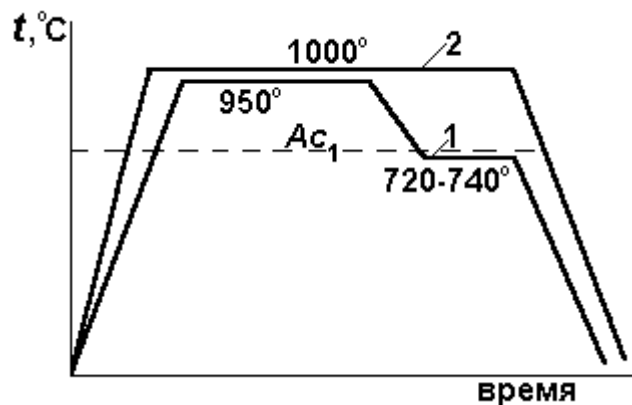


Рис. 8.25. Режимы отжига белого чугуна на ковкий

Перлитный ковкий чугун получают отжигом по режиму 2: продолжительность первой стадии графитизации увеличивают, затем отливки непрерывно охлаждаются до температуры 20 °С. Графитизации цементита, входящего в состав перлита, при этом не происходит, поэтому чугун приобретает структуру перлита с включениями углерода отжига (рис. 8.26, б).

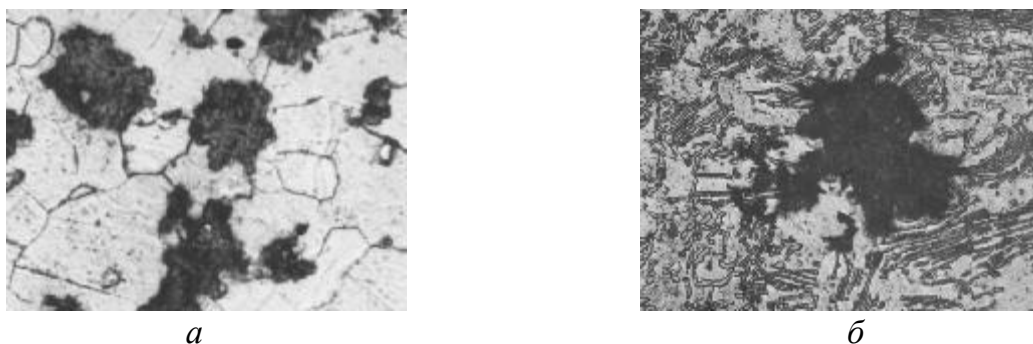


Рис. 8.26. Микроструктура ковких чугунов:
а – ферритного; б – перлитного

Механические свойства. В отличие от пластинчатого графита хлопьевидные графитные включения меньше снижают механические свойства металлической основы, поэтому ковкий чугун прочнее и пластичнее серого, хотя и уступает высокопрочному. Название «ковкий» – условное; ковать, или иначе деформировать, ковкие чугуны, как и другие, нельзя. Из табл. 8.1 видно, что ферритные ковкие чугуны имеют более высокую пластичность, а перлитные – более высокую прочность и твердость.

Таблица 8.1

Механические свойства некоторых марок чугунов
(при толщине стенки отливки 15 мм)

Марка	σ_B , МПа, не менее	δ , %	НВ	Структура
Серый чугун ГОСТ 1412–85				
СЧ15	150	–	210	Феррит
СЧ20	200	–	230	Ф + П
СЧ30	300	–	260	Перлит
СЧ35	350	–	275	Перлит
Высокопрочный чугун ГОСТ 7293–85				
ВЧ35	350	22	140–170	Феррит с небольшим количеством перлита
ВЧ40	400	15	140–202	
ВЧ50	500	7	153–245	
ВЧ60	600	3	192–277	Перлит с небольшим количеством феррита
ВЧ80	800	2	248–351	
ВЧ100	1000	2	270–360	
Ковкий чугун ГОСТ 1215 (редакция 1992 г.)				
КЧ30–6	294	6	100–163	Феррит + + (10÷3) % перлита
КЧ35–10	333	10	100–163	
КЧ37–12	362	12	110–163	
КЧ45–7	441	7	150–207	Перлит + + (20÷0) % феррита
КЧ60–3	588	3	200–269	
КЧ80–1,5	784	1,5	270–320	

Маркировка. В соответствии с ГОСТ 1215 условное обозначение марки ковкого чугуна включает буквы «КЧ» и два числа, первое из которых показывает минимальное значение предела прочности при растяжении $\sigma_B \cdot 10^{-1}$ в МПа, а второе – относительное удлинение в %, например КЧ45–7.

Применение. Ковкие чугуны широко применяются в сельскохозяйственном, автомобильном, текстильном машиностроении. Из них изготавливают детали высокой прочности, работающие в тяжелых условиях износа, способные воспринимать ударные и знакопеременные нагрузки. Хорошие литейные свойства исходного белого чугуна позволяют получать отливки сложной формы, как правило, малой толщины. Примеры деталей из ковкого чугуна: картеры редукторов, ступицы, крюки, скобы, муфты, втулки, тормозные колодки, звенья и ролики цепей конвейера.

Недостатком ковких чугунов является их высокая стоимость из-за продолжительного дорогостоящего отжига.

9. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ

Термической обработкой называется совокупность операций нагрева и охлаждения сплава с целью изменения его структуры и свойств в нужном направлении.

В зависимости от того, как изменяются свойства в результате термической обработки, различают *упрочняющую* термическую обработку, при которой повышаются твердость, прочность и износостойкость, и *разупрочняющую* обработку, повышающую пластические свойства и вязкость, но снижающую твердость и сопротивление деформации и разрушению.

В практике работы со стальными изделиями широко применяются оба варианта термической обработки.

Любую операцию термической обработки можно представить графически в виде кривой в координатах «температура – время», включающей участки нагрева, выдержки и охлаждения (рис. 9.1).

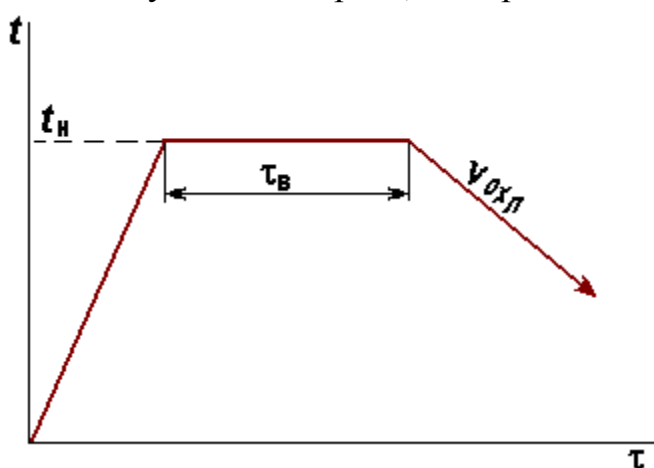


Рис. 9.1. Графическое изображение операций термической обработки

Важнейшими параметрами, определяющими изменение структуры и свойств сплава, являются *температура нагрева t_n , время выдержки τ_v и скорость охлаждения $v_{охл}$.*

Термическая обработка стали основана на фазовых превращениях, происходящих при нагреве ее выше критических температур и охлаждении с различными скоростями.

9.1. Превращения в стали при нагреве

Температуры превращений, или критические точки, при нагреве стали принято обозначать следующим образом (см. рис. 9.2):

- начало превращения феррита в аустенит ($Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$) – Ac_1 (эти точки расположены на линии PSK);
- завершение превращения феррита в аустенит ($Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$) – Ac_3 (эти точки лежат на линии GS);
- окончание растворения цементита в аустените – Ac_{cm} (точки находятся на линии SE).

Точки A_2 относятся к ному, а не фазовому превращению, которое мы здесь не рассматриваем.

Обозначение критических точек буквой «А» происходит от французского слова «arreter» – «остановка» (площадка на кривой охлаждения). Индекс «с» означает первую букву французского слова «chauffer» – *нагревать*; при охлаждении стали те же самые точки обозначаются индексом «r» («refroidir» – *охлаждать*): Ar_3, Ar_1 .

Следует обратить внимание на то, что точки Ac_3 и Ac_{cm} – свои для каждой стали, а точка Ac_1 – одна для всех углеродистых сталей: $727\text{ }^\circ\text{C}$.

Рассмотрим превращения, происходящие при нагреве в эвтектоидной стали (состав 1-1).

Нагрев от комнатной температуры до линии PSK не приводит к каким-либо изменениям структуры, она остается перлитной. При достижении температуры $Ac_1 = 727\text{ }^\circ\text{C}$ начинается превращение перлита в аустенит. В ферритных участках, на границах между ферритом и цементитом, возникают зародыши новой фазы – аустенита (рис. 9.3, а). Кристаллическая решетка железа перестраивается из кубической объемноцентрированной в кубическую гранецентрированную: $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$. Стимул превращения – разница в свободной энергии новой и старой фазы: при повышенных температурах γ -железо обладает меньшим запасом свободной энергии и является равновесной фазой. Превращение идет по диффузионному механизму за счет присоединения все новых

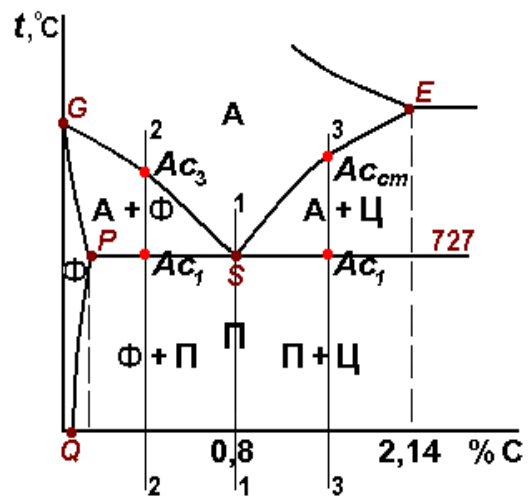


Рис. 9.2. Критические точки при нагреве стали

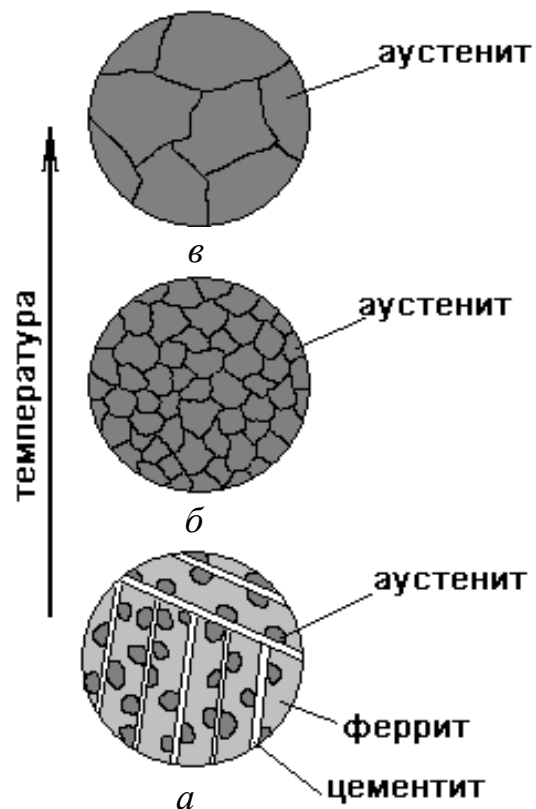


Рис. 9.3. Изменения структуры эвтектоидной стали при нагреве выше критической температуры

атомов железа к растущему кристаллу аустенита. Цементит постепенно растворяется в образовавшихся аустенитных зернах.

Для эвтектоидной стали $A_{c3} = A_{c1} = 727 \text{ }^\circ\text{C}$, т. е. превращение начинается и заканчивается при одной и той же температуре.

Дальнейший нагрев от A_{c3} до солидуса не приводит к фазовым превращениям, но с ростом температуры растет зерно аустенита (см. рис. 9.3, б, в). Это объясняется тем, что в крупнозернистой структуре поверхность границ зерен меньше, поэтому меньше и поверхностная энергия, т. е. крупнозернистая структура является термодинамически более стабильной. Одновременно за счет диффузии выравнивается содержание углерода в твердом растворе (сразу после превращения бывшие ферритные и цементитные участки сильно отличаются по концентрации углерода).

При нагреве доэвтектоидной стали (состав 2-2) в перлитных участках происходят те же самые превращения при температуре $A_{c1} = 727 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем, при увеличении температуры до A_{c3} , избыточный феррит постепенно превращается в аустенит путем зарождения и роста зерен новой фазы. Дальнейший нагрев сопровождается выравниванием концентрации углерода за счет диффузии и ростом зерна аустенита.

При нагреве заэвтектоидной стали (состав 3-3) отличие одно: в интервале от A_{c1} до $A_{c_{cm}}$ происходит растворение избыточного цемента в аустените.

9.2. Зерно аустенита и свойства стали

Как видно из рис. 9.3, в каждой перлитной колонии зарождается несколько зерен аустенита, поэтому при нагреве происходит измельчение зерна. Но важно помнить, что нагрев до слишком высоких температур неизбежно приведет к его росту. При этом возможно возникновение двух видов дефектов:

1. *Перегрев* – укрупнение зерна аустенита выше допустимого по условиям работы детали. Перегретая сталь имеет пониженную пластичность и ударную вязкость. Но этот брак можно исправить повторным нагревом до нормальных температур.

2. *Пережог* – окисление границ зерен при температурах, близких к солидусу. Появление оксидов на границах аустенитного зерна – неисправимый брак, такая сталь имеет камневидный излом и очень высокую хрупкость. Ее отправляют на переплав.

Не во всех сталях рост зерна при нагреве идет с одинаковой скоростью. У сталей, раскисленных кремнием и марганцем, наблюдается очень быстрый рост зерна аустенита, их называют *природно-*

крупнозернистыми. А стали, раскисленные еще и алюминием, являются *природно-мелкозернистыми*: до 1000–1100 °С зерно в них почти не растет.

Величина зерна влияет на все механические свойства стали, но особенно сильно – на ударную вязкость *KCU*. Чем крупнее зерно аустенита перед закалкой, тем больше вероятность возникновения трещин при закалке. И в эксплуатации такая сталь будет менее надежной, чем мелкозернистая.

Величина зерна является одним из важнейших контрольных показателей качества термической обработки. Ее оценивают номером или баллом шкалы по ГОСТу металлографическим методом, сравнивая видимую в микроскопе структуру со стандартной шкалой.

9.3. Превращения аустенита при охлаждении

Диаграммы состояния строятся для равновесного, очень медленного охлаждения. Но в практике термообработки скорость охлаждения всегда конечна, имеет определенную величину. С ростом скорости охлаждения увеличивается степень переохлаждения аустенита Δt , т. е. превращение аустенита начинается при температуре ниже равновесной. Здесь наблюдается такая же закономерность, как и при кристаллизации (гл. 6).

От степени переохлаждения зависит не только скорость протекания, но и сам механизм превращения переохлажденного аустенита, а значит, структура и свойства его продуктов.

Как правило, охлаждение осуществляется непрерывно, но изучать *кинетику* превращения (протекание процесса во времени) удобнее в *изотермических* условиях (при постоянной температуре). Поэтому для каждой стали построена своя **диаграмма изотермического превращения аустенита** в координатах «температура – время». Ее еще называют *C-образной диаграммой* (по форме кривых). Построение ведется экспериментально, по изменению каких-либо свойств, обычно магнитных. C-образная диаграмма для эвтектоидной стали (0,8 % C) приведена на рис. 9.4.

Две кривые на рис. 9.4, напоминающие по форме букву «С», показывают начало (кривая *a-a*) и окончание (кривая *b-b*) превращения аустенита в другие структуры. Слева от линии *a-a* расположена область переохлажденного аустенита. Как видно из диаграммы, время существования аустенита при температурах ниже A_{r1} различно и зависит от степени переохлаждения. Минимальная устойчивость аустенита проявляется при ≈ 550 °С: время до начала превращения составляет всего 1 секунду. При 700 °С это время равно 10 с, а при 300 °С – уже 60 с.

Справа от линии $b-b$ – область продуктов превращения, равновесных при определенных температурах.



Рис. 9.4. Диаграмма изотермического превращения аустенита для стали с 0,8 % С

9.3.1. Диффузионное (перлитное) превращение переохлажденного аустенита

В диапазоне температур 727–550 °С (область I на рис. 9.4) процесс распада аустенита идет диффузионным путем за счет перераспределения атомов углерода в твердом растворе. Естественные флуктуации (колебания) содержания углерода в объеме каждого зерна аустенита происходят все время, но выше температуры A_1 они не приводят к фазовым превращениям (см. рис. 9.5, а). А ниже этой критической точки аустенит становится термодинамически неустойчивым. Поэтому, как только в зерне аустенита возникает участок с повышенной концентрацией углерода, в этом участке сразу же образуется кристаллик новой фазы – цементита. Как правило, это происходит на границах зерен, где зарождение и рост новой фазы облегчается повышенной дефектностью решетки. К растущему кристаллу цементита присоединяются атомы углерода из соседних областей, и в этих обедненных углеродом участках происходит полиморфное превращение $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$. Так появляются зародыши безуглеродистой фазы – феррита.

Растущий кристалл феррита отталкивает атомы углерода, которые не могут встроиться в его решетку, поэтому рядом с ним возникает область, обогащенная углеродом, и там образуется еще один кристалл цементита (см. рис. 9.5, б).

Образующиеся кристаллы феррита и цементита имеют пластинчатую форму и растут параллельно по всем направлениям, в обе стороны от границы зерна. В то же время происходит зарождение новых перлитных колоний в других участках аустенитного зерна (см. рис. 9.5, в). Таким образом диффузионное превращение продолжается до полного

исчезновения исходной фазы – аустенита (рис. 9.5, з). Коротко можно записать этот процесс следующим образом:

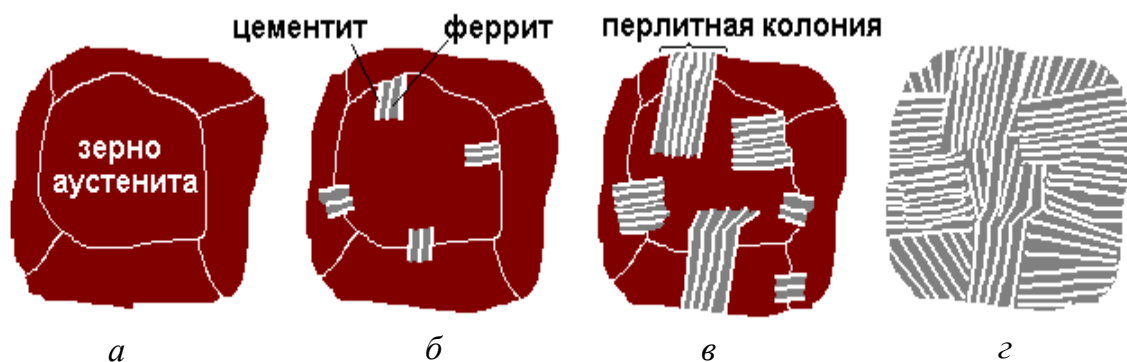
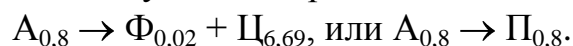


Рис. 9.5. Механизм образования перлита

Как было отмечено в гл. 6, при образовании кристаллов из жидкой фазы число зародышей кристаллизации растет с увеличением степени переохлаждения. Та же закономерность проявляется и при фазовом превращении в твердом состоянии: чем больше степень переохлаждения (или скорость охлаждения), тем больше кристалликов новых фаз возникает в единице объема каждую секунду. Поэтому чем ниже температура превращения аустенита в феррито-цементитную смесь, тем мельче пластинки этих равновесных фаз. Их величину оценивают *межпластиночным расстоянием*, т. е. средней суммарной толщиной Δ соседних пластинок феррита и цементита (рис. 9.6).

Продукты перлитного превращения условно подразделяют по межпластиночному расстоянию (иначе говоря, по *дисперсности*) на перлит, *сорбит* и *троостит* (два последних названия происходят от фамилий ученых Сорби и Труста, изучавших эти структуры). Так как механические свойства зависят от величины зерна (гл. 4), то у этих структур свойства различные (см. табл. 9.1).

Твердость и прочность стали возрастает с измельчением продуктов диффузионного распада, а пластичность и вязкость – уменьшается. Оптимальное сочетание пластичности и вязкости имеет сорбит.

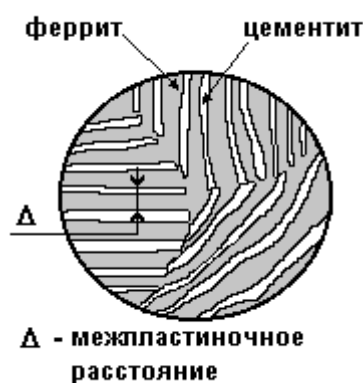


Рис. 9.6. Строение перлита

Поскольку в каждом зерне аустенита возникает несколько перлитных колоний (см. рис. 9.5), то очевидно, что при перлитном превращении тоже происходит измельчение зерна стали.

Таблица 9.1

Продукты диффузионного превращения аустенита

Структура	Температура образования, °С	Межпластиночное расстояние, мкм	Твердость, НВ
перлит	> 670	0,5–0,7	170–230
сорбит	590–640	0,3–0,4	230–330
троостит	550–580	0,1–0,2	330–400

9.3.2. Бездиффузионное (мартенситное) превращение переохлажденного аустенита

С понижением температуры коэффициент диффузии углерода в железе уменьшается. При большой скорости охлаждения можно переохлаждать аустенит до такой температуры, когда диффузия практически не идет. Для эвтектоидной стали это примерно 250 °С. На рис. 9.4 ниже 250 °С находится область III, в которой превращение переохлажденного аустенита происходит по бездиффузионному механизму.

Горизонтальные линии, ограничивающие эту область, обозначены на диаграмме M_n и M_k . M_n – температура начала, а M_k – температура окончания бездиффузионного превращения.

Чтобы переохлаждать аустенит до температуры M_n , нужно достичь скорости охлаждения, превышающей величину $V_{кр}$ (см. рис. 9.4). *Критическая скорость охлаждения $V_{кр}$* – это минимальная скорость, при которой аустенит не распадается диффузионным путем на ферритоцементитную смесь. Геометрически – это касательная к кривой начала распада (к линии *a-a* на рис. 9.4).

Переохлажденный до точки M_n аустенит претерпевает полиморфное превращение $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$, которое происходит бездиффузионно, т. е. не сопровождается перераспределением атомов углерода. Самодиффузии атомов железа при таких низких температурах тоже не происходит. Превращение развивается по *сдвиговому* механизму: за счет одновременного смещения всех атомов кристаллической решетки железа по определенным плоскостям на расстояние меньше межатомного. При этом меняется тип решетки, а соседние атомы так и остаются соседни-

ми. Весь углерод, растворенный в решетке γ -железа, остается после превращения в решетке α -железа.

В результате бездиффузионного превращения гранцентрированная кубическая решетка аустенита перестраивается в объемноцентрированную. Но поскольку в этой решетке остается весь имеющийся в стали углерод (в данном случае 0,8 %), то каждая элементарная ячейка α -железа искажается, вытягивается и из кубической становится тетрагональной (рис. 9.7). Мерой искажения решетки является так называемая *тетрагональность* – отношение высоты элементарной ячейки c к стороне основания a . Тетрагональность c/a возрастает при увеличении содержания углерода в твердом растворе.

Полученная таким образом структура представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в тетрагональной решетке α -железа и называется *мартенситом*.

Название дано в честь немецкого ученого А. Мартенса.

Мартенситный кристалл имеет форму пластины, похожей на выпуклую линзу. Первая возникшая в зерне аустенита мартенситная пластина ограничена размерами этого зерна, следующие образующиеся пластины не пересекают друг друга и не переходят через границы зерен аустенита, т. е. имеют меньший размер (рис. 9.8). Очевидно, что при мартенситном превращении, как и при перлитном, тоже происходит измельчение зерна стали.

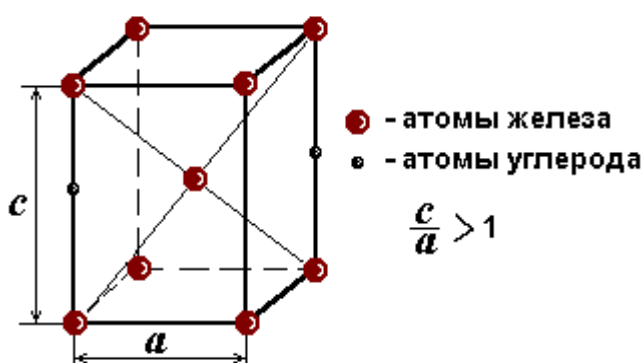


Рис. 9.7. Тетрагональная кристаллическая решетка мартенсита

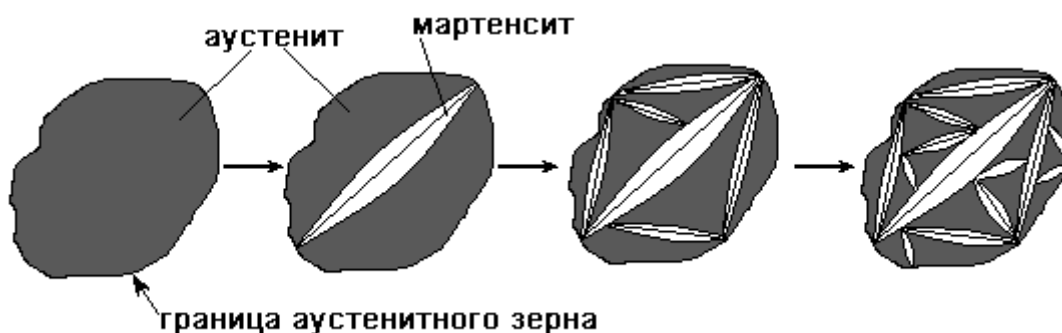


Рис. 9.8. Образование мартенсита

Мартенсит имеет очень высокую твердость: при содержании углерода 0,8 % она составляет 65 HRC (670 НВ), а относительное удлинение и ударная вязкость близки к 0. Мартенсит является хрупкой структурой, пластически не деформируется и режущим инструментом не обрабатывается.

Высокая твердость мартенсита объясняется сильным упрочнением за счет одновременного действия всех четырех механизмов торможения движущихся дислокаций:

- 1) растворенными атомами углерода;
- 2) деформационным упрочнением при росте мартенситных кристаллов;
- 3) измельчением зерен;
- 4) дисперсными частицами цементита Fe_3C .

Наибольший вклад в упрочнение дают искажения кристаллической решетки α -железа внедренными атомами углерода. Отсюда следует, что твердость мартенсита будет тем больше, чем больше в нем углерода (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Твердость мартенсита в зависимости от содержания углерода

Содержание углерода, %	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
Твердость, HRC	40	48	55	59	62	65	66

Пластины мартенсита образуются с огромной скоростью, равной скорости звука в стали (≈ 5 км/с). Характерная особенность мартенситного превращения: оно развивается только при непрерывном охлаждении до точки M_k . При увеличении содержания углерода температуры точек M_n и M_k понижаются (см. рис. 9.9) и мартенситное превращение смещается в область более низких температур.

Это означает, что в реальных условиях термической обработки весь мартенситный интервал не проходит: обычно охлаждение осуществляется до температуры цеха, т. е. до ≈ 20 °С. Поэтому мартенситное превращение в сталях, содержащих более 0,6 % С, до конца не доходит, и в стали после закалки остается некоторое количество аустенита. Его называют *остаточным аустенитом*.

Количество остаточного аустенита в закаленной стали зависит от содержания в ней углерода и температуры охлаждающей среды. Оно может составлять несколько процентов у высокоуглеродистых сталей и несколько десятков процентов у легированных сталей.

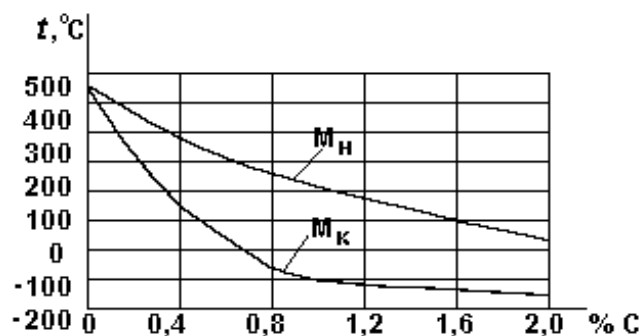


Рис. 9.9. Температуры начала и окончания мартенситного превращения

9.3.3. Промежуточное (бейнитное) превращение переохлажденного аустенита

В диапазоне 500–250 °С (см. область II на рис. 9.4) происходит промежуточное превращение, которое начинается с диффузионных процессов, а затем продолжается бездиффузионно, как мартенситное.

Промежуточное превращение начинается с диффузии углерода, в результате чего в аустените образуются участки, обогащенные и обедненные углеродом. Затем в бедных углеродом участках процесс развивается бездиффузионным путем, как при образовании мартенсита (поскольку температура начала мартенситного превращения M_n повышается с уменьшением содержания углерода в твердом растворе). В богатых же углеродом участках аустенита образуются мельчайшие кристаллики цементита.

В результате получается структура, представляющая собой тонкие иглы феррита (или малоуглеродистого мартенсита, так как содержание углерода в нем $\approx 0,1\%$) и мелкие частицы цементита. Она называется *бейнитом* и имеет механические свойства, промежуточные между свойствами мартенсита и перлитных структур: 370–450 НВ.

9.3.4. Диаграмма изотермического превращения для до- и заэвтектоидных сталей

Положение линий на С-образной диаграмме зависит от состава стали. Для доэвтектоидных и заэвтектоидных сталей вид С-образной диаграммы несколько меняется. По сравнению с диаграммой для эвтектоидной стали (см. рис. 9.4) здесь добавляются области, где происходит предварительное образование феррита или цементита.

Такая диаграмма для доэвтектоидной стали показана на рис. 9.10.

Верхняя кривая на диаграмме показывает начало образования феррита из аустенита. Остальные линии имеют то же значение, что и на диаграмме на рис. 9.4.

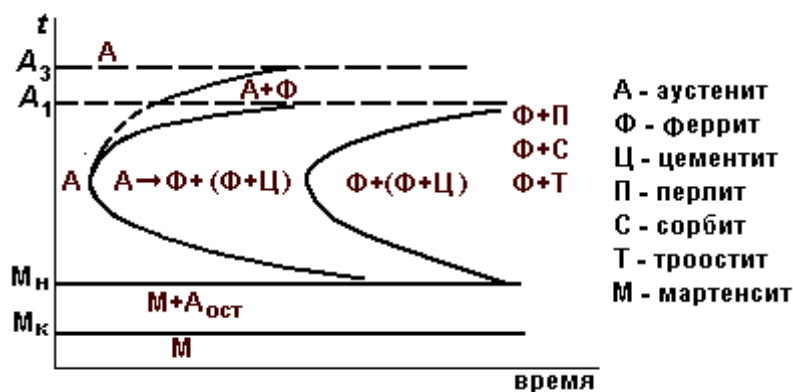


Рис. 9.10. Диаграмма изотермического превращения аустенита для доэвтектоидной стали

9.4. Превращения при нагреве мартенсита

Мартенсит является неравновесной структурой. Атомы углерода, внедренные в кристаллическую решетку α -железа, создают внутренние напряжения. Каждый такой атом является точечным дефектом. Кроме того, в мартенсите велика плотность дислокаций ($10^9 - 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Поэтому мартенсит обладает повышенным запасом внутренней энергии. При комнатной температуре он может сохраняться неограниченно долго, но как только нагрев придаст атомам углерода дополнительную энергию, необходимую для диффузии, начнется превращение мартенсита в более равновесные фазы.

При нагреве мартенсита углерод выделяется из α -твердого раствора, образуя при этом цементит Fe_3C . Мартенсит распадается на феррито-цементитную смесь. В зависимости от температуры и времени превращения могут возникнуть структуры сорбита и троостита. Строе-ние их зернистое, а не пластинчатое, в отличие от сорбита и троостита, полученных при распаде переохлажденного аустенита (см. рис. 9.11).

Итак, при нагреве мартенсита идут следующие процессы:

- 1) обеднение мартенсита углеродом (мартенсит распадается на феррито-цементитную смесь);
- 2) уменьшение внутренних напряжений;
- 3) рост частиц цементита;
- 4) превращение остаточного аустенита в мартенсит (важно для сталей с содержанием углерода $> 0,6 \%$, и особенно для легированных).

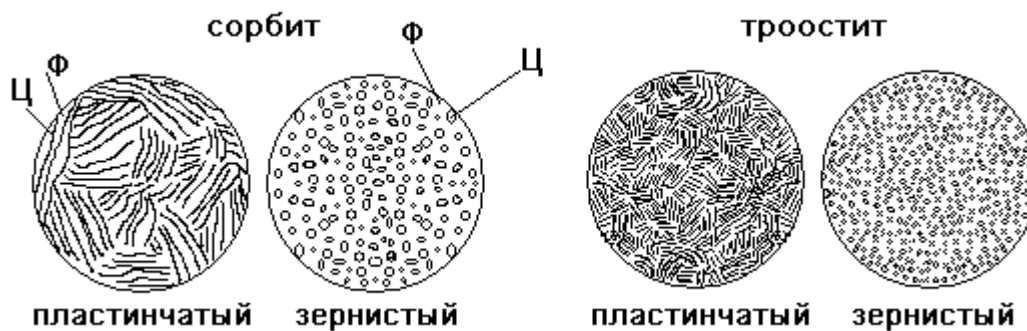


Рис. 9.11. Микроструктура феррито-цементитной смеси с разной дисперсностью и формой зерен

9.5. Операции термической обработки стали

9.5.1. Отжиг стали

Отжиг – разупрочняющая термическая обработка. Он проводится для максимального уменьшения твердости, улучшения обрабатываемости резанием и давлением, снятия внутренних напряжений, исправления структуры перегретой стали, повышения пластических свойств.

Отжигом называют нагрев стали выше температуры фазового превращения с последующим очень медленным охлаждением (не более $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, т. е. вместе с печью).

Цель отжига – получить равновесную структуру стали, такую, как на диаграмме железо-углерод. Иногда отжиг преследует цель выравнивания состава, повышения однородности распределения легирующих элементов в литой стали.

Существует несколько разновидностей этой термической обработки. Среди них:

- 1) полный отжиг;
- 2) неполный отжиг;
- 3) нормализация;
- 4) диффузионный отжиг.

Полный отжиг производится для доэвтектоидных сталей. Для этого сталь нагревают на $30\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше критической точки A_{c3} и после небольшой выдержки медленно охлаждают. Практически детали охлаждаются вместе с печью со скоростью $30\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

Температурный интервал нагрева для полного отжига показан на стальной части диаграммы железо-углерод (см. рис. 9.12), выше линии GS .

При нагревании феррит и перлит доэвтектоидной стали превращаются в аустенит, а при медленном охлаждении распад аустенита

происходит в верхней части С-образной диаграммы с образованием новых зерен феррита и перлита. Таким образом, если структура была дефектная (крупные зерна, искаженные зерна и т. п.), то при полном отжиге она исправляется, получается однородной и мелкозернистой. Сталь с феррито-перлитной структурой имеет хорошие пластические свойства и низкую твердость. Это обеспечивает хорошую обрабатываемость стали резанием и давлением.

Отжиг полностью снимает остаточные напряжения.

Неполный отжиг отличается от полного тем, что в этом случае сталь нагревают на 30–50 °С выше критической точки A_{c1} (линия PSK на диаграмме железо-углерод на рис. 9.12). Эта операция производится как для доэвтектоидных, так и для заэвтектоидных сталей.

Охлаждение при неполном отжиге такое же, как и при полном: вместе с печью.

