

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»

В. В. КУЗНЕЦОВ Э. Р. РУБЦОВ Н. П. ШКУРЯКОВ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
Железоуглеродистые сплавы
Строение. Структура. Свойства

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

2013

УДК 620.22(075)

ББК Ж 3я7
К 89

Кузнецов В. В., Рубцов Э. Р., Шкуряков Н. П.

К 89 МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. Железоуглеродистые сплавы. Строение. Структура. Свойства: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013. 80 с.

ISBN 978-5-7629-1463-5

Содержит основные сведения о закономерностях формирования структуры, строении и свойствах железоуглеродистых сплавов при затвердевании, пластическом деформировании и термической обработке; рассмотрена взаимосвязь их физико-механических свойств со структурой материала.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям «Приборостроение», «Биотехнические системы и технологии», «Техносферная безопасность», «Системный анализ и управление», а также может быть полезно инженерно-техническим работникам в этой области знаний.

УДК 620.22(075)
ББК Ж 3я7

Рецензенты: кафедра физики и микроэлектроники ВИТИ НИЯУ МИФИ;
д-р хим. наук, проф. С. Е. Александров (СПбГПУ).

Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-1463-5

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013

Предисловие

Материаловедение – научная дисциплина, изучающая закономерности образования различных материалов в равновесных и неравновесных условиях, а также взаимосвязь химического, фазового составов и внутреннего строения со свойствами материалов. Материаловедение изучает основные физические процессы, протекающие в материалах при воздействии на них механических напряжений, теплового, магнитного и электрического полей, а также зависимость различных свойств материалов от химического состава и строения. Материаловедение условно разделяют на теоретическое и прикладное. Теоретическое материаловедение изучает общие закономерности взаимосвязи структуры и свойств материалов с процессами, приводящими к изменению их строения. Оно базируется на интеграции достижений физики, химии, физической химии, электрохимии, металлофизики и других естественных наук. Прикладное материаловедение связано с вопросами изменения и формирования структуры и свойств различных материалов в процессе их получения, обработки и эксплуатации. Материаловедение как прикладная наука сформировалось на рубеже XVIII–XIX вв. В XIX в. материаловедение достигло теоретического уровня естественных наук, переплетаясь с их прикладными областями — кристаллографией, металлофизикой. Материаловедение XIX в. — это прежде всего материаловедение металлов — металловедение. Важнейшую роль в развитии этого направления сыграли русские инженеры П. П. Аносов и Д. К. Чернов. XX в. — век открытия и создания новых материалов, обладающих уникальными свойствами. Новые направления современного прикладного материаловедения изучают закономерности получения и свойств различных материалов (полупроводников, диэлектриков, конструкционных материалов, композитов, полимеров и т. д.). Появляется космическое материаловедение и т. д. В 30–40-е гг. XX в. начало формироваться материаловедение полупроводников. Важные исследования в области материаловедения полупроводников выполнены научными школами академиков А. Ф. Иоффе и Н. П. Сажина, а в области металловедения — научными школами академиков Г. В. Курдюмова и А. А. Бочвара.

Успехи современного материаловедения способствуют разработке высокоэффективных методов улучшения характеристик различных материалов, повышению их эксплуатационных свойств.

Глава 1. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Общие сведения о металлах

Среди огромного количества веществ (природных и полученных искусственно) металлы, благодаря своим исключительным свойствам, имеют наиважнейшее значение. Из известных 106 элементов Периодической системы 76 являются металлами. Близко примыкают к металлам такие элементы, как кремний, германий, мышьяк и некоторые другие, занимающие промежуточное положение в Периодической системе между металлами и неметаллами.

Все отличительные черты металлов и их свойства определяются типом химической связи; металлам присуща металлическая связь.

Основными характерными свойствами металлического состояния являются:

- высокие тепло- и электропроводность;
- непрозрачность и характерный металлический блеск, являющийся следствием высокой отражательной способности;
- термоэлектронная эмиссия, выражающаяся в способности испускать электроны с поверхности при нагреве;
- положительный температурный коэффициент электросопротивления: с ростом температуры электросопротивление металлов увеличивается;
- пластическая деформация – способность металлов изменять свои размеры под действием механических нагрузок;
- способность к самоупрочнению при пластической деформации.

Подобными свойствами обладают не только чистые металлы, но и их сплавы. Благодаря своим свойствам металлы широко применяются как главный конструкционный материал.

Металлические материалы обычно делятся на две большие группы: железо и сплавы железа (сталь и чугун) называют черными металлами, а остальные металлы и их сплавы – цветными. Кроме того, все цветные металлы, применяемые в технике, в свою очередь, делятся на следующие группы:

- легкие металлы Mg, Be, Al, Ti с плотностью до 5 г/см^3 ;
- тяжелые металлы Pb, Mo, Ag, Au, Pt, W, Ta, Ir, Os с плотностью, превышающей 10 г/см^3 ;

- легкоплавкие металлы Sn, Pb, Zn с температурой плавления, соответственно, 232, 327, 410 °С;
- тугоплавкие металлы W, Mo, Ta, Nb с температурой плавления существенно выше, чем у железа (>1536 °С);
- благородные металлы Au, Ag, Pt с высокой устойчивостью против коррозии;
- урановые металлы или актиниды, используемые в атомной технике;
- редкоземельные металлы (РЗМ) – лантаниды, применяемые, в том числе, для модифицирования стали;
- щелочные и щелочно-земельные металлы Na, K, Li, Ca; в свободном состоянии применяются в качестве жидкометаллических теплоносителей в атомных реакторах; натрий также используется в качестве катализатора в производстве искусственного каучука, а литий – для легирования легких и прочных алюминиевых сплавов, применяемых в самолетостроении.

1.2. Кристаллическая решетка

Все металлы и сплавы в твердом состоянии имеют кристаллическое строение, характеризующееся определенным закономерным расположением атомов в пространстве. В принципе возможно получение металлов и в аморфном состоянии, которое придает им ряд исключительных свойств.

Описание кристаллического строения материалов осуществляют на основе понятия кристаллической решетки, являющейся воображаемой пространственной сеткой с мотивными единицами* в узлах. Атомно-кристаллическая структура представляется изображением так называемой элементарной ячейки, трансляция которой во всех трех измерениях полностью позволяет воспроизвести структуру кристалла (рис. 1.1). В кристалле элементарные частицы (атомы, ионы) сближены до соприкосновения. Для упрощения пространственное изображение принято заменять схемами, где центры тяжести частиц представлены точками. В точках пересечения прямых

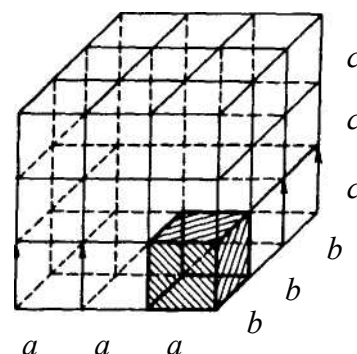


Рис. 1.1. Кристаллическая решетка

* Мотивная единица – группа атомов, одинаковых по составу, строению и ориентации относительно решетки.

линий располагаются атомы; они называются узлами решетки. Расстояния a , b и c между центрами атомов, находящихся в соседних узлах решетки, – кратчайшие расстояния между двумя идентичными атомами, называют *параметрами* или *периодами решетки*. Значение их в металлах порядка 0.1...0.7 нм, размеры элементарных ячеек 0.2...0.3 нм. Для однозначного описания элементарной ячейки кристаллической решетки необходимо знание значений параметров a , b , c и углов между ними. В 1848 г. французский ученый Бравэ показал, что изученные трансляционные структуры и элементы симметрии позволяют выделить 14 типов кристаллических решеток. Из 14 решеток Бравэ 7 являются простыми и строятся осевыми трансляциями к узлам ячейки, а 7 являются сложными и строятся трансляциями по точкам, находящимся либо в центре объема элементарной ячейки (объемно-центрированные), либо в центре грани ячейки (гранецентрированные). Семь типов простых кристаллических решеток представлены на рис. 1.2.

Величины периодов решетки (a , b , c) и углов между осями x , y , z определяют форму элементарной ячейки и, соответственно, кристаллографическую систему кристалла. Так, если периоды решетки одинаковы и все углы равны 90° , кристалл будет принадлежать кубической системе, т. е. иметь кубическую решетку. Однако в пределах данной системы решетки могут различаться способами расположения в них атомов. От характера размещения

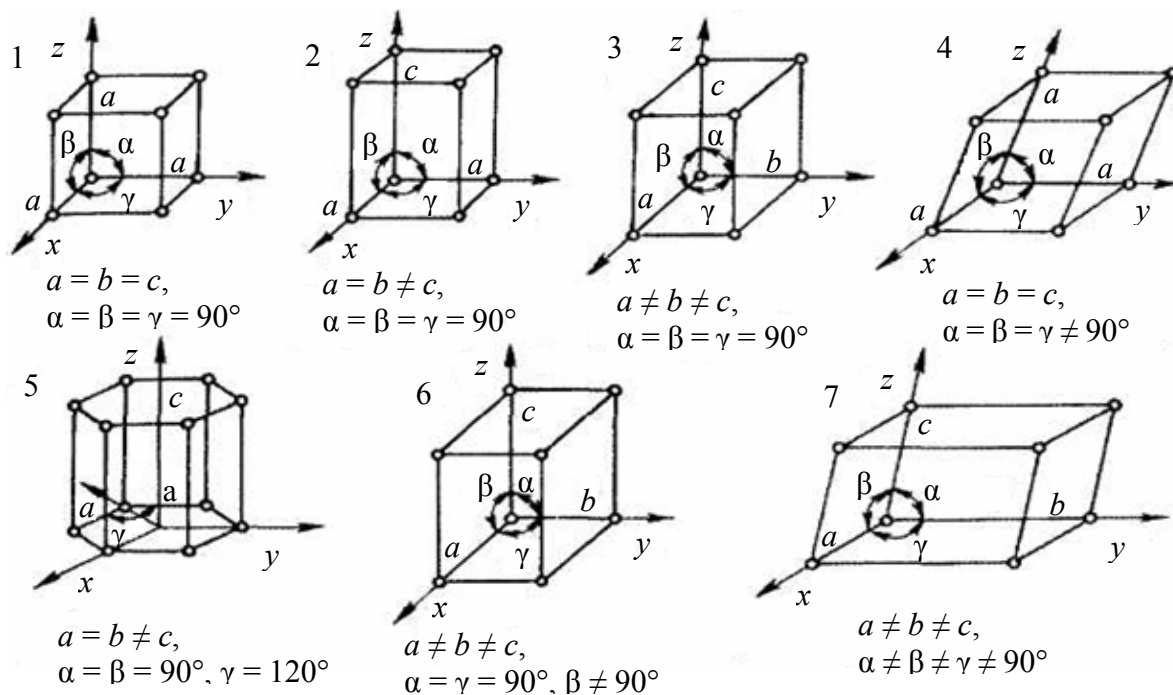


Рис. 1.2. Основные типы кристаллических решеток: 1 – кубическая; 2 – тетрагональная; 3 – ромбическая, 4 – ромбоэдрическая; 5 – гексагональная; 6 – моноклинная; 7 – триклинная

атомов зависит компактность решетки (плотность упаковки ее атомами). Для оценки компактности решеток используют следующие характеристики:

- координационное число K (число ближайших атомов, окружающих данный и находящихся от него на одинаковом расстоянии);
- относительная плотность упаковки q (отношение объема, занимаемого атомами в элементарной ячейке, к объему самой ячейки).

Ненаправленность и ненасыщенность металлической связи приводят к тому, что атомы в металлах стремятся окружить себя максимально возможным числом соседей. Именно поэтому подавляющее большинство металлов кристаллизуется в трех типах решеток, которые характеризуются максимальными координационными числами и наиболее плотными упаковками (рис. 1.3: *a* – гранецентрированная (ГЦК); *б* – объемно-центрированная (ОЦК); *в* – гексагональная (Г) решетки).

Для описания положения граней в кристаллической решетке пользуются индексами (индексами Миллера), которые представляют собой величины, обратные отрезкам осей, отсекаемых данной гранью на осях координат. Символы плоскостей заключают в круглые скобки (111), а кристаллографических направлений – в квадратные скобки [111].

1.3. Полиморфизм. Аллотропия

Среди металлов распространено явление полиморфизма. **Полиморфизм** (от гр. *polymorphos* – многообразный) – способность веществ существовать в твердом состоянии в различных кристаллических структурах с различными свойствами при одном и том же химическом составе. Взаимные превращения таких полиморфных модификаций называют полиморфными переходами. Полиморфизм простых веществ принято называть аллотропией, но понятие полиморфизма не относят к некристаллическим аллотропным формам (таким, как газообразные O_2 и O_3). Полиморфизм широко распространен в самых разнообразных классах веществ. Типичный пример полиморфных форм – модификации углерода: *алмаз* и *лонсдейлит*, в которых атомы объединены ковалентными связями в пространственный каркас; *графит*, в струк-

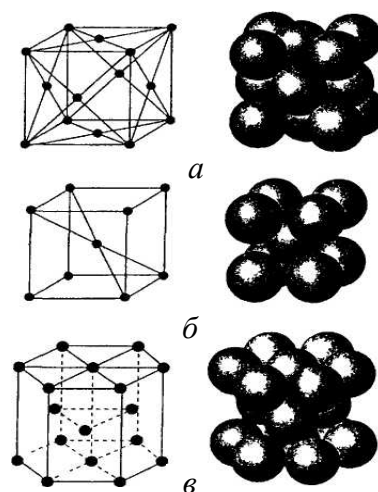


Рис. 1.3. Типы элементарных ячеек кристаллических

туре которого имеются слои наиболее прочно связанных атомов; *карбин*, построенный из бесконечных линейных цепочек; *сажа*, *фуллерен*. Эти модификации резко различаются по свойствам. Стабильность модификации определяется минимальным значением термодинамического потенциала. Низкотемпературная модификация обозначается буквой α , а высокотемпературная β и т. д. Полиморфные переходы, согласно принятой в термодинамике классификации, подразделяются на переходы I и II родов. Последние (в отличие от переходов первого рода) не сопровождаются скачкообразным изменением энтропии. Теплоемкость в точке такого перехода проходит через высокий и острый максимум. Изменение кристаллической структуры при переходе второго рода невелико, а в некоторых случаях практически отсутствует (например, при переходе α -Fe в β -Fe, происходящем при 769 °С, теряются ферромагнитные свойства).

Аллотропические формы обозначаются греческими буквами α , β , γ и т. д., которые в виде индексов добавляют к символу, обозначающему элемент. Аллотропическая форма при самой низкой температуре, обозначается буквой α , следующая – β и т. д.