При неполном отжиге доэвтектоидной стали ферритная составляющая структуры не изменяется, так как феррит сохраняется при нагреве (рис. 9.12). Поэтому полного исправления структуры не происходит.

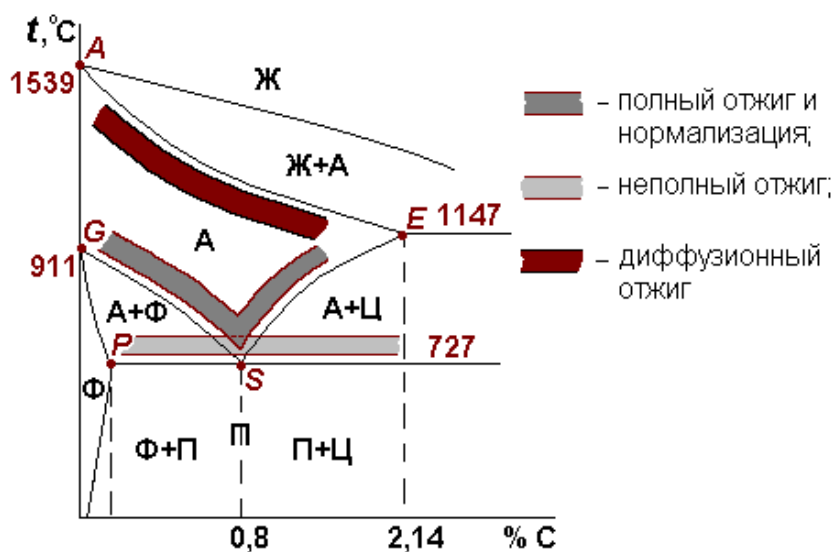


Рис. 9.12. Температурные интервалы нагрева стали при отжиге

Обычно эта операция производится для уменьшения твердости и улучшения обрабатываемости стали, снятия внутренних напряжений.

Широко применяют неполный отжиг заэвтектоидных сталей для получения структуры зернистого перлита.

Нормализация заключается в нагреве стали до температур на 50–70 °С выше линии GSE и в охлаждении на воздухе после небольшой выдержки. В этом случае при охлаждении распад аустенита происходит в верхней части С-образной диаграммы, но при несколько меньших

температурах, чем при полном и неполном отжиге. Это связано с более ускоренным охлаждением, чем в предыдущих случаях.

Поэтому при нормализации основная структура получается перлитная, но более мелкая, чем при полном отжиге. В отдельных случаях в структуре стали даже может образоваться сорбит – более мелкая, чем перлит, феррито-цементитная смесь.

Нормализация часто заменяет полный отжиг как более производительная и экономичная операция.

Разница в свойствах после полного отжига и нормализации для низкоуглеродистых сталей получается незначительная. Но для высокоуглеродистых сталей после нормализации получают несколько повышенные прочностные свойства и твердость.

Диффузионный отжиг применяется для выравнивания химического состава литой стали, уменьшения внутрикристаллической ликвации.

Это достигается за счет диффузионных процессов. Поэтому, чтобы обеспечить высокую скорость диффузии, сталь нагревают до высоких температур в аустенитной области (см. рис. 9.12). Такой нагрев производится намного выше линии *GSE* на диаграмме железо-углерод. Для сталей это чаще всего температуры 1000–1200 °С. При этих температурах делается длительная выдержка (8–15 ч) и затем медленное охлаждение.

Выравнивание состава стали положительно сказывается на механических свойствах, особенно на пластичности.

9.5.2. Закалка стали

Закалка – это упрочняющая термическая обработка, которая таким образом изменяет структуру стали, чтобы максимально повысить твердость и прочность.

Закалка заключается в нагреве стали выше температуры фазового превращения с последующим охлаждением со скоростью больше критической.

Цель закалки – получение неравновесной структуры стали: пересыщенного твердого раствора углерода в α -железе – мартенсита.

Быстрое охлаждение при закалке необходимо, чтобы углерод не успел выделиться из твердого раствора – аустенита – и остался в решетке железа после охлаждения.

Чтобы закалить сталь, необходимо правильно выбрать температуру нагрева и скорость охлаждения. Эти два параметра являются определяющими при проведении закалки.

9.5.2.1. Выбор температуры нагрева при закалке

При выборе температуры нагрева нужно руководствоваться следующим правилом: доэвтектоидные стали нагреваются под закалку на 30–50 °С выше критической точки A_{c3} , а заэвтектоидные – на 30–50 °С выше точки A_{c1} . Ранее указывалось (разд. 9.1), что геометрическим местом критических точек A_3 является линия GS , а точек A_1 – линия PSK (727 °С). Эта область температур выделена на рис. 9.13. Небольшое превышение критической точки необходимо, так как в печах для термообработки неизбежны некоторые колебания температуры относительно заданного значения.

Разный принцип выбора закалочных температур для доэвтектоидных и заэвтектоидных сталей связан со следующими обстоятельствами. В структуре доэвтектоидных сталей ниже линии GS (рис. 9.13) присутствует феррит. Если закалить сталь из этой температурной области, то аустенит превратится в твердый и прочный мартенсит, а феррит так и останется в структуре, так как он является равновесной фазой. Поскольку феррит очень мягкий, то его присутствие в закаленной стали снижает ее твердость. Поэтому необходим нагрев до более высоких температур (выше линии GS), где феррит уже отсутствует.

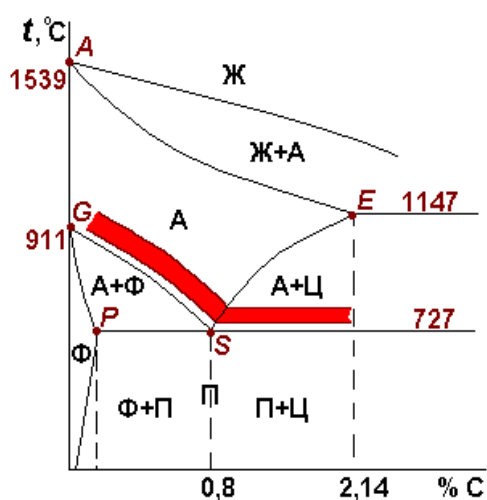


Рис. 9.13. Температурный интервал нагрева стали под закалку

Для заэвтектоидных сталей такой высокий нагрев не требуется, так как выше точки A_1 , но ниже линии SE (рис. 9.13) структура состоит из аустенита и цементита. При закалке из этой области аустенит превратится в мартенсит, а цементит сохранится в структуре. Наличие в закаленной стали такой твердой структурной составляющей полезно, потому что мелкие частицы цементита являются дополнительными препятствиями для движения дислокаций, повышают твердость и износостойкость.

Закалка из однофазной (аустенитной) области называется *полной*, а закалка из двухфазной области, где присутствуют аустенит и феррит, – *неполной*.

Таким образом, доэвтектоидные стали подвергаются полной закалке, а заэвтектоидные – неполной.

Превышение критической температуры более чем на 30–50 °С, недопустимо, так как это вызывает рост аустенитного зерна. Если это

произойдет, то из крупнозернистого аустенита образуется крупнопластинчатый мартенсит, сталь с такой структурой будет очень хрупкой. Это брак термической обработки – *перегрев*. Перегрев можно исправить повторной закалкой с нормальной температуры.

9.5.2.2. Выбор скорости и способа охлаждения при закалке

Зная рассмотренные выше особенности структурообразования при охлаждении аустенита с разными скоростями (разд. 9.3.1, 9.3.2), можно определить по С-образной диаграмме условия охлаждения стали для получения мартенситной структуры при закалке. Для этого надо превысить *критическую скорость охлаждения* $V_{кр}$ – минимальную скорость, при которой аустенит не распадается диффузионным путем на феррито-цементитную смесь.

Геометрически – это касательная к кривой начала распада (рис. 9.14). Следовательно, все скорости охлаждения, превышающие критическую, приведут к получению мартенсита (например, скорость V_1 на рис. 9.14), а меньшая скорость охлаждения приведет к распаду аустенита на феррито-цементитную смесь (например, скорость V_2 на рис. 9.14).

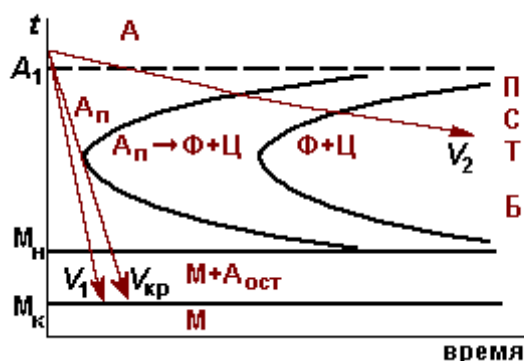


Рис. 9.14. Определение скорости охлаждения при закалке

Для углеродистых сталей критическая скорость охлаждения при закалке составляет около $400\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Такая скорость достигается охлаждением в воде и в водных растворах солей (NaCl) или щелочей (NaOH), увеличивающих охлаждающую способность воды. При этом деталь необходимо энергично перемещать в закалочной жидкости, чтобы удалять с поверхности металла образующийся пар, который замедляет охлаждение.

Для легированных сталей критическая скорость охлаждения значительно меньше, что позволяет применять более мягкие закалочные среды – минеральные масла или растворы полимеров.

В практике термической обработки применяют несколько технологических способов закалки. Среди них:

- 1) закалка в одной среде, или непрерывная закалка;
- 2) закалка в двух средах, или прерывистая закалка;
- 3) ступенчатая закалка;
- 4) изотермическая закалка.

Охлаждение стали при этих разновидностях закалки показано на рис. 9.15.

Первый способ – *закалка в одной среде, или непрерывная закалка* (рис. 9.15, кривая 1), – наиболее простой, но при этом в детали появляются большие внутренние напряжения.

Они складываются из термических напряжений, возникающих из-за разности температур на поверхности и в сердцевине детали при быстром охлаждении, и структурных напряжений, образующихся за счет объемных изменений при мартенситном превращении.

Эти напряжения могут привести к деформации детали и даже образованию трещин. Особенно это опасно в отношении деталей сложной формы, имеющих концентраторы напряжений в виде проточек, отверстий, углов, галтелей и т. п.

Для того чтобы уменьшить недостатки закалки в одной среде, были предложены другие способы проведения этого процесса.

Закалка в двух средах, или прерывистая закалка (рис. 9.15, кривая 2), заключается в том, что сталь быстро охлаждается в интервале температур 750–400 °С, а затем деталь переносится в другую охлаждающую среду, и в мартенситном интервале охлаждение происходит замедленно. Это приводит к уменьшению величины возникающих при закалке внутренних напряжений и снижает вероятность появления трещин. Примером такой закалки может быть процесс с охлаждением вначале в воде, а затем в масле.

Ступенчатая закалка (кривая 3 на рис. 9.15) производится погружением нагретой до аустенитного состояния детали в жидкую среду с температурой на 20–30° выше точки M_n . При этом обеспечивается быстрое охлаждение стали в верхней области температур, а затем делается некоторая выдержка, во время которой температура по сечению детали выравнивается, и термические напряжения уменьшаются. Затем детали

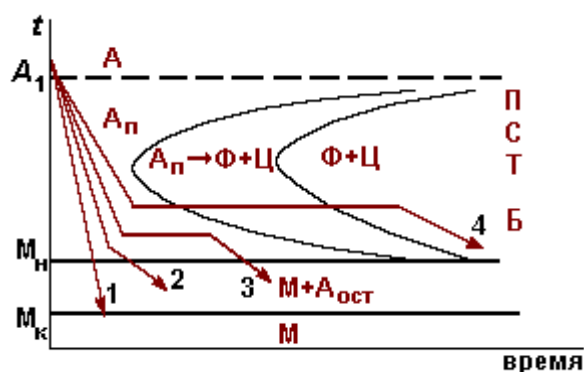


Рис. 9.15. Способы закалки стали

вынимаются из закалочной ванны, и дальнейшее охлаждение происходит в другой среде, чаще всего на воздухе или в масле. В этом случае мартенситное превращение происходит при медленном охлаждении, в условиях меньших внутренних напряжений. В качестве жидких сред для ступенчатой закалки используют расплавы щелочей, селитры, легкоплав-

ких металлов.

Изотермическая закалка (см. кривую 4 на рис. 9.15) существенно отличается от других способов. Здесь выдержка в жидкой охлаждающей среде при температуре превращения аустенита в бейнит или троостит продолжается до полного распада аустенита. Во всех предыдущих случаях при закалке происходит образование мартенситной структуры.

При изотермической закалке напряжения в детали минимальны, исключается образование трещин, деформации значительно меньше. Кроме того, у некоторых легированных сталей этот способ закалки позволяет получать оптимальное сочетание прочностных и пластических свойств.

9.5.2.3. Закаливаемость и прокаливаемость стали

Под *закаливаемостью* стали понимают способность стали получать высокую твердость при закалке. Закаливаемость зависит от содержания углерода в стали и характеризуется максимальной возможной твердостью (*HRC*) для данной марки.

Скорость охлаждения уменьшается от поверхности детали к центру, поэтому при достаточно большой толщине детали может оказаться, что в ее сердцевине скорость охлаждения меньше критической. Поскольку мартенсит образуется только при скорости охлаждения больше критической, то в этом случае на мартенсит закалится только поверхностный слой определенной глубины, а сердцевина будет незакаленной, с мягкой феррито-перлитной структурой.

На рис. 9.16 показано изменение скорости охлаждения по сечению деталей разной толщины. Штриховой линией обозначена критическая скорость охлаждения при закалке. На нижней проекции заштрихована закаленная на мартенсит зона.

Как следует из рис. 9.16, деталь «а» получает мартенситную структуру по всему сечению, а в крупной детали «б» сердцевина остается незакаленной.

При закалке реальных деталей необходимо знать, возможна ли закалка насквозь, по всему сечению, или какой глубины будет закаленный слой. Иначе говоря, нужно знать *прокаливаемость* стали, под которой понимают способность стали получать мартенситную структуру на определенную глубину. Для характеристики прокаливаемости стали в справочниках приводят величину критического диаметра. *Критический диаметр* – это максимальный диаметр цилиндрического прутка, который прокаливается насквозь в конкретной охлаждающей среде.

Прокаливаемость стали увеличивается при увеличении охлаждающей способности закалочной среды и при введении в сталь легирующих элементов, которые затрудняют диффузионный распад аустенита.

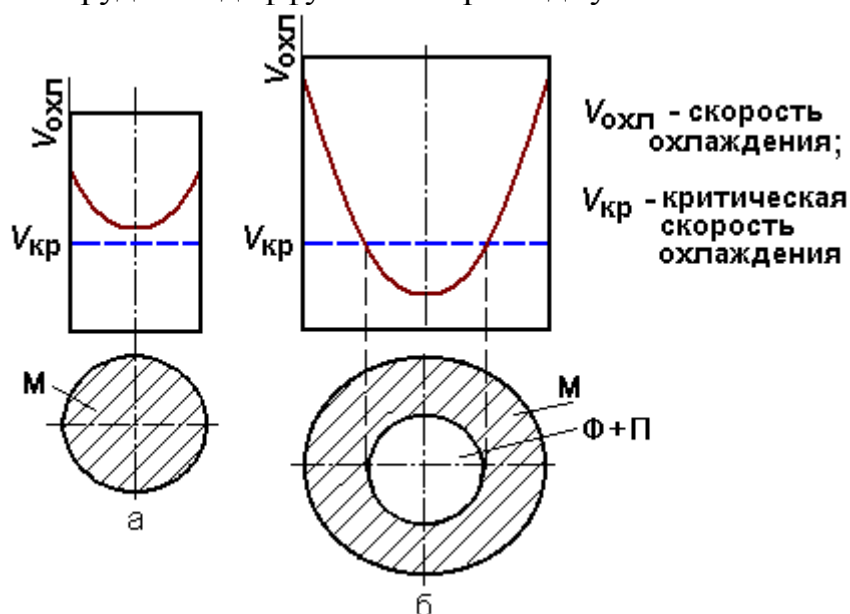


Рис. 9.16. Изменение скорости охлаждения по сечению деталей и прокаливаемость стали

Углеродистая сталь при охлаждении в воде имеет критический диаметр 10–15 мм. Это значит, что при закалке более крупных изделий какая-то зона в сердцевине будет незакаленной.

Прокаливаемость стали необходимо учитывать при выборе материала для изготовления упрочняемых термической обработкой деталей.

9.5.2.4. Поверхностная закалка

Для некоторых типов деталей, в соответствии с особенностями нагружения при эксплуатации, необходимо обеспечить высокую твердость и износостойкость поверхности в сочетании с достаточно хорошей вязкостью в сердцевине. Это касается деталей, работающих в условиях износа с одновременным действием динамических нагрузок (например, шестерни).

В таких случаях подвергают упрочнению не всю деталь, а только тонкий (несколько мм) поверхностный слой.

Поверхностная закалка – это нагрев до закалочных температур только поверхностного слоя детали с последующим быстрым охлаждением и образованием мартенситной структуры только в этом слое.

Осуществляют такую закалку быстрым нагревом поверхности, при котором сердцевина не успевает прогреться за счет теплопровод-

ности. Распределение температур при таком нагреве по сечению детали, изготовленной из доэвтектоидной стали, показано на рис. 9.17.

После охлаждения в сечении детали получаются три характерных зоны с разной структурой и свойствами.

В зоне I (рис. 9.17) после закалки получается мартенситная структура с максимальной твердостью, так как эта зона нагревалась выше критической температуры A_{c3} .

В зоне II после закалки в структуре, кроме мартенсита, будет присутствовать и феррит. Следовательно, твердость там будет ниже.

В зоне III, как видно из рис. 9.17, нагрев и охлаждение не приводят к каким-либо изменениям структуры. Значит, здесь сохраняется исходная феррито-перлитная структура с низкой твердостью, но высокими пластическими свойствами.

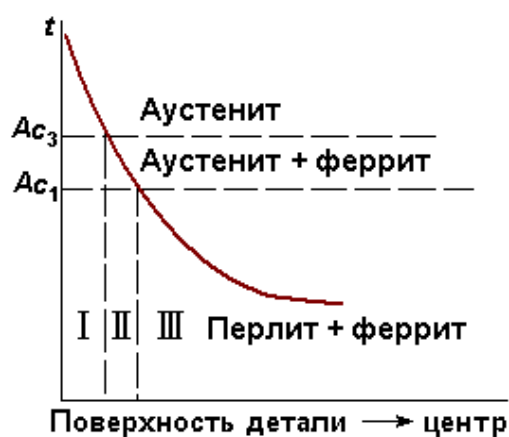


Рис. 9.17. Распределение температур и структура при поверхностном нагреве

магнитное поле высокой частоты наводит в тонком поверхностном слое металла вихревые токи, и нагрев осуществляется за счет сопротивления металла протеканию этих токов.

Глубина закаленного слоя при этом способе упрочнения может легко регулироваться в зависимости от необходимости и составляет от десятых долей миллиметра до 3–5 мм.

Иногда для поверхностной закалки используют и другие способы нагрева: электроконтактный, в расплавах солей, в электролитах и т. д.

После поверхностной закалки деталь может сопротивляться динамическим нагрузкам за счет вязкой сердцевины и хорошо работать в условиях износа благодаря твердой поверхности.

Быстрый поверхностный нагрев, необходимый при такой технологии, осуществляется чаще всего индукционным способом. Деталь при этом помещается в специальный индуктор, подключенный к генератору тока высокой частоты. Переменное

9.6. Отпуск стали

Закаленная сталь, имея высокую твердость, обладает существенными недостатками – низкой пластичностью, большими внутренними напряжениями, хрупкостью. В таком состоянии изделие не работоспо-

собно, не надежно в эксплуатации. Поэтому для уменьшения внутренних напряжений и повышения уровня пластических свойств после закалки всегда следует дополнительная операция термической обработки, которая называется отпуск.

Отпуск – это нагрев закаленной стали до температур ниже критических с последующим охлаждением, чаще всего на воздухе.

Цель отпуска – получение более устойчивой, чем после закалки, структуры, уменьшение внутренних напряжений, создание требуемого комплекса эксплуатационных свойств.

Отпуск – последняя операция в технологической цепочке термообработки стали, поэтому полученная при отпуске структура должна обеспечивать свойства, необходимые при работе детали.

В процессе отпуска происходит распад мартенсита за счет выделения из него углерода, тем более полный, чем больше температура и время при этой операции. Поэтому уменьшаются внутренние напряжения и плотность дислокаций. Остаточный аустенит при отпуске превращается в мартенсит.

По температуре нагрева отпуск подразделяется на 3 вида: низкий, средний и высокий.

- При *низкотемпературном* (или *низком*) *отпуске* (150–200 °С) из мартенсита выделяется часть избыточного углерода с образованием мельчайших карбидных частиц. Но поскольку скорость диффузии здесь еще мала, некоторая часть углерода в мартенсите остается.

Такая структура представляет собой малоуглеродистый мартенсит и очень мелкие карбидные частицы. Ее называют *отпущенный мартенсит*.

В результате низкого отпуска уменьшаются внутренние напряжения, немного увеличивается вязкость и пластичность, твердость почти не снижается. Детали могут работать в условиях, где необходима высокая твердость и износостойкость.

Низкий отпуск применяют для режущего и мерительного инструмента, деталей подшипников качения.

- *Среднетемпературный* (или *средний*) *отпуск* проводится при более высоких температурах – 300–450 °С. При этом из мартенсита уже выделяется весь избыточный углерод с образованием цементитных частиц. Тетрагональные искажения кристаллической решетки железа снимаются, она становится кубической. Мартенсит превращается в феррито-цементитную смесь с очень мелкими, в виде иголок, частицами цементита, которая называется *трооститом отпуска*.

Средний отпуск еще уменьшает внутренние напряжения, увеличивает вязкость, при этом прочность остается высокой, а предел текучести и предел выносливости достигают максимума. Такому отпуску под-

вергают рессоры, пружины и другие упругие элементы, а также штамповый инструмент.

- В интервале 500–650 °С скорость диффузионных процессов уже настолько возрастает, что при распаде мартенсита образуется феррито-цементитная смесь с более крупными, сферической формы, зернами цементита. Такой отпуск называется *высокотемпературным* (или *высоким*), а получаемая структура – *сорбитом отпуска*.

В результате высокого отпуска сильно возрастают вязкость и пластичность стали, внутренние напряжения снимаются почти полностью, твердость и прочность снижаются, но все же остаются достаточно высокими.

Закалка с высоким отпуском называется *термическим улучшением* стали. Такой обработке подвергают детали машин, работающие в условиях знакопеременных и ударных нагрузок: валы, рычаги, шестерни и др.

Изменение механических характеристик углеродистой стали при отпуске показано на рис. 9.18; в качестве примера влияния температуры отпуска на механические свойства в табл. 9.3 приведены данные для стали, содержащей 0,4 % С.

Итак, с повышением температуры отпуска и его продолжительности увеличиваются пластические свойства

стали, но снижаются ее твердость и прочность. В практике термической обработки стали режим отпуска назначают в соответствии с требуемыми свойствами, которые определяются условиями работы детали.

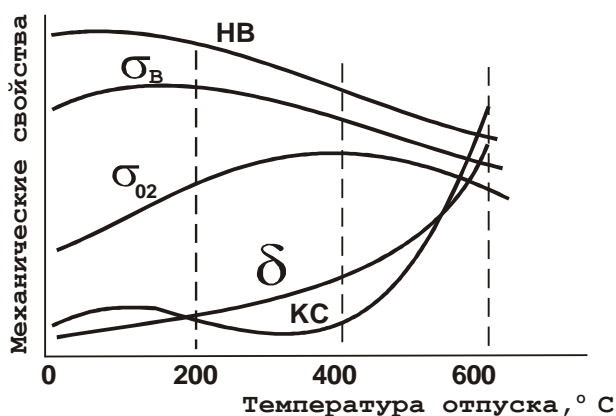


Рис. 9.18. Влияние температуры отпуска на механические свойства закаленной углеродистой стали

Таблица 9.3

Изменение свойств стали 40 при отпуске

Температура отпуска, °С	σ _в , МПа	Твердость, НВ	δ, %	ψ, %
Без отпуска	1400	600	3	3
200	1400	510	4	18
400	1080	330	11	40
600	700	190	22	58

10. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Часто для упрочнения тонкого поверхностного слоя деталей, увеличения его твердости и износостойкости производят диффузионное насыщение этого слоя различными элементами. При этом меняется химический состав в поверхностном слое. Осуществляется такая обработка помещением деталей в атмосферу или среду определенного состава при высоких температурах для обеспечения достаточной скорости диффузионных процессов. Необходимые элементы диффундируют из этой среды в поверхностный слой деталей.

Итак, процесс изменения химического состава и свойств поверхности изделия под действием температуры и окружающей среды заданного состава называется *химико-термической обработкой*.

В зависимости от того, каким элементом производится насыщение, различают несколько разновидностей химико-термической обработки.

Если поверхностный слой деталей насыщается углеродом, то такая обработка называется *цементацией*, если азотом, то *азотированием*, бором – *борированием*, алюминием – *алитированием* и т. д.

Иногда насыщение может осуществляться одновременно двумя элементами, например, углеродом и азотом. Такая химико-термическая обработка называется *нитроцементацией*.

После химико-термической обработки для формирования необходимых свойств часто проводится упрочняющая термическая обработка (закалка и отпуск). В отдельных же случаях такой дополнительной обработки не требуется. Все зависит от того, какая структура формируется в поверхностном слое стали в процессе химико-термической обработки и какие она обеспечивает свойства.

10.1. Цементация

При *цементации* поверхностный слой детали упрочняется за счет насыщения его углеродом и последующей закалки. В результате в этих участках изделия формируется высокоуглеродистый мартенсит с избыточными карбидами, что и обеспечивает высокие твердость и износостойкость.

Осуществляется процесс цементации при температуре 900–950 °С. Детали помещаются в среду определенного состава, называемую карбюризатором. Используют твердые или газообразные карбюризаторы. В качестве твердого карбюризатора часто применяют смесь древесного угля с добавлением к нему 20–25 % BaCO_3 и 3,5–5,0 % CaCO_3 . Могут

применяться и другие составы. Детали помещаются в специальные ящики с карбюризатором, и там при высокой температуре образуется среда, из которой атомарный углерод диффундирует в поверхностный слой металла.

Принципиально механизм процесса заключается в следующем:



CO_2 взаимодействует с углем по реакции



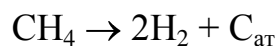
при температуре цементации CO разлагается по реакции



в результате образуется необходимый для диффузии атомарный углерод.

При длительности процесса цементации от пяти до 24-х часов глубина цементованного слоя получается от 0,4 до 2,5 мм. Чем дольше длится процесс, тем на большую глубину от поверхности изделия происходит насыщение углеродом. В настоящее время цементация в твердом карбюризаторе применяется довольно редко, так как это малопродуктивный и экологически вредный процесс. Чаще используют цементацию в газообразном карбюризаторе, которым служат углеродосодержащие газы: метан, пары керосина, синтин и т. п. При температуре цементации эти газы разлагаются с образованием атомарного углерода, который затем диффундирует в сталь.

Например:



Для газовой цементации используются специальные печи, в которых поддерживается необходимая атмосфера. Этот процесс более производительный, чем в твердом карбюризаторе. Здесь цементованный слой глубиной 0,8–1,2 мм получается за 3–5 часов.

Максимальная концентрация углерода на поверхности детали после цементации составляет чаще всего 1,1–1,3 %. По мере перемещения от поверхности к центру содержание углерода уменьшается до 0,1–0,2 % (для цементации используются низкоуглеродистые стали). Характер изменения концентрации показан на рис. 10.1.

За глубину цементованного слоя принимают обычно не общую глубину слоя x_0 , в котором повысилось содержание углерода, а так называемую *эффективную глубину* x_3 – расстояние от поверхности до участка с содержанием углерода 0,45 %, что соответствует твердости после закалки $\approx 50 \text{ HRC}$.



Рис. 10.1. Распределение углерода по сечению цементованных деталей

Отпуск после цементации чаще всего делается низкотемпературный, при 150–200 °С.

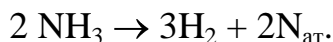
10.2. Азотирование

При *азотировании* поверхностный слой деталей насыщается азотом с целью увеличения износостойкости поверхности. При этом процессе получается более высокая твердость, чем при цементации (до 70–72 HRC или 1200 HV), а следовательно и более высокая износостойкость. Одновременно возрастает коррозионная стойкость стали в атмосфере и усталостная прочность (сопротивление разрушению при знакопеременных нагрузках).

Но азотирование — более длительный процесс, чем цементация, и глубина упрочненного слоя здесь получается меньше. Высокая твердость азотированного слоя сохраняется при нагреве до 500–600 °С. Это существенно выше, чем у цементованного слоя.

Осуществляется процесс азотирования в атмосфере диссоциированного аммиака при температуре 500–600 °С.

Аммиак при этой температуре диссоциирует с образованием атомарного азота, который диффундирует в металл:



Попадая в сталь, азот частично растворяется в твердом растворе и образует с железом нитриды Fe_4N , Fe_2N . Если в стали содержатся легирующие элементы, то азот может взаимодействовать и с ними, образуя нитриды этих элементов (например, CrN , MoN).

В поверхностном слое после охлаждения цементованных изделий структура стали будет представлять собой, согласно диаграмме железо-углерод, перлит и цементит.

Затем эти детали подвергаются закалке и отпуску, в результате чего в поверхностном слое достигается высокая твердость (63–65 HRC). Сердцевина же при этом останется мягкой, с достаточным запасом вязкости и пластичности. Такое сочетание свойств позволит детали сопротивляться действию одновременно изнашивающих и динамических нагрузок при эксплуатации.

Возникающие в поверхностном слое деталей частицы нитридов очень мелкие (толщина их 20–40 Å), и поэтому они являются эффективными препятствиями для движения дислокаций, упрочняющими металл. Кроме того, эти нитриды имеют высокую твердость. Поскольку температуры азотирования невысокие и скорость диффузии при этом мала, процесс идет достаточно медленно. Так, азотированный слой глубиной от 0,1 до 0,8 мм при температуре 500–520 °С получается соответственно за время от трех до 90 часов.

Эта операция чаще всего является заключительной в технологическом процессе изготовления изделий. Она производится после полной механической обработки и закалки с отпуском.

Для азотирования обычно используются конструкционные среднеуглеродистые стали, легированные хромом, алюминием и другими элементами: 38ХМЮА, 35ХЮА, 30Х2Н2ВФА и др.

Иногда с целью дополнительного увеличения износостойкости азотированию подвергается инструмент, изготовленный из высоколегированной быстрорежущей стали.

10.3. Нитроцементация

Нитроцементация – это одновременное диффузионное насыщение поверхностного слоя деталей азотом и углеродом.

По своим свойствам нитроцементованный слой стали занимает промежуточное положение между цементованным и азотированным слоями.

Производится процесс нитроцементации в газовой или в жидкой среде.

Газовая нитроцементация осуществляется в смеси науглероживающего газа (светильный газ, метан, синтин и др.) и аммиака. Различают две разновидности этого процесса – высокотемпературный и низкотемпературный. В первом случае нитроцементация идет при температуре 820–850 °С, а во втором – при 530–570 °С.

Температура процесса очень сильно влияет на глубину нитроцементованного слоя и содержание в нем углерода и азота. Эти зависимости показаны на рис. 10.2 и 10.3.

При высокотемпературном процессе можно получить довольно большие слои (до 1,5–2,0 мм) с достаточно высокой производительностью. Это основные его преимущества.

Из рис. 10.3 видно, что при высокотемпературном процессе в насыщенном слое будет больше углерода и довольно мало азота, а при низкотемпературной нитроцементации – наоборот: в слое много азота

и меньше углерода. Свойства таких слоев тоже будут отличаться, так как они зависят от состава и строения структурных составляющих стали. При низкотемпературной нитроцементации будет более высокая твердость и износостойкость поверхности деталей, но меньше глубина упрочненного слоя.

Продолжительность процесса этого вида химико-термической обработки тоже влияет на концентрацию элементов в поверхностном слое и их соотношение, что показано на рис. 10.4.

В практике проведения газовой нитроцементации длительность процесса обычно составляет от двух до 12 часов.

После высокотемпературного процесса необходимо делать упрочняющую термическую обработку – закалку и низкий отпуск. При этом в поверхностном слое деталей формируется необходимая структура и свойства. Твердость в этом случае составляет 63–64 HRC.

После низкотемпературной нитроцементации дополнительной упрочняющей обработки не требуется, так как предварительно детали подвергаются закалке и отпуску, а также окончательной механической обработке, включая шлифование. В атмосфере печи при низкотемпературном процессе содержится больше аммиака (20–30 %) по сравнению с высокотемпературной нитроцементацией. В структуре насыщенного слоя находятся мартенсит и мелкие частицы нитридов и карбонитридов. Твердость в этом случае выше и достигает 67–68 HRC.

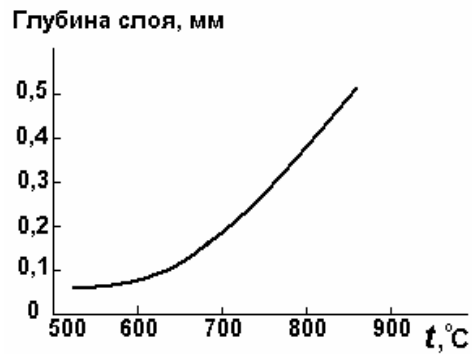


Рис. 10.2. Глубина насыщенного углеродом и азотом слоя при газовой нитроцементации (продолжительность 2 ч)

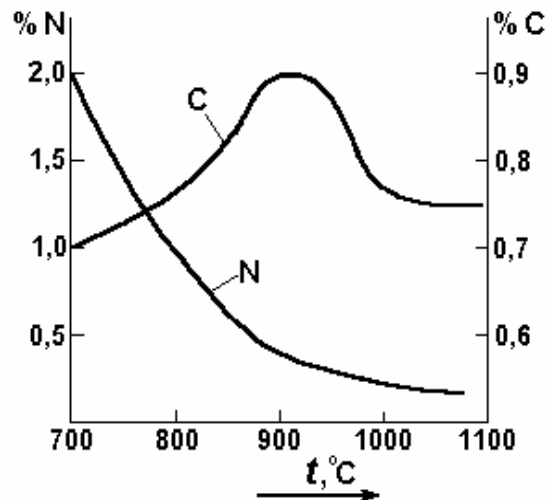


Рис. 10.3. Влияние температуры газовой нитроцементации на содержание азота и углерода в поверхностном слое (железо, среда: 50 % CO и 50 % NH₃, длительность процесса 10 ч)

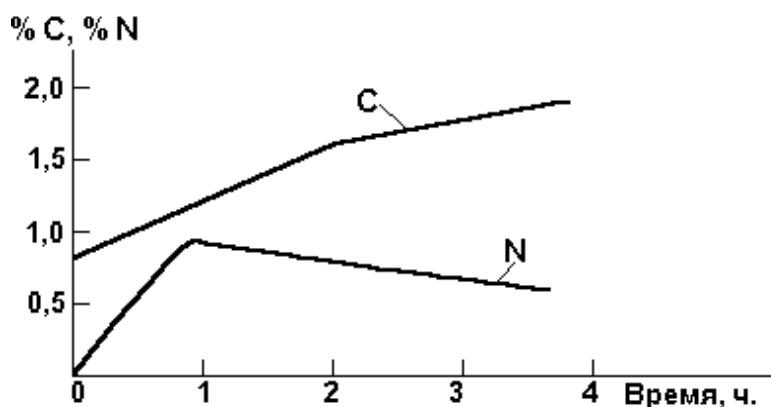


Рис. 10.4. Влияние продолжительности нитроцементации на содержание углерода и азота в поверхностном слое (сталь с 0,8 % C, температура процесса 800 °C)

Иногда низкотемпературный процесс нитроцементации, особенно в жидкой среде, называют *цианированием*. Его используют для изделий из теплоустойчивых сталей. Например, такой обработке подвергают инструмент из быстрорежущих сталей. Это обеспечивает повышение его износостойкости.

Нитроцементации подвергаются детали и инструмент, изготовленные из легированных сталей, таких, как 20X, 18XГТ, 18X2H4BA, P6M5, и др.

Режим этой химико-термической обработки и глубина упрочненного слоя выбираются в зависимости от условий работы изделий, характера действующих нагрузок и требуемого срока эксплуатации.

11. УГЛЕРОДИСТЫЕ СТАЛИ

Сталь – важнейший материал современной техники. Уникальное сочетание прочности, твердости и пластичности обусловлено особенностями строения этого сплава: наличием в структуре отожженной стали перлита, в котором пластинки мягкого, вязкого феррита чередуются с твердыми и прочными пластинками цементита. Возможность значительного упрочнения в результате закалки и легирования, технологичность и недефицитность исходного сырья делают сталь почти незаменимой для изготовления многих деталей и конструкций. Объем выплавки стали в мире непрерывно растет; количество марок стали превышает 2000.

До 80 % от общего объема выплавляемой стали составляют стали углеродистые. Согласно диаграмме железо-углерод стали – это железо-углеродистые сплавы, содержащие до 2,14 % С. Но в промышленных марках стали содержится еще ряд элементов в виде примесей, которые остаются в металле в процессе его получения на металлургическом заводе. Такими примесями являются кремний, марганец, сера, фосфор, газы и некоторые другие элементы.

Углеродистые стали – это сплавы на основе железа, содержащие до 2 % углерода, а также кремний, марганец, серу и фосфор в количествах, зависящих от способа выплавки.

Содержащиеся в металле примеси и углерод очень сильно влияют на свойства стали.

11.1. Влияние углерода на свойства стали

Углерод является важнейшим компонентом углеродистой стали, создающим ее свойства.

Отожженные и горячекатаные стали (в таком состоянии сталь поставляет металлургическая промышленность) имеют структуру, состоящую из феррита и перлита. Углерод связан в химическое соединение с железом – цементит Fe_3C , который входит в состав перлита. С увеличением содержания углерода увеличивается количество цементита в стали и доля перлита в ее структуре. Поэтому прочность и твердость стали растут, а пластичность и вязкость – снижаются (см. рис. 11.1).

При содержании углерода в стали 0,8 % доля перлита в ее структуре составляет 100 %, и дальнейшее увеличение содержания углерода приводит к появлению избыточного цементита по границам перлитных участков. Поэтому твердость стали с увеличением содержания углерода сверх 0,8 % почти не растет (сопротивление вдавливанию индентора

оказывает основная структурная составляющая – перлит), а прочность снижается из-за хрупкости цементитной прослойки.

Углерод способствует развитию хладноломкости: каждая десятая доля процента углерода повышает порог хладноломкости T_{50} примерно на 20 °С. Сталь становится менее надежной в работе в условиях отрицательных температур. Например, сталь с 0,4 % С имеет $T_{50} = 0$ °С.

С ростом содержания углерода значительно возрастает твердость закаленной стали, имеющей мартенситную структуру (разд. 9.3.2). Поэтому для изделий, от которых требуется высокая твердость и износостойкость, необходимо использовать высокоуглеродистые стали. Это режущие и мерительные инструменты, штампы для холодного деформирования металла, детали подшипников качения.

Углерод влияет и на технологические свойства стали.

Вследствие понижения пластичности стали с высоким содержанием углерода хуже деформируются, особенно в холодном состоянии, возникает опасность появления трещин. Поэтому при изготовлении сложных по форме деталей холодной штамповкой чаще всего применяют низкоуглеродистую сталь (<0,1 % С). При получении сварных конструкций также стараются использовать низкоуглеродистые стали, так как углерод ухудшает свариваемость. С ростом содержания углерода ухудшается обрабатываемость резанием.

11.2. Влияние металлургических примесей на свойства стали

Марганец является полезной примесью. Он попадает в сталь в процессе выплавки из чугуна, а также используется в качестве раскислителя. Обычно марганец присутствует в стали в количестве 0,3–0,8 %.

Этот элемент увеличивает прокаливаемость стали, немного повышает прочность, но снижает вязкость. Главная его роль – связать серу в сульфид MnS.

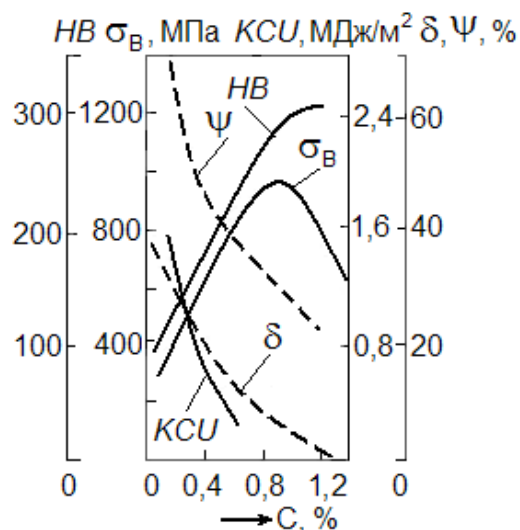


Рис. 11.1. Влияние углерода на механические свойства стали

Кремний также является раскислителем при выплавке стали, и поэтому в спокойных сталях всегда содержится некоторое количество кремния (до 0,4 %). Он способствует увеличению предела текучести и предела прочности отожженной стали, повышает прокаливаемость. Кремний растворяется в феррите по типу внедрения, сильно упрочняя его. Низкоуглеродистые стали для холодной штамповки выплавляют обычно кипящими, так как большее содержание кремния в спокойных сталях может привести к надрывам при глубокой вытяжке.

Сера является вредной примесью. Она присутствует в стали в виде сульфида железа FeS. Это соединение с аустенитом образует эвтектику, которая плавится при температуре 988 °С. Эта легкоплавкая эвтектика располагается по границам зерен и вызывает снижение прочности, охрупчивание при температурах выше 800 °С. При высоких температурах она может и расплавляться, вызывая разрушение по границам зерен. Это явление называется *красноломкостью* и создает трудности при горячей обработке давлением сталей с высоким содержанием серы.

Поэтому чаще всего ее содержание ограничивается количеством 0,05 %, а иногда и меньшим. Следует отметить, что сера улучшает обрабатываемость стали резанием.

Фосфор в большинстве случаев считается вредной примесью. Он растворяется в феррите до 1,2 % и способствует развитию хрупкости стали при низких температурах, причем фосфор оказывает гораздо более сильное влияние на хладноломкость, чем углерод: каждая сотая доля процента фосфора повышает порог хладноломкости T_{50} на 25 °С. Так, например, при температуре –40 °С ударная вязкость стали с 0,06 % Р в 2 раза меньше, чем у стали с 0,008 % Р.

Содержание фосфора в стали также ограничивают количеством 0,05 %. Для уменьшения содержания фосфора повышают качество шихты при выплавке стали, применяют флюсы, удаляющие фосфор.

Газы являются вредными примесями в стали. Они образуют газовые поры, а в соединении с другими элементами – неметаллические включения. И то и другое отрицательно сказывается на пластических свойствах. Поэтому содержание газов (кислорода, азота, водорода) в металле необходимо ограничивать. Обычно количество этих газов составляет несколько тысячных долей процента, суммарная их концентрация может составлять 0,01–0,02 %.

Уменьшение количества газов в стали достигается выплавкой ее в вакууме, использованием электрошлакового переплава, вакуумированием жидкого металла.

11.3. Классификация и маркировка углеродистых сталей

Классификация сталей может проводиться по разным признакам, основными из которых являются химический состав, качество, назначение и структура. По химическому составу стали подразделяются на углеродистые и легированные. Можно также выделить группы *низкоуглеродистых сталей* (содержание углерода до 0,3 %), *среднеуглеродистых* (0,3–0,5 % С) и *высокоуглеродистых* (свыше 0,6 % С). Ниже приводится классификация сталей по качеству и назначению.

11.3.1. Классификация сталей по качеству

Качество стали – это металлургическое понятие. Оно определяется содержанием вредных примесей: серы, фосфора и газов. Чем этих примесей меньше, тем качество стали выше. Дальнейшая обработка, механическая или термическая, не способна изменить качество стали, сложившееся в процессе выплавки.

По качеству различают:

- а) стали обыкновенного качества;
- б) качественные стали;
- в) высококачественные стали;
- г) особовысококачественные стали.

Эти группы отличаются количеством вредных примесей и неметаллических включений, которые влияют на механические свойства.

Классификация сталей по качеству настолько важна, что положена в основу российской маркировки сталей.

В сталях **обыкновенного качества** (ГОСТ 380–94) допускается до 0,05 % S и до 0,04 % P. В них имеется повышенное количество неметаллических включений.

Качественные стали (ГОСТ 1050–88) – это более чистые по примесям материалы. В них допускается не более 0,04 % S и 0,035 % P и, соответственно, содержится меньше неметаллических включений.

В **высококачественных сталях** содержится не более 0,025 % как серы, так и фосфора. Это наиболее чистые по вредным примесям стали.

Получение **особо высококачественных сталей** с содержанием серы и фосфора не более 0,015 % возможно только в результате двойного переплава (электрошлакового, вакуумно-дугового и др.). Как правило, такую высокую степень очистки к углеродистым сталям не применяют, потому что это значительно удорожает сталь. Особо высококачественными выплавляют легированные стали особого назначения, например, стали для приборных подшипников.

Стали обыкновенного качества изготавливают следующих марок: Ст0, Ст1, Ст2, Ст3, Ст4, Ст5, Ст6 и Ст3Г, Ст5Г с повышенным содержанием марганца. Буквы Ст обозначают «сталь», цифры – условный номер марки в зависимости от химического состава. С увеличением номера марки увеличивается содержание углерода и марганца в стали. Например, в стали марки Ст1 содержится 0,06-0,12 % С и 0,25-0,5 % Мп; в стали марки Ст6 – 0,38-0,49 % С и 0,5-0,8 % Мп. Стали Ст3Г и Ст5Г содержат около 1 % Мп. Чем больше номер марки, тем выше прочностные свойства и ниже пластичность стали. Например, сталь марки Ст1 имеет $\sigma_{\text{в}} = 320-400$ МПа и $\delta > 33$ %, а сталь марки Ст6 – $\sigma_{\text{в}} = 600-720$ МПа и $\delta = 11-16$ %.

В конце марки ставятся буквы «кп», «пс» или «сп», показывающие степень раскисления стали при выплавке. Они означают соответственно «кипящая», «полуспокойная» и «спокойная». Например, Ст3кп, Ст4пс, Ст5Гсп.

Спокойная сталь – это хорошо раскисленная сталь. При выплавке в конце процесса осуществляется последовательно раскисление ее марганцем, кремнием и алюминием.

Полуспокойная сталь раскисляется только марганцем и алюминием. Поэтому здесь в меньшей степени удален кислород.

Кипящая сталь – это плохо раскисленная сталь. Раскисление в этом случае осуществляется только марганцем. В стали к моменту разлива остается кислород, образующий с углеродом газообразный оксид СО. Пузырьки СО поднимаются в жидкой стали к поверхности, создавая видимость «кипения» расплава в изложнице. Они сохраняются в слитке стали при кристаллизации, ухудшая механические свойства.

Содержание кремния в стали определяется степенью раскисления. Кипящая сталь почти не содержит кремния (не более 0,05 %). В полуспокойной стали доля кремния составляет 0,05-0,15 %, в спокойной – 0,15-0,3 %.

Степень раскисления сказывается на свойствах стали и ее стоимости. Кипящие стали самые дешевые, но у спокойных более высокие механические свойства, меньшая склонность к хладноломкости. Зато кипящие стали можно использовать для получения деталей листовой штамповкой с глубокой вытяжкой. У спокойных сталей с повышенным содержанием кремния сопротивление деформированию возрастает, сталь сильно упрочняется, и возможно появление надрывов при штамповке.

Стали обыкновенного качества поставляются в горячекатаном состоянии. Их структура и свойства заданы при получении изделий на металлургическом заводе. Поэтому при изготовлении деталей на предпри-

ятях-потребителях металла без применения горячей обработки механические свойства стали будут соответствовать гарантированному ГОСТом для данной марки уровню.

Если из этих сталей получают изделия с применением горячей обработки (ковки, штамповки), то структура и, следовательно, свойства стали меняются. Для улучшения структуры и свойств после изготовления изделия горячей обработкой давлением может проводиться термическая обработка – отжиг или нормализация.

Эти стали широко применяют для изготовления сварных конструкций, особенно стали марок Ст2, Ст3.

Металлургические заводы выпускают стали обыкновенного качества в виде проката самого различного профиля и размеров. Это могут быть прутки круглого, квадратного, шестигранного сечения; уголки, швеллеры, листы, трубы, балки и т. д.

11.3.2. Классификация сталей по назначению

По назначению можно выделить 3 группы углеродистых сталей:

- а) стали общего назначения;
- б) конструкционные стали;
- в) инструментальные стали.

Стали общего назначения – это стали обыкновенного качества, рассмотренные выше.

Конструкционные стали

Данная группа сталей чаще всего применяется для изготовления деталей машин (небольшие валки, втулки, мелкие шестерни, кулачки и т. п.).

По содержанию вредных примесей это качественные стали.

Обозначаются конструкционные стали цифрой, показывающей содержание углерода в сотых долях процента. В некоторых марках в конце могут быть буквы, указывающие на степень раскисления при выплавке.

Среди материалов этой группы есть низкоуглеродистые стали, например: 08кп, 10, 15 (содержащие соответственно 0,08; 0,1; 0,15 % С) и среднеуглеродистые, примерами которых могут быть марки 40, 45, 50, 60 (в которых соответственно 0,4; 0,45; 0,5; 0,6 % С).

Низкоуглеродистые стали, вследствие их хорошей пластичности, широко применяются для изготовления изделий холодной пластической деформацией (например, штамповкой). В этом случае необходимо, чтобы металл выдерживал большие деформации без разрушения. Примерами по-

добных изделий могут быть детали кузова легковых автомобилей, корпуса или кожухи сложного профиля для различных изделий и т. п.

Среднеуглеродистые конструкционные стали используются для изготовления упрочняемых термической обработкой деталей. Чаще всего они подвергаются закалке и отпуску на твердость HRC 40–50.

Среди конструкционных углеродистых сталей есть так называемые автоматные стали. Это стали, которые за счет повышенного содержания серы и фосфора имеют хорошую обрабатываемость резанием. Используются они при массовом производстве деталей на станках-автоматах, автоматических линиях, т. е. там, где требуется высокая производительность обработки при достаточно хорошей стойкости режущего инструмента.

При обозначении автоматных сталей в начале марки ставится буква «А», например: А12, А20. Цифры показывают содержание углерода (0,12 и 0,20 %).

Эти материалы имеют пониженную вязкость и пластичность, более низкую коррозионную стойкость, что связано с особенностями их состава. Широкое применение они находят при изготовлении крепежных деталей типа гаек, болтов, шпилек.

Инструментальные стали

Эта группа сталей предназначена для изготовления различных видов инструмента: режущего, мерительного, штампового. Примерами инструмента, для которого используются данные стали, могут быть напильники, зубила, метчики, ножовочные полотна, мелкие штампы для холодного деформирования металла, шаберы, мерительные линейки и т. п.

Инструмент должен иметь высокую прочность, твердость и износостойкость, поэтому инструментальные стали упрочняют закалкой на мартенсит с последующим низкотемпературным отпуском. Они должны содержать большое количество углерода: 0,7–1,3 % С. Термическая обработка инструмента формирует мартенситную структуру с некоторым количеством избыточных карбидов (в заэвтектоидных сталях), что соответствует твердости 60–63 HRC.

Для инструмента, испытывающего при работе значительные динамические нагрузки, может производиться отпуск при более высокой температуре (270–350 °С). При этом изделию обеспечивается больший запас вязкости и работоспособность без разрушения. Твердость получается на уровне 48–52 HRC.

При обозначении марок углеродистых инструментальных сталей в начале ставится буква У («углеродистая»), а затем цифра, показы-

вающая содержание углерода в десятых долях процента, например: У8, У12. В этих сталях содержится соответственно 0,8 и 1,2 % С.

Выпускается данная группа сталей чаще всего как качественная. Но иногда инструментальные стали могут быть и высококачественные. В этом случае в конце марки ставится буква А. Например: У10А, У11А.

Следует иметь в виду, что из углеродистых инструментальных сталей изготавливают мелкий инструмент. Это связано с их низкой прокаливаемостью. Кроме того, такой инструмент должен работать с небольшим разогревом режущей кромки, не выше 200–250 °С, так как при более высоких температурах углеродистые стали быстро разупрочняются.

12. ЛЕГИРОВАННЫЕ СТАЛИ

Потребность современной техники в материалах, способных работать в различных условиях (при высоких температурах, в агрессивных средах, в условиях интенсивного износа, при температурах, близких к абсолютному нулю, и т. д.), привела к созданию специального класса сталей, обладающих необходимыми свойствами.

Для формирования нужных свойств в сталь вводятся определенные элементы. Эти элементы называют *легирующими*, а стали, содержащие легирующие элементы, – *легируемыми*.

В легированных сталях, по сравнению с углеродистыми, удалось повысить прокаливаемость, обеспечить более высокие антикоррозионные свойства и износостойкость, существенно увеличить другие характеристики.

В качестве легирующих элементов очень часто используются хром, кремний, марганец, вольфрам, молибден, кобальт, титан, ванадий, никель и др.

Эти элементы, будучи введенными в сталь, могут находиться в твердом растворе или в карбидной фазе.

Попадая в карбидную фазу, они могут при небольшой концентрации замещать часть атомов железа в цементите, и тогда карбид приобретает вид $(\text{Fe}, \text{Me})_3\text{C}$. Me – это тот элемент, который введен в сталь. Например, $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$.

При достаточной концентрации легирующего элемента и значительной его карбидообразующей способности в стали могут образовываться *специальные карбиды* – MeC , Me_6C и др. Например, при введении в сталь таких элементов, как хром, вольфрам, ванадий, могут образоваться карбиды Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , $\text{Fe}_3\text{W}_6\text{C}$, W_2C , VC .

Эти карбиды имеют более высокую твердость, чем цементит, труднее диссоциируют и растворяются в аустените при нагреве, их частицы медленнее растут при повышенных температурах.

Следовательно, сталь, в структуре которой имеются специальные карбиды, будет более износостойкой и теплостойкой. При закалке ее следует нагревать до более высоких температур, чтобы эти карбиды растворились в аустените.

При большом количестве некоторых легирующих элементов в сталях и сплавах могут образовываться интерметаллические соединения. Примерами их могут быть Fe_2W , Co_7W_6 , Ni_3Ti .

Попадая в твердые растворы стали (аустенит, феррит, мартенсит), легирующие элементы также влияют на их свойства и температурную область существования.

Так, марганец и никель расширяют на диаграмме область существования аустенита, а хром, вольфрам, ванадий и некоторые другие сужают эту область.

Большинство легирующих элементов замедляют распад переохлажденного аустенита на феррито-цементитную смесь вследствие замедления скорости диффузии в аустените (исключение составляет кобальт). Это позволяет закаливать данные стали с охлаждением в более «мягких» средах, т. е. с более медленным охлаждением, чем при закалке углеродистых сталей. Например, легированные стали закаливаются с охлаждением в масле, а некоторые – даже на воздухе.

За счет замедления скорости диффузии кривые начала и окончания превращения на С-образной диаграмме смещаются вправо по оси времени (рис. 12.1).

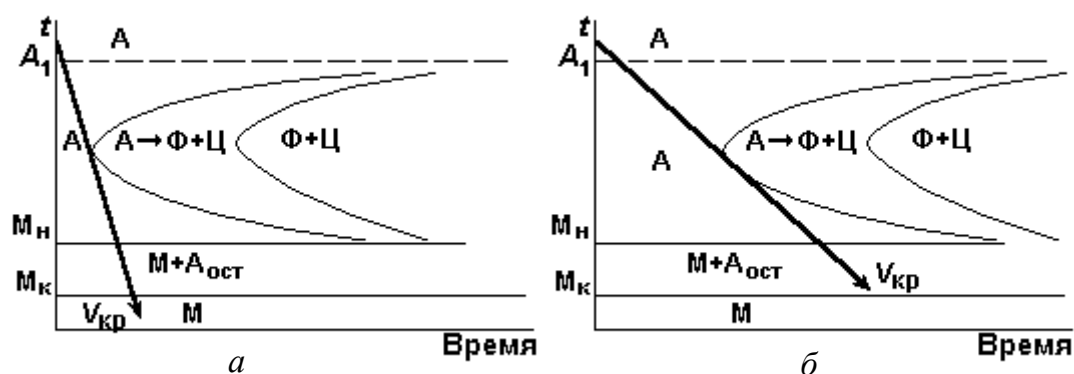


Рис. 12.1. С-образные диаграммы для углеродистой (а) и легированной (б) эвтектоидной стали

Это приводит к уменьшению критической скорости охлаждения при закалке и позволяет упрочнять закалкой более массивные изделия, с большим сечением по сравнению с изделиями, изготовленными из углеродистых сталей. Так, если прокаливаемость углеродистых сталей составляет 10–15 мм (критический диаметр), то у легированных сталей она достигает 100–200 мм и более.

Следует отметить, что закалка с меньшими скоростями охлаждения способствует уменьшению величины возникающих внутренних напряжений и тем самым снижает вероятность появления закалочных трещин. Это особенно важно при закалке деталей сложной конфигурации.

Попадая в феррит, легирующие элементы в большинстве случаев растворяются по типу замещения и вызывают некоторое упрочнение. Например, нелегированный феррит имеет твердость 60–80 НВ, а при введении 1, 2 и 4 % кремния твердость возрастает соответственно до 120, 140 и 195 НВ. Пластические свойства обычно при этом уменьшаются.

Легированный мартенсит более устойчив к распаду при нагреве в процессе отпуска. Это связано с замедлением диффузионных процессов за счет легирования. Такое влияние легирующих элементов на мартенсит используется при создании теплостойких сталей для изделий, работающих при повышенных температурах.

12.1. Классификация и обозначение легированных сталей

Классификация этого класса сталей может строиться по нескольким признакам. Основными из них являются назначение и структура после охлаждения небольших образцов из аустенитного состояния на воздухе. Ниже рассмотрена классификация по этим признакам.

По назначению различают 3 группы легированных сталей:

- 1) конструкционные стали;
- 2) инструментальные стали;
- 3) стали с особыми свойствами.

12.1.1. Конструкционные стали

Конструкционные стали широко используются для изготовления различных видов деталей машин и механизмов. Например: оси, валы, шестерни, рессоры, пружины и т. д.

В соответствии с условиями работы этих деталей и особенностями нагружения они должны иметь достаточно высокую прочность, запас пластичности, вязкости, необходимый для работы без разрушения, высокую прочность при длительных циклических или знакопеременных нагрузках (предел выносливости).

Если детали работают при отрицательных температурах, то необходим низкий порог хладноломкости. Наличие каких-либо других требований к свойствам стали, дополнительно к вышеназванным, может возникать для конкретных условий эксплуатации деталей.

Конструкционные легированные стали по содержанию углерода обычно бывают низкоуглеродистые и среднеуглеродистые (0,1–0,6 % С). Детали, изготовленные из среднеуглеродистых сталей, подвергаются упрочняющей термической обработке – закалке и отпуску – для формирования необходимого комплекса свойств.

Низкоуглеродистые стали этой группы (<0,2 % С) широко используются для изготовления изделий холодной пластической деформацией (благодаря их повышенной пластичности) и для получения сварных конструкций.

Обозначаются конструкционные стали следующим образом.

В начале марки ставится цифра, показывающая содержание углерода в сотых долях процента. Затем указываются буквы, соответствующие введенным легирующим элементам, и цифры, показывающие их количество в процентах. Если элемент присутствует в стали в количестве около 1 % или меньше этого, то цифра после буквы не ставится.

Легирующие элементы в марках сталей обозначаются следующими буквами:

Cr – X, Ni – H, Mn – Г, Co – К, Si – С, W – В, V – Ф, Mo – М, Al – Ю, Ti – Т, B – P, Cu – Д, P – П, редкоземельные металлы – Ч.

Примеры марок конструкционных сталей: 12ГС (0,12 % С; 1 % Mn; 1 % Si), 50С2 (0,5 % С; 2 % Si), 40ХН (0,4 % С; 1 % Cr; 1 % Ni), 30Х2ГСН2ВМ (0,3 % С; 2 % Cr; 1 % Mn; 1 % Si; 2% Ni; 1 % W; <1 % Mo).

Большинство сталей этой группы выпускаются металлургическими заводами как качественные, но некоторые марки могут быть и высококачественными. В последнем случае в конце марки ставится буква А. Например: 38ХНЗМА, 30Х5МСФА.

Следует отметить, что стали, легированные никелем, имеют низкий порог хладноломкости и более высокое сопротивление хрупкому разрушению, чем стали без никеля. Но использование для легирования никеля, а также вольфрама, молибдена, кобальта сильно удорожает сталь.

Так, порог хладноломкости (температура, при которой ударная вязкость стали уменьшается вдвое) углеродистой стали 40 составляет 20 °С, стали 40ХН –60 °С, а стали 30ХНЗ –100 °С.

Это особенно важно знать при выборе материала для деталей, работающих при низких температурах (например, в зимних условиях Сибири и Крайнего Севера).

Среди наиболее простых и дешевых конструкционных легированных сталей можно назвать марку 40Х. После закалки с 860 °С и отпуска при 500 °С она имеет следующие свойства: $\sigma_b = 1000$ МПа; $\sigma_{0,2} = 800$ МПа; $\delta = 10$ %; $KCU = 500$ КДж/м².

Более сложная и дорогая сталь 40ХНМА после закалки с 850 °С имеет $\sigma_b = 1100$ МПа; $\sigma_{0,2} = 950$ МПа; $\delta = 12$ %; $KCU = 800$ КДж/м².

Среди рассматриваемых материалов есть так называемые пружинные стали, предназначенные для изготовления пружин, рессор и других упругих элементов. В них несколько повышенное содержание углерода: 0,5–0,7 %. Это необходимо для обеспечения высокого предела текучести. Примерами марок пружинных сталей являются 65Г, 55С2, 50ХФА. Изделия из них подвергаются упрочняющей термической обработке (закалке и отпуску) на твердость 35–48 HRC.

В рассматриваемой группе есть и высокопрочные конструкционные стали, которые после термической обработки могут иметь предел прочности при растяжении на уровне 1500–2000 МПа и больше. Необходимость в таких высокопрочных материалах связана с тем, что для ряда конструкций требуется обеспечить высокую прочность при малом весе конструкции, малых габаритах и т. п.

Среди высокопрочных марок конструкционных сталей можно назвать 30ХГСНА, 40ХГСНЗВА, 30Х5МСФА. Как правило, это среднеуглеродистые, сложнолегированные стали.

В качестве примера приведем механические свойства некоторых сталей.

Сталь 30Х5МСФА после закалки с 1000 °С и отпуска при 500 °С имеет следующие характеристики: $\sigma_B = 1800$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1600$ МПа; $\delta = 8$ %; $KCU = 500$ КДж/м²;

у стали 36Х2Н2МФА после закалки с 850 °С и отпуска при 250 С $\sigma_B = 1710$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1460$ МПа; $\delta = 10$ %; $KCU = 560$ КДж/м².

Следует учитывать, что в высокопрочном состоянии стали обычно имеют низкую пластичность, поэтому в ряде случаев при действии больших динамических нагрузок может возникать опасность хрупкого разрушения.

Существует и другая возможность увеличения комплекса механических свойств конструкционных сталей. Это термомеханическая обработка, представляющая собой совмещение пластической деформации с последующей закалкой, т. е. закалку предварительно деформированного аустенита. Существуют несколько разновидностей термомеханической обработки. Основными из них являются высокотемпературная (ВТМО) и низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО).

На рис. 12.2 показаны схемы этих процессов для доэвтектоидных сталей с использованием С-образной диаграммы.

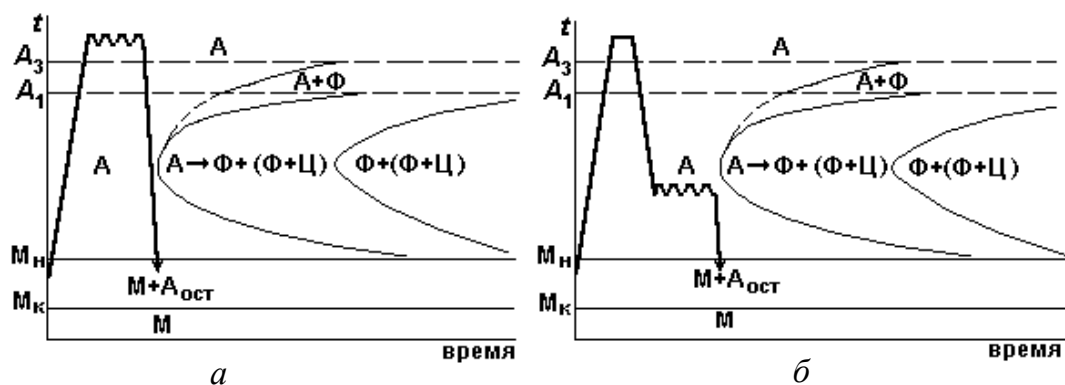


Рис. 12.2. ВТМО (а) и НТМО (б) для доэвтектоидной стали

Закалка при проведении термомеханической обработки должна производиться сразу после пластической деформации, чтобы не успела произойти рекристаллизация аустенита. После закалки в этих случаях делается низкотемпературный отпуск (150–250 °С).

Сталь, подвергнутая термомеханической обработке, может иметь $\sigma_B = 2000\text{--}3500$ МПа при $\delta = 5\text{--}10$ %. Возрастают и некоторые другие свойства, в результате чего увеличиваются работоспособность и долговечность изделий.

Например, при изготовлении буровых штанг с использованием ВТМО работоспособность возрастает в 3 раза.

Недостатком термомеханической обработки (особенно НТМО) является усложнение технологического процесса. Поэтому большого распространения в промышленном производстве эти процессы не получили.

Особое место среди конструкционных легированных сталей занимают так называемые мартенсито-стареющие стали. Это материал, в котором удается получить лучшее сочетание прочностных и пластических свойств и, следовательно, высокую надежность при эксплуатации.

В этих сталях почти нет углерода ($\leq 0,03$ % С). Они легированы большим количеством никеля (10–25 %) и, кроме того, содержат кобальт, молибден, титан, алюминий.

После закалки с температур 800–860 °С в мартенсито-стареющих сталях получается практически безуглеродистый мартенсит, пересыщенный легирующими элементами. В таком мартенсите дислокации имеют хорошую подвижность, и поэтому в закаленном состоянии эти стали достаточно пластичны. Механические свойства после закалки: $\sigma_B = 900\text{--}1100$ МПа; $\delta = 18\text{--}20$ %. В таком состоянии сталь может подвергаться пластической деформации.

Затем закаленную сталь отпускают при температуре 450–500 °С (для мартенсито-стареющих сталей эта операция чаще называется *старением*). При этом из пересыщенного мартенсита выделяются избыточные элементы с образованием мелкодисперсных частиц интерметаллических соединений типа Ni_3Ti , NiAl , Fe_2Mo и др.

Эти частицы являются сильными препятствиями для движения дислокаций и упрочняют материал. Поэтому после старения сталь имеет высокие прочностные свойства при более низкой, по сравнению с закаленным состоянием, пластичности.

Например, сталь Н18К9М5Т после закалки и старения (отпуска) имеет характеристики: $\sigma_B = 2100$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1900$ МПа; $\delta = 8$ %; $\text{КСУ} = 500$ КДж/м².

При несколько более низкой прочности ($\sigma_B \approx 1800$ МПа) может быть получено относительное удлинение до 15 %.

При многих хороших свойствах мартенсито-стареющие стали имеют один существенный недостаток. За счет большого количества дорогих легирующих элементов они имеют высокую стоимость. Поэтому применяются в основном для ответственных изделий в таких отраслях, как ракетостроение, авиация, судостроение и т. п.

Среди конструкционных есть стали с более высоким содержанием углерода, предназначенные для изготовления деталей машин, работающих в условиях износа. Такими деталями, например, являются подшипники качения (их кольца, шарики, ролики). Для них требуется высокая прочность и износостойкость.

Для изготовления такого рода деталей применяются стали ШХ15, ШХ15СГ. Буква «Ш» означает «шарикоподшипниковая», содержание хрома здесь показано в десятых долях процента, т. е. в этих марках 1,5 % Cr. Углерода в них содержится 1,0 %. После закалки и низкотемпературного отпуска стали ШХ15 и ШХ15СГ имеют твердость 61–63 HRC. Марка ШХ15СГ используется для более крупных подшипников, так как она имеет более высокую прокаливаемость за счет содержания в ней кремния и марганца.

12.1.2. Инструментальные стали

Инструментальные стали – это материалы, предназначенные для изготовления различных видов инструмента: режущего, штампового и мерительного.

Поскольку от инструмента, в соответствии с условиями его работы, требуются высокая износостойкость и сопротивление деформации при удовлетворительных пластических свойствах, эти стали чаще всего высокоуглеродистые (в ряде случаев могут быть среднеуглеродистые). Это необходимо, чтобы после закалки получить высокоуглеродистый мартенсит, обеспечивающий большую твердость.

Для инструмента, работающего при повышенных температурах, кроме этих свойств, необходима высокая теплостойкость, т. е. сохранение твердости и износостойкости при температурах эксплуатации.

Легирующие инструментальных сталей проводится так, чтобы обеспечить после термической обработки необходимые свойства.

При обозначении марок инструментальных сталей используются те же принципы, что и для конструкционных сталей, только содержание углерода указывается в десятых долях процента. Например, сталь 9ХС содержит 0,9 % С; 1 % Cr; 1 % Si; сталь 4Х8В2 – 0,4 % С; 8 % Cr; 2 % W.

Но из этого правила есть ряд исключений. В некоторых марках не указывается содержание углерода. Представителями таких сталей являются ХВГ, Х12М и др. В этом случае содержание углерода можно

узнать только из справочника или ГОСТа. Так, в стали ХВГ содержится 0,95 % С, а в Х12М – 1,6 % С.

Среди инструментальных сталей можно выделить по назначению несколько подгрупп:

а) для режущего инструмента, работающего с небольшим разогревом (до 350 °С);

б) для режущего инструмента, работающего в более тяжелых условиях, с разогревом до 500–650 °С;

в) для штампов холодного деформирования металла;

г) для штампов горячего деформирования металла;

д) для мерительного инструмента.

Инструмент подгруппы «а» изготавливается из низколегированных сталей типа 9ХС, ХВГ. После закалки и отпуска они имеют твердость 62–64 HRC.

Для подгруппы «б» используются стали с большей теплостойкостью и, соответственно, содержащие большее количество легирующих элементов. Здесь речь идет о высокопроизводительном режущем инструменте, работающем со значительным разогревом. Примерами такого инструмента могут быть токарные резцы, сверла, фрезы, развертки и т. п.

В качестве материала для их изготовления используются быстрорежущие стали. Это высоколегированные стали, содержащие достаточно большое количество вольфрама, молибдена, хрома, а также и другие элементы.

Обозначаются быстрорежущие стали буквой Р, стоящей в начале марки. Затем следует цифра, показывающая процентное содержание основного элемента – вольфрама. После этого в марке могут указываться некоторые другие элементы и их количество обычным образом. Но у быстрорежущих сталей в марке показываются не все элементы. Полный состав стали можно узнать только из справочника или ГОСТа.