Явление полиморфизма основано на едином законе об устойчивости состояния с наименьшим запасом энергии. Запас свободной энергии зависит от температуры. Поэтому в одном интервале температур более устойчивой является одна модификация, а в другом – другая. Температура, при которой осуществляется переход из одной модификации в другую, носит название температуры *полиморфного (аллотропического) превращения*.

Таблица 1.1

Аллотропические модификации металлов

Металл	Группа	Модификация, °С	Кристаллическая решетка
Кальций	II-A	Ca $_{\alpha}$ до 450 Ca $_{\alpha\beta}$ 450...851	Кубическая гранецентрированная Гексагональная
Галлий	III-B	Ga $_{\alpha}$ Ga $_{\beta}$	Ромбическая Тетрагональная
Таллий	III-B	Tl $_{\alpha}$ до 262 Tl $_{\beta}$ 262...304	Гексагональная Кубическая объемно-центрированная
Титан	IV-A	Ti $_{\alpha}$ до 882 Ti $_{\beta}$ 882...1725	Гексагональная Кубическая объемно-центрированная

Металл	Группа	Модификация, °С	Кристаллическая решетка
Цирконий	IV-A	Zr _α до 862 Zr _β 862...1830	Гексагональная Кубическая объемно-центрированная
Гафний	IV-A	Hf _α до 1610 Hf _β 1610...1952	Гексагональная Кубическая объемно-центрированная
Олово	IV-B	Sn _α до 18 Sn _β 18...232	Алмазная Тетрагональная объемно-центрированная
Вольфрам	VI-A	W _α до 650 W _β 650...3400	Кубическая объемно-центрированная Сложная (нерасшифрованная)
Уран	VI-A	U _α до 660 U _β 660...770 U _γ 770...1133	Ромбоэдрическая Тетрагональная Кубическая объемно-центрированная
Марганец	VII-A	Mn _α до 742 Mn _β 742...1080 Mn _γ 1080...1180 Mn _δ 1180...1242	Кубическая сложная » » Тетрагональная гранецентрированная Неизвестна
Железо	VIII	Fe _α до 911 Fe _β 1392...1539 Fe _γ 911...1392	Кубическая объемно-центрированная » » Кубическая гранецентрированная
Кобальт	VIII	Co _α до 477 Co _β 477...1490	Гексагональная Кубическая гранецентрированная

Механизм роста кристаллов новой фазы может быть нормальным кристаллизационным и мартенситным. *Нормальный* механизм роста – это зарождение новой фазы на границах зерен, блоков, фрагментов при малых степенях переохлаждения ($\text{Sn}_\alpha \leftrightarrow \text{Sn}_\beta$).

Мартенситный механизм реализуется при низких температурах и большой степени переохлаждения, при малой диффузионной подвижности атомов путем их сдвига (смещения) по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям. Новая фаза имеет форму игл и растет очень быстро ($\text{Co}_\alpha \leftrightarrow \text{Co}_\beta$).

Аллотропическое превращение сопровождается изменением свойств, объема и появлением внутренних напряжений.

1.4. Реальные кристаллы. Дефекты кристаллической структуры

В реальных металлах всегда существуют отклонения от идеального порядка в расположении мотивной единицы в кристаллической структуре. По геометрическому фактору структурные дефекты можно подразделить на точечные, линейные и поверхностные.

1.4.1. Точечные дефекты

Атомы в твердом теле находятся в непрерывном колебательном движении, причем амплитуда колебаний возрастает с повышением температуры. В результате неравномерного распределения энергии между атомами отдельные,

наиболее «энергичные» атомы могут покинуть узлы кристаллической структуры. Оставшийся пустым узел структуры является ее дефектом – *вакансией* (рис. 1.4, 1).

Если вакансия образуется внутри кристалла, то одновременно с ней появляется другой точечный дефект – *дислоцированный атом* (атом в междоузлии) (рис. 1.4, 2). С повышением температуры число этих дефектов растет по экспоненциальному закону. К резкому увеличению дефектов может привести также пластическая деформация металла и облучение его частицами высоких энергий (нейтронами).

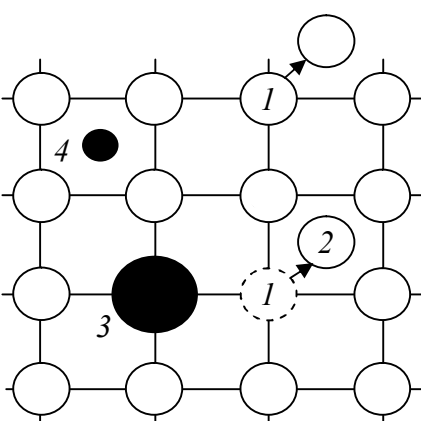


Рис. 1.4. Различные типы точечных дефектов кристаллической структуры

Следует отметить, что металлы, даже специально очищаемые от примесей, никогда не бывают свободными от чужеродных атомов. Эти атомы, размещаемые либо в узлах структуры (в вакансиях) (рис. 1.4, 3), либо (при небольших размерах) в междоузельных пустотах (рис. 1.4, 4), также являются точечными структурными дефектами.

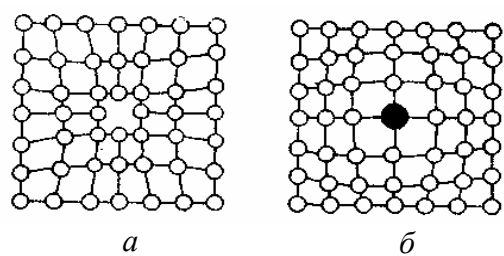


Рис. 1.5. Локальное искажение кристаллической структуры вокруг вакансии (а) и примесного атома (б)

Вокруг любого такого дефекта возникает локальное искажение структуры радиусом 1–2 межатомных расстояния. В

этом смысле рис. 1.4 неточен, более правильно изобразить, например, вакансию следует так, как показано на рис. 1.5, *а*. При наличии дислоцированных атомов и атомов примесей решетка деформируется в обратном направлении (рис. 1.5, *б*). Хотя размеры нарушений вокруг точечных дефектов невелики, при достаточно большом количестве они оказывают заметное влияние на свойства металлов. Это проявляется, в частности, в сильном уменьшении электропроводности меди при наличии некоторых примесей.

1.4.2. Линейные дефекты

Линейные дефекты называются дислокациями. Появление дислокаций вызвано наличием в отдельных частях кристалла «лишних» атомных полуплоскостей, называемых экстраплоскостями. Экстраплоскости образуются в процессе роста кристаллов или в результате пластической деформации, как это показано на рис. 1.6. Видно, что под действием приложенного усилия \bar{P} произошел частичный сдвиг верхней части кристалла относительно нижней (AA – плоскость скольжения) – образовалась экстраплоскость. Край (обрыв) экстраплоскости называется краевой дислокацией, она обозначается символом (\perp). Вокруг линии дислокации dd возникает упругое искажение кристаллической структуры. Радиус этого искажения невелик, протяженность равна длине линии дислокации, т. е. может достигать размера кристалла. Именно такая геометрия искажений структуры позволяет называть дислокации линейными дефектами.

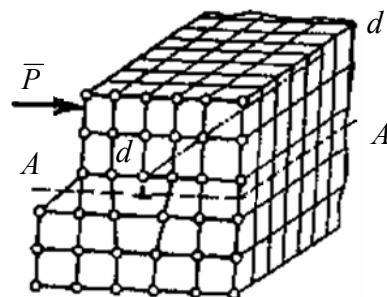


Рис. 1.6. Образование краевой дислокации

Важнейшие механические характеристики металлов – прочность и пластичность – определяются наличием дислокаций, их поведением при нагружении тела. Если в кристалле (какой-то его части) помимо дислокации отсутствуют другие нарушения в решетке, дислокация может легко перемещаться вдоль плоскости скольжения под действием весьма небольших усилий (рис. 1.7). Такое движение представляет собой последователь-

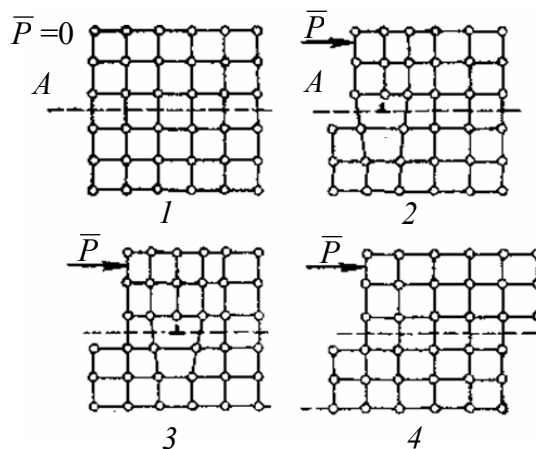


Рис. 1.7. Схема перемещения дислокации (\perp) под действием сдвигающего усилия \bar{P}

ность элементарных актов смещения. В каждом акте экстраплоскость смещает соседний (по ходу движения) слой атомов (расположенных на рис. 1.7 выше плоскости скольжения AA) на одно межатомное расстояние, и сама занимает его место. В результате «старая» экстраплоскость исчезает и появляется смещенная относительно нее новая. Этот процесс продолжается до тех пор, пока дислокация не выйдет на поверхность кристалла, т. е. самоликвидируется. Выход дислокации на поверхность кристалла означает необратимое смещение одной части кристалла относительно другой на одно межатомное расстояние – пластическую деформацию. Поскольку в каждом элементарном акте такого смещения участвуют только атомы слоев, соседних с экстраплоскостью, движение дислокации не требует значительных усилий.

В любых, даже самых совершенных, металлических кристаллах всегда имеется достаточно большое количество различных дефектов структуры. В технических металлах уже в процессе их кристаллизации возникает до $10^6 \dots 10^8$ дислокаций в сечении, равном 1 см^2 .

Дислокации взаимодействуют друг с другом и другими дефектами кристаллической структуры, что приводит к ограничению их подвижности.

Если в кристалле много дислокаций, то их скольжение происходит обычно по нескольким системам плоскостей. При пересечении этих плоскостей пересекаются дислокационные линии различных систем скольжения. При этом дислокации блокируют, тормозят друг друга.

Протяженные пустоты в кристаллической структуре в месте обрыва экстраплоскости являются удобным местом для стока точечных дефектов. Поэтому вокруг линии дислокации скапливаются атомы примесей, которые снижают подвижность дислокаций.

Дислокационная структура материала характеризуется *плотностью дислокаций*, которая в кристалле определяется как среднее число линий дислокаций, пересекающих внутри тела площадку площадью 1 м^2 , или как суммарная длина линий дислокаций в объеме 1 м^3 :

$$\rho = \sum l/V.$$

Плотность дислокаций изменяется в широких пределах и зависит от состояния материала. После тщательного отжига плотность дислокаций составляет $10^5 \dots 10^7 \text{ м}^{-2}$, в кристаллах с сильно деформированной кристаллической решеткой плотность дислокаций достигает $10^{15} \dots 10^{16} \text{ м}^{-2}$.

Плотность дислокации в значительной мере определяет пластичность и прочность материала (рис. 1.8). Минимальная прочность определяется критической плотностью дислокаций.

Если плотность меньше значения a , то сопротивление деформированию резко возрастает, а прочность приближается к теоретической. Повышение прочности достигается созданием металла с бездефектной структурой, а также повышением плотности дислокаций, затрудняющим их движение. В настоящее время созданы кристаллы без дефектов – нитевидные кристаллы длиной до 2 мм, толщиной 0.5...20 мкм – «усы» с прочностью, близкой к теоретической: для железа – 13 000 МПа, для меди – 30 000 МПа. При упрочнении металлов увеличением плотности дислокаций она не должна превышать значений $10^{15} \dots 10^{16} \text{ м}^{-2}$. В противном случае образуются трещины.

Дислокации влияют не только на прочность и пластичность, но и на другие свойства кристаллов. С увеличением плотности дислокаций изменяются оптические свойства, повышается электросопротивление металла. Дислокации увеличивают среднюю скорость диффузии в кристалле, ускоряют старение, уменьшают химическую стойкость, поэтому в результате обработки поверхности кристалла селективными травителями в местах выхода дислокаций образуются ямки.

Дислокации при перемещении вакансий внутри кристалла концентрируются, образуя полости в виде дисков. Если такие диски велики, то энергетически выгодно “захлопывание” их с образованием по краю диска краевой дислокации. Дислокации образуются и при деформации, в процессе кристаллизации, при термической обработке.

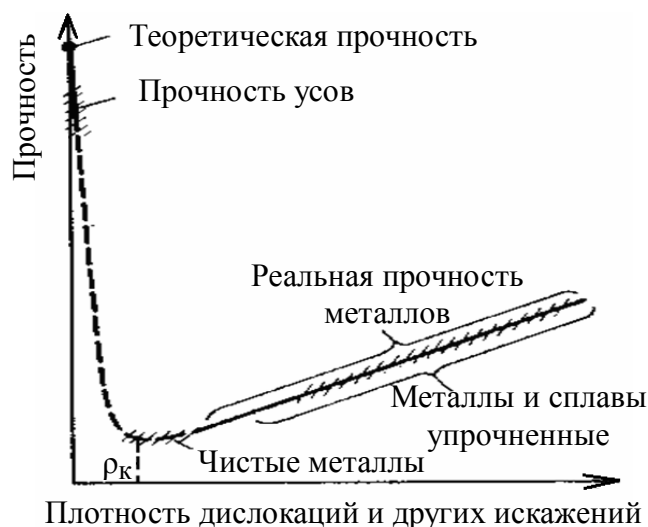


Рис. 1.8. Влияние плотности дислокаций на прочность

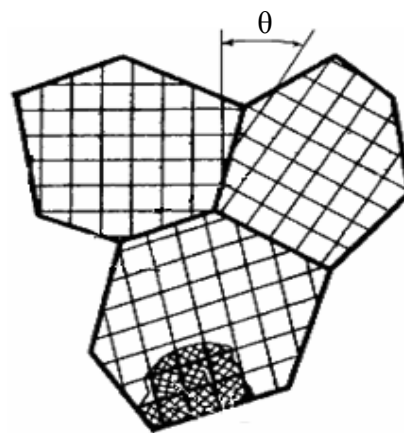


Рис. 1.9. Разориентация зерен и блоков в металле

Поверхностные дефекты – границы зерен, фрагментов и блоков. Размеры зерен достигают 1000 мкм (рис. 1.9). Углы разориентации (θ) составляют несколько десятков градусов. Граница между зернами представляет собой тонкую в 5–10 атомных диаметров поверхностную (переходную) зону с максимальным нарушением порядка в расположении атомов. Строение переходного слоя способствует скоплению в нем дислокаций. На границах зерен повышена концентрация примесей, которые понижают поверхностную энергию. Однако и внутри зерна никогда не наблюдается идеального строения кристаллической решетки. Имеются участки, разориентированные один относительно другого на несколько градусов (θ_1). Эти участки называются *фрагментами*. Процесс деления зерен на фрагменты называется *фрагментацией* или *полигонизацией*.