Примерами сталей этого типа являются сталь Р18 (0,75 % С; 4 % Cr; 18 % W; 1 % V), сталь Р6М5 (0,85 % С; 4 % Cr; 6 % W; 5 % Mo; 2 % V), сталь Р9К10 (0,95 % С; 4 % Cr; 9 % W; 10 % Co; 2,3 % V; 1 % Mo).

Поскольку в этих материалах содержится много специальных карбидов, труднорастворимых в аустените при нагреве, закалку их производят с высоких температур: 1220–1280 °С. Затем делается трехкратный отпуск при температурах 550–580 °С, после чего получается твердость 62–67 HRC и высокая теплостойкость (до 600–650 °С).

Для штампов холодного деформирования металла (подгруппа «в») используются низколегированные инструментальные стали типа ХВГ, 9ХС, а для инструмента, работающего в более тяжелых условиях,

– высокохромистые стали типа X12M (1,6 % С; 12 % Cr; 0,5 % Mo; 0,2 % V). Это более износостойкая сталь, так как в структуре ее после закалки и отпуска, кроме мартенсита, содержится большое количество очень твердых карбидов хрома Cr₇C₃.

После упрочняющей термической обработки эти стали получают твердость 61–64 HRC.

Штамповый инструмент для горячего деформирования металла (подгруппа «г»), работающий при температурах до 500 °С, изготавливается из низколегированных среднеуглеродистых сталей. Здесь используются марки 5ХНТ, 5ХНМ, 5ХГМ, содержащие 0,5 % С. Штампы, работающие с более высоким разогревом (550–700 °С), изготавливают из теплостойких среднеуглеродистых сталей типа 3Х2В8Ф, 4Х5В2ФС, 4Х2В5ФМ. Такой инструмент после закалки и отпуска имеет твердость 45–52 HRC и более высокие вязкость и пластичность, чем другие инструментальные стали.

Для изготовления мерительных инструментов (это штангенциркули, шаблоны, калибры, микрометры и т. п.) применяются стали с высокой износостойкостью. Это обусловлено тем, что от мерительного инструмента требуется постоянство размеров в течение длительного времени эксплуатации. Поэтому здесь используются высокоуглеродистые низколегированные стали, такие, как 9ХС, ХВГ.

Мерительный инструмент подвергается закалке и низкотемпературному отпуску на твердость 63–64 HRC.

12.1.3 Стали с особыми свойствами

Стали с особыми свойствами – это группа материалов, в которых путем легирования повышен уровень определенных свойств, необходимых в конкретных условиях работы изделий. Стали с особыми свойствами предназначены для изготовления изделий, работающих в каких-то специфических условиях. Такими условиями могут быть высокие температуры, коррозионные среды, интенсивный износ, необходимость высоких магнитных свойств и т. д.

В соответствии с этим среди сталей с особыми свойствами можно выделить несколько подгрупп: жаропрочные, жаростойкие, коррозионно-стойкие (нержавеющие), износостойкие стали и др.

- *Жаропрочные стали* – это материалы, предназначенные для изделий, работающих при высоких температурах под нагрузкой. Для таких условий работы необходимо, чтобы материал имел достаточную прочность и сопротивление деформации при высоких температурах. Детали в теплоэнергетике должны иметь довольно большой ресурс работы. Пригодность стали к длительной эксплуатации в этих условиях

оценивают с помощью предела ползучести и предела длительной прочности.

Предел ползучести показывает, какой гарантированный ресурс работы (в часах) имеет сталь при определенной температуре под действием напряжений определенной величины без значительной пластической деформации. (Обычно допустимая деформация ограничивается 1 %.)

Предел длительной прочности – это максимальное напряжение, которое сталь выдерживает при заданной температуре эксплуатации в течение заданного срока эксплуатации без разрушения.

Для деталей, работающих под нагрузкой при температурах до 500–550 °С, используются низколегированные стали типа 15ХМ, 12ХМФ.

При более высоких температурах эксплуатации (600–650 °С) применяются стали, содержащие большее количество легирующих элементов: 12Х2МФБ, 12Х2МВ8ФБ и т. п.

Предел длительной прочности этих материалов составляет: для стали 15ХМ $\sigma_{100000}^{550} = 60$ МПа, для стали 12Х2МФБ $\sigma_{100000}^{580} = 62$ МПа, для стали 12Х2МВ8ФБ $\sigma_{100000}^{650} = 120$ МПа.

Изделия, работающие при еще более высоких температурах (650–750 °С), изготавливают из высоколегированных жаропрочных сталей – 40Х14Н14В2М ($\sigma_{100}^{700} = 180$ МПа), 40Х12Н8Г8МФБ ($\sigma_{100}^{700} = 310$ МПа).

Эти стали подвергаются упрочняющей термической обработке – закалке и высокотемпературному отпуску, при котором из пересыщенного твердого раствора выделяются легирующие элементы с образованием мелких частиц карбидов и интерметаллических соединений типа WC, VC, Cr₂₃C₆, Ni₃Ti и т. п. Эти частицы и являются основной упрочняющей фазой в структуре.

При более высоких температурах (выше 750–800 °С) в качестве жаропрочных материалов используются сплавы на основе никеля или кобальта, а при температурах выше 1000 °С применяются сплавы на основе молибдена (до 1500 °С) и на основе вольфрама (до 2500 °С).

Жаропрочные стали широко применяются для изготовления деталей топливной аппаратуры, паровых котлов, турбин, ракет, двигателей внутреннего сгорания и др.

- *Жаростойкие стали* – это материалы, предназначенные для изготовления деталей, работающих в ненагруженном состоянии при высоких температурах. Для них требуется хорошее сопротивление окислению в газовых средах при высоких температурах.

Примерами таких изделий могут быть детали печного оборудования, нагреватели печей, клапаны двигателей внутреннего сгорания и т. п.

Чем выше температура эксплуатации изделий, тем больше скорость окисления металла и тем более жаростойкий материал требуется для их изготовления.

При окислении металлов на их поверхности образуются оксидные пленки. От свойств этой пленки оксидов – ее плотности, сплошности, прочности связи с основным металлом, скорости диффузии кислорода в ней – зависит скорость дальнейшего окисления. У некоторых металлов образуются оксидные пленки, хорошо защищающие их от дальнейшего окисления. Среди них хром, алюминий, кремний, на которых образуются тонкие, плотные слои оксидов Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 .

Плохими защитными свойствами обладают оксиды железа. Поэтому для обеспечения необходимой жаростойкости сталей в них вводят, как правило, определенное количество таких элементов, как хром, алюминий, кремний, никель, что способствует формированию на поверхности изделий качественных защитных окисных пленок.

Степень легированности, т. е. количество введенных в сталь элементов, зависит от требуемого уровня жаростойкости, определяемой рабочими температурами изделий, для которых используется материал.

Ниже приводятся некоторые марки жаростойких сталей и максимальные температуры их применения: сталь 15X5M – 600–650 °С, сталь 40X9C2 – 850 °С, сталь 12X17 – 900 °С, стали 15X25H19C2, 36X18H25C2 – 1100 °С.

Особенно сильно на сопротивление стали окислению в газовой среде влияет хром. Это влияние показано на рис. 12.3, где приведены максимальные температуры жаростойкости сталей с разным содержанием хрома.

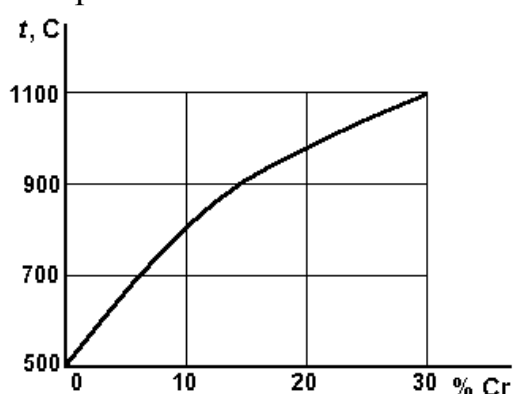


Рис. 12.3. Влияние хрома на жаростойкость стали

- *Коррозионно-стойкие (нержавеющие) стали* – это материалы, устойчивые к воздействию агрессивной окружающей среды.

Значительное количество деталей, изделий в современной технике работает в активной с различной степенью агрессивности среде. Такой средой могут быть воздух, вода, морская вода, пар, растворы солей, щелочей, кислот и т. п. Под действием этой агрессивной среды

поверхностный слой металла может разрушаться, корродировать. Следовательно, для изготовления подобного рода изделий необходимы ма-

териалы, хорошо сопротивляющиеся действию этих сред, т. е. обладающие достаточной коррозионной стойкостью.

Основным элементом, обеспечивающим такие свойства стали, является хром. Причем для того чтобы сталь стала нержавеющей, коррозионно-стойкой, необходимо ввести хрома не менее 12,5 %. При таком количестве хрома электрохимический потенциал стали становится положительным, что препятствует коррозии.

Наиболее простыми нержавеющими сталями являются марки 20X13, 30X13, 40X13, содержащие 13 % хрома. Эти стали могут подвергаться упрочняющей термической обработке (закалке и отпуску) на твердость 40 HRC для стали 30X13 и 50 HRC для 40X13.

Поэтому данные марки сталей могут применяться для изготовления коррозионно-стойких деталей с повышенной прочностью. Используются такие стали для следующих изделий: лопаток паровых турбин, компрессоров, клапанов гидравлических устройств, шестерен, валов, болтов, работающих в условиях агрессивных сред, бытового инструмента и т. п.

Стали с 13 % хрома имеют достаточно хорошую коррозионную стойкость в таких средах, как влажная атмосфера, водяной пар, вода, некоторые органические кислоты и др.

Если для коррозионно-стойкого материала требуется высокая твердость и износостойкость, то можно использовать высокоуглеродистую хромистую сталь марки 95X18. После закалки и отпуска у нее получается твердость 60 HRC. Примером применения такого материала являются подшипники качения, работающие в агрессивных средах, инструмент и т. п.

Для увеличения коррозионной стойкости в сталь вводится 17 % Cr и иногда до 28 % Cr. Примерами таких нержавеющих сталей являются 12X17, 08X17T, 15X28, 15X25T. Поскольку это низкоуглеродистые стали, то высокую прочность и твердость в них нельзя получить. Но они имеют высокое сопротивление коррозии, в том числе и при высоких температурах.

Хорошие антикоррозионные свойства имеют хромоникелевые стали. При добавлении к хромистым сталям никеля их можно с помощью закалки перевести в однофазное состояние (аустенит). А это положительно сказывается на сопротивлении коррозии.

Среди хромоникелевых нержавеющих сталей имеются марки 17X18N9, 08X18N10T, 10X17N13M3T и др. Механические свойства таких сталей следующие: $\sigma_b = 500\text{--}600$ МПа; $\delta = 35\text{--}40$ %.

Хромоникелевые стали имеют хорошую коррозионную стойкость в средах с азотной, фосфорной кислотами, в растворах солей и щелочей, в морской воде, во влажном воздухе.

Для увеличения коррозионной стойкости в кислотных средах в сталь дополнительно вводят молибден и медь.

Примером такой марки является 06Х23Н28М3Д3. Эта сталь имеет очень хорошую коррозионную стойкость, но за счет большого количества легирующих элементов она очень дорогая. Применение ее оправдано только в тех случаях, когда более простые по составу и более дешевые стали не могут работать в определенных, сильно агрессивных средах.

- *Износостойкие стали* – это материалы, предназначенные для работы в условиях изнашивающих нагрузок, часто при интенсивном износе.

При формировании структуры износостойких сталей учитывают, что чем выше их твердость и чем больше в них содержится твердых избыточных карбидов, тем выше сопротивление износу. Поэтому данные стали, как правило, высокоуглеродистые и легированы карбидообразующими элементами (Cr, V, W, Ti и др.).

В качестве износостойких используются следующие марки сталей: ХВГ (0,95 % С), ХВ4Ф (1,35 % С), Х6ВФ (1,1 % С), 9ХС, Х12 (2,1 % С), Х12МФ (1,55 % С) и др.

Наиболее высокой износостойкостью из этого ряда обладают стали Х12, Х12МФ и ХВ4Ф за счет большого содержания углерода и наличия в структуре после закалки и отпуска твердого мартенсита и большого количества специальных карбидов.

Для формирования необходимых свойств детали из износостойких сталей обязательно подвергаются упрочняющей термической обработке (закалке и отпуску).

Особое место среди износостойких материалов занимают высокомарганцовистые высокоуглеродистые стали. Представителем их является сталь Гадфильда 120Г13. За счет большого содержания марганца (13 %) точки M_n и M_k на С-образной диаграмме этой стали смещены вниз, в область более низких температур. Поэтому при закалке в стали получается аустенитная структура.

Режим закалки стали 120Г13 – нагрев до 1100 °С и охлаждение в воде.

После этого, благодаря аустенитной структуре, сталь имеет невысокие твердость и прочность, но очень хорошие пластические свойства и ударную вязкость: $\sigma_B = 900$ МПа; $\sigma_{0,2} = 350$ МПа; твердость 200 НВ; $\delta = 45$ %; $KCU = 2500$ КДж/м².

Особенностью сталей типа 120Г13 является их высокая износостойкость при сильном динамическом, ударном нагружении. При этом происходит наклеп аустенита и сильное его упрочнение. В табл. 12.1 приведена твердость стали 120Г13 в зависимости от степени деформации при наклепе.

Таблица 12.1

Твердость деформированной стали 120Г13

Деформация, %	0	20	40	60	70
НВ	200	340	430	510	530

Из высокомарганцовистых сталей изготавливают изделия, работающие в условиях износа с одновременным действием высоких давлений, ударных нагрузок. Примерами таких деталей являются траки гусениц тракторов и танков, детали камнедробилок, ковшей экскаваторов и т. п.

Следует иметь в виду, что высокомарганцовистые стали типа 120Г13, вследствие сильного упрочнения при деформации, имеют плохую обрабатываемость резанием.

По структуре после охлаждения на воздухе небольших образцов из аустенитного состояния различают несколько групп легированных сталей. Среди них стали перлитного класса, мартенситного и аустенитного классов.

Обусловлено это тем, что в зависимости от состава (количества легирующих элементов и углерода) меняется положение линий на С-образной диаграмме. С-образные кривые могут под влиянием легирующих элементов смещаться вправо по оси времени (см. рис. 12.1), а температуры мартенситного превращения (M_n и M_k), – вниз, в область более низких температур.

Поэтому при одних и тех же условиях охлаждения аустенита можно получить для сталей разного состава различные структуры – перлит, мартенсит, аустенит. Все это определяется видом С-образной диаграммы, положением линий на ней для конкретной марки стали.

Стали перлитного класса обычно являются низколегированными, мартенситного класса – содержат больше легирующих элементов, а аустенитные стали – это высоколегированные материалы.

Примерами сталей перлитного класса могут быть марки 40Х, 55С2, 9ХС, мартенситного класса – 40Х13, 40Х10С2М, Х12М, Р6М5 и аустенитного класса – 120Г13, 40Х15Н7Г7Ф2МС, 17Х18Н9, 55Х20Г9АН4.

13. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Сталь – почти идеальный металлический материал, но он имеет существенный недостаток: детали и конструкции, сделанные даже из высокопрочной стали, тяжелы. Во многих отраслях техники, особенно в самолетостроении, необходимы такие же прочные, но более легкие материалы. Легкими принято считать все металлы и сплавы, плотность которых составляет меньше половины плотности железа, т. е. не превышает $3,5 \text{ г/см}^3$. Значит, кроме щелочно-земельных металлов, к ним относятся алюминий Al ($\gamma = 2,7 \text{ г/см}^3$), магний Mg ($\gamma = 1,74 \text{ г/см}^3$), бериллий Be ($\gamma = 1,82 \text{ г/см}^3$). Наибольшее применение из этих металлов в качестве конструкционного материала имеет алюминий.

13.1. Алюминий и его сплавы

Алюминий – серебристо-белый металл с матовым оттенком. Кристаллическая решетка алюминия – гранецентрированный куб с периодом $a = 0,4041 \text{ нм}$. Полиморфных превращений алюминий не имеет. Температура плавления – $660 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения – $2060 \text{ }^\circ\text{C}$. Прочностные свойства чистого отожженного алюминия небольшие: $\sigma_b = 50\text{--}60 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 15\text{--}20 \text{ МПа}$, твердость $20\text{--}25 \text{ НВ}$, зато пластичность высокая: удлинение при разрыве составляет $30\text{--}50 \%$, относительное сужение – $80\text{--}95 \%$.

Чистый алюминий применяют в электротехнике для изготовления проводников тока, его электропроводимость $37,6 \text{ м/Ом}\cdot\text{мм}^2$ (на первом месте серебро Ag – $63,0 \text{ м/Ом}\cdot\text{мм}^2$; на втором месте медь Cu – $60,1 \text{ м/Ом}\cdot\text{мм}^2$). Все примеси, присутствующие в алюминии (постоянными являются Fe и Si), ухудшают его тепло- и электропроводимость. Алюминий устойчив к коррозии на воздухе, а также в среде многих газов и жидкостей благодаря защитному действию плотной пленки оксида Al_2O_3 . Чем чище металл, тем выше его коррозионная стойкость.

Алюминий допускает глубокую вытяжку, хорошо сваривается газовой и контактной сваркой, плохо обрабатывается резанием, имеет низкие литейные качества.

Согласно ГОСТ 11069-74 существует алюминий *особой* чистоты (марка А999, примесей $0,001\%$), *высокой* чистоты (марки А995, А99, А97, А95, примесей $0,005\text{--}0,05 \%$) и *технической* чистоты (марки А85, А8, А7, А6, А0 и др. – до 1% примесей).

Алюминий высокой чистоты идет, например, на изготовление фольги для электрических конденсаторов. Токоведущие детали изготавливают из алюминия технической чистоты марок А85, А8, А7, А6.

Основная масса алюминия расходуется на производство алюминиевых сплавов. Для их получения применяют алюминий марок А5, А0 и А. В зависимости от способа изготовления деталей и изделий сплавы алюминия делятся на деформируемые и литейные.

Деформируемые сплавы легко поддаются обработке давлением и предназначены для прокатки,ковки, прессования. Литейные сплавы отличаются жидкотекучестью, хорошо заполняют форму, малочувствительны к литейным трещинам; их используют для изготовления фасонных отливок при помощи литья в землю или в металлические формы.

Деформируемые сплавы, в зависимости от химического состава, делятся на сплавы с естественной твердостью, т. е. не поддающиеся упрочнению термической обработкой, и термически упрочняемые сплавы.

Первая группа сплавов – *не упрочняемых термической обработкой* – содержит мало легирующих элементов и применяется вместо чистого алюминия в тех случаях, когда его прочность недостаточна. Прочность таких сплавов повышается в результате легирования магнием (Mg) в количестве 0,5–5 %, а также марганцем (Mn) в количестве до 1,2 %. Прочность материала увеличивается путем холодной обработки давлением (явление наклепа, или нагартовки). Например, деформируемый алюминиевый сплав АМг3 (≈ 3 % Mg) в отожженном состоянии имеет прочность на разрыв 180 МПа и удлинение 15 %, при небольшом наклепе – 230 МПа и 8 %, после сильного наклепа – 260 МПа и 3 %. Как видно из этих данных, вследствие холодной деформации прочность сплава возрастает, а удлинение, характеристика пластичности, – снижается.

Данные сплавы предназначены для работы в активных коррозионных средах, так как и марганец, и магний увеличивают коррозионную стойкость алюминиевых сплавов.

Применяют сплавы, не упрочняемые термической обработкой, для изготовления оконных рам вагонов, кузовов автомобилей, трубопроводов для бензина и масла, сварных баков и т. д.

Вторая группа алюминиевых деформируемых сплавов, причем большая, – это *сплавы, упрочняемые термической обработкой*. В настоящее время разработано большое количество алюминиевых сплавов, у которых можно значительно повысить прочностные свойства путем термической обработки, при этом прочность возрастает в результате дисперсионного твердения (старения) после закалки. Это обычно многокомпонентные сплавы, в состав которых вводят различные элементы

с целью повышения прочностных свойств (Cu, Mg, Zn), жаропрочности (Fe), антикоррозионных свойств (Mn, Mg).

Химический состав некоторых алюминиевых сплавов, упрочняемых термической обработкой, приводится в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Химический состав
термически упрочняемых алюминиевых сплавов

Сплавы	Марка	Химический состав, %							
		Cu	Mg	Si	Zn	Fe	Mn	Ni	Cr
Дуралюмины	Д1	3,8–4,8	0,4–0,8	<0,7	<0,3	<0,7	0,4–0,8	<0,1	–
	Д16	3,8–4,9	1,2–1,8	<0,5	<0,3	<0,5	0,3–0,9	0,1	–
Авиаль	АВ	0,2–0,6	0,45–0,9	0,5–1,2	<0,2	<0,5	0,15–0,3	–	–
Ковочные	АК6 (АК8)	1,8–2,6	0,4–0,8	0,7–1,2	<0,3	<0,7	0,4–0,8	<0,1	–
Жаропрочные	АК2 (АК4)	3,5–4,5	0,4–0,8	0,5–1,0	<0,3	0,5–1,0	<0,2	1,8–2,3	–
Высокопрочные	В95	1,4–2,0	1,8–2,8	–	5–7	–	0,2–0,6	–	0,1–0,25

Способность алюминия образовывать твердые растворы с легирующими элементами невелика, т. е. другие металлы слабо растворяются в алюминии в твердом состоянии. Во многих сплавах, особенно многокомпонентных, образуются преимущественно хрупкие и твердые химические соединения, например: CuAl_2 – в сплавах Al–Cu; CuMgAl_2 – в сплавах Al–Mg–Cu; Mg_2Si , MgZn , Al_3Fe в соответствующих сплавах и т. д. Большинство двойных алюминиевых сплавов имеют диаграммы состояния с эвтектикой и одной или двумя областями твердых растворов (рис. 13.1).

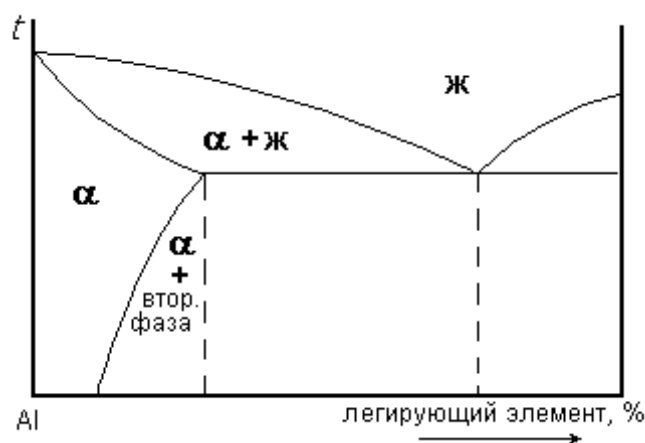


Рис. 13.1. Диаграмма состояния алюминий-легирующий элемент

С точки зрения применения в технике представляет интерес только левая часть диаграммы состояния – от 100 % алюминия до эвтектического сплава. После медленного охлаждения структура таких сплавов представляет собой твердый раствор различных элементов в алюминии и химические соединения. Они называются фазами-упрочнителями.

Рассмотрим, как происходит упрочнение при термической обработке сплава алюминий-медь с концентрацией 4 % Cu (рис. 13.2).

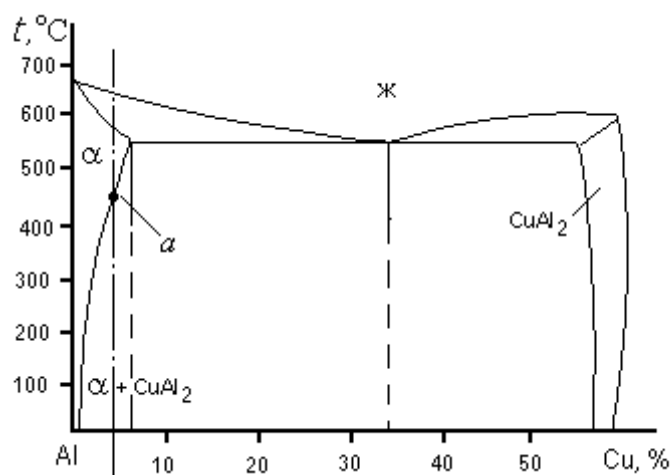


Рис. 13.2. Диаграмма состояния алюминий-медь

Исходя из диаграммы, видим, что алюминий в твердом состоянии способен растворять определенное количество меди, причем ее растворимость достигает максимума при 548°C . Твердый раствор при этой температуре может содержать до 5,7 % Cu. С понижением температуры растворимость меди быстро уменьшается: при 200° она составляет 0,2 %, а при комнатной температуре – и того меньше. Структура алюминиевого сплава с 4 % Cu в равновесных условиях состоит из кристаллов твердого раствора, содержащего очень мало меди, и кристаллов химического соединения CuAl_2 . Прочность такого сплава невелика (≈ 140 МПа).

Термическое упрочнение осуществляется в 2 этапа.

На первом этапе сплав нагревают под закалку до такой температуры, при которой достигается максимальное растворение меди (в данном случае выше точки «а»). При этом химическое соединение растворяется и образуется сплав, состоящий из однородных кристаллов α -твердого раствора с концентрацией 4 % Cu. Быстрое охлаждение, чаще всего в воду, предотвращает выделение CuAl_2 , т. е. в результате закалки фиксируется структурное состояние сплава, достигнутое при высокой температуре. Атомы меди остаются в пересыщенном (переохла-

жденном) твердом растворе, из него при столь быстром охлаждении не успевает выделиться фаза CuAl_2 . Этот пересыщенный твердый раствор будет неустойчивым при комнатной температуре, вся медь сверх равновесной концентрации 0,2 % будет стремиться выделиться из твердого раствора.

Второй этап термического упрочнения заключается в том, что из полученного при закалке твердого раствора постепенно (с течением времени) будет выделяться медь, образуя дисперсные (т. е. очень мелкие) частицы химического соединения CuAl_2 . В этом и состоит старение сплава.

Следует обратить внимание на то, что под *старением* сплавов понимают процессы распада твердого раствора, происходящие самопроизвольно в предварительно закаленном сплаве и приводящие к изменению структуры и свойств с течением времени.

Дисперсные частицы, возникающие в твердом растворе в процессе выдержки после закалки, препятствуют скольжению дислокаций при деформировании; чтобы преодолеть их действие, требуется затратить больше энергии или приложить большое усилие. Это означает ни что иное, как повышение прочности и твердости сплава. Прочность на разрыв у естественно (при комнатной температуре) состаренного дуралюмина составляет около 400 МПа, т. е. почти вдвое больше, чем у отожженного (или закаленного). *Естественное старение* происходит в течение нескольких суток (4–7). *Искусственное старение* (при повышенных температурах) происходит гораздо быстрее, в течение нескольких часов или минут, и дает наивысшие результаты. Для данного сплава с 4 % Cu температура искусственного старения порядка 150–170 °С.

Все остальные алюминиевые сплавы, представленные в табл. 13.1, упрочняются такой же термической обработкой – закалкой и старением. Отличие только в выборе температур и времени.

Литейные алюминиевые сплавы должны обладать узким температурным интервалом кристаллизации для получения плотной отливки, т. е. это сплавы, близкие по составу к эвтектике или эвтектические. Широко применяются литейные сплавы Al–Cu, Al–Zn, Al–Si. Наилучшими литейными свойствами обладают сплавы алюминий – кремний, по составу близкие к эвтектическому. Эти сплавы называют силуминами. Маркируются литейные алюминиевые сплавы буквами АЛ (алюминиевый литейный) и кодирующей цифрой, определяющей химический состав сплава, например: АЛ2, АЛ4.

Обычный силумин АЛ2 является заэвтектическим сплавом, содержащим 12–13 % Si (см. рис. 13.3). После кристаллизации структура этого сплава представляет собой крупные светлые включения избыточ-

ного кремния и грубоигольчатую эвтектику. Сплав с такой структурой обладает низкими механическими свойствами: прочность составляет 100–120 МПа, а относительное удлинение при разрыве – 3–5 %. Только путем модифицирования расплава натрием или смесью NaF и NaCl удастся получить мелкозернистую эвтектику со значительно более мелкими кристалликами кремния. Это приводит к значительному повышению механических свойств: $\sigma_B = 180\text{--}200$ МПа и $\delta = 6\text{--}8$ %.

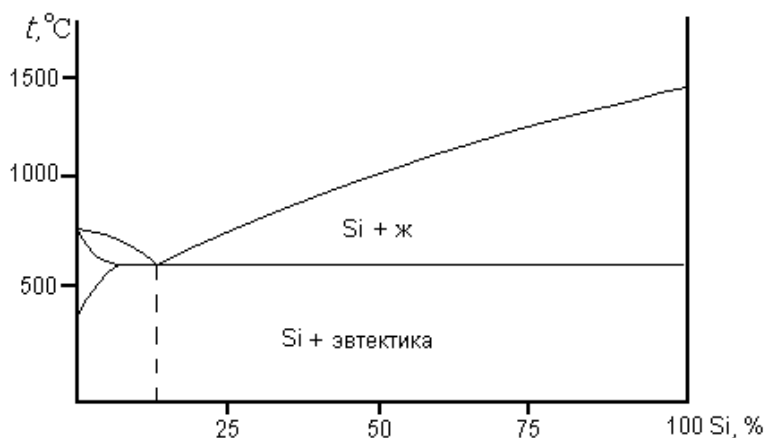


Рис. 13.3. Диаграмма состояния алюминий-кремний

Двойные алюминиево-кремнистые сплавы обладают очень хорошей жидкотекучестью, поэтому из них изготавливают фасонные отливки сложной формы, для которых не требуется высоких механических свойств. Для повышения эксплуатационных и механических свойств (отливки для нагруженных деталей авиационных двигателей, литые детали, предназначенные для работы при температурах 250–300 °С и т. д.) сплавы легируют магнием, медью, марганцем, никелем или подвергают термической обработке – закалке в воду и искусственному старению. При этом предел прочности может достигать 240–260 МПа при относительном удлинении 20–18 %.

Легируемые силумины могут применяться для изготовления корпусов компрессоров, картеров, головок цилиндров (АЛ9), деталей, работающих в условиях высокой влажности, в судостроении и самолетостроении (АЛ8, АЛ27).

13.2. Медь и ее сплавы

Медь – один из немногих действительно цветных металлов: в зависимости от чистоты и состояния поверхности ее цвет изменяется от светло-розового до красного. Медь имеет кристаллическую решетку

гранцентрированного куба с параметром $a = 0,361$ нм. Полиморфных превращений нет. Она плавится при температуре 1083 °С. Медь обладает высокой технологичностью: хорошо паяется, сваривается, легко обрабатывается давлением. В отожженном состоянии предел прочности меди невелик, он составляет 200 – 250 МПа при относительном удлинении около 40 – 50 %.

Главными отличительными характеристиками меди являются высокая теплопроводность и электропроводимость, пластичность и коррозионная стойкость. Но так же, как и у алюминия, примеси отрицательно влияют на свойства меди. В зависимости от содержания примесей различают следующие марки меди: М00 ($99,99$ % Cu), М0 ($99,97$ % Cu), М2 ($99,7$ % Cu) (ГОСТ 859–78). Благодаря высокой электропроводимости медь нашла широкое применение в электротехнике. Из меди изготавливают шины, ленты, кабели, рубильники, обмотки электродвигателей и т. д. Примеси понижают электропроводимость, особенно те, что образуют с медью твердые растворы: фосфор, мышьяк, алюминий, олово. Другое основное свойство меди – высокая теплопроводность. Поэтому медь используют для водоохлаждаемых тиглей, кристаллизаторов, поддонов и изложниц для отливки титана и циркония.

Вредными примесями меди также являются висмут и свинец. Они практически не растворяются в меди, а образуют легкоплавкие эвтектики (с температурой плавления 326 °С и 270 °С соответственно) и создают красноломкость при горячей прокатке меди.

На механические свойства меди примеси влияют незначительно; в большей мере свойства зависят от состояния (литое, деформированное и т. д.). Для повышения прочности медь легируют цинком, алюминием, оловом, никелем, железом или подвергают холодной пластической деформации. При этом ее прочность может возрасти до 380 – 450 МПа при уменьшении электропроводимости на 3 – 5 %.

Медные сплавы, как и сплавы большинства других цветных металлов, по технологическим свойствам подразделяются на деформируемые (которые используются в производстве полуфабрикатов: листов, полос, проволоки и других профилей) и литейные (применяемые для изделий, которые получают путем литья в песчаные или металлические формы, а также методами непрерывной разливки и центробежного литья). По способности упрочняться с помощью термической обработки медные сплавы делятся на упрочняемые и не упрочняемые термической обработкой. По химическому составу медные сплавы подразделяются на две основные группы: латуни и бронзы.

13.2.1. Латуни

Сплавы меди с цинком носят название *латуней*. Специальные (многокомпонентные) латуни содержат и другие легирующие элементы, такие, как алюминий, никель, марганец. Маркируются двойные латуни следующим образом: вначале ставится буква Л («латунь»), а затем цифра, показывающая содержание меди в %. В специальных латунях после буквы Л следуют буквы русского алфавита, обозначающие легирующий элемент: А – Al, Н – Ni, К – Si, С – Pb, О – Sn, Ж – Fe, Мц – Mn, Ф – P, Б – Be. После букв ставятся цифры, показывающие среднее содержание меди и легирующих элементов в %. Например:

Л96 (томпак)	–	96 % Cu + 4 % Zn;
Л68	–	68 % Cu + 32 % Zn;
ЛО70-1	–	70 % Cu + 1 % Sn + 29 % Zn;
ЛК80-3	–	80 % Cu + 3 % Si + 17 % Zn;
ЛН65-5	–	65 % Cu + 5 % Ni + 30 % Zn.

Введение тех или иных легирующих элементов повышает механические и антикоррозионные свойства латуни.

Медь с цинком образует много твердых растворов, что очевидно из диаграммы Cu–Zn (рис. 13.4), но практически применяются сплавы, содержащие не более 42 % Zn, которые имеют хорошие механические свойства (см. рис. 13.5). Поэтому далее рассматривается только соответствующая часть диаграммы.

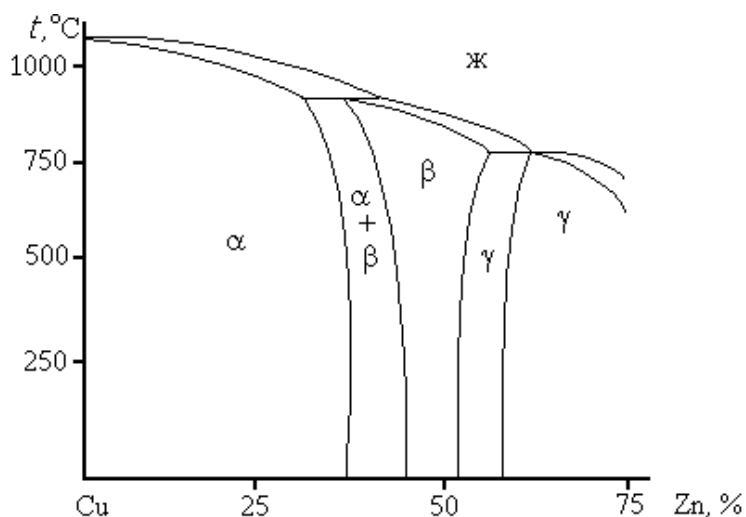


Рис. 13.4. Диаграмма состояния медь-цинк

В технике применяются однофазные или двухфазные латуни. Однофазные латуни имеют структуру α -твердого раствора, и поскольку в этой области нет фазовых превращений, то в α -латуни нельзя получить неравновесное состояние, – следовательно, нельзя производить закалку.