В свою очередь, каждый фрагмент состоит из блоков, размерами менее 10 мкм, разориентированных на угол менее 1° (θ_2). Такую структуру называют *блочной* или *мозаичной*.

1.5. Свойства материалов

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

В основе выбора материала лежат три группы свойств: эксплуатационные, технологические, стоимостные.

Эксплуатационные свойства определяют работоспособность деталей машин и включают механические, физико-химические, физические свойства.

Технологические свойства определяют пригодность материала для изготовления деталей, приборов, инструментов требуемого качества.

1.5.1. Механические свойства. Напряжения и деформация. Упругая и пластическая деформация. Хладноломкость. Конструктивная прочность материалов. Характеристики надежности

Способность металла сопротивляться воздействию внешних сил характеризуется механическими свойствами. Эти свойства определяют по результатам механических испытаний, при которых металлы подвергают воздействию внешних сил (нагрузок). Внешние силы могут быть статическими, динамическими или циклическими (повторно-переменными). Нагрузка вызывает в твердом теле напряжение и деформацию.

Напряжение – сила, действующая на единицу площади сечения детали.

Деформацией называется изменение формы и размеров тела под действием напряжений. Деформация может быть *упругой*, исчезающей после снятия нагрузки, и *пластической*, остающейся после снятия нагрузки.

Пластичность – свойство твердых тел, не разрушаясь, *необратимо* изменять свои внешние формы (пластически течь) под действием внешних сил или внутренних напряжений. Пластические изменения формы металлического тела называют *пластической деформацией*.

Напряжения и вызываемые ими деформации могут возникать при действии на тело внешних сил растяжения, сжатия и т. д., в результате фазовых (структурных) превращений, усадки и других физико-химических процессов, протекающих в металлах и связанных с изменением объема.

Металл, находящийся в напряженном состоянии, при любом виде нагружения всегда испытывает напряжения нормальные и касательные (рис.1.10).

Рост нормальных напряжений приводит к хрупкому разрушению. Пластическую деформацию вызывают касательные напряжения.

Деформация металла под действием напряжений может быть упругой и пластической.

При упругом деформировании изменяются расстояния между атомами металла в кристаллической решетке.

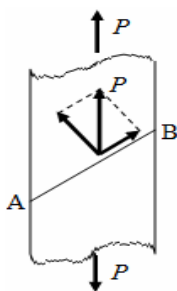


Рис. 1.10. Схема возникновения нормальных и касательных напряжений в металле

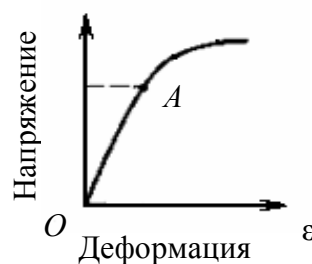


Рис. 1.11. Диаграмма зависимости деформации металла от действующих напряжений

Снятие нагрузки устраняет причину, вызвавшую изменение межатомного расстояния, атомы становятся на прежние места, и деформация исчезает. Упругая деформация на диаграмме деформации характеризуется линией *ОА* (рис. 1.11).

Если нормальные напряжения достигают значений сил межатомных связей, то наблюдается хрупкое разрушение путем отрыва (рис. 1.12).

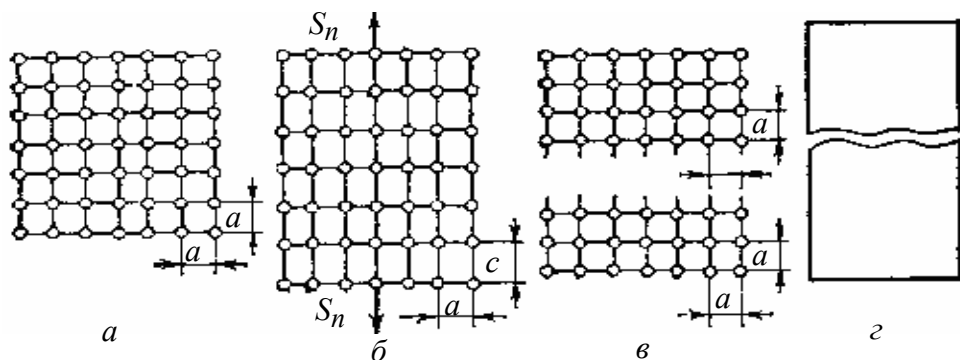


Рис. 1.12. Схема упругой деформации и хрупкого разрушения под действием упругих напряжений: *а* – ненапряженная решетка металла; *б* – упругая деформация; *в, г* – хрупкое разрушение в результате отрыва

Зависимость между упругой деформацией ε и напряжением σ выражается законом Гука: $\sigma = E\varepsilon$, где E – модуль упругости.

По физической природе модуль упругости рассматривается как мера прочности связей между атомами в твердом теле. Эта механическая характеристика структурно нечувствительна, т. е. термическая обработка или другие способы изменения структуры не изменяют модуля упругости, а повышение температуры, изменяющее межатомные расстояния, снижает модуль упругости.

Пластической, или остаточной, называется деформация после прекращения действия вызвавших ее напряжений. При пластическом деформировании одна часть кристалла перемещается по отношению к другой под действием касательных напряжений. При снятии нагрузок сдвиг остается, т. е. происходит пластическая деформация (рис. 1.13).

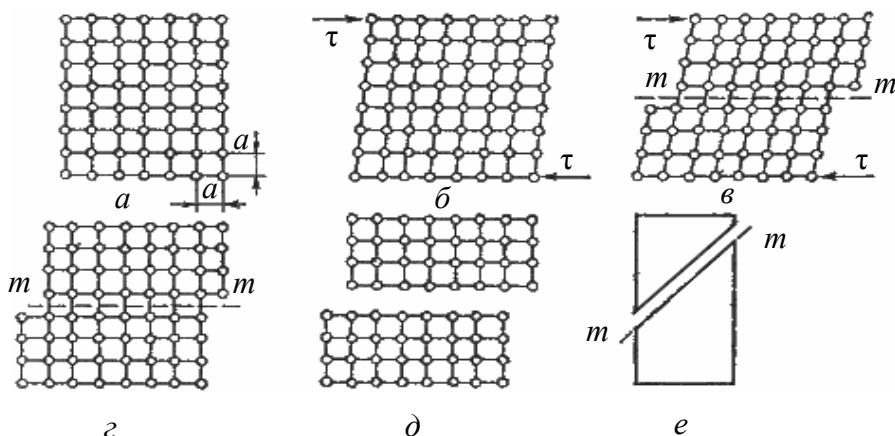


Рис. 1.13. Схема пластической деформации и вязкого разрушения под действием касательных напряжений: *а* – ненапряженная решетка; *б* – упругая деформация; *в* – упругая и пластическая деформация; *г* – пластическая деформация; *д, е* – пластическое (вязкое) разрушение в результате среза

В результате развития пластической деформации может произойти вязкое разрушение путем сдвига.

Металлы и сплавы в твердом состоянии имеют кристаллическое строение, и характер их деформации зависит от типа кристаллической структуры и наличия несовершенств в этой структуре.

Рассмотрим пластическую деформацию в монокристалле, которая протекает под действием касательных напряжений и осуществляется двумя способами.

Трансляционное скольжение по плоскостям (рис. 1.14, а), когда одни слои атомов кристалла скользят по другим слоям, причем перемещаются на дискретную величину, равную целому числу межатомных расстояний. Плоскостями скольжения являются кристаллографические плоскости с наиболее плотной упаковкой атомов.

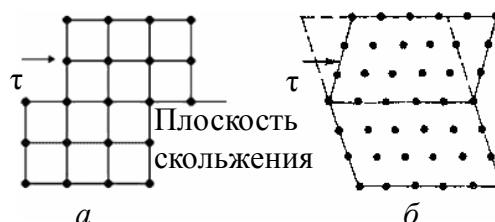


Рис. 1.14. Схемы пластической деформации различными способами: а – скольжением; б – двойникованием

Двойникование – поворот одной части кристалла в положение, симметричное другой его части. Плоскостью симметрии является плоскость двойникования (рис. 1.14, б), чаще возникающего при пластической деформации кристаллов с объемно-центрированной и гексагональной решетками, причем с повышением скорости деформации и понижением температуры склонность к двойникованию возрастает.

1.5.2. Разрушение металлов

Процесс деформации при достижении высоких напряжений завершается разрушением. Тела разрушаются по сечению не одновременно, а вследствие развития трещин. Разрушение включает три стадии: зарождение трещины, ее распространение через сечение, окончательное разрушение.

Хрупкое разрушение – отрыв одних слоев атомов от других под действием нормальных растягивающих напряжений. Отрыв не сопровождается предварительной деформацией. Механизм зарождения трещины одинаков – благодаря скоплению движущихся дислокаций перед препятствием (границы субзерен, фазовые границы), что приводит к концентрации напряжений, достаточной для образования трещины. Когда напряжения достигают определенного значения, размер трещины становится критическим и дальнейший рост осуществляется произвольно.

Для хрупкого разрушения характерна острая, часто ветвящаяся трещина. Размер зоны пластической деформации в устье трещины мал. Скорость распространения хрупкой трещины велика – близка к скорости звука (внезапное, катастрофическое разрушение). Энергоемкость хрупкого разрушения мала, а работа распространения трещины близка к нулю.

Транскристаллитное разрушение – трещина распространяется по телу зерна, *интеркристаллитное* – по границам зерен (всегда хрупкое).

Результатом хрупкого разрушения является блестящий светлый кристаллический излом с ручьистым строением. Хрупкая трещина распространяется по нескольким параллельным плоскостям. Плоскость излома перпендикулярна нормальным напряжениям.

Вязкое разрушение – путем среза под действием касательных напряжений. Ему всегда предшествует значительная пластическая деформация.

Характерна тупая, раскрывающаяся трещина. Размер пластической зоны впереди трещины велик. Скорость распространения трещины мала. Энергоемкость значительная, энергия расходуется на образование поверхностей раздела и на пластическую деформацию. Большая работа затрачивается на распространение трещины. Поверхность излома негладкая, рассеивает световые лучи, матовая (волокнуистый излом). Плоскость излома располагается под углом. По излому можно определить характер разрушения.

1.5.3. Количественные характеристики механических свойств. Способы определения

Основными механическими свойствами являются прочность, упругость, вязкость, твердость. Зная механические свойства, можно обоснованно выбрать материал, обеспечивающий надежность и долговечность конструкций при их минимальной массе.

Механические свойства определяют поведение материала при деформации и разрушении от действия внешних нагрузок.

В зависимости от условий нагружения характеристики механических свойств определяются:

- при *статическом нагружении*: нагрузка на образец возрастает медленно и плавно;
- при *динамическом нагружении*: нагрузка возрастает с большой скоростью, имеет ударный характер;

– повторно-переменном, или *циклическом, нагружении*: нагрузка в процессе испытания многократно изменяется по значению или по значению и направлению.

Сопоставимость результатов обеспечивается методиками проведения механических испытаний, регламентированными ГОСТами.

При статическом испытании на растяжение (ГОСТ 1497) получают характеристики прочности и пластичности.

Прочность – способность материала сопротивляться деформациям и разрушению. Испытания проводятся на специальных машинах, которые записывают диаграмму растяжения, выражающую зависимость удлинения образца [мм] от действующей нагрузки P , т. е. $\Delta l = f(P)$.

Для получения данных по механическим свойствам перестраивают зависимость относительного удлинения Δl от напряжения δ (рис. 1.15).

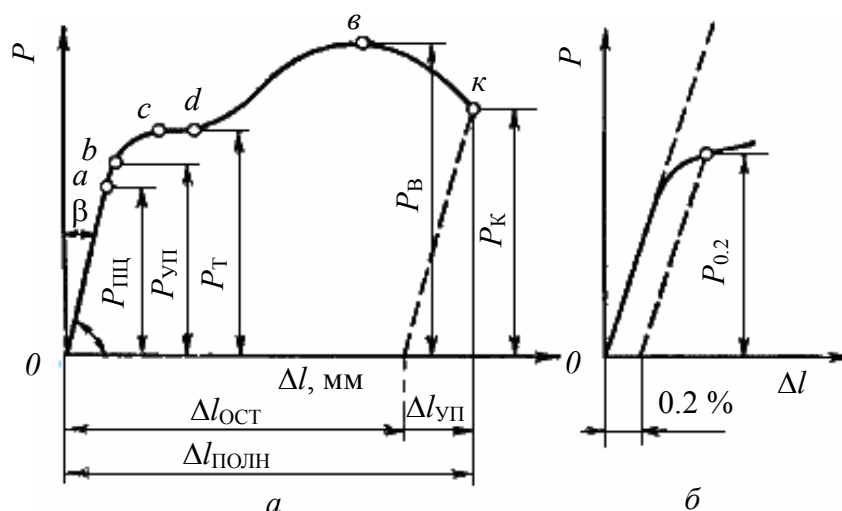


Рис. 1.15. Диаграмма растяжения: а – абсолютная; б – относительная

Участок oa на диаграмме соответствует упругой деформации материала, когда соблюдается закон Гука. Напряжение, соответствующее упругой предельной деформации в точке a , называется *пределом пропорциональности* ($\sigma_{пц}$) – максимальное напряжение, до которого сохраняется линейная зависимость между деформацией и напряжением:

$$\sigma_{пц} = \frac{P_{пц}}{F_0}.$$

При напряжениях выше предела пропорциональности происходит равномерная пластическая деформация (удлинение или сужение сечения).

Каждому напряжению соответствует остаточное удлинение, которое получают проведением из соответствующей точки диаграммы растяжения линии, параллельной oa .

В связи с тем что установить точку перехода в неупругое состояние практически невозможно, устанавливают *условный предел упругости* – максимальное напряжение, до которого образец упруго деформируется. *Условным пределом упругости* считают напряжение, при котором остаточная деформация очень мала (0.005–0.05 %). В обозначении указывают значение остаточной деформации:

$$\sigma_{0.05} = \frac{P_{0.05}}{F_0}.$$

Условный предел текучести (σ_T) – это напряжение, которому соответствует пластическая деформация 0.2 %:

$$\sigma_{0.2} = \frac{P_{0.2}}{F_0}.$$

Физический предел текучести определяют по диаграмме растяжения, когда на ней имеется площадка текучести. Используется для очень пластичных материалов:

$$\sigma_T = \frac{P_T}{F_0}.$$

Действующие в изделиях напряжения должны быть ниже предела текучести.

Равномерная по всему объему пластическая деформация продолжается до значения *предела прочности*. В точке b в наиболее слабом месте начинает образовываться шейка – сильное местное утомление образца.

Предел прочности (σ_B) – напряжение, соответствующее максимальной нагрузке, которую выдерживает образец до разрушения (временное сопротивление разрыву):

$$\sigma_B = \frac{P_B}{F_0}.$$

Образование шейки характерно для пластичных материалов, которые имеют диаграмму растяжения с максимумом.

За точкой b , вследствие развития шейки, нагрузка падает и в точке k происходит разрушение (см. рис. 1.15).

Истинное сопротивление разрушению – это максимальное напряжение, которое выдерживает материал в момент, предшествующий разрушению образца (рис. 1.16):

$$S_k = \frac{P_k}{F_k}.$$

Истинное сопротивление разрушению значительно больше предела прочности, так как его определяют относительно конечной площади поперечного сечения образца F_k .

Истинные напряжения (S_i) определяют как отношение нагрузки к площади поперечного сечения в данный момент времени:

$$S_i = \frac{P_i}{F_i}.$$

Пластичность – способность материала к пластической деформации, т. е. способность получать остаточное изменение формы и размеров без нарушения сплошности.

Это свойство используют при обработке металлов давлением.

Характеристики пластичности:

– *относительное удлинение* [%]:

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} 100 = \frac{\Delta l_{\text{ост}}}{l_0} 100,$$

где l_0 и l_k – начальная и конечная длина образца; $\Delta l_{\text{ост}}$ – абсолютное удлинение образца, которое определяется измерением образца после разрыва;

– *относительное сужение* [%]:

$$\Psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} 100,$$

где F_0 – начальная площадь поперечного сечения; F_k – площадь поперечного сечения в шейке после разрыва.

Пластичные материалы более надежны в работе, так как для них меньше вероятность опасного хрупкого разрушения.

Твердость – это сопротивление материала проникновению в его поверхность стандартного тела (индентора), не деформирующегося при испытании.

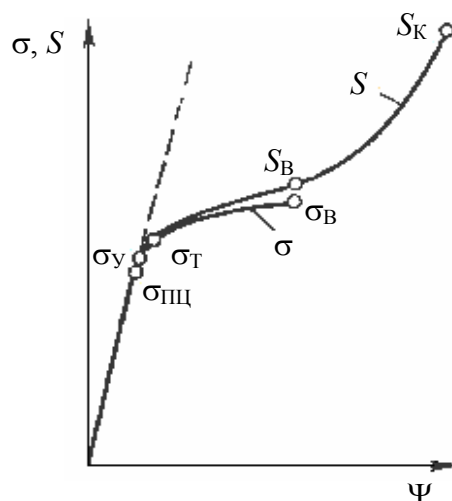


Рис. 1.16. Истинная диаграмма растяжения

О твердости судят либо по глубине проникновения индентора (метод Роквелла), либо по размеру отпечатка от его вдавливания (методы Бринелля, Виккерса, микротвердости). Во всех случаях происходит пластическая деформация материала. Чем больше сопротивление материала пластической деформации, тем выше твердость. Схемы испытаний представлены на рис. 1.17.

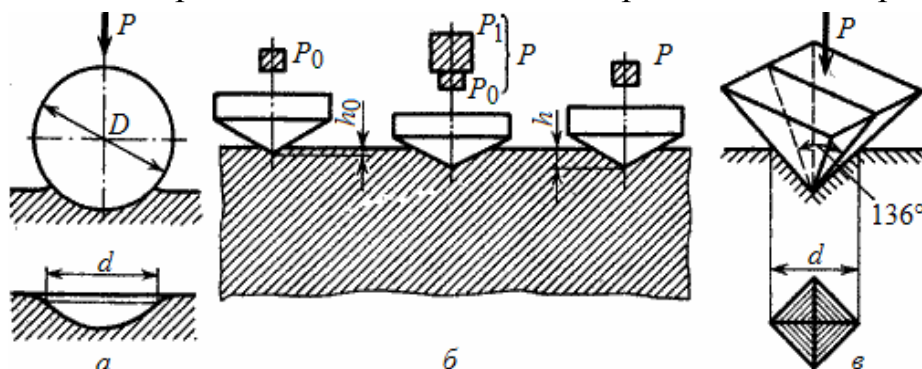


Рис. 1.17. Схемы определения твердости: а – по Бринеллю; б – по Роквеллу; в – по Виккерсу

Твердость по Бринеллю (ГОСТ 9012–59). В качестве индентора используется стальной закаленный шарик диаметром $D = 2.5; 5; 10$ мм, в зависимости от толщины изделия.

Нагрузка в зависимости от диаметра шарика и измеряемой твердости: для термически обработанной стали и чугуна – $P = 30D^2$, литой бронзы и латуни – $P = 10D^2$, алюминия и других очень мягких металлов – $P = 2.5D^2$.

Твердость определяется как отношение приложенной нагрузки к сферической поверхности отпечатка:

$$HB = \frac{P}{F} = \frac{2P}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}$$

Стандартными условиями являются $D = 10$ мм; $P = 3000$ кгс; $\tau = 10$ с. В этом случае твердость по Бринеллю обозначается HB 250, в других случаях указываются условия: HB $D/P/\tau$, HB 5/250/30–80.

Метод Роквелла (ГОСТ 9013–59) основан на вдавливании в поверхность наконечника под определенной нагрузкой (см. рис. 1.17, б). Индентор для мягких материалов (до HB 230) – стальной шарик диаметром 1/16" ($\varnothing 1.6$ мм), для более твердых материалов – конус алмазный.

Нагружение осуществляется в два этапа. Сначала прикладывается предварительная нагрузка P_0 (10 кгс) для плотного соприкосновения наконечника с образцом. Затем прикладывается основная нагрузка P_1 , в течение некоторого времени действует общая рабочая нагрузка P . После снятия основной на-

грузки определяют значение твердости по глубине остаточного вдавливания наконечника h под нагрузкой.

В зависимости от природы материала используют три шкалы твердости (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Шкалы для определения твердости по Роквеллу

Шкала	Обозначение	Индентор	Нагрузка, кг			Область применения
			P_0	P_1	P_2	
A	HRA	Алмазный конус 120°	10	50	60	Особо твердые материалы
B	HRB	Стальной закаленный шарик $\varnothing 1/16"$	10	90	100	Относительно мягкие материалы
C	HRC	Алмазный конус 120°	10	140	150	Относительно твердые материалы

Метод Виккерса (ГОСТ 2999–75). Твердость определяется по величине отпечатка (рис. 1.17, в).

В качестве индентора используется алмазная четырехгранная пирамида с углом при вершине 136° .

Твердость рассчитывается как отношение приложенной нагрузки к площади поверхности отпечатка:

$$HV = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.8544 \frac{P}{d^2}.$$

Нагрузка составляет 5...100 кгс. Диагональ отпечатка d измеряется при помощи микроскопа, установленного на приборе.

Преимущество данного способа заключается в том, что можно измерять твердость любых материалов, тонкие изделия, поверхностные слои. Следует отметить также высокую точность и чувствительность метода.

Способ микротвердости (ГОСТ 9450–76). Аналогичен способу Виккерса. Индентор – алмазная пирамида меньших размеров, нагрузки небольшие, при вдавливании составляют 5...500 гс. Измеряют диагональ отпечатка:

$$H_{200} = 1.854 \frac{P}{d^2}.$$

Метод царапания. Алмазным конусом, пирамидой или шариком наносится царапина, которая и является мерой. При нанесении царапин на другие материалы и сравнении их с мерой судят о твердости материала.

Можно нанести царапину шириной 10 мм под действием определенной нагрузки. Наблюдают за значением нагрузки, которая дает эту ширину.

Динамический метод (по Шору). Шарик бросают на поверхность с заданной высоты, он отскакивает на определенную величину. Чем больше величина отскока, тем тверже материал.

В результате проведения динамических испытаний на ударный изгиб специальных образцов с надрезом (ГОСТ 9454) оценивают вязкость материалов и устанавливают их склонность к переходу из вязкого состояния в хрупкое.

Вязкость – способность материала поглощать механическую энергию внешних сил за счет пластической деформации. Является энергетической характеристикой материала, выражается в единицах работы. Вязкость металлов и сплавов определяется их химическим составом, термической обработкой и другими внутренними факторами. Кроме того, вязкость зависит от условий, в которых работает металл (температуры, скорости нагружения, наличия концентраторов напряжения).

Влияние температуры на механические свойства материалов. С повышением температуры вязкость увеличивается (рис. 1.18).

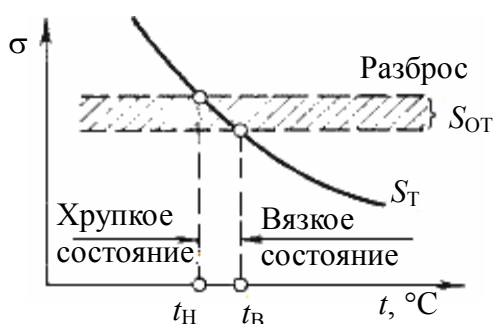


Рис. 1.18. Влияние температуры на пластичное и хрупкое состояние

Предел текучести S_T существенно изменяется с изменением температуры, а сопротивление отрыву S_{OT} не зависит от температуры. При температуре выше t_B предел текучести меньше сопротивления отрыву. При нагружении сначала имеет место пластическое деформирование, а потом – разрушение. Металл находится в вязком состоянии.

При температуре ниже t_H сопротивление отрыву меньше предела текучести. В этом случае металл разрушается без предварительной деформации, т. е. находится в хрупком состоянии. Переход из вязкого состояния в хрупкое осуществляется в интервале температур $t_H - t_B$.

Хладоломкостью называется склонность металла к переходу в хрупкое состояние с понижением температуры. Хладоломкими являются железо, вольфрам, цинк и другие металлы, имеющие объемно-центрированную кубическую и гексагональную плотноупакованную кристаллические решетки.

Способы оценки вязкости. *Ударная вязкость* характеризует надежность материала, его способность сопротивляться хрупкому разрушению.

Испытание проводят на образцах с надрезами определенной формы и размеров. Образец устанавливают на опорах копра надрезом в сторону, противоположную удару ножа маятника, который поднимают на определенную высоту. На разрушение образца затрачивается работа:

$$A = P(H - h),$$

где P – вес маятника; H – высота подъема маятника до удара; h – высота подъема маятника после удара.

Ударная вязкость (a_n) – удельная работа разрушения:

$$a_n = \frac{A}{F_0},$$

где F_0 – площадь поперечного сечения в месте надреза.

ГОСТ 9454–78 ударную вязкость обозначает KCV. KCU. KCT, где КС – символ ударной вязкости, третий символ показывает вид надреза: острый (V), с радиусом закругления (U), трещина (Т).

Порог хладоломкости – температурный интервал изменения характера разрушения, параметр конструкционной прочности. Чем ниже порог хладоломкости, тем менее чувствителен металл к концентраторам напряжений (резкие переходы, отверстия, риски), к скорости деформации.

При вязком состоянии металла в изломе более 90 % волокон, за верхний порог хладоломкости принимается температура t_v , обеспечивающая такое состояние. При хрупком состоянии металла в изломе 10 % волокон, за нижний порог хладоломкости принимается температура t_n , обеспечивающая такое состояние. В технике за порог хладоломкости принимают температуру, при которой в изломе 50 % вязкой составляющей. Причем эта температура должна быть ниже температуры эксплуатации изделий не менее чем на 40 °С.

Испытания на выносливость (ГОСТ 2860) дают *характеристики усталостной прочности*.

Усталость – разрушение материала при повторных знакопеременных напряжениях, значение которых не превышает предела текучести.

Усталостная прочность – способность материала сопротивляться усталости.

Предел выносливости (σ_{-1} – при симметричном изменении нагрузки, σ_R – при несимметричном изменении нагрузки) – максимальное напряжение, выдерживаемое материалом за произвольно большое число циклов нагружения N .

Ограниченный предел выносливости – максимальное напряжение, выдерживаемое материалом за определенное число циклов нагружения или время.

Живучесть – разность между числом циклов до полного разрушения и числом циклов до появления усталостной трещины.

Технологические свойства характеризуют способность материала подвергаться различным способам холодной и горячей обработки.

1. *Литейные свойства* – характеризуют способность материала к получению из него качественных отливок.

Жидкотекучесть характеризует способность расплавленного металла заполнять литейную форму.

Усадка (линейная и объемная) характеризует способность материала изменять свои линейные размеры и объем в процессе затвердевания и охлаждения. Для предупреждения линейной усадки при создании моделей используют нестандартные метры.

Ликвация – неоднородность химического состава по объему.

2. *Способность материала к обработке давлением* – способность материала изменять размеры и форму под влиянием внешних нагрузок, не разрушаясь. Листовой материал испытывают на перегиб и вытяжку сферической лунки. Проволоку испытывают на перегиб, скручивание, навивание. Трубы испытывают на раздачу, сплющивание до определенной высоты и изгиб. Критерием годности материала является отсутствие дефектов после испытания.

3. *Свариваемость* – это способность материала образовывать неразъемные соединения требуемого качества. Оценивается по качеству сварного шва.

4. *Способность к обработке резанием* – характеризует способность материала поддаваться обработке различным режущим инструментом. Оценивается по стойкости инструмента и по качеству поверхностного слоя.

Эксплуатационные свойства характеризуют способность материала работать в конкретных условиях:

1. *Износостойкость* – способность материала сопротивляться поверхностному разрушению под действием внешнего трения.

2. *Коррозионная стойкость* – способность материала сопротивляться электрохимической коррозии, которая появляется при наличии на поверхности металла жидкой токопроводящей среды.

3. *Жаростойкость* – это способность материала противостоять химической коррозии в атмосфере сухой газовой среды при высокой температуре.

4. *Жаропрочность* – это способность материала сопротивляться деформированию и разрушению при высоких температурах ($0,3 t_{пл}$).

5. *Хладостойкость* – способность материала сохранять пластические свойства при отрицательных температурах.

6. *Антифрикционность* – способность материала прирабатываться к другому материалу.

Перечисленные свойства определяются специальными испытаниями в зависимости от условий работы изделий. При выборе материала для создания конструкции необходимо полностью учитывать механические, технологические и эксплуатационные свойства.

1.6. Кристаллизация металла

С повышением температуры свободная энергия вещества как в твердом, так и в жидком состояниях уменьшается (рис. 1.19).