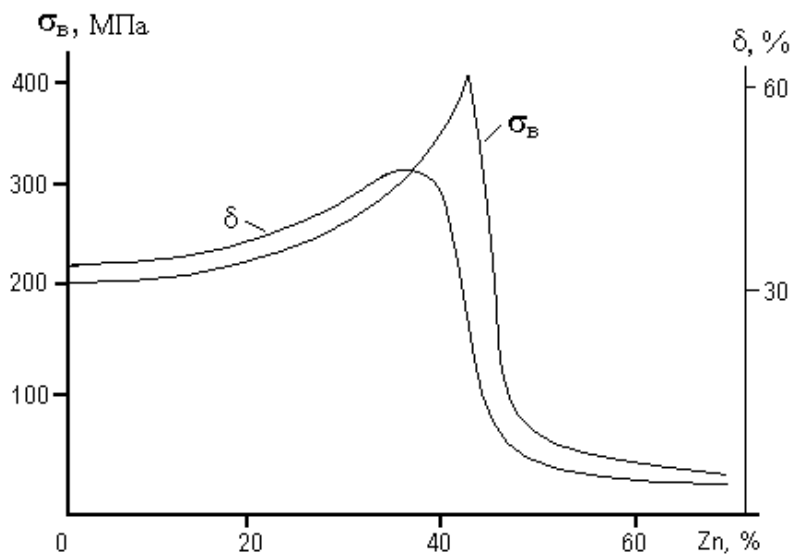


Рис. 13.5. Влияние цинка на механические свойства меди

Структурные изменения могут наблюдаться только в размерах зерен α -латуни в связи, например, с рекристаллизационным отжигом после наклепа. При этом свойства латуни меняются в соответствии с рис. 13.6.

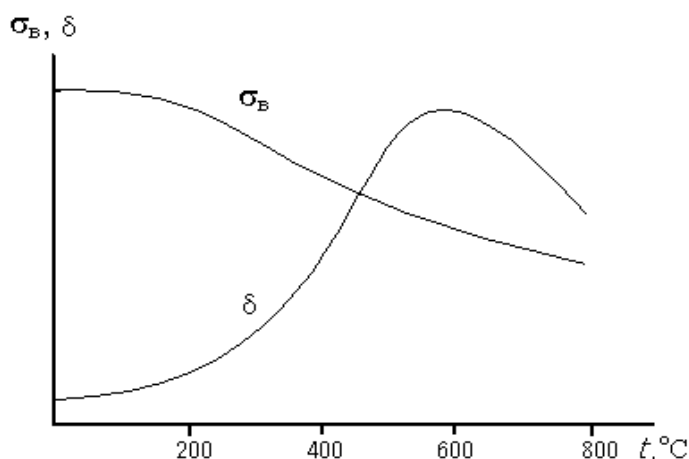


Рис. 13.6. Изменение механических свойств α -латуни при нагреве

Однофазная латунь представляет собой материал относительно невысокой твердости и прочности, обладающий значительной пластичностью. При переходе за предел насыщения (39 % Zn) появляется вторая фаза β – электронное соединение CuZn, что сопровождается резким снижением пластичности и повышением прочности и твердости. Это объясняется тем, что β -фаза является твердой и хрупкой, поэтому при увеличении ее количества наблюдается повышение твердости и хрупкости сплава. Применение находят или однофазные латуни, или двухфазные, в которых нет преобладания хрупкой фазы (т. е. содержащие 41–42 % Zn).

Однофазные латуни в связи с высокой пластичностью хорошо деформируются в холодном состоянии, при этом увеличивается и прочность, и твердость латуни. Двухфазные латуни подвергают прокатке и прессованию в горячем состоянии при нагреве их до однофазного β -состояния. Латунь очень хорошо поддается обработке резанием, особенно если она легирована свинцом. При резании свинцовистых латуней образуется короткая ломкая стружка, что облегчает обработку изделий. Для повышения прочности и твердости латунь легируют алюминием ($\approx 4\%$).

Латунь используется как конструкционный материал там, где требуются высокая прочность и коррозионная стойкость: в трубопроводной арматуре, в химическом машиностроении и особенно в судостроении. Изготавливают из латуней листы, ленты, проволоку, а затем из этого проката – радиаторные трубки, снарядные гильзы, трубопроводы, шайбы, гайки, втулки, уплотнительные кольца, токопроводящие детали электрооборудования.

13.2.2. Бронзы

Бронзы – это сплавы меди со всеми другими элементами, кроме цинка. В их названии используют прилагательные, указывающие на второй компонент. В зависимости от состава и структурного состояния после обработки прочность бронз может быть повышена с 200 до 750 МПа. Бронзы подразделяются на алюминиевые, оловянистые, кремнистые, бериллиевые и т. д. Бронзы маркируют буквами «Бр» (бронза), за которыми следуют буквы и цифры, указывающие на название и содержание в % легирующих элементов. Например:

БрОФ10-1	–	10 % Sn + 1 % P, остальное Cu;
БрОЦС4-4-2,5	–	4 % Sn + 4 % Zn + 2,5 % Pb, остальное Cu;
БрС30	–	30 % Pb, остальное Cu;
БрКМц3-1	–	3 % Si + 1 % Mn, остальное Cu.

Простейшие из бронз – *оловянистые*, известные еще в бронзовом веке. Они, как и другие сплавы, делятся на деформируемые ($< 10\%$ Sn) и литейные ($> 10\%$ Sn). Когда-то бронзы получали название в зависимости от их назначения: монетная (4–10 % Sn), пушечная (8–18 % Sn), колокольная (20–30 % Sn), зеркальная (30–35 % Sn). Оловянистые бронзы отличаются хорошими литейными свойствами, например, малой усадкой при кристаллизации, поэтому можно отливать сложные по конфигурации изделия. С целью экономии дорогого олова в бронзы добавляют цинк в таком количестве, чтобы он полностью растворился в меди, образуя твердый раствор, тем самым повышая механические свойства. Для повышения антифрикционных свойств и лучшей обраба-

тываемости резанием в оловянистые бронзы добавляют свинец (БрОЦС4-4-17). Литейные оловянистые бронзы применяются для пароводяной арматуры, так как обладают высокой коррозионной стойкостью в воде и на воздухе.

Деформируемые бронзы имеют однофазную структуру твердого раствора. После холодной обработки давлением бронзы подвергают отжигу при 600–700 °С. Они пластичнее и прочнее, чем литейные. Кроме того, деформируемые оловянистые бронзы обладают высокими упругими свойствами, поэтому их используют для получения пружин и мембран в электротехнике и других областях.

Алюминиевые бронзы обычно содержат от 5 до 10 % алюминия. Механические и коррозионные свойства этих бронз выше, чем оловянистых. По мере изменения состава, аналогично латуням и оловянистым бронзам, меняются и свойства: твердость НВ, прочность σ_b и пластичность δ быстро растут, затем пластичность и прочность понижаются из-за образования второй хрупкой фазы. Поэтому в практике применяют двухфазные бронзы, содержащие не более 11 % Al. Двухфазные бронзы отличаются высокой прочностью – до 600 МПа и твердостью свыше 100 НВ. Так как алюминиевые бронзы испытывают эвтектоидное превращение, то их можно подвергать закалке и старению. Однофазные алюминиевые бронзы (БрА7) более пластичны, чем двухфазные, и относятся к деформируемым. Они обладают высокой прочностью и пластичностью ($\sigma_b = 400\text{--}450$ МПа, $\delta = 60$ %).

Легируют алюминиевые бронзы железом, никелем, марганцем для устранения литейных недостатков и увеличения механических свойств после упрочняющей термической обработки (закалки и последующего старения). Например, у бронзы БрАЖН 10-4-4 твердость увеличивается от 140–160 НВ до 400 НВ. Поэтому из алюминий-железоникелевых бронз изготавливают детали, работающие в условиях износа: седла клапанов, направляющие втулки, части насосов и турбин, шестерни и др.

Кремнистые бронзы содержат до 3 % Si и являются заменителями оловянистых бронз. Они пластичны, коррозионно-стойки в некоторых агрессивных средах, хорошо свариваются и паяются. Для повышения твердости и прочности кремнистых бронз их легируют марганцем и никелем с последующей термической обработкой. Эти бронзы используют вместо более дорогих оловянистых при изготовлении антифрикционных деталей, а также для замены бериллиевых бронз при производстве пружин.

Свинцовистые бронзы (БрС30) обладают высокими антифрикционными свойствами, высокой теплопроводностью (до 300 °С). Прочность таких бронз небольшая, но они очень пластичны, хорошо сопро-

тивляются ударам. Поэтому из этих бронз изготавливают вкладыши подшипников, работающих при больших давлениях и скоростях.

Бериллиевые бронзы (БрБ2) содержат не более 2–2,5 % бериллия. Так как бериллий образует с медью твердый раствор переменной растворимости, то эту бронзу применяют только после упрочняющей термической обработки (закалки от 780 °С и старения при 320 °С). При этом повышаются как прочностные, так и упругие свойства: $\sigma_B = 1300\text{--}1500$ МПа, $\sigma_{\text{упр}} = 600\text{--}740$ МПа. Кроме того, бериллиевые бронзы обладают высокой электропроводимостью, поэтому их применяют в виде пружин в электроаппаратуре, в качестве упругих контактов и т. д. Но высокая стоимость не позволяет широко применять эту бронзу. Заменяют ее более дешевой – титановой или титановохромистой бронзой. После термической обработки она имеет почти такие же прочностные свойства, но более пластична и имеет высокую релаксационную стойкость при температуре до 400 °С. Поэтому упругие элементы из такой бронзы могут работать при более высокой температуре, чем из бериллиевой.

13.2. Титан и его сплавы

Титан – легкий металл серебристо-серого цвета с температурой плавления 1669 °С. Промышленное применение его началось сравнительно недавно: в 50-х годах XX в. Дело в том, что извлечение титана из руд – очень сложный и трудоемкий процесс. Поэтому его применение ограничено высокой ценой металла.

Титан имеет две полиморфные модификации: ниже температуры 882 °С устойчив α -титан с гексагональной плотноупакованной решеткой, выше – β -титан с кубической объемно-центрированной решеткой. Плотность титана составляет $4,5 \cdot 10^3$ кг/м³. Удельная прочность сплавов

титана очень велика: $\frac{\sigma_B}{\rho \cdot g} \geq 35$. (Стали имеют удельную прочность не

более 15.) При этом предел прочности при растяжении титановых сплавов достаточно велик: $\sigma_B = 1500$ МПа. Большим достоинством титана является его высочайшая коррозионная стойкость: он хорошо растворяется только в соляной, концентрированной серной и плавиковой кислотах. Титан устойчив к коррозии в морской воде. Его поверхность защищает тончайшая пленка оксида TiO_2 (5-15 мкм). Кроме того, титан остается вязким при низких температурах: $KCU = 1\text{--}1,6$ МДж/м² сохраняется до температуры жидкого водорода (–253 °С).

К недостаткам титана, помимо высокой стоимости, относятся его активное взаимодействие с газами при повышенных температурах и низкое, по сравнению с железом, значение модуля упругости (почти в 2 раза ниже).

Технологические свойства титана хуже, чем у стали, однако титановые сплавы обрабатываются и давлением, и резанием, свариваются аргоно-дуговой и электроконтактной сваркой, из них можно получать качественные отливки. Пластическая деформация повышает прочность титана почти вдвое. Титановые сплавы эффективно упрочняются термической обработкой: закалкой с последующим отпуском или старением.

Основные легирующие элементы для титана: алюминий, ванадий, молибден, хром, цирконий. Алюминий в титановых сплавах эквивалентен углероду в стали. Легирующие элементы могут стабилизировать низкотемпературную α -фазу или высокотемпературную фазу β . Растворимость легирующих элементов в титане с температурой меняется, поэтому и возможна упрочняющая термообработка.

При медленном охлаждении превращение Ti_{β} в Ti_{α} идет путем зарождения центров новой фазы и их роста, т.е. по диффузионному механизму. При быстром охлаждении развивается сдвиговой механизм, как в сталях при мартенситном превращении. Получаемая фаза тоже называется *мартенситом*; кристаллы его имеют игольчатую форму. Но мартенсит в титановых сплавах не обладает высокой прочностью, как в сталях, и довольно пластичен. Природа твердых растворов разная: углерод с железом образует твердый раствор внедрения, а алюминий с титаном – твердый раствор замещения.

Возможно сохранение при комнатной температуре переохлажденной β -фазы (подобной аустениту в сталях).

В некоторых сплавах образуется эвтектоид, но он хрупок и не улучшает механических свойств.

Марки сплавов титана обозначаются буквами ВТ и номером марки: ВТ4, ВТ6, ВТ15. Один из самых прочных сплавов – ВТ22 (предел прочности составляет 1300-1600 МПа, в зависимости от термообработки).

Поскольку сплавы титана сочетают высокую механическую прочность, коррозионную стойкость, жаропрочность и малую плотность, они находят применение, прежде всего, в авиа- и ракетостроении. Из них делают обшивку сверхзвуковых самолетов, корпуса двигателей, баллоны для газов, сопла, диски и лопатки компрессора авиационных двигателей, корпуса второй и третьей ступеней ракет.

Повышенная коррозионная стойкость титановых сплавов используется в химическом и металлургическом машиностроении, при изготовлении медицинского оборудования и инструмента.

Сплавы титана все больше применяются при строительстве морских судов (гребные винты, обшивка кораблей и подводных лодок), автомобильного и железнодорожного транспорта. Рамы гоночных велосипедов тоже изготавливают из титана.

Еще одна область применения титана – криогенная техника (используется высокая вязкость титана при низких температурах).

Нельзя не отметить способность сплава титана с никелем NiTi, называемого нитинол, «запоминать» форму, которая была придана изделию при высокой температуре. После пластической деформации при температуре ниже фазового превращения нагрев приводит к восстановлению прежней формы: сплав как будто «вспоминает» ее. Механизм эффекта памяти формы заключается в обратимом мартенситном превращении, при котором атомы совместно сдвигаются, образуя новую решетку, но сохраняя прежнее соседство.

14. ПЛАСТМАССЫ

Пластмассы (пластики) – искусственные материалы, получаемые на основе органических полимерных связующих веществ.

В состав пластмасс входят:

- *связующее вещество* – обязательный компонент пластмасс. Это синтетические смолы, реже – эфиры;
- *простые* пластмассы, которые состоят почти из одного связующего вещества. Примеры простых пластмасс: органическое стекло, полиэтилен, полипропилен;
- *наполнители*. Их содержание может достигать до 70 %. Могут быть порошковыми (сажа, графит, тальк, древесная мука), волокнистыми (хлопковые, стеклянные, асбестовые волокна), листовыми (бумага, ткани, древесный шпон). Наполнители повышают механическую прочность, снижают стоимость пластмасс и придают им нужные эксплуатационные свойства;
- *стабилизаторы*. Они нужны, чтобы макромолекулы полимеров не изменяли структуру и свойства с течением времени;
- *пластификаторы*. Их добавляют в количестве до 20 %. Они улучшают формуемость, снижают хрупкость. Это обычно олеиновая кислота, стеарин, дибутилфталат;
- *отвердители*. Их добавляют в пластмассы на основе термореактивных смол в качестве катализаторов отверждения;
- *специальные добавки* – красители, смазки, антистатика и др.

Достоинства пластмасс как конструкционного материала:

- малая плотность;
- химическая стойкость;
- электроизоляционные свойства;
- теплоизоляционные свойства;
- меньшая трудоемкость переработки пластмасс по сравнению с переработкой металлов;
- меньшее количество отходов, чем при переработке металлов;
- как правило, не нужны отделочные операции.

При замене металлических деталей пластмассовыми масса снижается в 4–5 раз, трудоемкость уменьшается тоже в 4–5 раз, число операций уменьшается в 5–6 раз. Себестоимость снижается в 2–3 раза.

Основные недостатки пластмасс:

- ограниченная теплостойкость: максимальная температура эксплуатации термопластов – 250 °С (фторопласт-4), а терморезистивных пластмасс – около 400 °С (стеклотекстолит);
- малая жесткость и вязкость;
- склонность к старению, т. е. к изменению свойств с течением времени.

14.1. Классификация и строение пластмасс

Полимеры, являющиеся основным компонентом пластмасс, представляют собой вещества с большой молекулярной массой (10^4 и более). Их молекулы состоят из одинаковых групп атомов – звеньев. Каждое звено – это измененная молекула исходного низкомолекулярного вещества – *мономера*.

В полимере молекулы мономера объединяются друг с другом и образуют длинные линейные молекулы – *макромолекулы*, в которых атомы соединены ковалентными связями. К примеру, полимер полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, макромолекулы которого состоят из звеньев CH_2 , получают полимеризацией n -го числа молекул мономера – газа этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Между макромолекулами могут действовать относительно слабые силы Ван-дер-Ваальса или возникать ковалентные связи. На схематичных изображениях макромолекул ковалентная связь показывается черточкой: «—». Это означает, что два электрона обобществлены связанными атомами.

По отношению к нагреву пластмассы делятся на термопластичные и терморезистивные. *Термопластичные пластмассы (термопласты)* могут многократно размягчаться при нагреве и снова затвердевать, возвращаясь к прежним свойствам. *Терморезистивные пластмассы (реактопласты)* при нагреве вначале размягчаются, а затем необратимо затвердевают в результате образования ковалентных связей между макромолекулами. Дальнейшим нагревом их можно сжечь, обуглить, но не размягчить. Это различие объясняется разным строением макромолекул полимеров (см. рис. 14.1). Под термином «строение молекулы» подразумевается пространственное расположение мономерных групп в молекуле полимера. К термопластам относятся полимеры с линейной структурой (см. рис. 14.1, а), к реактопластам – с замкнутой пространственной структурой (см. рис. 14.1, з). Полимеры, имеющие структуру, показанную на рис. 14.1, б и рис. 14.1, в, проявляют промежуточные свойства по сравнению с этими предельными случаями.

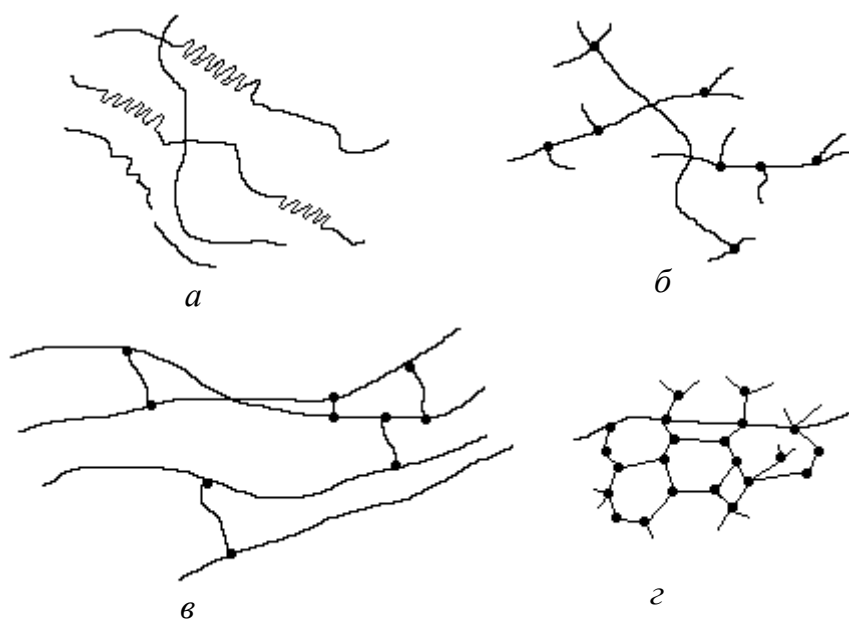


Рис. 14.1. Структура макромолекул полимеров:
a – линейное; *б* – разветвленное; *в* – с небольшим числом поперечных связей; *г* – замкнутая пространственная структура

Примерами термопластичных пластмасс являются широко распространенные полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, фторопласт, капрон, органическое стекло.

К термореактивным пластмассам относятся пластики на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол, полиэфиров и полиуретанов, кремнийорганические полимеры, стеклотекстолиты и стекловолокниты.

Строение молекулы определяет структуру и свойства твердых полимеров. Особенно важны размер и положение боковых групп вдоль цепи полимера. Атомы не лежат в одной плоскости, макромолекула представляет собой сложную пространственную конфигурацию. Главная цепь обычно имеет вид спирали, реже – плоского зигзага. Для примера приводится молекула полиэтилена (рис. 14.2).

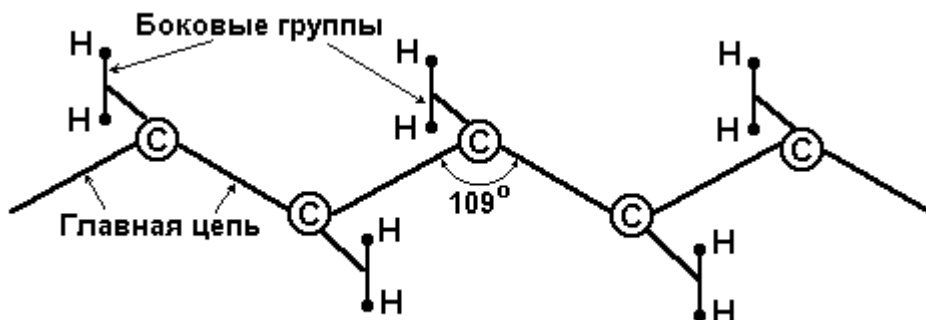


Рис. 14.2. Структура молекулы полиэтилена

Боковые группы могут быть взаимно притягивающимися и отталкивающимися, могут быть расположены на одной стороне цепи, могут регулярно или неупорядоченно чередоваться по сторонам цепи.

Линейные и разветвленные молекулы термопластов могут, при определенных условиях, располагаться в пространстве упорядоченно. Такую упорядоченную укладку макромолекул называют *надмолекулярной структурой*. Надмолекулярная структура появляется под влиянием сил притяжения между молекулами и теплового движения самих молекул. Возможны два варианта надмолекулярных структур: *пачечная структура* и *кристаллическая* (рис. 14.3).

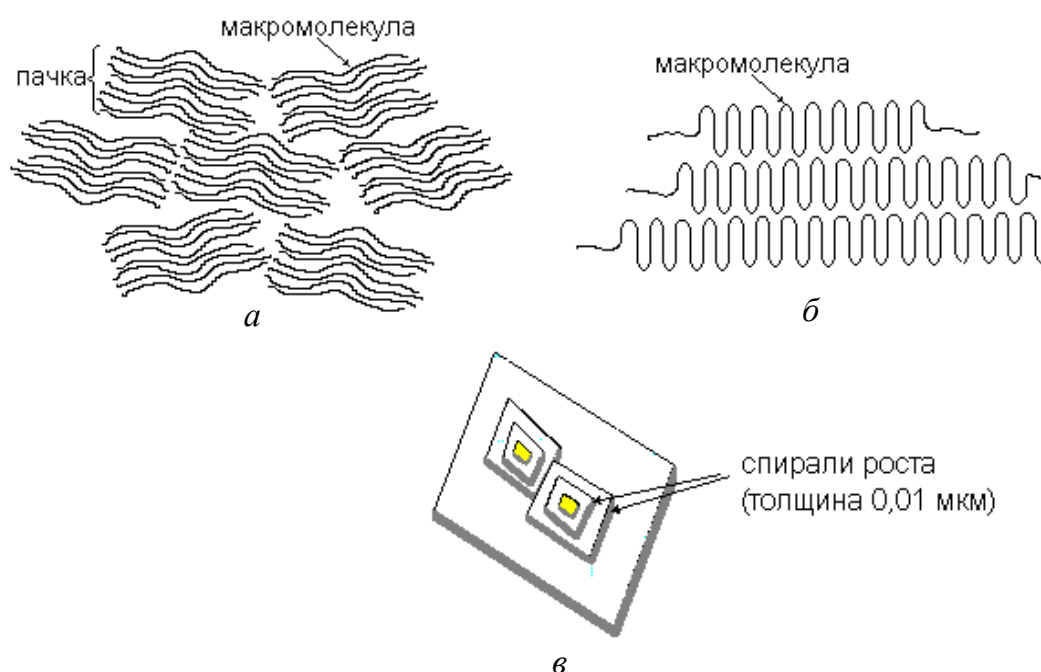


Рис. 14.3. Надмолекулярные структуры в полимерах:
a – пачечная структура; *б* – кристаллическая структура;
в – спирали роста на грани кристалла

При образовании пачечной структуры главные цепи макромолекул расположены параллельно (рис. 14.3, *a*). В случае образования кристаллической структуры атомы соседних цепей расположены в правильном трехмерном порядке, образуя определенную пространственную решетку (рис. 14.3, *б*). Кристаллы являются пластинками шириной до 100 мкм и толщиной около 0,1 мкм. Каждый кристалл состоит из нескольких слоев толщиной 0,01 мкм, которые представляют собой спирали роста на грани кристалла (рис. 14.3, *в*). Цепи полимера свернуты между гранями каждой пластины, причем изгибы очень крутые: всего по три атома углерода в 180-градусном изгибе. Кристаллические участки полимера чередуются с аморфными, т. е. неупорядоченными.

Аморфные области образуют матрицу вокруг кристаллитов, там цепи полимера расположены неупорядоченно и переплетены. В развернутом виде цепь полимера может иметь длину до 50 мкм, поэтому одна цепь обычно пересекает несколько кристаллических и аморфных областей. Степень кристалличности в полимерах никогда не достигает 100 %, в отличие от металлов. Она возрастает с уменьшением вязкости полимера в жидком состоянии: скорость охлаждения при получении кристаллического полимера должна быть мала, чтобы хватило времени для ориентированного расположения молекул. Легче кристаллизуются полимеры с высокой регулярностью молекул и с большими силами межмолекулярного взаимодействия.

14.2. Механические свойства пластмасс

Различие в строении молекул обуславливает разную реакцию термопластичных и термореактивных пластмасс на механическое нагружение (рис. 14.4 и 14.5).

У термопластов на кривой растяжения можно выделить 3 области: 1 – область упругой деформации; 2 – область высокоэластической деформации; 3 – область вязкого течения (рис. 14.4). Термореактивные пластмассы не имеют области высокоэластической деформации и разрушаются хрупко, причем пределу прочности соответствует степень деформации не более 5–15 % (рис. 14.5). Остаточная деформация у пластмасс, в отличие от металлов, составляет сотни процентов, так как скрученные макромолекулы могут вытягиваться.

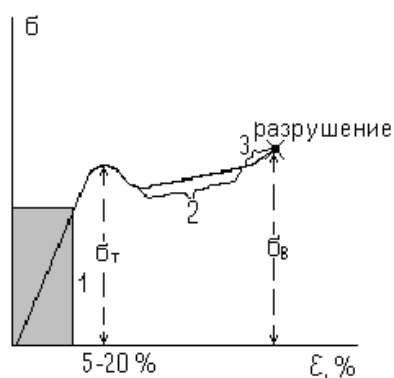


Рис. 14.4. Кривая растяжения термопластичного полимера

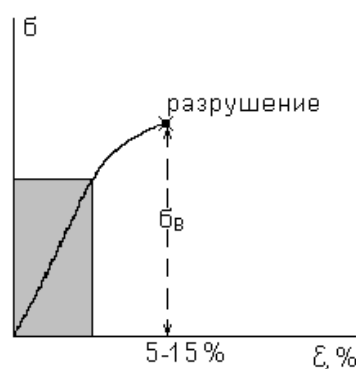


Рис. 14.5. Кривая растяжения термореактивного полимера

Механические нагрузки допустимы только в области упругой деформации (на рисунках заштрихована). Необходимо помнить, что для пластмасс механические характеристики – предел прочности σ_B , предел

текучности σ_T – являются в значительной степени условными величинами. Они зависят от времени действия и скорости приложения нагрузки, что также объясняется особенностями строения макромолекул.

Реактопласты имеют более высокие прочностные характеристики, чем термопласты: стеклотекстолит, например, имеет предел прочности σ_B до 600 МПа. По удельной жесткости E/γ и удельной прочности σ_B/γ он превосходит многие стали, сплавы титана и алюминия.

Образование кристаллической структуры приводит к повышению прочности полимера: для полиэтилена низкого давления со степенью кристалличности 80–90 % разрушающее напряжение при растяжении составляет ≈ 30 МПа, а для полиэтилена высокого давления (степень кристалличности 50–60 %) – не более 16 МПа.

14.3. Примеры применения пластмасс

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ и *полипропилен* $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ являются продуктами полимеризации газа этилена. Важнейший недостаток – быстрое старение: за два–три года они сильно разрушаются, особенно на солнечном свете, под действием ультрафиолетовых лучей. Чаще всего применяются в виде пленок для упаковки и остекления, а также труб, емкостей, контейнеров, слабонагруженных деталей.

Органическое стекло – термопласт на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот. Отличается высокой оптической прозрачностью, пропускает ультрафиолетовые лучи и более чем в два раза легче минеральных стекол. Имеет хорошую стойкость против старения. Используется в самолетостроении, автомобилестроении, для светотехнических деталей.

Полиамиды (капрон, нейлон и др.), в отличие от большинства термопластов, способны поглощать влагу (от 3 до 10 % H_2O). Вода для них является своеобразным пластификатором, снижающим прочность и увеличивающим сопротивление удару. Изделия изготавливают из сухого материала, а затем они в течение нескольких суток поглощают влагу из атмосферы. Это шестерни, втулки, детали насосов, маслобензопроводы, уплотнители гидросистем, различные канаты. Кроме того, полиамиды используют как антифрикционные покрытия на металлах.

Сведения о свойствах термопластов приводятся в табл. 14.1.

Различные реактопласты с порошковым наполнителем применяются для изготовления сложных по форме тонкостенных деталей (бытовые предметы, электроизоляционные и несилловые конструкционные детали).

Гетинакс – слоистый пластик на основе фенольных, карбамидных и других смол, наполнителем являются различные сорта бумаги.

Применяется как строительно-декоративный материал для облицовки производственных помещений, салонов самолетов, вагонов и т. п., а также как электроизоляционный материал для различных электротехнических деталей.

Таблица 14.1

Свойства термопластичных пластмасс

Материал	σ_B , МПа	δ , %	a_k^* , кДж/м ²	Максимальная температура эксплуатации (без нагрузки), °С
Полиэтилен: – низкой плотности (<0,94 т/м ³); – высокой плотности (>0,94 т/м ³)	10–18 18–32	300–1000 100–600	не ломается 5–20	60–70 70–80
Полипропилен	26–38	700–800	3–15	100
Полистирол	40–60	3–4	2	50–70
АБС (ацетобутиратстирол)	30–55	15–30	8–40	75–85
Поливинилхлорид: – жесткий; – пластикат	50–65 10–40	20–50 50–350	2–4 не ломается	65–85 50–55
Фторопласт-4	20–40	250–500	16	250
Фторопласт-3	37	160–190	8–10	150
Органическое стекло	80	5–6	2	65–90
Поликарбонат: – без наполнителя; – с 30 % волокна	60–65 90	80–120 3,5	20–30 8	135 145
Капрон: – сухой; – насыщенный водой; – сухой + 30 % волокна; – насыщенный водой + 30 % волокна	75–85 35–50 180 100–125	50–130 160–250 3 4	3–10 ≥45 12 18	80–100 – 100–130 –
* a_k – обозначение ударной вязкости по ГОСТ 4647–80				

Текстолит (связующее вещество – терморезистивные смолы, наполнитель – хлопчатобумажные ткани) лучше всех слоистых пластиков поглощает вибрационные нагрузки. Хорошо сопротивляется износу, отсутствует схватывание со стальными деталями. Применяется для средненагруженных деталей, испытывающих трение (бесшумные зубчатые передачи, кулачки, шкивы, вкладыши подшипников). Особенно широко бесшумные текстолитовые шестерни используются в текстильном оборудовании.

Древесно-слоистые пластики (ДСП) состоят из тонких листов древесного шпона, пропитанных смолами и спрессованных в виде листов и плит. Имеют низкий коэффициент трения, заменяют текстолит и цветные сплавы в качестве материала для подшипников, втулок, шкивов, ползунов, автомобильных деталей.

Стекловолокниты (связующее вещество – синтетические смолы, наполнитель – короткое стекловолокно диаметром 5–20 мкм) используются для силовых электротехнических деталей и машиностроительных деталей высокого класса точности любой конфигурации, с арматурой и резьбой.

В стеклотекстолитах связующим также являются синтетические смолы – фенолоформальдегидные, кремнийорганические, эпоксидные, полиэфирные, а наполнителем – стеклянные ткани различного плетения. Прочность стеклотекстолитов максимальная из всех слоистых пластиков. Применяются для крупногабаритных изделий (корпуса лодок, кузова автомобилей).

Асболокниты и асботекстолиты в качестве наполнителя содержат соответственно асбестовое волокно или асбестовую ткань, связующее вещество – фенолоформальдегидные или кремнийорганические смолы. Это фрикционные и термоизоляционные материалы. Применяются для тормозных колодок, фрикционных дисков (коэффициент трения без смазки $f = 0,3–0,38$).

Сведения о свойствах реактопластов приводятся в табл. 14.2.

Таблица 14.2

Свойства терморезистивных пластмасс

Материал	σ_v , МПа	δ , %	a_n^* , кДж/м ²	Максимальная температура эксплуатации (без нагрузки), °С
Терморезистивные полимеры без наполнителей:				
– фенолформальдегидные;	15–35	1–5	менее 1	200
– полиэфирные;	42–70	2		95–120
– эпоксидные;	28–70	3–6		150–175
– кремнийорганические	22–42	5–10		350
Порошковые пластмассы	30–60	1–3	0,5–5	100–200
Волокниты	30–90	1–3	10–20	120–140
Гетинаксы	60–70	–	4–5	125
Текстолиты	65–100	1–3	20–35	90–105
Пористые пластмассы	0,5–2,5	–	около 1	–
* a_n – обозначение ударной вязкости по ГОСТ 4647–80				

15. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Композиционные материалы относятся к новому классу легких и высокопрочных материалов с большим сопротивлением развитию трещины. Уровень требуемого комплекса свойств проектируется заранее и реализуется в процессе изготовления композиционного материала.

В композиционных материалах очень прочные, но хрупкие *волокна* (длинные или короткие) находятся в окружении металлической или пластмассовой *матрицы*. В качестве волокон используют высокопрочную металлическую проволоку, металлические или керамические нитевидные кристаллы с очень низкой плотностью дислокаций, стеклянные или керамические нити, например, из бора или углерода. Волокна являются элементами, воспринимающими нагрузку, а матрица распределяет нагрузку между ними, защищает их поверхность и повышает энергию распространения трещины, предупреждая тем самым разрушение хрупкого типа. Этот принцип упрочнения композиционного материала противоположен различным методам упрочнения металлов, когда металлическая матрица упрочняется, например, за счет выделений второй фазы. В композиционных материалах прочность или твердость самой матрицы, благодаря наличию волокон, не повышается.

Отличительной особенностью композиционных материалов является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки. Вместе с тем композиционным материалам присущи свойства, которыми не обладают отдельно взятые компоненты. Для оптимизации свойств композиций выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополняющими друг друга свойствами.

Большая вязкость композитов обусловлена одним или двумя механизмами, в зависимости от вида матрицы. В случае металлической матрицы энергия разрушения велика при пересечении трещиной пластичной металлической фазы. При использовании пластмассовой матрицы, которая сама хрупка, сцепление по поверхности раздела волокна и матрицы должно быть слабым, чтобы на этой поверхности происходило раскрытие трещины и ее затупление.

В композиционном материале главную роль в упрочнении играют наполнители, их часто называют упрочнителями или армирующими компонентами. Упрочнители должны обладать высокой прочностью, твердостью и высоким модулем упругости. С увеличением этих характеристик наполнителя повышаются соответствующие свойства композиционного материала, хотя они и не достигают характеристик наполнителя.