Температура, при которой термодинамические потенциалы вещества в твердом и жидком состояниях равны, называется равновесной температурой кристаллизации (T_S). В соответствии с рис. 1.19 выше температуры T_S вещество должно находиться в жидком состоянии, а ниже T_S – в твердом. Кристаллизация протекает самопроизвольно в том случае, когда необходимо, чтобы процесс был термодинамически выгоден системе и сопровождался уменьшением свободной энергии системы (F).

Температура, при которой практически начинается кристаллизация, называется *фактической температурой кристаллизации*. Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется *переохлаждением*, которое характеризуется *степенью переохлаждения* (ΔT):

$$\Delta T = T_{\text{теор}} - T_{\text{кр}}.$$

Степень переохлаждения зависит от природы металла, степени его загрязненности (чем чище металл, тем больше степень переохлаждения), от



Рис. 1.19. Изменение свободной энергии в зависимости от температуры

скорости охлаждения (чем выше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения).

Кристаллизация – это процесс образования участков кристаллической решетки в жидкой фазе и рост кристаллов из образовавшихся центров.

Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах «время–температура». Кривая охлаждения чистого металла представлена на рис. 1.20, где обозначены: $T_{\text{теор}}$ –

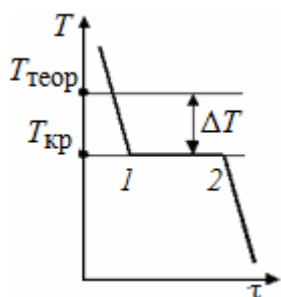


Рис. 1.20. Кривая охлаждения чистого металла

теоретическая температура кристаллизации; $T_{\text{кр}}$ – фактическая температура кристаллизации.

Процесс кристаллизации чистого металла. До точки 1 металл охлаждается в жидком состоянии, процесс сопровождается плавным понижением температуры. На участке 1–2 идет процесс кристаллизации, сопровождающийся выделением тепла, которое называется *скрытой теплотой кристаллизации*. Оно компенсирует рас-

сеивание теплоты в пространство, и поэтому температура остается постоянной. После окончания кристаллизации в точке 2 температура снова начинает снижаться, металл охлаждается в твердом состоянии.

Механизм и закономерности кристаллизации металлов. При понижении температуры в жидком металле начинают формироваться *центры кристаллизации* или *зародыши*. Для начала их роста необходимо уменьшение свободной энергии металла, в противном случае зародыш растворяется. Минимальный размер способного к росту зародыша называется *критическим размером*, а зародыш – устойчивым.

Переход из жидкого состояния в кристаллическое требует затрат энергии на образование поверхности раздела «жидкость–кристалл». Процесс

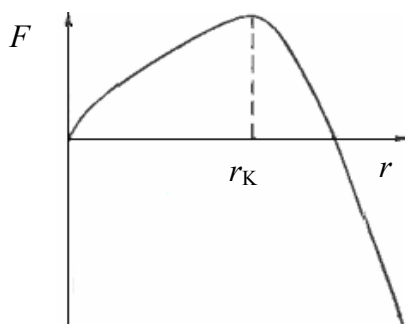


Рис. 1.21. Зависимость энергии системы от размера зародыша твердой фазы

кристаллизации будет осуществляться, когда выигрыш от перехода в твердое состояние больше потери энергии на образование поверхности раздела. Зависимость энергии системы F от размера зародыша твердой фазы r представлена на рис. 1.21. Зародыши с размерами равными и большими критического растут с уменьшением энергии и поэтому способны к существованию.

Механизм кристаллизации представлен на рис. 1.22. Центры кристаллизации образуются в исходной фазе независимо друг от друга в случайных местах. Сначала кристаллы имеют правильную форму, но по мере столкновения и срастания с другими кристаллами форма нарушается. Рост продолжается в направлениях, где есть свободный доступ питающей среды. После окончания кристаллизации имеем поликристаллическое тело. Таким образом, процесс кристаллизации состоит из образования центров кристаллизации и роста кристаллов из этих центров.

Если металл очень сильно переохладить, то число центров кристаллизации и скорость роста кристаллов равны нулю, жидкость не кристаллизуется, образуется аморфное тело. Для металлов, обладающих малой склонностью к переохлаждению, экспериментально обнаруживаются только восходящие ветви кривых.

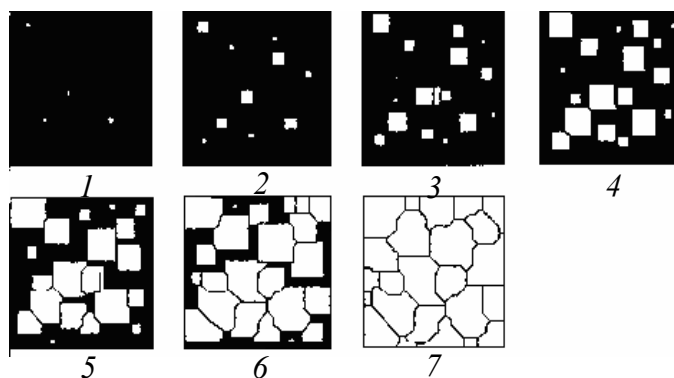


Рис. 1.22. Модель процесса кристаллизации

Условиями получения мелкозернистой структуры являются: максимальное число центров кристаллизации и малая скорость роста кристаллов.

Размер зерен при кристаллизации зависит и от числа частичек нерастворимых примесей, которые играют роль готовых центров кристаллизации, — оксиды, нитриды, сульфиды.

Строение металлического слитка. Схема стального слитка, данная Д. К. Черновым, представлена на рис. 1.23. Слиток состоит из трех зон:

- 1) мелкокристаллическая корковая зона;
- 2) зона столбчатых кристаллов;
- 3) внутренняя зона крупных равноосных кристаллов.

Кристаллизация корковой зоны идет в условиях максимального переохлаждения. Скорость кристаллизации определяется большим числом центров кристаллизации. Образуется мелкозернистая структура.

Жидкий металл под корковой зоной находится в условиях меньшего переохлаждения. Число центров ограничено, и

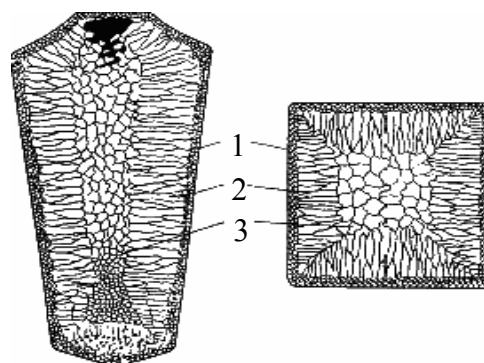


Рис. 1.23. Схема стального слитка

процесс кристаллизации реализуется за счет их интенсивного роста до большого размера.

Рост кристаллов во второй зоне имеет направленный характер. Они растут перпендикулярно стенкам изложницы, образуются древовидные кристаллы – дендриты (рис. 1.24). Растут дендриты с направлением, близким к направлению теплоотвода.

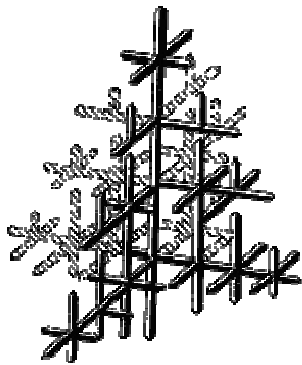


Рис. 1.24. Схема дендрита по Д.К. Чернову

Теплоотвод от незакристаллизовавшегося металла в середине слитка выравнивается в разные стороны, что ведет к формированию в центральной зоне крупных дендритов со случайной ориентацией.

В верхней части слитка образуется усадочная раковина, которая подлежит отрезке и переплавке, так как металл более рыхлый (около 15–20 % от длины слитка).

Глава 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ СПЛАВОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Чистые металлы в качестве конструкционных материалов применяются редко. Обычно используют их сплавы, в связи с тем что прочность сплавов намного превышает прочность чистых металлов. Взаимодействие компонентов в сплаве может быть весьма сложным. Знать характер этого равновесного взаимодействия чрезвычайно важно потому, что им прежде всего и определяются свойства сплава.

Основным средством изображения результатов указанного равновесного взаимодействия являются диаграммы фазового равновесия, частным случаем которых являются *диаграммы плавкости*, т. е. диаграммы в координатах «температура фазового перехода – состав», наиболее часто применяемые в металлургии.

Классификация диаграмм фазового равновесия может быть проведена:

- 1) по признакам образования тех или иных фаз в сплаве (твердом растворе):
 - с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях;
 - граничными твердыми растворами;
 - промежуточными неустойчивыми разлагающимися фазами;
- 2) по типам невариантного равновесия, простейшие из которых:

- эвтектическое;
- перитектическое;
- монотектическое.

В равновесной системе связь между числами фаз, компонентов и термодинамических степеней свободы выражается *правилом фаз Гиббса*: в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два: $C = K - \Phi + 2$.

2.1. Двухкомпонентные сплавы

2.1.1. Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях (изоморфные смеси)

Основным признаком *изоморфизма* является способность веществ образовывать твердые растворы замещения. *Изоморфные смеси* – это кристаллические фазы переменного состава, образованные двумя или более изоморфными компонентами, под которыми понимают кристаллические вещества, аналогичные по химическому составу и структуре.

В качестве примера такой бинарной системы рассмотрим систему с непрерывными рядами твердых и жидких растворов без экстремальных точек. К этому классу относятся композиции Bi–Sb, Cu–Ni, Ag–Au, Ge–Si, GaP–GaAs, AlAs–GaAs и т. д.

Кривые охлаждения чистых компонентов А и В будут иметь горизонтальную площадку, отвечающую их температурам плавления (рис. 2.1). Промежуточные составы на кривых охлаждения будут иметь изломы, обусловленные выделением теплоты кристаллизации на кривых охлаждения, при температурах начала и конца кристаллизации.

Из анализа кривых охлаждения (рис. 2.1) следует, что смеси веществ при охлаждении претерпевают по два фазовых превращения и изломы на их кривых характеризуют начало и окончание выделения из расплава кристаллов твердого раствора.

Таким образом, кристаллизация жидкой смеси в отличие от кристаллизации чистого вещества сопровождается изменением состава жидкой фазы и лежит в некотором температурном интервале.

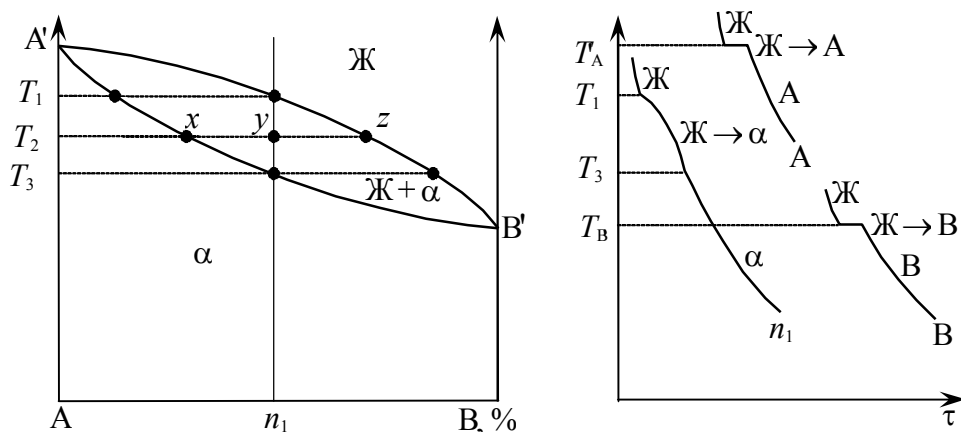


Рис. 2.1. Диаграмма состояния двойной системы с непрерывными рядами жидких и твердых растворов между компонентами А и В

Точка на диаграмме состояния, отвечающая составу образца, называется *фигуративной*. Геометрическое место точек, отвечающее началу кристаллизации, называется *линией ликвидуса* (от лат. liquid – жидкость). Нижняя кривая, описывающая зависимость температур конца кристаллизации от состава сплава, называется *линией солидуса* (от лат. solid – твердый). Таким образом, можно получить диаграмму плавкости непрерывного ряда твердых растворов. Ликвидус и солидус отображают составы равновесных фаз в разных сплавах в интервале их кристаллизации. Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму на три части: выше линии ликвидуса находится однофазное поле жидкого состояния; ниже линии солидуса – однофазное поле твердого состояния; среднее поле представляет собой область сосуществования двух фаз – жидкости и твердого раствора. Сплавы этих типов обычно коррозионно-стойкие пластичные. Характерной особенностью подобных сплавов является возникающая при затвердевании неоднородность состава слитка по сечению, называемая *ликвацией*. Устраняют ликвацию последующим отжигом при температуре, близкой к температуре солидуса, за счет выравнивающей диффузии. Правило рычага позволяет подсчитать для данного сплава при заданной температуре соотношение по массе жидких и твердых равновесных фаз: $Q_l / Q_s = xy / yz$.

2.1.2. Эвтектические сплавы

В переводе с греческого «эвтектика» означает «хорошо» или «легкоплавящийся». Это случай, когда компоненты А и В в жидком состоянии смешиваются неограниченно, а в твердом образуют механическую смесь. Диаграмма состояния эвтектической системы с отсутствием растворимости компо-

нентов А и В в твердом состоянии представлена на рис. 2.2. В таких системах кривые ликвидуса состоят из двух ветвей – кристаллизации из расплава компонента А и кристаллизации из расплава компонента В. Эти две ветви пересекаются в точке Е – эвтектической точке, наиболее низкой по температуре плавления. Сolidус представлен горизонтальной FEG и вертикальными прямыми A'–F, B'–G. Все поле диаграммы разбивается на четыре области: однофазную жидкую и три двухфазные: Ж + А, Ж + В – твердое и жидкое и А + В – твердое.

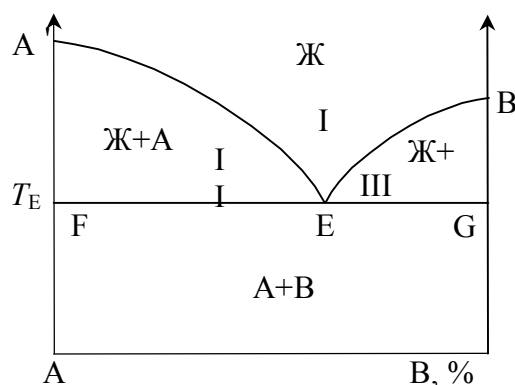


Рис. 2.2. Диаграмма состояния бинарной системы с нерастворимостью компонентов в твердой фазе и эвтектикой

При кристаллизации эвтектики одна из фаз является ведущей, а другая – ведомой. Количественное соотношение фаз в эвтектике не зависит от состава сплава, в котором она кристаллизуется. Образцы эвтектических систем вследствие низкой температуры фазового перехода используются как флюсы в металлургии, низкотемпературные припои и т. д. (например, сплав Вуда: $t_{пл} = 68\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Bi + Cd + Sn + Pb)).

Реальные эвтектические системы имеют ограниченную растворимость компонентов в твердом состоянии. К таковым относятся системы Pb–Sn, Ag–Cu. Вид подобной диаграммы состояния представлен на рис. 2.3. Она состоит из шести фазовых областей: однофазной области жидкого раствора Ж, двухфазных областей: «жидкий раствор Ж + твердый раствор α » и «жидкий раствор Ж + твердый раствор β »; однофазных областей первичных твердых растворов α и β ; двухфазной области сосуществования твердых растворов ($\alpha + \beta$).

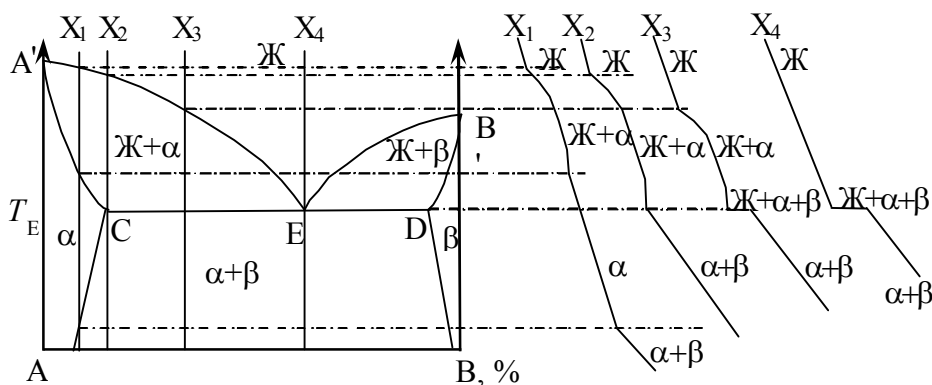


Рис. 2.3. Диаграмма состояния бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе и эвтектикой

Горизонтальная линия CED является эвтектической линией. Только три точки на линии CED являются фигуративными, они характеризуют предельную концентрацию твердых растворов α (точка C) и β (точка B) и жидкого раствора (точка E) при температуре эвтектического превращения.

Особенность эвтектической линии CED состоит в том, что при T_E в сплавах состава от точки C до точки D в равновесии находятся три фазы указанного состава. Наклонные линии AC и BD – геометрические места фигуративных точек твердых растворов предельной концентрации, существующих при температурах ниже эвтектической (кривые растворимости).

В ходе охлаждения из однофазной области при температуре пересечения линии состава с наклонной линией диаграммы сплав оказывается в состоянии предельно насыщенного раствора с выделением другой фазы, состав которой характеризует точка пересечения коноды со второй наклонной линией, ограничивающей данную двухфазную область. При охлаждении в пределах двухфазной области одновременно изменяются как состав обеих фаз, так и их количественное соотношение.

В сплавах составов от точки C до точки D при охлаждении происходит распад жидкого раствора состава E на два твердых раствора составов C и D по реакции $J_E \leftrightarrow T_{VC} + T_{VD}$ (\rightarrow охлаждение, \leftarrow нагрев).

На диаграмме рис. 2.3 показаны линии составов четырех характерных сплавов и соответствующие им кривые охлаждения с указанием фазового состава сплавов в различных температурных интервалах. Протяженность площадки на кривой охлаждения, связанной с невариантным перитектическим превращением для сплавов X_3 и X_4 , пропорциональна количеству жидкого расплава, превращающегося в эвтектическую смесь при температуре T_E^\dagger . Для сплава X_4 это количество составляет 100 %, а для сплавов X_1 и X_2 – 0 %, для всех остальных определяется по правилу рычага или по закону аддитивности.

Следует обратить внимание на то, что при охлаждении любого сплава, лежащего в двухфазной области ($\alpha + \beta$), начиная с температуры T_E , изменяется состав обоих твердых растворов по кривым CA и DB (при этом они обедняются растворенным компонентом) и количественное соотношение фаз определяется по правилу рычага.

[†] Количественное сопоставление размеров горизонтальных площадок на кривых охлаждения (или нагрева) возможно лишь для сплавов одинаковой массы.

Диаграммы с эвтектикой характеризуются тем, что предельная концентрация растворов α и β относительно велика. Взаимная растворимость компонентов, хотя и ограничена, составляет единицы и даже десятки процентов. В этих случаях оба компонента являются элементами с одинаковой природой химических связей.

2.1.3. Образование конгруэнтно-плавящегося химического соединения

Н. С. Курнаков показал, что взаимодействие компонентов, приводящее к образованию химических соединений, сопровождается появлением на диаграммах «состав–свойство» особых сингулярных точек (с ними связана и классификация максимумов на диаграмме «температура–состав»). Сингулярная точка – это точка, в которой состав отвечает составу химического соединения. При этом, если сингулярная точка присутствует на кривой ликвидуса, химическое соединение будет устойчиво и в жидкой фазе.

На рис. 2.4 приведены диаграммы состояния систем с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами: *a* – постоянного и *б* – переменного составов.

Дистектические точки могут быть как сингулярными (кривые ликвидуса в этих точках резко меняют направление), так и несингулярными (плавный ход кривой ликвидуса). Дистектической точке, как правило, отвечает стехиометрический состав (т. е. состав, при котором суммарное количество атомов

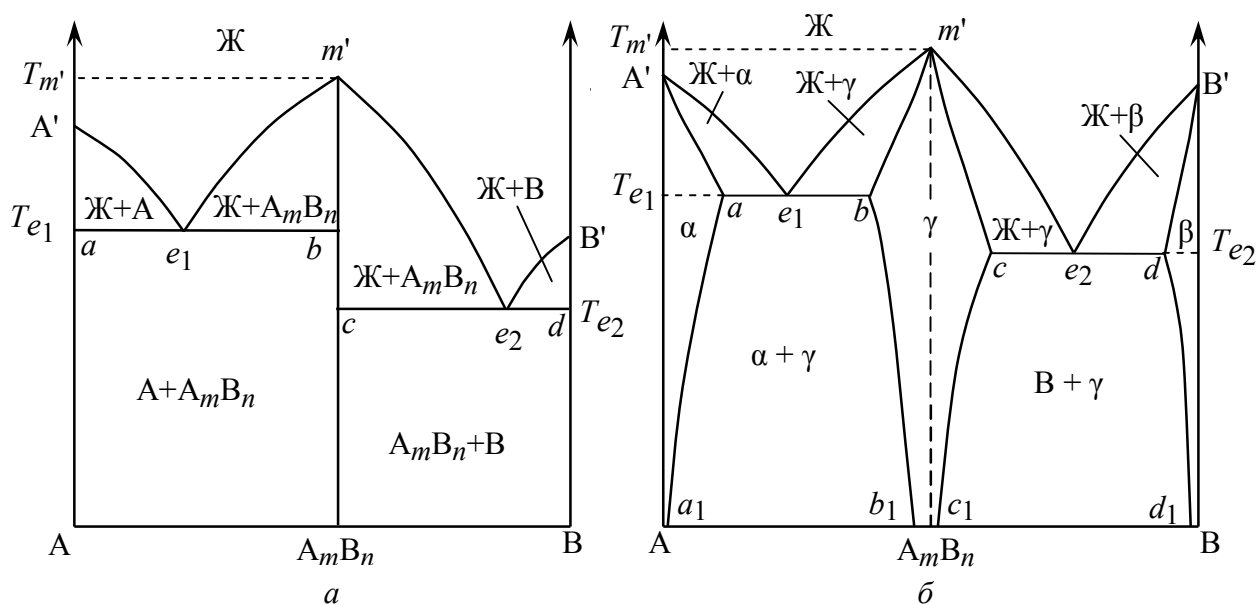


Рис. 2.4. Диаграммы состояния бинарных систем с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами

одного компонента равно суммарному количеству атомов другого компонента). Диаграммы состояния такого типа можно рассматривать как две эвтектические. Их особенность состоит в том, что фаза на основе соединения A_mB_n представляет собой твердый раствор или фазу переменного состава. Такие фазы или соединения называются *дальтонидами* (когда максимумы кривых ликвидуса и солидуса отвечают составу химического соединения) или *бертоллидами* (когда максимумы не совпадают с составом химического соединения).

2.1.4. Диаграмма состояния системы с невариантным перитектическим равновесием

Если компонент А снижает температуры начала и конца кристаллизации граничного β -раствора, а компонент В, наоборот, повышает указанные температуры кристаллизации граничного α -раствора, то жидкая фаза оказывается в перитектическом равновесии с этими растворами. Особенность этой диаграммы с перитектическим превращением и ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 2.5) заключается в том, что перитектическая точка p на горизонтали pb располагается по одну сторону от точек a и b максимальной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии.

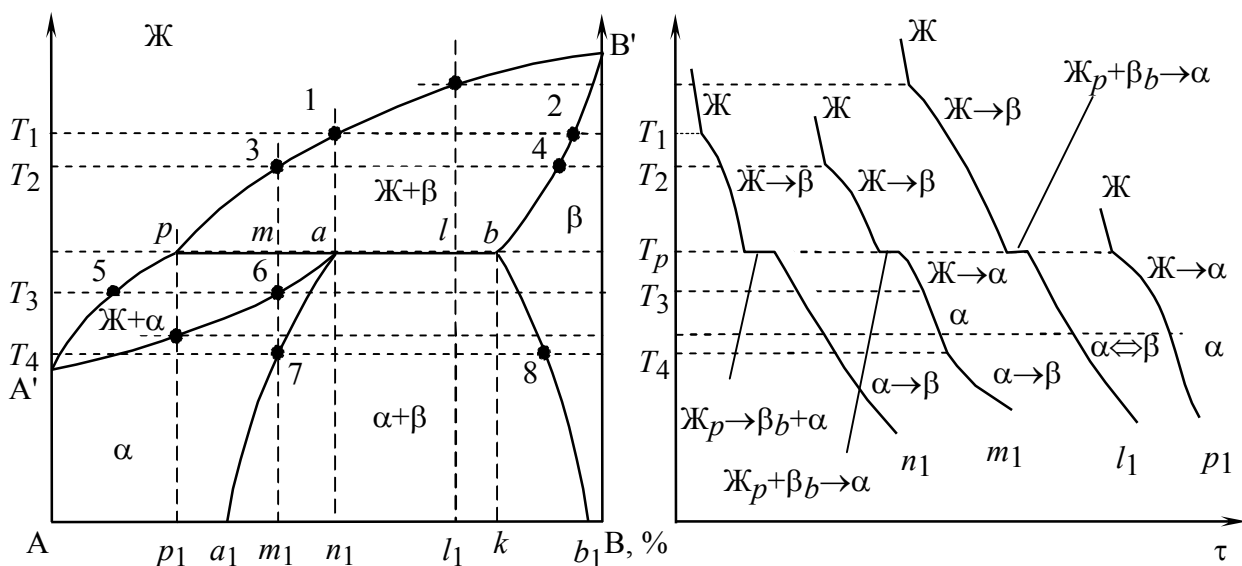


Рис. 2.5. Диаграмма состояния бинарной системы с невариантным перитектическим равновесием

Поэтому при перитектической реакции $Ж_p + \beta_b \leftrightarrow \alpha_a$, протекающей при кристаллизации сплавов участка $p-b$, не происходит распада жидкости $Ж_p$ на смесь α_a - и β_b -кристаллов, а происходит взаимодействие жидкости с ранее выпавшими первичными β_b -кристаллами, в результате которого образуются новые α_a -кристаллы.

2.1.5. Диаграммы состояния систем с инконгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами

Промежуточные фазы, при плавлении которых состав образующейся жидкой фазы отличается от состава твердой фазы, называются *инконгруэнтно-плавящимися* (в переводе с лат. несопадающий, несоответствующий) фазами. При плавлении таких фаз кроме жидкости образуется новая твердая фаза, состав которой отличается от состава исходной твердой фазы. Иначе говоря, плавление инконгруэнтно-плавящейся фазы происходит с разложением по реакции, обратной перитектической.

Инконгруэнтно-плавящаяся промежуточная фаза может иметь постоянный состав, т. е. выступать как химическое соединение A_mB_n , а взаимная растворимость компонентов А и В в твердом состоянии может быть незначительной. На рис. 2.6 представлена диаграмма состояния с инконгруэнтно-плавящейся промежуточной фазой. Перитектическую реакцию, по которой образуется эта промежуточная фаза, можно записать в виде $Ж_p + В \leftrightarrow A_mB_n$, а плавление этой фазы – как $A_mB_n \leftrightarrow Ж_p + В$.

Инконгруэнтно-плавящиеся промежуточные фазы называют также *фазами со скрытым максимумом*, подчеркивая, что у этих фаз отсутствует максимальная (или дистектическая) точка на кривых ликвидуса и солидуса. Скрытый максимум m' данных фаз можно изобразить пунктиром pm' в двухфазной области Ж + В

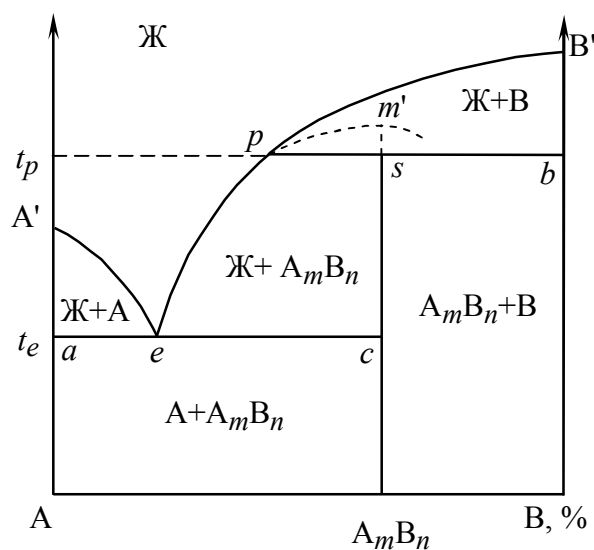


Рис. 2.6. Диаграмма состояния системы с инконгруэнтно-плавящейся промежуточной фазой

(рис. 2.6). Кривая pt' характеризует равновесие жидкости с кристаллами соединения A_mB_n .

Скрытый максимум – это условное построение, редко применяемое при анализе фазовых равновесий в двойных сплавах, поскольку метастабильные равновесия жидкости и кристаллов соединения A_mB_n не реализуются при перегреве сплавов выше температуры перитектической горизонтали pb .

По аналогии с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами инконгруэнтно-плавящиеся промежуточные фазы постоянного состава (химические соединения A_mB_n), изображаемые на диаграммах состояния вертикальными прямыми (рис. 2.6), можно рассматривать как компоненты в двойных сплавах $A-A_mB_n$ и A_mB_n-B , но не при всех температурах, а только ниже температуры перитектической горизонтали pb .