Для достижения максимальной прочности композиционного материала волокна должны быть расположены параллельно направлению действия напряжения. По этой причине расположение волокон по одной из схем армирования может быть одноосным (рис. 15.1, *а*), по другой – двухосным (рис. 15.1, *б*) или трехосным (рис. 15.1, *в*).

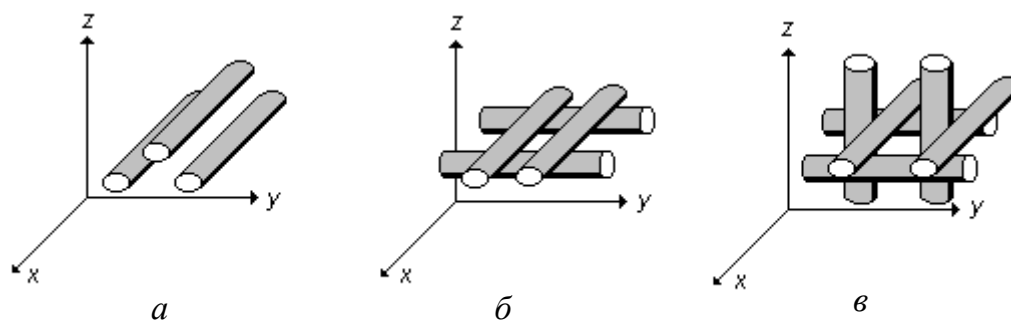


Рис. 15.1. Схемы армирования композиционных материалов

Для расширения комплекса свойств или усиления какого-либо свойства при армировании композиционных материалов одновременно используют разные наполнители различной формы и размеров. Так, для повышения модуля упругости композиционных материалов с полимерной матрицей, армированной стеклянными волокнами, дополнительно вводят волокна бора.

Композиционные материалы, которые содержат два и более различных наполнителя, называют *полиармированными* (см. рис. 15.2, *а*).

Матрица связывает композицию и придает ей форму. От свойств матрицы в значительной степени зависят технологические режимы получения композиционных материалов и такие эксплуатационные характеристики, как рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению и воздействию окружающей среды, плотность и удельная прочность. Созданы композиционные материалы с матрицей, состоящей из чередующихся слоев различного химического состава. В этом случае композиционные материалы называют *полиматричными* (см. рис. 15.2, *б*). Для полиматричных материалов характерен более широкий комплекс полезных свойств.

Например, совместное использование в качестве матрицы алюминия и титана увеличивает прочность композиционного материала в направлении, перпендикулярном оси волокон. Алюминиевые слои в матрице способствуют уменьшению плотности материала.

В качестве матриц металлических композиционных материалов используют металлы: алюминий, магний, титан, жаропрочный никель и сплавы на их основе; для неметаллических – полимерные, углеродистые и керамические материалы.

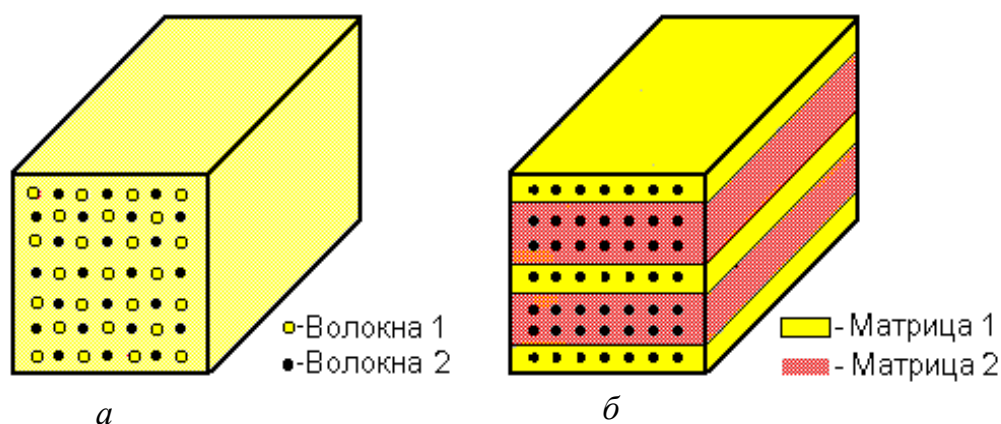


Рис. 15.2. Схема полиармированного (а) и полиматричного (б) композиционного материала

15.1. Свойства и структура композиционных материалов

Свойства композитов зависят в значительной мере не только от свойств матрицы и наполнителей, но и от размеров армирующих волокон, схемы армирования и содержания наполнителя в матрице.

При упрочнении волокнами конечной длины нагрузка на них передается через матрицу с помощью касательных напряжений. С увеличением длины волокна повышается возникающее в нем напряжение. При определенной длине, называемой критической, напряжение достигает максимального значения и не меняется при дальнейшем увеличении длины волокна.

Теоретические расчеты, проверенные практикой, показывают, что чем тоньше (меньше d) и длиннее (больше l) волокно, тем выше степень упрочнения композиционного материала. Степень упрочнения композита – это отношение прочности композиционного материала к прочности волокна: $\sigma_B^{KM} / \sigma_B^B$ (рис. 15.3).

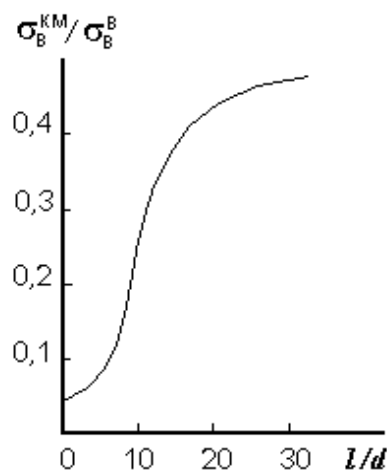


Рис. 15.3. Теоретическая зависимость степени упрочнения композиционного материала от соотношения l/d упрочнителя: l – длина волокна; d – диаметр

Схема армирования оказывает большое влияние на анизотропию свойств композитов. При растяжении предел прочности и модуль упругости дости-

гают наибольших значений в направлении расположения волокон и наименьших – в поперечном направлении. Например, композиционный материал с матрицей из технического алюминия, упрочненный волокнами бора, в направлении волокон имеет $\sigma_B = 1000\text{--}1200$ МПа, а в поперечном – 60–90 МПа.

Анизотропия свойств не наблюдается при двухосном армировании. Однако по сравнению с одноосным армированием прочность вдоль оси волокон уменьшается почти в 3 раза.

Содержание наполнителя в матрице оказывает влияние на характеристики композиционного материала по аналогии со сплавами – механическими смесями компонентов: по линейной зависимости. Исключения составляют материалы с очень малым (< 5 %) или очень большим (> 80 %) содержанием волокна (рис. 15.4).

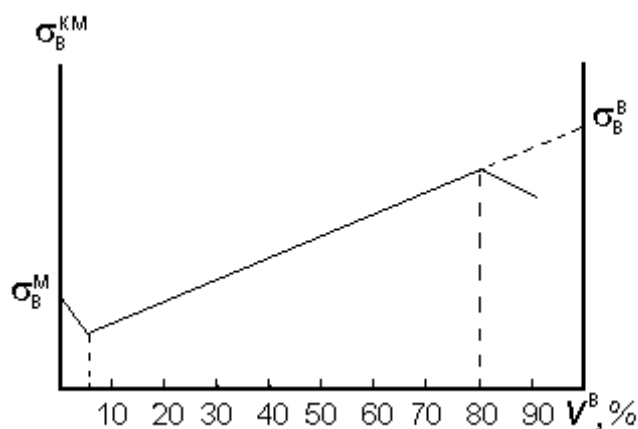


Рис. 15.4. Изменение прочности композиционного материала в зависимости от содержания упрочнителя

Может показаться неожиданным, что добавление в матрицу высокопрочных волокон не приводит к непосредственному увеличению прочности композита, но причина заключается в различии величин деформации, при которых разрушаются оба компонента. При малом содержании упрочнителя вязкая матрица до разрушения испытывает значительно большую деформацию, чем хрупкий упрочнитель, что приводит к полному уничтожению сцепления волокон с матрицей.

Уменьшение прочности композиционного материала при большом содержании упрочнителя связано с достижением предела плотности упаковки упрочнителя без его разрушения. Теоретический верхний предел плотности упаковки параллельных цилиндров равен 91 %, практически его максимальная величина – 80 %, выше которой прочность композита уменьшается вследствие повреждения волокон при взаимном контакте.

Модуль упругости композиционного материала (E^{KM}) подсчитывают, исходя из объемного содержания волокон (V^B) и матрицы (V^M) и их модулей упругости (E^B, E^M):

$$E^{KM} = E^B \cdot V^B + E^M(1 - V^B).$$

Прочность композита рассчитывают по аналогичной формуле:

$$\sigma^{KM} = \sigma^B \cdot V^B + \sigma^M(1 - V^B).$$

Прочность композиционных материалов в большой степени зависит, как уже упоминалось, от прочности сцепления волокон с матрицей. Требуемая прочность сцепления обеспечивается диффузионными процессами и химическими реакциями, протекающими на границе раздела между волокном и матрицей. Эти процессы протекают при изготовлении композиционных материалов и при их использовании. Для металлических композитов прочная связь между волокном и матрицей осуществляется благодаря их взаимодействию и образованию очень тонкого слоя интерметаллидных фаз. Если между волокнами и матрицей нет взаимодействия, то на поверхность волокон наносят специальные покрытия для его обеспечения (рис. 15.5).

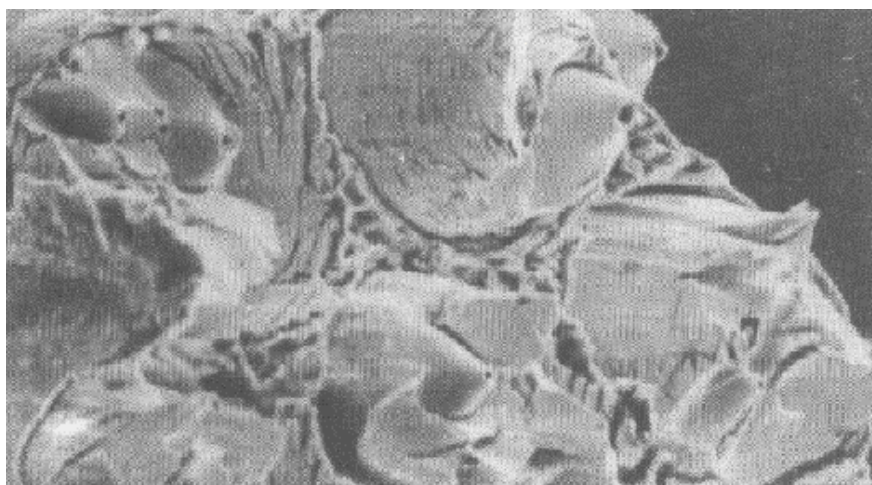


Рис. 15.5. Структура излома композиционного материала (растровая электронная микроскопия)

На приведенном рисунке излома композиционного материала с матрицей из алюминия и армирующим борным волокном хорошо видны разрушенные волокна, окруженные специальным покрытием, и прослойки вязкого алюминия.

Для композитов на неметаллической основе связь между компонентами осуществляется с помощью адгезии (межмолекулярного взаимодействия).

Плохой адгезией к матрице обладают высокопрочные борные, углеродные и керамические волокна. Улучшение сцепления достигается травлением или *вискеризацией* – выращиванием монокристаллов карбида кремния на поверхности углеродных, борных и других волокон перпендикулярно их длине. Волокна бора после такой обработки становятся «ворсистыми», и их называют «борсик».

15.2. Виды армирующих материалов

В табл. 15.1 приведены виды и физико-механические характеристики армирующих волокон композиционных материалов.

Углеродные волокна получают высокотемпературной термической обработкой в инертной среде синтетических органических волокон.

В зависимости от вида исходного продукта углеродные волокна могут быть в виде нитей, жгутов, ткани, лент. Чаще всего для производства углеродных волокон используют вискозу и полиакрилонитрил. При нагреве синтетическое волокно разлагается с образованием лентообразных слоев углерода с гексагональной структурой. При нагреве выше 450 °С на воздухе углеродные волокна окисляются, а в восстановительной и нейтральной атмосфере сохраняют свои механические свойства до 2200 °С. К достоинствам углеродных волокон относятся высокие тепло- и электропроводимость, коррозионная стойкость, стойкость к тепловым ударам, а к недостаткам – плохая смачиваемость расплавленными материалами.

Для улучшения смачиваемости и уменьшения химического взаимодействия с матрицей на углеродные волокна наносят покрытия, например, для алюминиевой матрицы наносят покрытия из боридов титана и циркония.

Борные волокна получают разложением хлорида бора в среде водорода с последующим осаждением бора из газовой фазы на горячей вольфрамовой нити ($d = 12$ мкм). В результате взаимодействия бора с вольфрамом, при продолжительном нагреве, сердцевина борных волокон состоит из боридов вольфрама различного состава, в основном WB_4 . При небольшой плотности волокна бора обладают высокой прочностью и жесткостью. При температуре выше 400 °С борные волокна окисляются, а при температуре выше 500 °С вступают в химическое взаимодействие с алюминиевой матрицей. Для повышения жаростойкости и предохранения от взаимодействия с матрицей на борные волокна наносят покрытия из карбида кремния, карбида и нитрида бора толщиной 3–5 мкм.

Таблица 15.1

Физико-механические характеристики армирующих волокон

Материал	Температура плавления, °С	Плотность ρ , т/м ³	Предел прочности σ_b , МПа	Модуль упругости E , ГПа	Средний диаметр волокна, мкм
Графит	3650	1,6–2,0	1687–3374	216–677	5,8–7,6
Борсик на вольфрамовой проволоке	2300	2,77	2707–4060	373–412	104
Карбид кремния на вольфрамовой проволоке	2200	3,35–3,46	2236–3893	471–492	102
Оксид алюминия	2040	3,14	2030	169	3
Стекло	–	2,5	4482	89,3	–
Бериллий	1284	1,85	686–981	295	125–1500
Вольфрам	3410	19,3	1657–3207	420	50–1270
Нержавеющая сталь	–	7,8	3800	200	150
Нитевидные монокристаллы					
Сапфир	2040	3,96	4021–23634	402–1010	0,51–11
Карбид кремния	2690	3,22	13533–40600	441–1010	0,51–11

Стекловолокно получают продавливанием стекломассы через специальные фильеры или вытягиванием из расплава. Для стекловолокна характерна высокая прочность, теплостойкость, низкая теплопроводность и высокая коррозионная стойкость. Изготавливаются два вида стекловолокна: непрерывное, диаметром 3–100 мкм, длиной до 20 000 м, и штапельное, диаметром 0,5–20 мкм, длиной 0,01–0,5 м. Штапельные волокна применяют для изготовления конструкционных материалов с однородными свойствами и тепло- и звукоизоляционных материалов. Непрерывные – для высокопрочных композиционных материалов на неметаллической основе. В настоящее время выпускают непрерывные волокна с квадратной, прямоугольной и шестиугольной формой поперечного сечения, что повышает прочность и жесткость композитов благодаря более плотной упаковке в матрице.

Металлическая проволока является наиболее дешевым и технологичным упрочнителем. В основном используют проволоку из коррозионно-стойких сталей. Большая степень пластической деформации при волочении проволоки вызывает большое упрочнение. Высокая температура рекристаллизации легированной стали обеспечивает проволоке,

особенно из сталей аустенитного класса, прочность при высокой температуре. Для композитов с алюминиевой матрицей, армированной стальной проволокой, температура не должна превышать 550 °С, иначе происходит активное взаимодействие компонентов.

Высокой жаропрочностью (до 1200–1500 °С) обладает проволока из тугоплавких металлов (Mo, W, Ta), поэтому ее применяют для армирования жаропрочных матриц. Недостатком упрочнителя из тугоплавких металлов является их высокая плотность.

Малой плотностью и большой удельной прочностью обладает проволока из бериллия. Бериллиевую проволоку получают выдавливанием из литой или порошковой заготовки, заключенной в никелевую оболочку. Сильно деформированная бериллиевая проволока имеет высокую температуру рекристаллизации (700 °С). Бериллиевую проволоку целесообразно применять для армирования матриц с малой плотностью (Al, Mg, Ti).

Нитевидные монокристаллы («усы») имеют наибольшую жесткость и прочность из всех армирующих материалов. Для них характерна очень малая плотность дислокаций. Доказано, что скручивание усов в процессе образования монокристаллов Al_2O_3 и SiO_2 вызвано наличием в них единственной винтовой дислокации, расположенной вдоль оси роста кристаллов.

15.3. Композиционные материалы с металлической матрицей

Получение композиционных материалов на металлической основе осуществляется в основном такими методами: формованием волокон в порошке, пропиткой волокон жидким металлом, предварительным осаждением материала матрицы на волокна с последующим формованием и спеканием, горячим формованием и спеканием и другими способами. Основной проблемой при этом является достижение равномерности смеси волокон и матрицы.

Для хорошей пропитки волокон жидкой матрицей необходимо наличие хорошей смачиваемости, так как плохая смачиваемость приводит к образованию пористости. При необходимости смачиваемость увеличивают путем предварительного покрытия волокон металлами. Пропитка волокон проводится как за счет капиллярных сил, поднимающих жидкую матрицу по капиллярам между волокнами, так и за счет гравитационных сил, заливкой сверху пропитываемых волокон жидкой матрицей.

Преимуществом композиционных материалов на металлической основе являются более высокие значения характеристик, зависящих от свойств матрицы, т. е. в направлении, перпендикулярном оси армирующих волокон. Прежде всего – это модуль упругости, прочность, пластичность и вязкость разрушения. У них большая, чем у композитов на неметаллической основе, теплостойкость и влагостойкость.

Для матриц металлических композиционных материалов целесообразнее всего применять металлы и сплавы, обладающие небольшой плотностью (Al, Mg, Ti и их сплавы). Для жаропрочных сплавов в настоящее время широко используют никель.

В табл. 15.2 приведены основные свойства некоторых композиционных материалов на металлической основе.

Таблица 15.2

Механические свойства одноосно армированных композиционных материалов с металлической матрицей

Марка композиционного материала	Матрица	Наполнитель		Плотность ρ , т/м ³	Модуль упругости E , ГПа	Предел прочности σ_b , МПа
		Материал	V , %			
ВКА-1	Алюминий	Борное волокно	50	2,65	240	1200
ВКУ-1	Алюминий	Углеродное волокно	30–40	2,2–2,3	270	900–1000
КАС-1	Алюминий	Стальная проволока	40	4,8	120	1600
ВКМ-3	Магний	Борное волокно	45	2,2	200	1250
–	Магний	Углеродное волокно	30–40	1,8	130–150	700–800
ВНК-1	Никель	Вольфрамовая проволока	30–40	2,3	–	530 при 1100 °С

Композиция на основе алюминиевой матрицы, армированной волокнами бора, по значениям прочности, модулю упругости и выносливости (до 500 °С) превосходит высокопрочные и жаропрочные алюминиевые сплавы. Композиция ВКА-1 в 5 раз превосходит спеченный алюминиевый сплав САП-2 по длительной прочности при 400 °С, а ее удельная прочность (отношение предела прочности к удельному весу) выше, чем у сталей и титановых сплавов.

Композит КАС-1 на основе алюминиевой матрицы, армированной стальной проволокой, отличается низкой стоимостью упрочнителя и лучшими значениями теплопроводности и электропроводности.

На основе никелевой матрицы, упрочненной вольфрамовой нитью, изготавливается материал ВНК-1, у которого при 20 °С $\sigma_{\text{в}} = 700$ МПа, а при 1200 °С – 380 МПа.

15.4. Композиционные материалы с неметаллической матрицей

В качестве матриц используются полимерные, углеродные и керамические материалы. Наибольшее распространение получили композиты на полимерной основе из эпоксидных и фенолформальдегидных смол, полиамидов и др.

Получают полимерные композиционные материалы заливкой жидкого полимера, например эпоксидной смолы, в заранее приготовленную форму с расположенным в ней волокнистым упрочнителем. Из-за быстрого отверждения и низкого коэффициента диффузии в неметаллической матрице переходный слой между компонентами отсутствует. Связь между волокнами и матрицей осуществляется путем молекулярного взаимодействия (адгезии). Часто, как и для металлической матрицы, для обеспечения высокой прочности связи между компонентами проводят обработку поверхности волокон: травлением, окислением, вискеризацией (осаждение нитевидных монокристаллов на поверхность волокон).

Композиционные материалы, армированные волокнами одного типа, называют по названию волокон: углеволокниты (карбоволокниты) или углепластики, борволокниты, стекловолокниты, органоволокниты (упрочнитель – капрон, лавсан, полиамид и другие синтетические волокна).

Преимуществами композиционных материалов с неметаллической матрицей являются хорошая технологичность; низкая плотность, часто большая, чем у металлических композитов; удельная прочность и жесткость; высокая коррозионная стойкость и др.

К недостаткам относятся низкая прочность связи компонентов, значительная потеря прочности при температуре выше 100–200 °С, низкая электропроводимость.

Из композитов с полимерной матрицей самую высокую прочность имеют стекловолокниты (см. табл. 15.3).

Стекловолокниты обладают хладостойкостью до –190 °С и сравнительно хорошей теплостойкостью. Их применяют в диапазоне темпе-

ратур 200–400 °С. Благодаря демпфирующей способности стекловолокониты используются в условиях вибрационных нагрузок. Достоинством стекловолоконитов является их недефицитность и низкая стоимость упрочнителя, а недостатком – низкий модуль упругости.

Таблица 15.3

Механические свойства одноосно армированных композиционных материалов с полимерной матрицей

Марка композиционного материала	Название	Плотность ρ , т/м ³	Модуль упругости E , ГПа	Предел прочности σ_b , МПа
КМУ-1л КМУ-1у КМУ-1в КМУ-2в	Карбоволокониты	1,4	120	650
		1,47	180	1020
		1,55	180	1000
		1,3	81	380
КМБ-1к КМБ-2к КМБ-3к	Бороволокониты	2	214	900
		2	260	1000
		2	260	1300
–	Органоволокнит с эластичным упрочнителем.	1,15–1,3	2,5–8,0	100–190
–	Органоволокнит с жестким упрочнителем	1,2–1,4	35	650–700
–	Стекловолоконит	2,2	70	2100

Карбоволокониты имеют низкий коэффициент трения и хорошую износостойкость. Температурный коэффициент линейного расширения карбоволоконитов в интервале 20–120 °С близок к нулю.

К недостаткам карбоволоконитов относятся низкая прочность при сжатии и сдвиге вдоль волокон.

Бороволокониты отличаются высокой прочностью при сжатии, сдвиге и срезе, низкой ползучестью, высокой твердостью и модулем упругости, тепло- и электропроводностью. Они стойки к воздействию проникающей радиации, к воде, органическим растворителям и горюче-смазочным материалам.

Органоволокониты состоят из полимерного связующего и упрочнителей в виде синтетических волокон. Характерной особенностью органоволоконитов является единая полимерная природа матриц и армирующих волокон. Эти композиты обладают малой массой, высокой удельной прочностью и жесткостью, стабильны при знакопеременной

нагрузке и резкой смене температур. Недостатком органоволокнитов является сравнительно низкая прочность при сжатии и высокая ползучесть.

15.5. Применение композиционных материалов

Применение композиционных материалов обусловлено в первую очередь их значительным превосходством над всеми известными конструкционными материалами по удельной прочности ($\sigma/\rho \cdot g$) и удельной жесткости ($E/\rho \cdot g$). Высокая удельная жесткость в сочетании с хорошей удельной прочностью позволяет снизить массу конструкции при повышении ее прочности и жесткости. Это особенно важно в самолето- и ракетостроении. На рис. 15.6 приведена диаграмма значений удельной прочности и удельной жесткости некоторых обычных конструкционных и композиционных материалов.

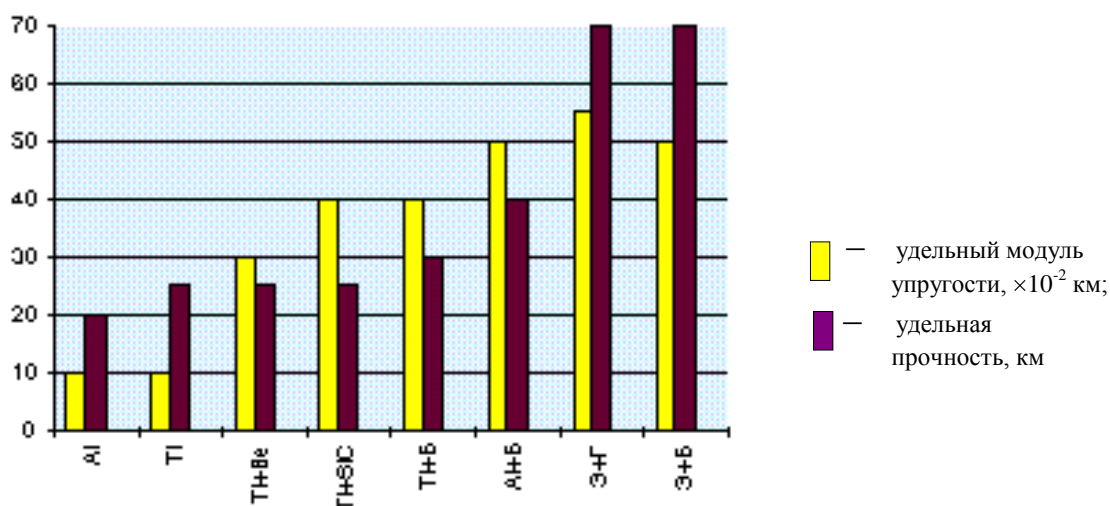


Рис. 15.6. Удельная прочность и удельный модуль упругости некоторых неармированных и композиционных материалов:

Al – алюминий; Ti – титан; T + Be – титан, армированный бериллиевой проволокой; Ti + SiC – титан, армированный волокнами SiC; Ti + Б – титан, армированный волокнами бора с монокристаллами карбида кремния на волокне; Al + Б – алюминий, армированный борными волокнами; Э + Г – эпоксидная смола, армированная волокнами графита; Э + Б – эпоксидная смола, армированная борными волокнами

Если по удельной прочности титан и его сплавы сопоставимы с композитами на основе титана, то по удельной жесткости композиционные материалы значительно превосходят металлы и их сплавы.

Композиционные материалы используют все шире с тех пор, когда во время второй мировой войны стеклопластики стали применять

для изготовления обтекателей антенн радиолокаторов (оболочек, прозрачных для радиоволн). В настоящее время стеклопластики являются конструкционным материалом, применяемым для силовых изделий. Из них изготавливают корпуса машин, кожухи, вентиляционные трубы, контейнеры, электро- и радиомонтажные платы и многое другое. Хорошо известен в спорте фиберглас – стеклопластик, идущий на изготовление инвентаря для прыжков с шестом.

Углепластики используют в судо- и автомобилестроении. Из них изготавливают кузова гоночных машин, гребные винты, инвентарь для лыжных гонок, детали авиационной техники, аппаратуру для химической промышленности. Карбоволокониты с углеродной матрицей применяют для тепловой защиты, для изготовления дисков авиационных тормозов, химически стойкой аппаратуры.

Бороволокониты применяют в авиационной и космической технике – профили, лопатки компрессоров, лопасти винтов и валы вертолетов и т. д.

Композиционные материалы с металлической матрицей используются для корпусов и камер сгорания реактивных двигателей, в энергетическом турбостроении – рабочие и сопловые лопатки турбин и др.

16. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Керамическими материалами, или *керамикой*, называют порошковые материалы из минеральных веществ, твердых тугоплавких соединений типа оксидов, карбидов, нитридов, боридов и др., подвергнутых формированию в изделия с последующим спеканием при высоких температурах.

В силу особенностей получения в этих материалах обычно присутствуют три фазы: кристаллическая, аморфная и газовая.

Кристаллическая фаза является основой керамики и определяет многие ее свойства, область применения. Такой фазой являются оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 и др.), карбиды (TiC , SiC , B_4C и др.), бориды (TiB_2 , ZrB_2 и др.), нитриды (Si_3N_4 , TiN и др.) и другие подобные соединения.

Аморфная фаза представляет собой прослойку стекловидных веществ, облегчающую процесс изготовления материала и изделий, являющуюся часто связкой для частиц кристаллической фазы. Количество аморфной (стекловидной) фазы чаще всего составляет от 1 до 40 %. В некоторых видах керамики, полученных из чистых от примесей веществ, эта фаза может практически отсутствовать.

Наличие в керамическом материале газовой фазы связано с особенностями получения изделий из порошков, в результате чего остается некоторая пористость, заполненная газами. Эта пористость может быть от 0 до 30–40 %.

В целом свойства керамики определяются свойствами кристаллической фазы (основы) и количеством аморфной и газовой фаз. Поскольку аморфная и газовая составляющие отрицательно влияют на прочностные свойства материала, в технической керамике, используемой для изготовления изделий, работающих под нагрузкой, количество этих фаз должно быть минимальным.

16.1. Свойства керамических материалов

Основными свойствами керамических материалов являются:

1. Высокая температура плавления и высокие рабочие температуры.
2. Высокие твердость и износостойкость.
3. Высокие жаропрочность, теплостойкость.
4. Хорошая коррозионная стойкость в различных средах.
5. Низкие пластические свойства, повышенная хрупкость.
7. Хорошие диэлектрические свойства.
8. Небольшой удельный вес ($1,8\text{--}5,0 \text{ г/см}^3$).

Свойства некоторых соединений, являющихся основой керамики, приведены в табл. 16.1.

Высокие твердость и температура плавления керамических материалов обусловлены большой силой межатомных связей в их кристаллической решетке.

Таблица 16.1

Свойства соединений – основ керамики

Соединение	Температура плавления, °С	Твердость по Моосу	Предел прочности при 20 °С, МПа		Максимальная температура использования, °С
			при растяжении	при сжатии	
Al ₂ O ₃	2050	9	250	3000	1800
ZrO ₂	2715	7–8	150	2100	2300
SiC	3200	9,0–9,5	155	2250	1600
TiC	3257	8–9	65	1380	1000
AlN	2230	9,0–9,5	270	–	1200
MoSi ₂	2030	7	280	1130	1800

В этих соединениях обычно имеет место сильная ковалентная, или ионная межатомная связь. Поэтому высокое сопротивление деформации связано с сильным сопротивлением кристаллической решетки движению дислокаций. Какой-либо специальной упрочняющей обработки для формирования свойств керамики поэтому не требуется.



Рис. 16.1. Влияние пористости на прочность керамики

Главным недостатком керамических материалов являются их низкие пластические свойства, низкая прочность при растяжении. Практически всегда при нагружении керамика разрушается хрупко. Очень сильно влияет на данные свойства керамических материалов пористость. С увеличением доли пор в них хрупкость увеличивается, а прочность при растяжении уменьшается. Эта зависимость показана на рис. 16.1.

Следовательно, технология изготовления изделий из керамики должна предусматривать получение минимальной пористости или, отдельных случаях, беспористого материала. Это необходимо для формирования достаточной прочности изделий, работающих под нагрузкой.

Для получения прочной технической керамики необходимо использовать мелкозернистые порошки кристаллической фазы с размером частиц 1–3 мкм, а иногда и меньше 1 мкм. Поскольку аморфная фаза также отрицательно сказывается на свойствах, количество ее должно быть минимально (не более 1 %), а в отдельных случаях желательно эту фазу практически исключить.

16.2. Классификация и характеристика керамики

Рассматриваемые в этом разделе материалы можно классифицировать на 3 группы:

1. Оксидная керамика.
2. Бескислородная керамика.
3. Керамико-металлические материалы (керметы).

16.2.1. Оксидная керамика

Эта разновидность керамических материалов получается на основе оксидов различных элементов. Среди них Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 и др.

Для таких соединений характерна в основном ионная межатомная связь, что в значительной степени определяет свойства оксидной керамики.

Такого рода материалы в большинстве своем имеют высокую твердость, огнеупорность, химическую стойкость. Для них характерны высокая стойкость в кислотах и щелочах, в окислительных средах, на воздухе.

Температуры плавления оксидной керамики находятся в диапазоне 2000–3300 °С, а ее рабочие температуры при эксплуатации изделий составляют 0,8–0,9 от температуры плавления.

Такой материал хорошо работает на сжатие, но значительно хуже на растяжение, имеет большую хрупкость.

Оксидная керамика в большинстве случаев не выдерживает резких изменений температуры.

Каждый материал из группы оксидной керамики имеет свою специфику свойств, в соответствии со свойствами оксида, на основе которого он получен, и свою область применения в технике.

Например, керамика на основе Al_2O_3 , наряду с высокой твердостью, имеет хорошие диэлектрические свойства при обычных и высоких температурах, химическую стойкость в расплавленных металлах, газах, кислотах. Материал, содержащий более 45 % Al_2O_3 , называется *высокоглиноземистой керамикой*, а если этого оксида не менее 95 % – *корундом*.

Механические свойства высокоглиноземистой керамики возрастают по мере увеличения в ней содержания Al_2O_3 (табл. 16.2).

Таблица 16.2

Механические свойства высокоглиноземистой керамики

Количество Al_2O_3 , %	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа
45–60	400–500	60–80
70–80	1000–1500	120–180
80–95	1500–2000	180–250

Диэлектрические свойства также возрастают при увеличении содержания в материале Al_2O_3 .

В соответствии с комплексом свойств керамика на основе оксида алюминия Al_2O_3 применяется в технике для изготовления самых различных изделий. Из нее делают тонкостенные обтекатели радиолокационных антенн, футеровку камер сгорания ракетных двигателей, подшипники печных рольгангов, фильтры для волочения стальной проволоки, режущий инструмент, работающий с большим разогревом, подложки интегральных схем электронно-вычислительных машин, электроизоляторы и др.

Керамика на основе кварца – оксида SiO_2 – имеет хорошую коррозионную стойкость во многих средах. Она отличается низкой теплопроводностью, малым коэффициентом термического расширения. Поэтому изделия из кварца могут быстро нагреваться и охлаждаться без растрескивания.

Из этого материала изготавливают химически стойкую и термостойкую посуду и другие изделия. Поскольку SiO_2 прозрачен для обычного света и ультрафиолетовых лучей, из него изготавливают лампы и стекло, пропускающие ультрафиолетовые лучи, оптические волокна, световоды.

Оксид кремния – хороший электроизолятор, поэтому используется и в электротехнической промышленности. Материал на его основе применяется как огнеупор для футеровки печей, разливочных ковшей в литейных и металлургических цехах.

Кроме того, оксидную керамику широко используют в технике как строительный материал. Из нее изготавливают кирпич, облицовочные плитки, черепицу, фарфоровую посуду, сантехнические изделия и т. п.

16.2.2. Бескислородная керамика

Эту группу керамических материалов получают на основе тугоплавких соединений, не содержащих кислород. Среди них можно отметить карбиды (Si_3N_4 , AlN), бориды (TiB_2 , ZrB_2) и др.

Такие химические соединения имеют чаще всего ковалентную межатомную связь. Для них характерны высокие твердость, износостойкость, модуль упругости, низкий коэффициент термического расширения, хорошая теплопроводность, стабильность механических свойств в широком диапазоне температур.

Высокие температуры меньше влияют на снижение прочности и твердости бескислородной керамики, чем у оксидной керамики и тем более у металлов и сплавов. Но в целом эта группа материалов имеет очень низкие пластические свойства и большую хрупкость, что является их главным недостатком, сужающим область применения в технике.