Глава 3. ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ СПЛАВЫ

3.1. Диаграмма плавкости системы Fe–Fe₃C

Железо с углеродом образуют ряд химических соединений: Fe₃C, Fe₂C и др. Диаграмму состояния железо–углерод обычно изображают для соединения Fe₃C – цементита, содержащего 6.67 % C. Сплавы с более высоким содержанием углерода очень хрупки и практического применения не имеют.

Особенностью кристаллического состояния одного из компонентов системы – железа является его способность существовать в различных полиморфных модификациях α и γ . Модификация железа α существует в следующих интервалах температур: 20...911 °C и 1392...1539 °C (температура плавления). Иногда высокотемпературную модификацию обозначают как δ -железо.

α -Fe имеет объемно-центрированную кубическую элементарную ячейку с периодом 0.2861 нм, γ -Fe – гранецентрированную элементарную ячейку с периодом 0.3645 нм. Увеличение плотности упаковки при температуре 911 °C (переход α -Fe в γ -Fe) приводит к увеличению физической плотности. Так, плотность α -Fe равна 7.68 г/см³, а для γ -Fe – 8.0...8.1 г/см³. Поэтому переход α – γ связан с объемным сжатием (изменение объема при этом превращении составляет ~1 %). В процессе нагревания α -Fe при температуре 768 °C

(точка Кюри) происходит переход железа из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

В системе Fe–Fe₃C имеются следующие фазы: жидкий сплав (Ж), твердые растворы – феррит (Ф) и аустенит (А), а также цементит (Ц).

Феррит представляет собой твердый раствор углерода в α -Fe, называемый α -феррит, который при комнатной температуре содержит 0.006 % С, при 727 °С – 0.02 % С. Атомы углерода при растворении в α -Fe располагаются в центре грани куба, в вакансиях, на дислокациях и т. д. При растворении углерода в α -Fe при температуре выше 1392 °С образуется высокотемпературный δ -феррит с предельной растворимостью углерода 0.1 %. Феррит является наиболее мягкой структурной составляющей стали: твердость феррита (НВ) – 800 МПа.

Аустенит – твердый раствор углерода в γ -Fe, имеющий ГЦК-решетку. Атомы углерода в решетке занимают положение в центре куба. Максимальная растворимость углерода в γ -Fe при температуре 1147 °С составляет 2.14 % и представляет собой границу раздела в системе Fe–Fe₃C между сталью и чугуном. Минимальная растворимость углерода в γ -Fe при температуре 727 °С – 0.8 %. Ниже температуры 727 °С происходит превращение аустенита в перлит (П), который существует до комнатных температур.

Цементит (карбид железа) – химическое соединение углерода и железа, имеющее формулу Fe₃C. Цементит содержит 6.67 % углерода и имеет сложную ромбическую решетку с плотной упаковкой. Температура плавления цементита точно не установлена и принимается примерно равной 1500 °С. Характерной особенностью цементита является его высокая твердость: НВ для него достигает 800 МПа. Цементит обладает высокой хрупкостью.

Структурными составляющими в системе Fe–Fe₃C являются: феррит, аустенит, цементит, перлит, ледебурит. Под микроскопом и феррит, и аустенит выявляются в виде однородных полиэдрических зерен. Для феррита такая структура сохраняется до комнатных температур. В данной системе существует три типа цементита: первичный кристаллизуется при охлаждении из жидкости в виде пластин; вторичный образуется из аустенита в соответствии с линией SE диаграммы плавкости и выделяется в виде сетки по границам зерен аустенита; третичный выделяется из феррита в соответствии с ли-

нией диаграммы PQ в виде сетки вокруг зерен феррита. Типы цементита различаются только по структуре.

При эвтектоидном распаде аустенита при температуре 727 °С образуется перлит, представляющий собой смесь пластинчатых феррита и цементита. Перлит содержит 0.8 % углерода.

Ледебурит представляет собой эвтектику (механическую смесь) аустенита и первичного цементита и содержит 4.3 % углерода. Это эвтектическое превращение протекает при температуре 1147 °С. Ледебурит имеет сотовое или пластинчатое строение. При медленном охлаждении образуется сотовый ледебурит, представляющий собой пластины цемента, проросшие разветвленными кристаллами аустенита. Пластинчатый ледебурит состоит из тонких пластин цементита, разделенных аустенитом, и образуется при быстром охлаждении. Сотовое и пластинчатое строение иногда сочетаются в пределах одной эвтектической колонии.

Рассмотрим некоторые первичные и вторичные процессы кристаллизации, соответствующие различным линиям диаграммы (рис. 3.1): ABCD – линия ликвидус; AHJECF – линия солидус; линия АВ – выделение из жидкой

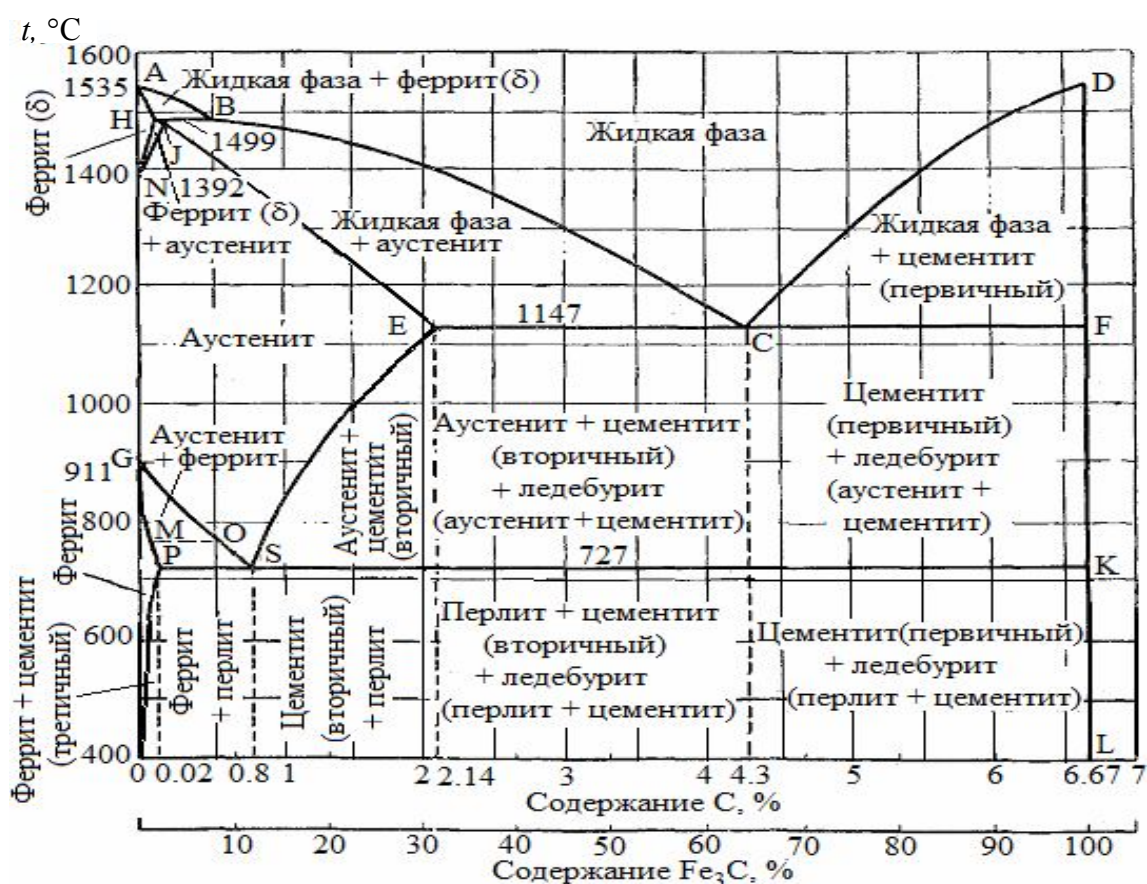


Рис. 3.1. Диаграмма плавкости системы Fe-Fe₃C

фазы δ -феррита; линия BC – выделение аустенита из жидкости; линия CD – кристаллизация первичного цементита; линия HJB соответствует выделению аустенита за счет взаимодействия δ -феррита с жидким сплавом состава B; линия ECF соответствует эвтектическому превращению $ЖС \rightarrow A_E + Ц_F$ (твердый сплав, соответствующий составу C, называется ледебуритом и представляет собой механическую смесь аустенита (состава E) и цементита); линия SE – выделение вторичного цементита из аустенита.

На линии PSK (температура 727 °C) происходит эвтектоидное превращение: $A_S \rightarrow F_P + Ц_K$ – аустенит состава S разлагается с выделением феррита состава P и цементита (состава K).

Ведущей фазой при эвтектоидном превращении является цементит. Пластинка цементита начинает расти от границы зерна аустенита, либо центром кристаллизации оказывается неметаллическое включение. Соседние области обедняются углеродом и там образуется феррит. Повторяясь многократно, этот процесс приводит к образованию зерен перлита, состоящих из параллельных пластинок цементита и феррита. При этом чем грубее и крупнее выделения цементита, тем хуже механические свойства перлита.

Эвтектоидное превращение испытывает и аустенит, входящий в состав ледебурита: при температуре ниже 727 °C ледебурит состоит из механической смеси перлита и цементита. Такой ледебурит называют превращенным ледебуритом.

Все железоуглеродистые сплавы в системе Fe–Fe₃C подразделяются на две группы: стали с содержанием углерода до 2.14 % и чугуны с содержанием углерода от 2.14 до 6.67 %. По структуре все сплавы подразделяются на доэвтектоидную сталь (содержание углерода до 0.8 %), эвтектоидную сталь (0.8 % C), заэвтектоидную сталь (0.8–2.14 % C), доэвтектический чугун (2.14–4.3 % C), эвтектический чугун (4.3 % C) и заэвтектический чугун (4.3–6.67 % C). Сталь с содержанием углерода менее 0.1 % называют техническим железом.

Доэвтектоидные стали состоят из феррита и перлита, количество перлита возрастает по мере увеличения концентрации углерода. Эвтектоидная сталь состоит из перлита. Заэвтектоидная сталь содержит перлит и цементит. Доэвтектический чугун состоит из перлита, ледебурита (превращенного) и цементита (вторичного), эвтектический чугун – из ледебурита, заэвтектический чугун – из цементита первичного и ледебурита.

3.2. Углеродистые стали

Основным конструкционным материалом является углеродистая сталь, на долю которой приходится ~90 % всей продукции черной металлургии и лишь ~10 % приходится на долю легированной стали.

Углеродистая сталь – сложный по химическому составу сплав. В нем содержатся 97.0–99.5 % железа и примеси, связанные с технологическими особенностями производства (Mn, Si), примеси, которые невозможно полностью удалить (S, P, O, N, H), и случайные примеси (Cr, Ni, Cu и др.). Содержание многих примесей зависит от способа получения стали, и лишь один элемент вводится в сталь специально – углерод.

Структуру и свойства сталей можно варьировать с помощью изменения состава и термической обработки (ТО). Большинство механических свойств изменяются при ТО, но такие свойства, как модуль нормальной упругости E и модуль сдвига G (характеристики жесткости), являются структурно-нечувствительными свойствами. Так, прочность и твердость в результате ТО могут быть увеличены в 3–5 раз, тогда как модуль упругости изменяется не более чем на 5 %.

От конструкционного материала требуется жесткость. Для придания жесткости конструктор выбирает надлежащую площадь и форму поперечного сечения. При этом действующие в детали напряжения намного меньше предела текучести. В этом случае необходимость термической обработки отпадает, но если прочностные характеристики недостаточны, прибегают к ТО.

Влияние углерода на свойства сталей. Структура сталей с концентрацией углерода менее 0.8 % состоит из феррита и перлита; эвтектоидная сталь (0.8 % C) имеет структуру перлита; если концентрация углерода больше 0.8 %, то в структуре появляется цементит. Поэтому увеличение содержания углерода приводит к повышению твердости и прочности с одновременным понижением вязкости и пластичности. Так, в интервале концентраций углерода от 0 до 1.4 % твердость непрерывно возрастает, прочность до концентрации 1.0–1.1 % возрастает, а затем начинает уменьшаться. Меняются также физические свойства, например, плотность стали уменьшается, удельное электросопротивление увеличивается.

Приведенное изменение механических (и физических) свойств связано с увеличением содержания цементита в сталях. Так, при содержании углерода в стали 0.37 % количество цементита (Ц) будет 5 %, при 0.7 % C – 10 % Ц,

при 2 % С – 30 % Ц. Твердость цементита на порядок выше твердости феррита. Поэтому твердые и хрупкие частицы цементита повышают сопротивление движению дислокаций, т. е. повышают сопротивление деформации и уменьшают пластичность и вязкость.

Повышение содержания углерода в стали облегчает переход в хладноломкое состояние. Каждая 0.1 % С повышает температуру порога хладноломкости в среднем на 20 °С и расширяет переходный интервал от вязкого состояния к хрупкому. При содержании углерода 1.0–1.1 % в стали при возрастании твердости происходит уменьшение предела прочности, что объясняется выделением по границам аустенитного зерна сетки вторичного цементита. При испытании на растяжение в этой сетке возникают большие напряжения, и цементит, будучи хрупким, разрушается.

Углерод оказывает существенное влияние на технологические свойства стали: свариваемость, обрабатываемость давлением и резанием. С увеличением содержания углерода ухудшается свариваемость, а также способность деформироваться в горячем и особенно в холодном состоянии. Лучше всего обрабатываются резанием среднеуглеродистые стали, содержащие 0.3–0.4 % С.

Влияние марганца. Марганец вводят в сталь для раскисления: $\text{FeO} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{Fe}$, а также для устранения сульфида железа FeS . Марганец – полезная примесь: повышает прочность стали, на пластичность не влияет, резко уменьшает красноломкость стали, т. е. хрупкость при высоких температурах, вызванную влиянием серы.

Влияние кремния. Кремний вводится тоже для раскисления стали: $2\text{FeO} + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$. Кремний растворяется в феррите и структурно не обнаруживается. Дегазируя сталь, кремний повышает ее плотность. Кремний повышает предел текучести стали, что снижает ее способность к вытяжке. Стали для холодной штамповки должны содержать меньше кремния.

Влияние фосфора. Фосфор в сталь переходит из чугуна. Он относится к вредным примесям. Фосфор растворяется в феррите до 1.2 %, может образовывать фосфид железа (Fe_3P). Вредное влияние фосфора сводится к тому, что он обладает большой склонностью к ликвации и образует в срединных слоях слитка сильно обогащенные участки. Фосфор повышает предел текучести, но уменьшает пластичность и вязкость.