Бескислородная керамика имеет высокую жаропрочность и химическую стойкость во многих средах. В ней значительно медленнее идут диффузионные процессы, чем в оксидной керамике. А это, в свою очередь, способствует увеличению жаропрочности. У бескислородной керамики при высоких температурах меньше снижается электросопротивление, чем у оксидных керамических материалов. Это позволяет использовать ее для изготовления нагревательных элементов электрических печей сопротивления. Такие нагреватели могут работать при высоких температурах на воздухе, без специальной защитной атмосферы. В табл. 16.3 приведены максимальные рабочие температуры для электронагревателей, изготовленных из легированных сталей, сплавов и бескислородной керамики.

Ниже в качестве примеров приведены некоторые характеристики бескислородных керамических материалов и их использование в технике.

Карбид кремния SiC – карборунд – имеет высокую твердость, химическую стойкость, коррозионную стойкость, низкий коэффициент термического расширения.

Таблица 16.3

Рабочие температуры электронагревателей

Материал	Максимальная рабочая температура, °C
20X25H20C2	800
X20H80	1100
X13Ю4	700
Керамика – SiC	1600
Керамика – MoSi_2	1800

Хорошая химическая стойкость наблюдается в кислотах, но в щелочах она значительно хуже. У карборунда хорошая жаростойкость и высокая износостойкость. Это легкий материал, его плотность составляет $3,2 \text{ г/см}^3$.

Из такой керамики изготавливают нагреватели и некоторые другие детали электрических печей, чехлы термопар, лопатки газовых турбин, шлифовальные круги, детали двигателей внутреннего сгорания и ракетной техники, а также многие другие детали.

Керамический материал на основе нитрида кремния Si_3N_4 отличается высокой твердостью (9 по шкале Мооса), износостойкостью, хорошей стойкостью в расплавленных металлах и шлаках. Это легкий материал, его плотность около $3,2 \text{ г/см}^3$. Максимальная температура использования нитрида кремния составляет $1350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Из него изготавливают такие изделия, как детали газовых турбин, коррозионностойкие и жаростойкие инструменты, тигли, кристаллизаторы, детали насосов и трубопроводов для перекачки расплавленных алюминиевых и медных сплавов, некоторые детали высокоточных металлорежущих станков и др.

Многие виды керамики с успехом могут заменять дорогие жаропрочные сплавы, содержащие дефицитные элементы (вольфрам, молибден, кобальт, никель и др.).

16.2.3. Керамико-металлические материалы

Поскольку основным недостатком керамических материалов является их высокая хрупкость, то в свое время были проведены работы по изысканию возможностей уменьшения этой хрупкости. Такая возможность может быть достигнута введением в керамику некоторого количества металла. Получаемый при этом материал представляет собой порошок тугоплавких соединений (керамическая составляющая) и порошок металла (металлическая составляющая), равномерно перемешанные, спрессованные в изделие необходимой формы и спеченные при высоких температурах. Такой материал называется *керамико-металлическим*, или *керметом*.

Металл в такой композиции играет роль связки между частицами керамической составляющей, обеспечивающей некоторую пластичность материала. Поэтому керметы имеют меньшую хрупкость, чем керамика, и могут работать в более тяжелых условиях нагружения при высоких температурах.

Например, при добавлении к Al_2O_3 5 %-го никеля предел прочности при изгибе увеличивается за счет некоторого повышения пластичности от 150 до 230 МПа.

Керметы существуют как на основе оксидных керамических соединений, так и бескислородных. В качестве связки используются кобальт, никель, железо, молибден и другие металлы.

Чем больше в материале содержится металлической связки, тем выше его пластические свойства, прочность при изгибе, но ниже твердость и износостойкость.

В качестве примера этой зависимости в табл. 16.4 приведены свойства керамико-металлического материала из карбида вольфрама WC и кобальтовой связки.

Таблица 16.4

Механические свойства керметов

Состав материала		Твердость, HRC	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	Модуль упругости E , МПа·10 ⁻³
WC, %	Co, %			
100	0	93	400	722
97	3	92	1100	670
94	6	91	1600	625
89	11	89	1800	580
85	15	87	2000	540
80	20	85	2300	500
70	30	81	2600	440
0	100	51	900	180

Из этой таблицы видно, что с увеличением количества металлической связки уменьшаются твердость и модуль упругости материала, но возрастает его прочность при изгибе. Керметы, приведенные в этой таблице, а также материалы, состоящие из карбидов вольфрама, титана, тантала и кобальтовой связки, называются *твердыми сплавами*. Среди твердых сплавов есть и безвольфрамовые материалы на основе карбида титана или карбонитрида титана с никель-молибденовой связкой.

Твердые сплавы, благодаря их высокой твердости, износостойкости и теплостойкости, широко применяются для изготовления высокопроизводительного режущего и штампового инструмента, инструмента для бурения скважин, для волочения.

Хорошую коррозионную стойкость при температурах до 1000–1100 °С, высокую химическую стойкость в разных средах при высокой твердости и износостойкости имеют керметы на основе карбида хрома с никелевой связкой. Так, материал из карбида хрома с 11 % никеля имеет твердость 89 HRA, плотность 7 г/см³, предел прочности при изгибе 700 МПа.

Такие материалы хорошо работают в условиях абразивного износа, особенно в окислительных средах, но они более хрупкие, чем другие твердые сплавы, и имеют меньшую прочность при изгибе.

В современной технике применяются керамико-металлические материалы с различными вариантами керамической составляющей и металла-связки.

Среди них $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$; BeO-W ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W-Cr}$; WC-TiC-Co ; MgO-Ni и др.

При изготовлении изделий из порошков керметов обычно используют прессование в специальных прессформах при давлении 200–300 МПа. В ряде случаев могут использоваться и другие способы формирования. После этой операции следует спекание материала при температурах 1400–1800 °С в нейтральной или защитной атмосфере. При спекании увеличивается плотность получаемых изделий за счет уменьшения пористости.

По мере совершенствования технологии получения керамических и керамико-металлических материалов, повышения их качества, прочностных свойств область применения в технике этого класса материалов увеличивается.

17. НАНОМАТЕРИАЛЫ

В последнее десятилетие в мировой науке о материалах появился все возрастающий интерес к возможности создания нового класса материалов – наноматериалов.

По мнению многих экспертов XXI век будет веком нанотехнологий. *Нанотехнология* – междисциплинарная технологическая область в электронике, машиностроении, оптике, биоинженерии и медицине, оперирующая процессами создания объектов и структур пониженной размерности (менее 100 нанометров, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ или 10 \AA). Материалы такого размера относятся к наночастицам, свойства которых зависят от размера и отличаются от свойств макроматериала. Например, для золота температура плавления уменьшается с уменьшением размера наночастицы менее 10 нм (рис. 17.1).

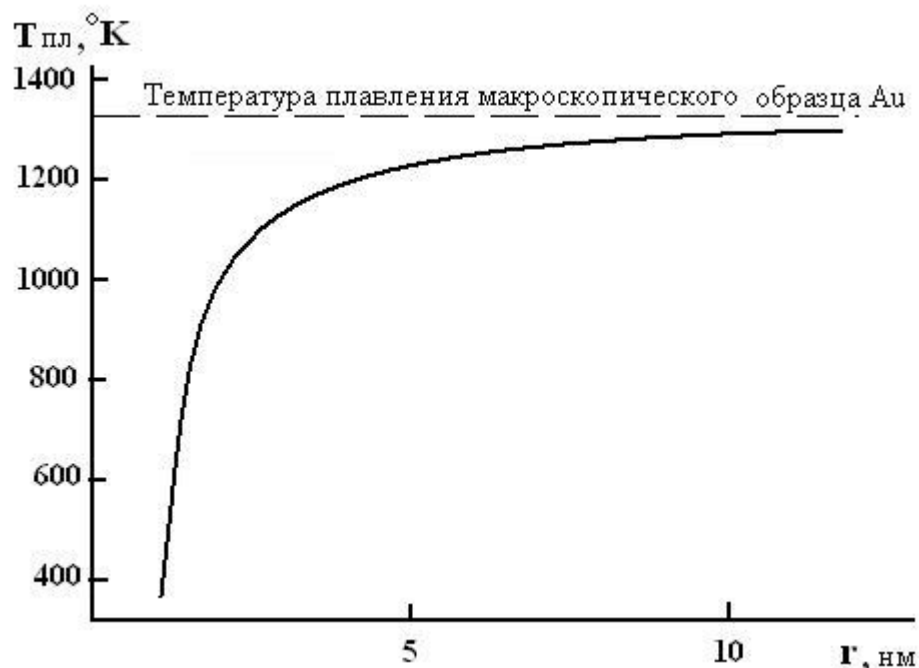


Рис. 17.1. Зависимость температуры плавления от радиуса наночастиц золота

Слова «наночастица» и «нанотехнология» являются относительно новыми, однако сами наночастицы окружали нас и изучались раньше, чем сформировались эти слова. Например, многие прекрасные цвета витражного стекла являются результатом присутствия в нем мелких частиц (или *кластеров*) оксидов металлов с размерами, сопоставимыми с длиной волны видимого света. Частицы разных размеров рассеивают свет различных длин волн, придавая разные цвета стеклу. Маленькие

коллоидные частицы серебра появляются в процессе обработки фотоснимка. Вода при комнатной температуре состоит из кластеров молекул воды, связанных водородными связями. В авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых хаотично распределены тонкодисперсные металлические частицы.

Наночастицами обычно считают образования из связанных атомов или молекул с размерами < 100 нанометров, так что частицы с радиусом $< 1000 \text{ \AA}$ могут считаться наночастицами. Размеры наночастиц меньше, чем критические длины, характеризующие многие физические явления, и придают им уникальные свойства. Вообще многие физические свойства определяются некоторой критической длиной, например, характерным расстоянием тепловой диффузии, или длиной рассеяния. Электропроводность металла в большой степени зависит от расстояния, которое электрон проходит между двумя соударениями с колеблющимися атомами или атомами примеси в твердом теле. Это расстояние называется средней длиной свободного пробега, или характерной длиной рассеяния. Если размер частицы меньше какой-либо характерной длины, возможно появление новых физических и химических свойств. С этой точки зрения **наноматериалы** - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении меньше 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

17.1. Методы получения наночастиц

Получение наночастиц, как правило, проводится методами синтеза нанокристаллических порошков. К ним относится газофазный синтез, плазмохимический синтез, термическое разложение и восстановление, механосинтез, электровзрыв.

17.1.1. Газофазный синтез

Изолированные наночастицы получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности или на ней. Это самый простой и давно известный способ получения нанокристаллических порошков. Атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют наночастицы (кластеры). Метод конденсации паров в инертном газе наиболее часто используется в научных целях для получения небольшого количества нанопорошков. Синтезированные этим

методом порошки мало агломерируются и спекаются при сравнительно низкой температуре.

17.1.2. Плазмохимический синтез

Одним из самых распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез. Основные условия получения высокодисперсных порошков этим методом – протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц осуществляется за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000-8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100-200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора, кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия.

Температура плазмы, достигающая до 10000 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (10^{-3} - 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

К плазмохимическому синтезу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное образование зародышей и исключает возможность загрязнения. Размер нанокристаллических частиц уменьшается с ростом интенсив-

ности (мощности, отнесенной к единице площади) лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов.

Плазмохимический метод используется и для получения порошков металлов. Например, ультрадисперсные порошки меди с размером частиц менее 100 нм и сравнительно узким распределением частиц по размеру получают восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 1800 К.

Газофазный синтез с использованием лазерного излучения для создания и поддержания плазмы, в которой происходит химическая реакция, оказался эффективным методом получения молекулярных кластеров. Молекулярные кластеры – новая структурная модификация вещества. Молекулярные кластеры занимают совершенно особое место среди веществ, имеющих наноструктуру. Наиболее известны среди них фуллерены – новая аллотропная модификация углерода наряду с графитом и алмазом. Подробнее углеродные наноструктуры будут рассмотрены ниже.

17.1.3. Термическое разложение и восстановление

Наночастицы могут образовываться в результате разложения сложных элементо- и металлоорганических соединений: гидроксидов, карбониллов, формиатов, нитратов, оксалатов, амидов металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы.

Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или инертном газе при температуре 470-530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100-300 нм.

Комбинацией термического разложения и конденсации является сверхзвуковое истечение газов из камеры, в которой поддерживаются повышенные постоянные давление и температура, через сопло в вакуум.

В этом случае тепловая энергия молекул газа трансформируется в кинетическую энергию сверхзвукового потока, а газ при расширении охлаждается и превращается в пересыщенный пар, в котором могут образовываться кластеры, содержащие от двух атомов до миллиона.

17.1.4. Механосинтез

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, при которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, а также осуществляется

перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов. В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений. Релаксация его может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Преимущественное направление релаксации зависит от свойства вещества, условий нагружения (мощности подведенной энергии, соотношения между давлением и сдвигом), размеров и формы частиц. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Наконец, каналом релаксации поля напряжений может быть химическая реакция, инициируемая разными механизмами, такими как прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины, локальный тепловой разогрев и др.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. По этой причине при механическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Механическое воздействие не только импульсное, но и локальное, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

При механическом истирании порошков деформация первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют с малоугловыми границами, разделяющими отдельные зерна; на этом этапе истирания уже образуются зерна диаметром 20-30 нм, и их количество растет по мере истирания. На следующем этапе истирания ориентация

отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ зерен. Такое поведение при истирании типично для ОЦК-металлов и интерметаллидов.

Для размола и механического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5-10 нм. Так, при помоле в шаровой мельнице борида β -FeB средний размер кристаллитов около 8 нм. Механическая обработка титаната бария $BaTiO_3$ в планетарной мельнице позволила получить нанокристаллический порошок со средним размером частиц 5-25 нм.

Существует еще один вид механического воздействия, который одновременно создает условия, как для синтеза конечного продукта, так и для его диспергирования. Это ударная волна. С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа получают нанокристаллические алмазные порошки со средним размером частиц 4 нм. Более технологично получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Детонация взрывчатых веществ, т.е. энергия взрыва, достаточно широко используется для осуществления фазовых переходов в веществах и детонационного синтеза. Детонационный синтез, как быстро протекающий процесс, позволяет получать тонкодисперсные порошки в динамических условиях, когда важную роль приобретают кинетические процессы.

Впервые детонационный синтез алмаза был осуществлен путем ударно-волнового ромбоэдрического графита до 30 ГПа. Авторам не удалось установить размер алмазных частиц, из которых состояли наблюдаемые в оптический микроскоп зерна взрывного алмаза, являющиеся скоплениями (агломератами) отдельных частиц. Алмазные порошки получены ударно-волновой обработкой смесей графита с металлами; длительность ударной волны была 10-20 мкс, а создаваемое ею давление – 20-40 ГПа. Позднее было показано, что полученный в этих условиях алмазный порошок содержит одиночные кристаллы размером не более 50 нм, а также скопления и плотно спаянные агломераты размером до 5 мкм и более, состоящие из отдельных кристаллов с размерами 1-4 и 10-160 нм.

7.1.5. Электровзрыв

В Томском политехническом университете быстро развивается метод получения тонкодисперсных порошков электрическим взрывом

проводника при прохождении по нему мощного импульса тока длительностью 10^{-5} - 10^{-7} с и плотностью 10^4 - 10^6 А/мм². Для этой цели используется проволока диаметром 0,1-1,0 мм.

Электрический взрыв проводника представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металлов со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К/с до высоких температур $T > 10^4$ К. Способность электрически взрывааемых проводников резко изменять свои свойства и эффективно преобразовывать первичную электрическую или магнитную энергию накопителей в другие виды энергии (тепловую, энергию излучения образующейся плазмы, энергию ударных волн и др.) нашла применение, в частности, для получения тонкодисперсных порошков.

На начальной стадии электровзрыва нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью 1-3 м/с. На стадии собственно взрыва в результате прохождения импульса тока металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества взрываемого проводника происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м/с. Перегретый металл взрывообразно диспергируется. Давление и температура на фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен МПа (тысяч атмосфер) и примерно 10^4 К соответственно. В результате конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 100 мкм до 50 нм. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов, а при введении в реактор дополнительных реагентов (воздуха, смеси кислорода и инертного газа, азота, дистиллированной воды, декана $C_{10}H_{22}$, парафина, технического масла) можно получать тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов или их смесей. Описаны полученные электровзрывом в инертном газе при давлении 200 Па порошки меди с максимумом распределения по размерам примерно 20 нм и порошки алюминия со средним размером частиц около 50 нм.

Согласно экспериментальным результатам, ультрадисперсные порошки, получаемые методом электрического взрыва проволоки, имеют очень большую избыточную энергию. Так, порошки алюминия со средним размером 500-800 нм обладают избыточной энергией 100-200 кДж/моль, а порошки серебра со средним размером частиц приблизительно 120 нм имеют избыточную энергию 40-80 кДж/моль,

что в несколько раз превышает теплоту плавления массивного вещества. Такой избыток энергии порошков не может быть обусловлен вкладом только поверхностной энергии. Обнаруженное запасание большой избыточной энергии тонкодисперсными порошками, полученными электровзрывом, объяснения не получило. Распределение частиц порошков по размеру является логарифмически нормальным, максимум его лежит в области 10-500 нм, $\sigma_g = 1,3-1,8$. Частицы порошков металлов и сплавов, полученные электровзрывом, являются сферическими, а частицы нитридных порошков имеют огранку.

17.2. Получение наноструктурированных материалов

Компактирование является технологическим процессом, в результате которого из порошка получают готовую деталь. Процесс обычно проводят в две стадии: *формовка* и *спекание*. В ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий в одну. Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используется формовка при комнатной температуре с последующим спеканием.

17.2.1 Методы формовки

В порошковой металлургии в настоящее время применяются множество технологий формовки. Для прессования нанопорошков наиболее широкое распространение получила *технология одноосного прессования*. Используются такие его способы как: статическое (прессование в пресс-формах, или штамповка), динамическое (магнитно-импульсное и взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование. Указанные виды прессования достаточно известны, повсеместно используются при формовке обычных порошков и достаточно широко освещены в литературе.

Для получения высокоплотных формовок используется прессование, при котором условия сжатия материала близки к всестороннему. Эта технология получила название *изостатического прессования*. Существует несколько его вариантов: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое. При изостатическом прессовании порошка его помещают в эластичную или деформируемую оболочку. Получаемые формовки отличаются практически однородной плотностью (правда, иногда во внутренних объемах формовки она несколько меньше) и не имеют выраженной анизотропии свойств. Недостатком является сложность и дороговизна оборудования и сложность выдерживания точности размеров формовки.

Гидростатическое прессование проводят при использовании резиновых или других эластичных оболочек толщиной 0,1-2 мм. Оболочку с порошком помещают в рабочую камеру гидростата и нагнетают туда жидкость (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением (от 100 до 1200 МПа). Получаемые формовки могут иметь сложную форму.

Газостатическое прессование проводят при использовании металлических оболочек (капсул) из алюминия или пластичных сталей. Форма оболочек – простая, максимально приближенная к готовым изделиям. Часто газостатическому прессованию подвергают уже полученную ранее другими методами заготовку. Металлическую капсулу помещают в газостат, в рабочей камере которого создают давление до 200-300 МПа.

Квазигидростатическое прессование является упрощенным вариантом гидростатического прессования. Порошок помещают в эластичные оболочки, прессование в которых проводят при одностороннем или двустороннем приложении давления в обычном прессовом оборудовании. Материал оболочки (резиновая масса, эпоксидные смолы и т.д.) должен под давлением вести себя подобно жидкости, иметь определенную упругость и не склеиваться с порошком.

Успешно начал использоваться в последнее время и метод интенсивного пластического деформирования – кручение под давлением. В отдельных случаях для получения лент применяют прокатку.

17.2.2. Методы спекания

Спекание формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использовать высокие температуры. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но, с другой стороны, ведет и к росту зерна. Эту проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах спекания:

- применение высокоскоростного микроволнового нагрева (при увеличении скорости нагрева с 10 до 300 град/мин необходимая температура спекания нанопорошка TiO_2 снижается с 1050 до 975 °C);
- ступенчатое контролируемое спекание;
- плазмоактивированное спекание;
- проведение спекания в вакууме или восстановительных средах (для металлических порошков)

Методы спекания под давлением

Совмещение процессов формования и спекания или проведение спекания под давлением позволяет достигать больших значений плотности, в том числе и близких к теоретическому значению при использовании меньших температур нагрева. Наиболее простой способ – *спекание при одноосном приложении давления*. При проведении спекания нанопорошка железа под давлением прессования до 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, снижается с 700 до 350 °С, а размер зерна изделий уменьшается с 1,2 мкм до 80 нм. Схема установки, разработанной в ИМЕТ РАН для спекания нанопорошков под давлением, приведена на рис. 17.2. В случае металлических нанопорошков для активации процесс проводят в вакууме или восстановительной атмосфере.

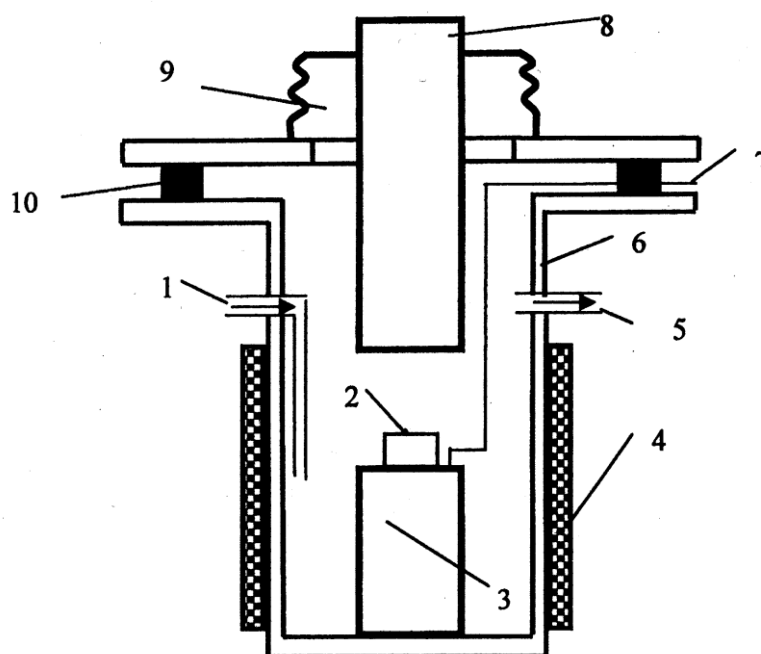


Рис. 17.2. Схема установки, разработанной в ИМЕТ РАН для спекания нанопорошков под давлением:

- 1 – вход инертного или реакционного газа; 2 – формовка; 3 – наковальня;
- 4 – нагревательный элемент; 5 – вывод газа; 6 – рабочая камера; 7 – термопара;
- 8 – пуансон; 9 – сильфон; 10 – герметизирующая прокладка

Более прогрессивным методом совмещения процессов формовки и спекания является *горячее изостатическое прессование*. Метод горячего изостатического прессования (ГИП) с использованием газостатов является универсальным и широко известен в практике порошковой металлургии. В современных установках могут быть достигнуты давления

до 300 МПа и температуры до 2000 °С. Металлические сварные капсулы для порошков изготавливают в этом случае из углеродистой или коррозионно-стойкой стали. Для простых изделий используются только стальные капсулы, а для изделий достаточно сложной формы – изготавливаемые по отдельной технологии специальные металлокерамические формы. На качество изделий влияют не только технологические параметры ГИП, но и качество изготовления капсул и процесс их заполнения порошком. Часто при заполнении порошком применяют виброуплотнение порошка, проводят дегазацию и тщательную герметизацию капсул. В случае нанопорошков из-за их большой удельной поверхности и склонности к газонасыщению проведение дегазации особенно важно.

Более дешевым вариантом, заменяющим ГИП, является так называемый *метод быстрого ненаправленного компактирования*. В этом процессе используется нагреваемая толстостенная цилиндрическая пресс-форма, которая после заполнения порошком подвергается одноосному сжатию под высоким давлением (до 900 МПа). При этом внешние стенки пресс-формы плотно прилегают к металлическому цилиндру соответствующих размеров, который препятствует деформации пресс-формы. В результате заполненный порошком внутренний объем, который имеет форму будущей детали, находится под квазиизостатическим давлением. Метод позволяет спрессовать металлический порошок почти до 100-процентной плотности всего за несколько минут.

Метод высокотемпературной газовой экструзии заключается в получении формовки гидростатическим методом при комнатной температуре, ее термической обработке в среде водорода при относительно низкой температуре и последующем экструдировании при повышенной температуре. Этот метод позволяет проводить компактирование порошков при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших температурах. Например, компакты, полученные этим методом из никелевого нанопорошка, отличались высокими прочностными показателями при очень хороших показателях пластичности.

Метод эжекционного литья основан на добавлении в порошок специальной связки (например, термопластичных полимеров типа полипропилена, полиэтилена или полистирола), которая обеспечивает малую вязкость порошковой смеси. Порошковую смесь подвергают затем литью под давлением (аналогично литью под давлением металлов и пластмасс). После получения отливки проводят выжигание термопластических веществ, а затем уже спекание. Недостатки метода связаны со сложностью процесса удаления связующих при выгорании (изменение формы детали, процессы взаимодействия продуктов разложения

термопластических веществ с материалом порошка, обеспечение свободного удаления смеси при выжигании). Поэтому этот метод ограниченно используется для получения небольших специальных деталей сложной формы с толщиной стенок менее 10 мм. Вариантом метода является использование водной суспензии порошка. Суспензию отливают в форму, а затем замораживают. Просушка заготовки осуществляется в замороженном виде, а затем проводят процесс спекания.

17.2.3. Методы с использованием аморфизации

Аморфные металлические сплавы являются новым перспективным классом материалов. Аморфное состояние сплава характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. Такое состояние достигается сверхбыстрым охлаждением материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния. Существуют следующие методы получения аморфных сплавов:

- высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку (позволяет получать слои толщиной до 5 мм);
- химическое или электролитическое осаждение ионов металлов на подложку;
- оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом;
- лазерная обработка смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава;
- закалка из жидкого состояния.

Последний метод в настоящее время наиболее отработан и исследован и является основным методом получения аморфных сплавов. Производство лент, фольг и проволок (толщиной до 100 мкм и шириной до 200 мм) проводится по схеме подачи струи жидкого металла на вращающийся водоохлаждаемый барабан (как правило, медный) с гладкой поверхностью (см. рис. 17.3). Иногда используют также схему извлечения жидкого металла из ванны расплава быстро вращающимся водоохлаждаемым диском, погруженным вертикально торцом в расплав. Еще один способ заключается в расплавлении сплава токами высокой частоты, вытягивании и быстром охлаждении аморфной нити толщиной до 200 мкм жидкой средой. В случае нанесения на нить перед охлаждением стеклообразного покрытия способ используют для получения стеклометаллических аморфных композиционных материалов.

Возможность получения аморфного состояния определяется химическим составом и скоростью охлаждения. Последняя обычно со-

ставляет 10^5 - 10^{10} °C/с. С точки зрения выбора химического состава сплава существуют два подхода.

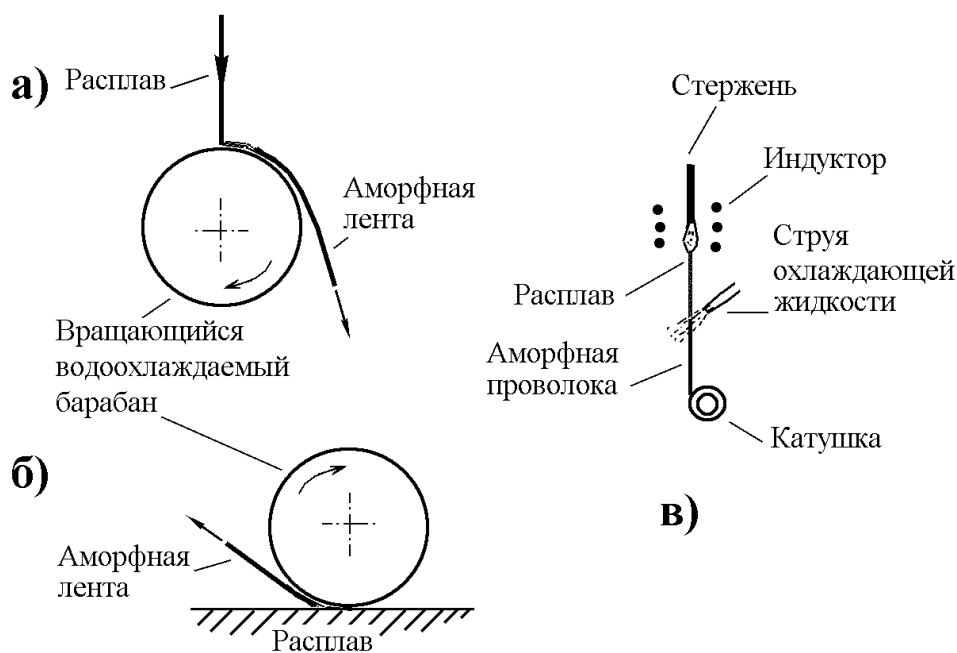


Рис. 17.3. Принципиальные схемы получения аморфных лент и проволок методом быстрого охлаждения:

- а) закалка на вращающемся барабане; б) экстракция расплава вращающимся барабаном; в) охлаждение тонкой струи расплава жидкостью

При первом подходе для получения аморфной структуры в состав сплавов вводят специальные легирующие элементы – аморфизаторы – в количестве до 30 %. В качестве аморфизаторов обычно используют бор, углерод, кремний, азот и др. Другой подход связан с выбором сплавов, имеющих определенную базовую эвтектику, которая образуется при взаимодействии ряда фаз-аморфизаторов. Данные фазы легируют с целью понижения температуры плавления и подавления образования зародышей кристаллов при затвердевании сплава. Этот подход позволяет получать не только микроизделия (ленты, фольги, проволоку), но также и объемные материалы толщиной до 5-10 мм.

Аморфное состояние сплавов является метастабильным, поэтому после аморфизации часто проводят отжиг, в процессе которого частично происходит переход к более стабильному состоянию. Однако метастабильность остается, и при нагреве до $(0,4-0,65) T_{пл}$ материал переходит в кристаллическое состояние. В связи с этим, наряду с аморфным, большой интерес вызывает и нанокристаллическое состояние аморфизующихся сплавов.

В ряде случаев для получения аморфного состояния проводят предварительную обработку (например, высокоскоростную закалку) заготовок, а такие заготовки часто называют «прекурсорами».

Для ряда объемно-аморфизирующихся сплавов, например для сплавов на основе железа, возможно получение нанокристаллической или аморфно-нанокристаллической структуры непосредственно при закалке расплава со скоростью охлаждения немного ниже критической скорости образования аморфного состояния. Однако для большинства сплавов при таком подходе получается неоднородная, нестабильная структура. Поэтому для получения наноструктуры используется контролируемая кристаллизация сплавов из аморфного состояния при термообработке.

17.2.4. Методы с использованием интенсивной пластической деформации

Эта группа методов получения наноструктурных материалов основана на проведении пластической деформации с большими степенями деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах. В таких условиях деформирования происходит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмерного диапазона. При разработке этих методов существует ряд требований: преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен (именно в этом случае наблюдаются качественные изменения свойств материалов), необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала, отсутствие механических повреждений и трещин, несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала. Эта группа методов позволяет получать объемные беспористые металлические наноматериалы. Следует, однако, отметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых рассматриваемыми методами, как правило, составляет все же более 100 нм. Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, отличается сильной неравновесностью из-за малой плотности свободных дислокаций и преимущественно большеугловом характере границ зерен. Поэтому для обработанных изделий применяют дополнительную термообработку или дополнительное пластическое деформирование при повышенных температурах и большой степени деформации.

В настоящее время наиболее отработаны два следующих метода. *Метод кручения под высоким давлением* основан на принципе наковала Бриджмена, в которых образец помещается между бойками (рис.

17.4, б) и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа, а затем прилагается деформация с большими степенями (10 и более). Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Образец имеет геометрическую форму в виде диска диаметром 10-20 мм и толщиной 0,2-0,5 мм, что обеспечивает условия гидростатического сжатия для основного объема материала и выполнение условия неразрушения образца. Структура материала начинает измельчаться уже после деформации на пол-оборота образца. Образование ультрамелкозернистой структуры достигается после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер зерен может достигать 100-200 нм (рис 17.5, а) и определяется условиями деформации – давлением, температурой, скоростью деформации и видом обрабатываемого материала.

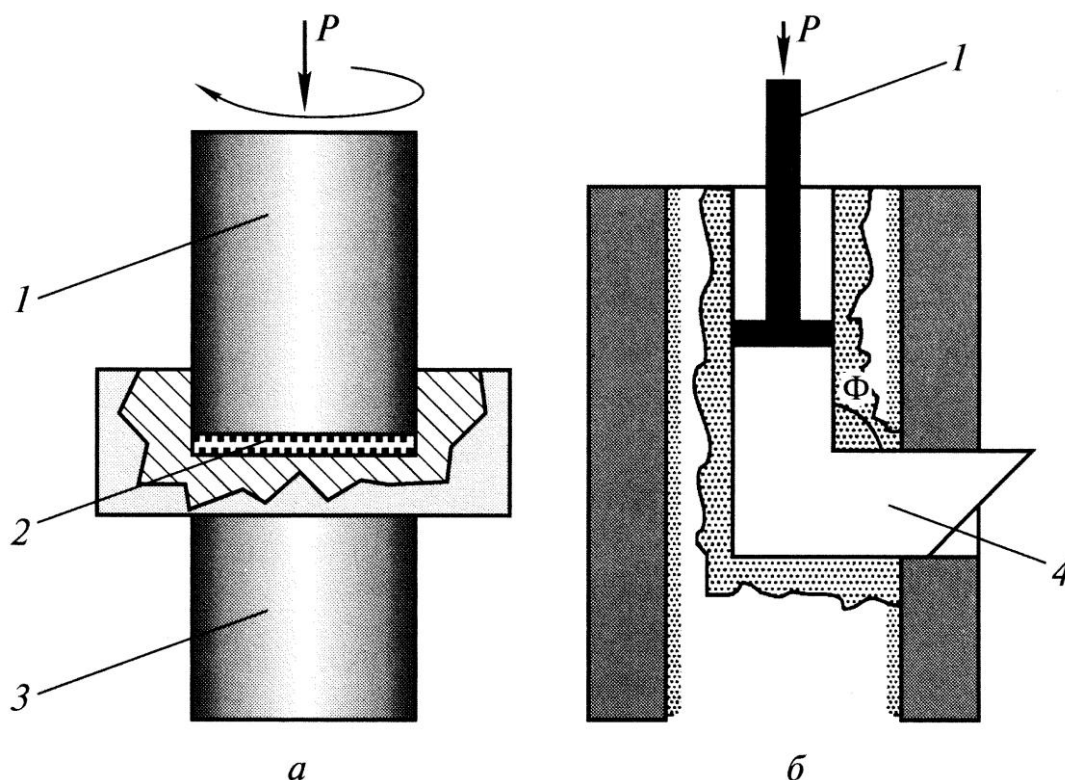


Рис. 17.4. Схема методов интенсивной пластической деформации:
а – метод кручения под высоким давлением, *б* – метод равноканального углового прессования (1 – пуансон, 2 – образец, 3 – суппорт, 4 – заготовка)

Метод равноканального углового прессования обеспечивает получение более крупных размеров деталей с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рис. 17.4, б). Этот метод также основан на использовании деформации сдвигом. Для этого заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинако-

выми поперечными сечениями. Чаще всего используется угол между каналами, равный 90° , при котором за одно продавливание материала обеспечивается степень истинной деформации ≈ 1 . Температура процесса в зависимости от обрабатываемого материала выбирается комнатной или слегка повышенной. Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и трудно деформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в диапазоне от 200 до 500 нм (рис 17.5, б).

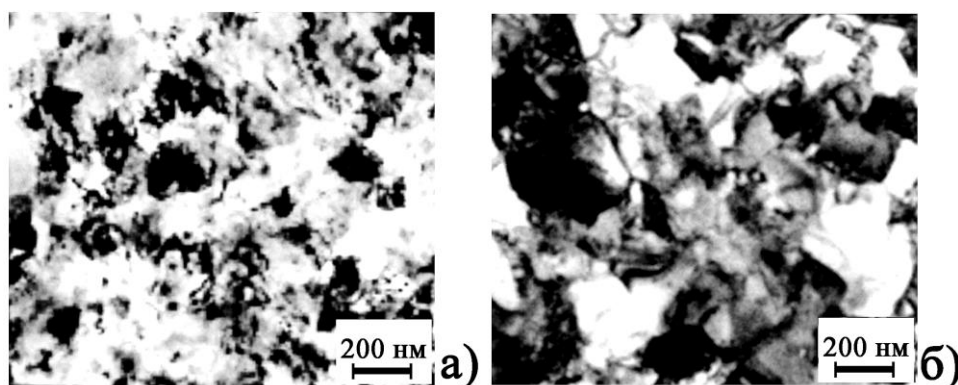


Рис. 17.5. Наноструктуры меди, полученной разными методами: *а* – методом кручения под высоким давлением, *б* – методом равноканального углового прессования

Разрабатываются также другие методы интенсивной пластической деформации, например, всесторонняя ковка и специальная прокатка.

17.2.5. Методы с использованием технологий обработки поверхности

Технологии обработки поверхности материалов к настоящему времени представляют собой одну из наиболее развивающихся областей науки о материалах. Методы, связанные с созданием на поверхности материалов, особенно металлических, модифицированных слоев, достаточно изучены, отработаны и широко применяются на практике. Многие из таких методов или их усовершенствованных вариантов могут рассматриваться как методы нанотехнологии, так как позволяют создавать наноразмерные и/или наноструктурные слои на поверхности материалов, композиционные материалы с наноконпонентами, а в ряде случаев и наноматериалы в виде нано- и микроизделий.

17.3. Углеродные наноструктуры

В этом разделе рассматриваются разнообразные наноструктуры углерода. Этот материал выделен из-за уникальной природы углеродной связи и ее важной роли в формировании органических молекул. Многообразная природа этой связи позволяет углероду образовывать одну из наиболее интересных наноструктур, а именно – углеродные нанотрубки. Вероятен потенциал и любых других наноструктур, что также будет рассматриваться далее.

17.3.1. Открытие фуллерена C_{60}

Открытие молекулы, похожей на футбольный мяч и состоящей из 60 атомов углерода (C_{60}), явилось в некоторой степени случайным результатом исследований природы материи в межзвездном пространстве. Они были посвящены изучению поглощения света межзвездной пылью, т.е. малыми частицами вещества, находящимися в межзвездном и межгалактическом пространстве. Молекула C_{60} была названа *фуллереном* по имени архитектора и изобретателя Р. Бакминстера Фуллера, сконструировавшего геодезический свод, напоминающий структуру C_{60} . Первоначально молекулу называли бакминстерфуллереном, но это название несколько неудобно, так что оно было сокращено до фуллерена.

17.3.2. Структура C_{60} и его кристаллов

Схема молекулы показана на рис. 17.6. Она имеет 12 пентагональных (пятиугольных) и 20 гексагональных (шестиугольных) симметрично расположенных граней, образующих форму, близкую к шару. На самом деле, геометрия молекулы фуллерена ближе к форме футбольного мяча, также состоящего из пяти и шестигранных фасеток. Эти шарообразные молекулы могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием гранецентрированной (ГЦК) кристаллической решетки. Расстояние между центрами ближайших молекул в гранецентрированной решетке, удерживаемых слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами, составляет около 1 нм. Поскольку C_{60} растворим в бензоле, его монокристалл можно вырастить при медленном выпаривании раствора C_{60} в бензоле.

Высокой стабильностью обладает также фуллерен C_{70} , имеющий форму замкнутого сфероида (см. рис. 17.7).

Фуллерены можно рассматривать как сферическую форму графита, поскольку механизмы межатомного связывания и в фуллерене, и в объемном графите в очень большой степени подобны.

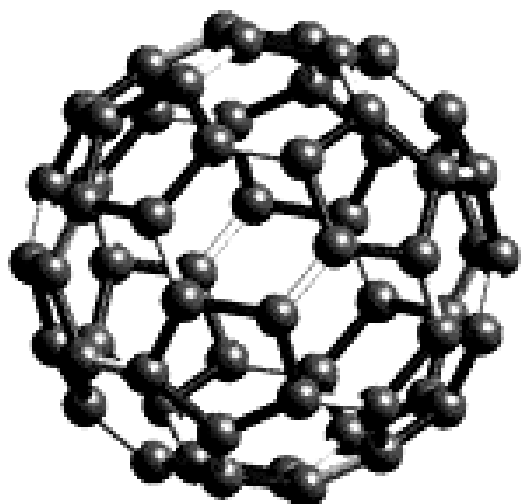


Рис. 17.6. Молекула фуллерена C_{60}

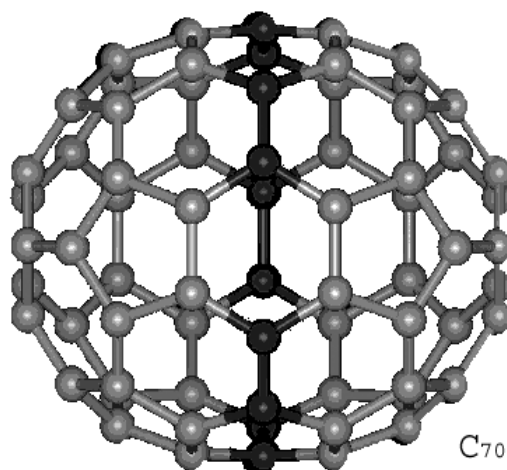


Рис. 17.7. Молекула фуллерена C_{70}

Очень необычны свойства фуллеренов. Так, кристаллические фуллерены представляют собой полупроводники с фотопроводимостью при оптическом излучении, а кристаллы C_{60} , легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при 30 К и выше. Превращение кристаллического фуллерена в алмаз происходит даже при комнатной температуре при давлении 20 ГПа, а при нагреве фуллерена до 1500 К для перехода в алмаз достаточно давления 7 ГПа. (Для аналогичного превращения графита в алмаз требуются температура 900 К и давление 30-50 ГПа). Растворы фуллеренов имеют нелинейные оптические свойства, что проявляется в резком снижении прозрачности раствора при повышении некоторого критического значения интенсивности оптического излучения. Фуллеренам, как молекулярным кластерам, посвящены тысячи оригинальных статей, десятки обзоров и монографий, поэтому нового класса молекулярных кластеров, имеющих состав M_6C_{12} , где М – атом металла.

После открытия молекулярных кластеров углерода и первых наблюдений молекулы фуллерена C_{60} , после интенсивных и разнообразных исследований синтеза, строения и свойств фуллеренов, прилагались очень большие усилия для получения молекулярных кластеров других веществ. Ожидалось, что они, по аналогии с фуллеренами, должны иметь уникальные физические и химические свойства, отличные от свойств известных полиморфных модификаций этого же вещества. Поиски новых молекулярных кластеров увенчались открытием в 1992 году нового необычного стабильного заряженного кластера $Ti_8C^+_{12}$, соответствующего молекуле стехиометрического состава Ti_8C_{12} , в форме пентагондодекаэдра. В идеальной додекаэдрической молекуле все атомы расположены на сфере, а ее поверхность, полученная соеди-

нением ближайших атомов, состоит из 12 правильных пятиугольников. В идеальной молекуле все атомы титана и углерода имеют одинаковую координацию (как в фуллерене C_{60}), равную трем, занимают одинаковые позиции и распределены по вершинам додекаэдра таким образом, что титан связан только с углеродом, а шесть диаметров C_2 чередуются с восемью атомами Ti.

Кластеры Ti_8C_{12} получены методом плазмохимического газофазного синтеза. В качестве инертного газа использовали гелий, реагентами были углеводороды (метан, этилен, ацетилен, пропилен и бензол) и пары титана.

17.3.3. Фуллерен C_{60} , легированный щелочными металлами

В ГЦК-структуре фуллеренов 26 % объема элементарной ячейки пусто, так что щелочные атомы могут легко разместиться в пустотах между сферическими молекулами вещества. Если кристаллы C_{60} и металлический калий поместить в откачанную трубку и нагреть до $400\text{ }^\circ\text{C}$, пары калия диффундируют в пустоты с образованием соединения K_3C_{60} . Кристалл C_{60} – диэлектрик, а при легировании щелочными атомами становится проводником. На рис. 17.8 показано положение щелочных атомов в решетке, где они занимают два свободных тетраэдрических

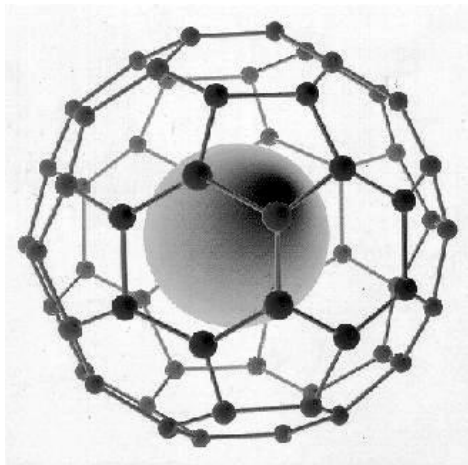


Рис. 17.8. Легированный фуллерен

электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу, что делает C_{60} электропроводным. В таком случае говорят, что C_{60} *допирован* электронами.

положения и большую октаэдрическую пустоту (в расчете на одну молекулу C_{60}). В тетраэдрической позиции щелочной атом имеет четыре ближайших соседа из молекул C_{60} , а в октаэдрической – шесть. При легировании C_{60} калием до образования K_3C_{60} атомы калия ионизируются до K^+ , а их электроны связываются с C_{60} , который становится отрицательным ионом C_{60}^{3-} .

Таким образом, каждая молекула C_{60} получает три лишних

17.3.4. Углеродные нанотрубки

Возможно, более интересными наноструктурами с широким потенциалом применения являются углеродные нанотрубки. Углеродную нанотрубку можно представить себе как лист графита, свернутый в цилиндр. На рис. 17.9 показано несколько возможных структур, образованных сворачиванием графитового листа вокруг разных осей.

Однослойная нанотрубка может иметь диаметр 2 нм и длину 100 микрон, что делает ее квазиодномерной структурой, способной служить нанопроволокой.

Методы получения углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки можно получить лазерным испарением, углеродной дугой и химическим осаждением паров. Кварцевая трубка, содержащая газообразный аргон и мишень из графита, нагревается до 1200 °С. Внутри трубки, но за пределами печи находится охлаждаемый водой медный коллектор. Графитовая мишень содержит небольшие количества кобальта и никеля, выступающие в качестве каталитических зародышей образования нанотрубок. При попадании высокоинтенсивного пучка импульсного лазера на мишень графит испаряется. Поток аргона выносит атомы углерода из высокотемпературной зоны к охлаждаемому медному коллектору, на котором и происходит образование нанотрубок. Таким методом можно получить трубки диаметром 10-20 нм и длиной 100 микрон.

Нанотрубки можно синтезировать, используя и углеродную дугу. К электродам из углерода диаметром 5-20 мм, разнесенным на расстояние около 1 мм, в потоке гелия при давлении 500 Торр прикладывается напряжение 20-25 В. Атомы углерода вылетают из положительного электрода и образуют нанотрубки на отрицательном, при этом длина положительного электрода уменьшается, а на отрицательном электроде осаждается углеродный материал. Для получения однослойных нанотрубок в центральную область положительного электрода добавляют небольшие количества кобальта, никеля или железа в качестве катализаторов. Если не использовать катализаторы, получаются вложенные или многослойные нанотрубки, то есть нанотрубка внутри нанотрубки, как показано на рис. 17.9. Дуговым методом можно получить однослойные нанотрубки диаметром 1-5 нм и длиной порядка 1 мкм.

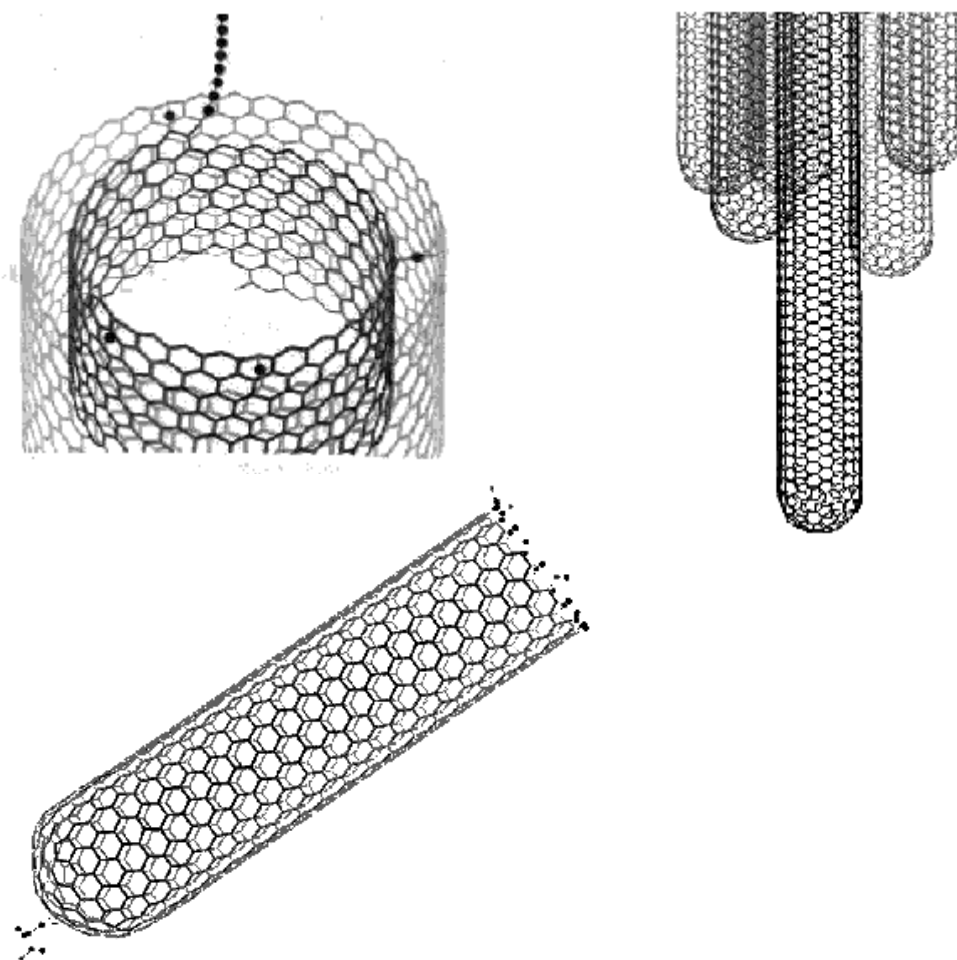


Рис. 17.9. Углеродные нанотрубки

Механические свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки очень прочны. Если к концу тонкой проволоки, прикрепленной к потолку комнаты, присоединить вес P , то проволока растянется. Механические напряжения σ в проволоке определяются как отношение нагрузки, или веса, к поперечному сечению F проволоки:

$$\sigma = P/F.$$

Относительная деформация $\varepsilon = L_0/L$,

где L_0 – длина проволоки перед нагружением. Закон Гука утверждает, что увеличение длины проволоки пропорционально силе, приложенной к концу проволоки. В более общем виде говорят, что напряжение $\sigma = E \cdot \varepsilon$.

Коэффициент пропорциональности E называется модулем Юнга и является свойством конкретного материала, характеризующим его упругость. Чем больше значение модуля Юнга, тем материал менее податлив. Модуль Юнга стали примерно в 30000 раз больше, чем резины. Модуль Юнга углеродных нанотрубок колеблется от 1,28 до 1,8 ТПа. Один терапаскаль (ТПа) примерно в 10^7 раз больше атмосферного давления. Модуль Юнга стали составляет 0,21 ТПа, что означает – модуль Юнга углеродной нанотрубки почти в десять раз больше, чем у стали. Это подразумевает, что углеродная нанотрубка очень жесткая и трудно сгибаемая. Однако это не совсем так из-за того, что трубка очень тонка. Углеродная нанотрубка очень упруга при изгибе. Она гнется как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений. Большинство материалов ломаются при изгибе из-за присутствия дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Так как стенки углеродных нанотрубок имеют мало структурных дефектов, этого не происходит. Другая причина того, что они не ломаются, состоит в том, что углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся. Разумеется, прочность и жесткость – не одно и то же. Модуль Юнга является мерой жесткости и упругости материала.

Предел прочности характеризует необходимое для разрыва напряжение. Предел прочности однослойной углеродной нанотрубки составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Таким образом, углеродные нанотрубки примерно в 20 раз прочнее стали. Многослойные нанотрубки тоже имеют лучшие, чем у стали, механические характеристики, но они не так высоки, как у однослойных нанотрубок. Например, многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 0,007 ТПа и модуль Юнга 0,6 ТПа.

17.4. Основные области применения наноматериалов

В качестве наглядного примера можно указать некоторые области применения (или, иначе, «коммерциализации») наноматериалов по печатным материалам последних лет. Необходимо подчеркнуть, что это только первый, начальный этап использования наноматериалов. Следует отметить, что на коммерческом рынке в настоящее время наиболее широко представлены такие наноматериалы, как нанопорошки металлов и сплавов, нанопорошки оксидов (кремния, железа, сурьмы, алюминия, титана), нанопорошки ряда карбидов, углеродные нановолокна, фуллереновые материалы.

Конструкционные материалы:

Наноструктурные объемные материалы отличаются большой прочностью при статическом и усталостном нагружении, а также твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна. Поэтому основное направление их использования в настоящее время – это применение в качестве высокопрочных и износостойких материалов. Так, предел текучести увеличивается по сравнению с обычным состоянием в 2,5-3 раза а пластичность – либо уменьшается очень незначительно, либо, для Ni_3Al , возрастает в 4 раза. Композиты, армированные углеродными нановолокнами и фуллеренами, рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий, в частности для брони и бронезилетов.

Инструментальные материалы:

Инструментальные сплавы с нанозерном являются, как правило, более стойкими по сравнению с обычным структурным состоянием. Нанопорошки металлов с включениями карбидов используют в качестве шлифующего и полирующего материала на конечных стадиях обработке полупроводников и диэлектриков.

Производственные технологии:

Важным и перспективным в настоящее время является использование наноматериалов в качестве компонентов композитов самого разного назначения. Добавление нанопорошков (подшихтовка) к обычным порошкам при производстве сталей и сплавов методами порошковой металлургии позволяет снижать пористость изделий, улучшать комплекс механических свойств. Проявление эффекта сверхпластичности в наноструктурных сплавах алюминия и титана делает перспективным их применение для деталей и изделий сложной формы и для использования в качестве соединительных слоев при сварке различных материалов в твердом состоянии. Очень большая удельная поверхность нанопорошков (порядка $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$) способствует их применению в ряде химических производств в качестве катализаторов.

Триботехника:

Здесь перспективы применения связаны с тем, что металлические материалы с наноструктурой обладают повышенной по сравнению с обычным структурным состоянием твердостью и износостойкостью. Другим направлением в этой области является использование полинанокристаллических алмазов и алмазоподобных покрытий, а также сверхтвердых веществ на базе фуллеренов (например, со сфероподоб-

ными молекулами C_{60}) и фуллеритов (легированных фуллеренов, например, Fe_xC_{60}). Наноструктурные многослойные пленки сложного состава на основе кубических BN , C_3N_4 , TiC , TiN , $Ti(Al, N)$, обладающие очень высокой или ультравысокой (до 70 ГПа) твердостью, хорошо зарекомендовали себя при трении скольжения, в том числе ряд пленок – в условиях ударного износа. Разработаны сверхтвердые нитридные пленки с наноструктурой; отмечаются хорошие триботехнические свойства пленок с аморфной и наноструктурой из углерода и нитрида углерода, а также из TiC , TiN и $TiCN$. В качестве самосмазывающихся покрытий для космической техники предлагаются многофазные наноструктурные покрытия на основе TiV_2-MoS_2 с твердостью 20 ГПа и коэффициентом трения скольжения по стали 0,05. Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей.

Ядерная энергетика:

В США и, возможно, в других странах к настоящему времени наноматериалы используются в системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений. Таблетки ТВЭЛов изготавливаются из ультрадисперсных порошков UO_2 , а в термоядерной технике используются мишени для лазерно-термоядерного синтеза из ультрадисперсного бериллия. Перчатки, фартуки и другая защитная одежда из резины или искусственных материалов с добавками ультрадисперсного свинцового наполнителя при одинаковой степени защиты в четыре раза легче обычной защитной одежды.

Электро-магнитная и электронная техника:

Хороший комплекс магнитных характеристик некоторых наноматериалов (железо в сочетании со слоями халькогенидов) делает перспективным их использование для записывающих устройств. Пленочные наноматериалы с плоской поверхностью и поверхностью сложной формы из магнито-мягких сплавов используют для видеоголовок магнитофонов, где они существенно превосходят по служебным свойствам традиционные материалы. Разработаны наноструктурная никелевая фольга и магнитомягкий наносплав «Файнмет». Высокие значения коэрцитивной силы ряда наноматериалов делают перспективным их использование в качестве постоянных магнитов. Углеродные нанотрубки, напыленные железом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа Sm_xCo_y применяются в магнитных чернилах и тонерах. Углеродные нанотрубки, заполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC , NbC , MoC) могут использоваться в качестве сверхпроводников. Добавление нанопорошков в состав ряда сверхпроводников может улучшать

такие показатели, как температуру перехода в сверхпроводящее состояние и критическую плотность тока за счет образования дополнительных центров пиннинга. Пленки Ti-C-B с размером зерна около 2 нм обладают оптимальными электрофизическими свойствами в качестве резисторов при высокой термической стабильности по сравнению с обычными объемными образцами. Упорядоченные структуры в виде «ковров» из нанопроволок могут использоваться как сенсоры или элементы экранов высокого разрешения. Соединение углеродных нанотрубок с различной хиральностью (т.е. скрученностью кристаллической решетки относительно оси трубки) образует нанодиод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластины, – канал полевого транзистора (рис. 17.10).

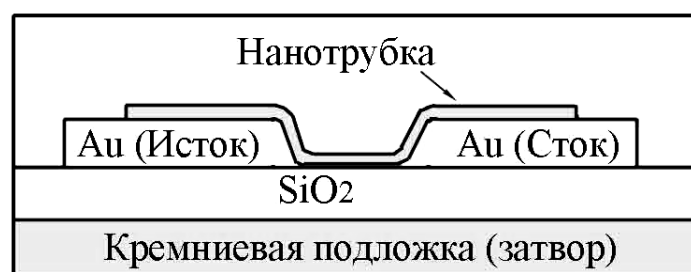


Рис. 17.10 Схема полевого транзистора на основе углеродной нанотрубки диаметром 1,6 нм

Для устройств записи данных сверхвысокой плотности, в том числе для так называемых квантовых магнитных дисков, разработаны получаемые электролитическим осаждением на пористую подложку из оксида алюминия нанопроволоки из сплава Fe_{0,3}Co_{0,7} диаметром 50 нм. Фуллерены и наноматериалы на их основе являются перспективными материалами для создания изделий в области полупроводниковой, оптической и фотоэлектрической техники.

Композитные фуллереноосновные пленки C₆₀-CdTe при содержании 15-20 мас. % CdTe являются основой для получения регулярных наноструктур с заданными оптическими свойствами (см. рис. 17.11).

Нанотехнологии на основе метода ионно-атомного осаждения позволяют получать для электронных и оптических изделий наноконпозиции «покрытие – переходный слой – подложка» из термодинамически несмешиваемых элементов, отличающихся высокой адгезией и стойкостью к внешним термическим и механическим воздействиям, например, пленки золота на кремниевых подложках со структурой поверхности в виде набора атомно-гладких сфероидальных сегментов. В качестве перспективных полупроводниковых материалов рассматрива-

ются эпитаксиальные слои GaN, в т.ч. на сапфировой подложке, самоорганизация топографической наноструктуры поверхности которых связана с величиной подвижности электронов, особенностями мозаичной структуры и химическим составом.

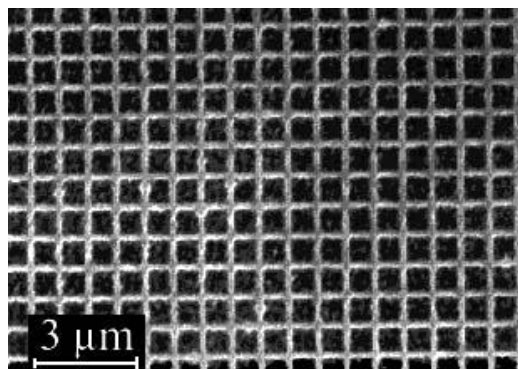
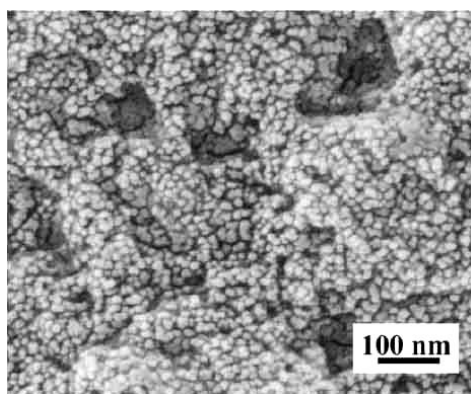


Рис. 17.11. Наноразмерная композитная сетчатая структура с периодом порядка 780 нм и содержанием CdTe 15 мас. %

Защита материалов:

В ряде случаев для надежного функционирования изделий необходимо обеспечить высокие водо- и маслоотталкивающие свойства их поверхности. Примерами таких изделий могут служить автомобильные стекла, остекление самолетов и кораблей, защитные костюмы, стенки резервуаров для хранения жидкостей, строительные конструкции и т.п. В этих целях разработано покрытие на основе наночастиц оксида титана с размерами 20-50 нм и полимерного связующего. Данное покрытие (рис. 17.12) резко снижает смачиваемость поверхности водой, растительным маслом и спиртовыми растворами



а)



б)

Рис. 17.12. Покрытие на основе наночастиц оксида титана:

а) структура поверхности; б) смачиваемость цементной плиты с покрытием растительным маслом, дистиллированной водой и спиртовым раствором

Медицина и биотехнологии:

Важной областью применения чистых наноструктурных материалов, в частности, титана является использование их в медицинских целях – как имплантантов, протезов и в травматологических аппаратах. Причиной является сочетание высоких механических свойств (на уровне сложнолегированных сплавов) с высокой биологической совместимостью чистого металла. Наноструктурные пленки углерода и композиционные нанопленки на основе углерода и Si, SiO_x, SiN_x обладают хорошей биосовместимостью, химической, термической и механической стойкостью и поэтому их перспективно использовать для узлов биосенсоров, протезов и имплантантов. Нанопорошки лекарственных препаратов используются в медикаментах быстрого усвоения и действия для экстремальных условий (ранения при катастрофах и боевых действиях).

Военное дело:

Ультрадисперсные порошки используются в составе ряда радиопоглощающих покрытий для самолетов, созданных с применением технологии «Стелс», а также в перспективных видах взрывчатых веществ и зажигательных смесей. Углеродные нановолокна используются в специальных боеприпасах, предназначенных для вывода из строя энергосистем противника (так называемая «графитовая бомба»).

17.5. Ограничения в использовании наноматериалов

Оказалось, что материалы с наноразмерным зерном отличаются хрупкостью. В ряде случаев, в т.ч. при использовании методов интенсивной пластической деформации, удается снизить проявление этого неприятного эффекта, например для нанокристаллических меди, титана и титановых сплавов, интерметаллида Ni₃Al. Тем не менее, проблема остается достаточно актуальной. Важным ограничением для использования наноструктурных конструкционных материалов является их склонность к межкристаллитной коррозии из-за очень большой объемной доли границ зерен. В связи с этим они не могут быть рекомендованы для работы в условиях, способствующих такой коррозии (диффузия с поверхности элементов внедрения и элементов, диффундирующих по границам зерна, высокие температуры в сочетании с коррозионными воздействиями, радиация, состав сплава, склонный к изменениям химического состава по границам зерен и т.д.). Другим важным ограничением является нестабильность структуры наноматериалов, а, следовательно, нестабильность их физико-химических и физико-механических

свойств. Так при термических, радиационных, деформационных и т.п. воздействиях неизбежны рекристаллизационные, релаксационные, сегрегационные и гомогенизационные процессы, а также явления распада, фазовых превращений, спекания и заплывания нанопор и нанокапилляров, аморфизации или кристаллизации. Например, углеродные нановолокна, предназначенные для передачи жидкости, могут повреждаться под действием вибраций и возбуждаемой потоком жидкости структурной неустойчивости углерода. При формовании изделий из нанопорошков достаточно остро встает также проблема комкования (слипания наночастиц) в агломераты, что может осложнить получение материалов с заданной структурой и распределением компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: учебник для студентов машиностроительных специальностей вузов. – М.: Машиностроение, 1992. – 528 с.
2. Материаловедение: учебник для вузов / Под ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 528 с.
3. Травин О.В., Травина Н.Т. Материаловедение. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
4. Гуляев А.П. Металловедение: учебник для вузов – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
5. Уайэтт О., Дью Хьюз Д. Металлы, керамики, полимеры. Введение к изучению структуры и свойств технических материалов: Пер. с англ./ Под ред. Б.Я. Любова.- М.: Атомиздат, 1979. – 580 с.
6. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение: учебное пособие для студентов металлургических и машиностроительных специальностей ВУЗов. – М.: Металлургия, 1977. – 447 с.
7. Конструкционные материалы. Справочник / Под ред. Б.Н. Арзамасова. – М., 1990.
8. Валкевич В.П. Техническая керамика. – М., 1984. – 256 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ В МАТЕРИАЛАХ	4
1.1. Связь Ван-дер-Ваальса	4
1.2. Ионная связь	5
1.3. Ковалентная связь	6
1.4. Металлическая связь	7
2. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ	9
2.1. Кристаллы	9
2.2. Стекла	10
2.3. Керамики	10
2.4. Полимеры	11
2.5. Композиционные материалы	11
3. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ	13
3.1. Кристаллические решетки металлов	13
3.2. Дефекты кристаллического строения и их влияние на свойства материала	16
4. ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ В МЕТАЛЛАХ	23
4.1. Упругая деформация	24
4.2. Пластическая деформация	24
4.3. Разрушение	26
4.4. Способы упрочнения металлов	28
5. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДЕФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛА	32
5.1. Пластическая деформация поликристаллических металлов	32
5.2. Влияние пластической деформации на свойства металлов	33
5.3. Влияние нагрева на структуру и свойства деформированного металла	33
5.3.1. Возврат	34
5.3.2. Рекристаллизация	35
5.4. Холодная и горячая деформация металлов	39
6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ	40
7. СПЛАВЫ	45
7.1. Строение сплавов	46
7.1.1. Механические смеси компонентов	46
7.1.2. Твердые растворы компонентов	47
7.1.3. Химические соединения компонентов	50
7.2. Диаграммы состояния сплавов	51
7.3. Диаграмма с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии (с образованием механических смесей компонентов)	53
7.3.1. Превращения в сплаве эвтектического состава	54
7.3.2. Превращения в доэвтектическом сплаве	54
7.3.3. Превращения в заэвтектическом сплаве	56

7.4. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии	57
7.5. Диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии	60
7.6. Диаграмма состояния для сплавов с устойчивым химическим соединением компонентов.....	67
7.7. Диаграмма состояния для сплавов с полиморфным превращением компонентов.....	68
7.8. Закономерности изменения свойств сплавов в зависимости от вида диаграммы состояния (правила Н.С. Курнакова).....	69
8.1. Компоненты и фазы.....	71
8.2. Превращения в сплавах системы Fe–Fe₃C.....	73
8.3. Структура сплавов Fe–Fe₃C.....	75
8.4. Примеры анализа превращений в сплавах Fe–Fe₃C.....	79
8.5. Диаграмма состояния железо-графит	82
8.6. Влияние легирующих элементов на превращения в сплавах железо-углерод	84
8.7. Чугуны	86
8.7.1. Белые чугуны.....	86
8.7.2. Серые чугуны	87
8.7.3. Высокопрочные чугуны	89
8.7.4. Ковкие чугуны.....	91
9. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ.....	94
9.1. Превращения в стали при нагреве	94
9.2. Зерно аустенита и свойства стали	96
9.3. Превращения аустенита при охлаждении.....	97
9.3.1. Диффузионное (перлитное) превращение переохлажденного аустенита.....	98
9.3.2. Бездиффузионное (мартенситное) превращение переохлажденного аустенита.....	100
9.3.3. Промежуточное (бейнитное) превращение переохлажденного аустенита.....	103
9.3.4. Диаграмма изотермического превращения для до- и заэвтектоидных сталей	103
9.4. Превращения при нагреве мартенсита	104
9.5. Операции термической обработки стали	105
9.5.1. Отжиг стали.....	105
9.5.2. Закалка стали.....	107
9.6. Отпуск стали	113
10. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА.....	116
10.1. Цементация	116
10.2. Азотирование	118
10.3. Нитроцементация.....	119
11. УГЛЕРОДИСТЫЕ СТАЛИ.....	122

11.1. Влияние углерода на свойства стали	122
11.2. Влияние металлургических примесей на свойства стали	123
11.3. Классификация и маркировка углеродистых сталей.....	125
11.3.1. Классификация сталей по качеству	125
11.3.2. Классификация сталей по назначению.....	127
12. ЛЕГИРОВАННЫЕ СТАЛИ	130
12.1. Классификация и обозначение легированных сталей.....	132
12.1.1. Конструкционные стали.....	132
12.1.2. Инструментальные стали	136
12.1.3 Стали с особыми свойствами	138
13. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ.....	144
13.1. Алюминий и его сплавы	144
13.2. Медь и ее сплавы.....	149
13.2.1. Латунь.....	151
13.2.2. Бронзы.....	153
13.2. Титан и его сплавы	155
14. ПЛАСТМАССЫ	158
14.1. Классификация и строение пластмасс.....	159
14.2. Механические свойства пластмасс.....	162
14.3. Примеры применения пластмасс	163
15. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	166
15.1. Свойства и структура композиционных материалов.....	168
15.2. Виды армирующих материалов	171
15.3. Композиционные материалы с металлической матрицей	173
15.4. Композиционные материалы с неметаллической матрицей	175
15.5. Применение композиционных материалов	177
16. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	179
16.1. Особенности свойств керамических материалов	179
16.2. Классификация и характеристика керамики	181
17. НАНОМАТЕРИАЛЫ.....	187
17.1. Методы получения наночастиц	188
17.2. Получение наноструктурированных материалов	194
17.3. Углеродные наноструктуры	203
17.3.4. Углеродные нанотрубки	206
17.4. Основные области применения наноматериалов.....	208
ЛИТЕРАТУРА.....	214
ОГЛАВЛЕНИЕ	215

**ЕГОРОВ Юрий Петрович
ЛОЗИНСКИЙ Юрий Михайлович
ХВОРОВА Ирина Александровна**

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебное пособие

Научный редактор

кандидат технических наук, доцент Ю. П. Егоров

Редактор Н. Т. Синельникова

Подписано к печати 2009. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 12,67. Уч.-изд. л. 11,47.

Заказ . Тираж экз.

Издательство ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30.