Соединения фосфора повышают порог хладноломкости (ПХ) (каждые 0.001 % Р повышают ПХ на 20...25 °С) и уменьшают ударную вязкость.

Фосфор оказывает в некоторых случаях и положительное влияние – облегчает обрабатываемость стали режущим инструментом, а в присутствии меди повышает сопротивление коррозии.

Влияние серы. Сера попадает в сталь из руды, печных газов и из чугуна. Сера относится к вредным примесям. Качественная сталь содержит не более 0.02–0.03 % серы. С железом сера образует сульфид (FeS), входящий в эвтектику Fe–FeS с температурой плавления 988 °С. Наличие в стали легкоплавкой и хрупкой эвтектики с FeS, располагающейся по границам зерен, делает сталь хрупкой при 800 °С и выше, т. е. в области красного каления. Это явление называется красноломкостью. При 1000...1100 °С эвтектика плавится – нарушается связь между зернами и при деформации возникают трещины и надрывы.

Вредное влияние серы устраняют марганцем: $\text{FeS} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnS} + \text{Fe}$.

Сульфид марганца (MnS) при температурах горячей обработки (800...1200 °С) пластичен и под действием внешних вытягивающих сил дает продолговатые линзы.

Сернистые включения снижают механические свойства, ухудшают свариваемость и коррозионную стойкость стали. Как и фосфор, сера облегчает обрабатываемость резанием.

Верхний предел постоянных примесей в стали [%]: 0.8 Mn, 0.5 Si, 0.005 S, 0.005 P.

Влияние газообразных примесей. Азот и кислород присутствуют в стали в виде хрупких неметаллических включений – нитридов (Fe_4N), оксидов (FeO , SiO_2 , Al_2O_3), в виде твердого раствора или в свободном состоянии в виде включений в дефекты структуры.

В качестве примесей внедрения газы (O_2 , N_2) концентрируются по границам зерен, повышают ПХ и понижают сопротивление хрупкому разрушению. В качестве неметаллических включений они являются концентраторами напряжений и, располагаясь в виде скоплений, понижают предел выносливости.

Водород делает сталь хрупкой. Растворяясь в стали, водород приводит к образованию в катаных заготовках и крупных поковках флокенов, представляющих собой очень тонкие трещины (надрывы) овальной или округлой формы, имеющие в изломе вид пятен – хлопьев серебристого цвета. Металл, имеющий флокены, нельзя использовать.

При травлении или нанесении гальванопокрытий поверхность стали насыщается водородом, что также вызывает охрупчивание. Из поверхностных слоев водород может быть удален при нагревании до 150...180 °С в вакууме ($\sim 10^{-1} \dots 10^{-2}$ Па).

Неметаллические включения в процессе деформации располагаются или в виде разорванных строчек (оксиды), или в виде продолговатых линз (сульфиды), ориентированных вдоль направления прокатки. Наличие полосчатой структуры вызывает анизотропию свойств образцов, вырезанных вдоль и поперек прокатки. Так, ударная вязкость в поперечном направлении вдвое меньше, чем в продольном.

Классификация углеродистых сталей по способу раскисления. Качество стали зависит от метода получения. В зависимости от степени раскисления стали могут быть спокойными (сп), полуспокойными (пс) или кипящими (кп), что и указывается в марке стали. При одинаковом содержании углерода сп-, пс- и КП-стали практически имеют одинаковую прочность. Основное их различие состоит в пластичности, которая зависит главным образом от содержания кремния: 0.15–0.35 % – в сп-стали; 0.05–0.15 % – в пс-стали; 0.05 % – в КП-стали.

Понижение содержания кремния в феррите кипящих сталей делает их мягкими и вязкими, поэтому КП-стали хорошо штампуются в холодном состоянии, но большое содержание кислорода в этой стали повышает ПХ: КП-стали становятся хрупкими уже при –10 °С, в то время как сп-сталь может работать при температуре до –40 °С; КП-стали склонны к зональной ликвации – это дешевые, но низкокачественные стали, используемые для изготовления малозначимых деталей.

Классификация углеродистых сталей по качеству. Различают стали обыкновенного качества и качественные стали. Стали обыкновенного качества содержат большее количество серы (до 0.05 %), фосфора (до 0.04 %) и неметаллических включений, чем качественные стали. Меньшее количество примесей в качественной стали (при одинаковых концентрациях углерода со сталью обыкновенного качества) обуславливает ее большую пластичность и вязкость, особенно при низких температурах.

Стали обыкновенного качества изготавливают по ГОСТ 380–2005. Выплавка их обычно производится в крупных мартеновских печах и кислородных конвертерах. Обозначают их буквами «Ст» и цифрами от 0 до 6, напри-

мер: Ст0, Ст1, ..., Ст6. Буквы «Ст» обозначают «сталь», цифры – условный номер марки стали в зависимости от ее химического состава. В конце обозначения марки стоят буквы «кп», «пс», «сп», которые указывают на способ раскисления.

Стали обыкновенного качества подразделяются еще и по поставкам на три группы:

- 1) сталь группы А поставляется потребителям по механическим свойствам (такая сталь может иметь повышенное содержание серы или фосфора);
- 2) сталь группы Б – по химическому составу;
- 3) сталь группы В – с гарантированными механическими свойствами и химическим составом.

В зависимости от нормируемых показателей (предел прочности, относительное удлинение, предел текучести, изгиб в холодном состоянии) сталь каждой группы делится на категории, которые обозначаются арабскими цифрами.

Качественные конструкционные стали – это кислородно-конверторная, мартеновская или электросталь. Марки сталей обозначают цифрами, указывающими среднее содержание углерода в сотых долях процента, степень раскисления – буквами кп, пс, сп, например: сталь марки 10 кп содержит от 0.07 до 0.14 % углерода, кипящая. Стали подразделяют на две группы в зависимости от содержания марганца: группа I – с нормальным содержанием марганца (до 0.8 %) включает 18 марок: от 0.5 кп до марки 85; группа II – с повышенным содержанием марганца (до 1.2 %) включает 11 марок: от 15Г до 70Г, где буква Г обозначает повышенное содержание марганца.

По содержанию углерода качественные углеродистые стали подразделяются на низкоуглеродистые (до 0.25 % С), среднеуглеродистые (0.3–0.5 % С), и высокоуглеродистые конструкционные (до 0.65 % С).

Высококачественные стали содержат серы и фосфора менее 0.035 %, в связи с чем стоимость этих сталей резко возрастает. В конце обозначения марки высококачественной стали ставится буква А, например: У10А, где У – углеродистая сталь, А – высококачественная.

Классификация углеродистых сталей по назначению. В основу классификации положено содержание углерода, определяющее механические свойства сталей. Стали с содержанием углерода менее 0.25 % относятся к строительным и котельным. Низкое содержание углерода позволяет сваривать эти стали.

Для деталей машин, несущих ударные нагрузки, используют стали с содержанием углерода в пределах 0.35–0.50 % (например, Ст35, Ст40, Ст45). Эти стали подвергают термической обработке – закалке с последующим высокотемпературным отпуском.

Для пружин и рессор используют стали с содержанием углерода 0.50–0.70 %. Их применяют только после ТО.

Стали, содержащие 0.7–1.3 % С, используют для изготовления ударного или режущего инструмента. Их маркируют буквой У (У7, У8, ..., У13), где число показывает содержание углерода в десятых долях процента. Так, сталь У10 содержит 1 % углерода.

3.3. Чугуны

Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода более 2.14 % называются чугунами. По сравнению со сталью чугун обладает лучшими литейными качествами, малой способностью к пластической деформации. Чугун дешевле стали.

В зависимости от состояния углерода в чугуне различают: белый, половинчатый и серый чугуны.

Белым называется чугун, в котором при комнатных температурах весь углерод находится в связанном состоянии – в форме цементита (Ц). Такой чугун в изломе дает белый цвет и характерный металлический блеск.

Серый чугун содержит углерод в виде графита (Г), содержание углерода в виде цементита может быть не более 0.8 %. Излом детали из серого чугуна имеет серый цвет.

В половинчатом чугуне часть углерода находится в форме графита, но при этом не менее 2 % С – в форме цементита.

Процесс кристаллизации графита в железоуглеродистых сплавах называется графитизацией. Графит может кристаллизоваться из жидкой фазы при затвердевании чугуна, а также из твердой фазы при выделении из аустенита. Термодинамически цементит менее устойчив, чем графит, но для образования зародышей кристаллов графита в чугуне требуется значительная диффузия атомов углерода. Это медленно протекающий процесс, так как необходима самодиффузия атомов железа – их отвод от фронта кристаллизации графита. Поэтому, если не создавать специальных условий кристаллизации, из жидкого расплава предпочтительнее выделяется смесь А с Ц, хотя Г является

более устойчивой фазой, и, следовательно, смеси $A + \Gamma$ и $\Phi + \Gamma$ обладают меньшей свободной энергией, чем смеси $A + \text{Ц}$ и $\Phi + \text{Ц}$.

Графитизация может происходить и в твердом состоянии, поскольку цементит при высоких температурах неустойчив: $\text{Fe}_3\text{C} = 3\text{Fe} + \text{C}$. Этот процесс складывается из нескольких стадий:

1. Распад цементита и растворение атомов углерода в аустените.
2. Образование центров графитизации в аустените.
3. Диффузия атомов углерода в аустените к центрам графитизации.
4. Рост выделений графита.

Центрами зарождения графита являются мельчайшие частицы включений и примесей. Рассмотрим процесс графитизации с помощью схемы образования структур (рис. 3.2).

Предположим, что проводилось быстрое охлаждение жидкого чугуна и был получен первоначально белый чугун структуры $\text{П} + \text{Ц}$. В результате нагрева белого чугуна выше температуры A_1 (линия PSK диаграммы плавкости – рис. 3.1) П превращается в A , получается структура $A + \text{Ц}$. Выдержка при этих температурах приводит к графитизации избыточного нерастворившегося цементита ($\text{Ц} \rightarrow A + \Gamma$). Если процесс закончился полностью, то при высокой температуре структура будет состоять из $A + \Gamma$, а после охлаждения – из $\text{П} + \Gamma$. При незавершенности процесса первичной графитизации (выше A_1) сохраняется цементит и структура состоит из $A + \text{Ц} + \Gamma$ при высокой температуре или $\text{П} + \text{Ц} + \Gamma$ – при низкой.

При переходе через критическую точку A_1 аустенит превращается в перлит, и выдержка при температурах, близких к A_1 , но ниже ее, может привести к распаду цементита перлита (вторая стадия графитизации). При полностью

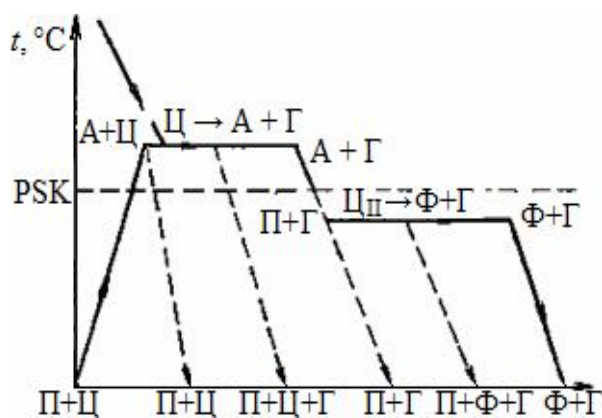


Рис. 3.2. Схема образования структур при графитизации

завершенном процессе весь цементит перлита разложится, образуется ферритно-графитная структура ($\Phi + \Gamma$), а при частичном превращении остается также перлит (структура $\text{П} + \Phi + \Gamma$).

Влияние формы графитовых включений на свойства чугуна. Структура белого чугуна при комнатной температуре состоит из Ц и П . Весь углерод находится в форме Ц ,

степень графитизации равна нулю. Белый чугун обладает высокой твердостью и хрупкостью, практически не поддается обработке режущим инструментом.

Половинчатый чугун, в структуре которого наряду с Ц имеется и Г, в машиностроении также не применяется.

В структуре серого чугуна имеется графит, количество, формы и размеры включений которого изменяются в широких пределах. Структура чугуна состоит из металлической основы и графитовых включений.

По строению металлической основы чугун разделяют на серый перлитный чугун (Ц + Г); серый ферритно-перлитный чугун (Ф + П + Г) и серый ферритный чугун – Ф + Г. Металлическая основа в этих чугунах похожа на структуру эвтектоидной, доэвтектоидной сталей и технического железа. Следовательно, по структуре данные чугуны отличаются от стали графитовыми включениями, определяющими специфические свойства чугунов.

Графит в чугунах может быть в трех основных формах: пластинчатой, шаровидной и хлопьевидной.

В обычном чугуне графит находится в виде прожилок, лепестков, пластин.

В высокопрочных чугунах, выплавленных с присадкой небольшого количества магния (до 5 %), включения графита приобретают форму шара.

И, наконец, если при отливке получить белый чугун, а затем, используя неустойчивость цементита, с помощью отжига разложить его, то образующийся графит приобретает компактную, почти равноосную, но не округлую форму. Такой графит называют хлопьевидным или углеродом отжига. Чугун с таким графитом называется ковким чугуном.

Свойства указанных чугунов зависят как от свойств металлической основы, так и от количества и характера графитовых включений.

Графит по сравнению со сталью обладает низкими механическими свойствами, и поэтому графитовые включения в первом приближении можно считать просто пустотами, трещинами. Отсюда следует, что чугун можно рассматривать как сталь, испещренную большим количеством пустот и трещин. Чем больший объем занимают графитовые включения, тем ниже свойства чугуна. При одинаковом количестве включений графита свойства чугуна будут зависеть от их формы и расположения. Чем больше в чугуне графита, тем ниже его механические свойства, чем грубее включения графита, тем больше они разобщают металлическую основу, тем хуже свойства чугуна.

Самые низкие механические свойства получаются, когда графитовые включения образуют замкнутый скелет. По мере округления графитовых включений их отрицательное влияние уменьшается.

Округлые включения шаровидного графита не создают резкой концентрации напряжений, не являются «трещинами», и чугун с шаровидным графитом имеет значительно более высокую прочность при растяжении и изгибе, чем чугун с пластинчатым графитом. Отсюда произошло его название – высокопрочный. Наряду с шаровидным графитом высокопрочные чугуны могут содержать графит вермикулярной формы (от лат. *vermiculus* – червячок). Такой графит имеет форму изогнутых лепестков, размеры которых меньше по сравнению с частицами пластинчатого графита серого чугуна. Получение вермикулярной формы графита, как в случае чугуна с шаровидным графитом, осуществляется путем обработки исходного жидкого расплава с помощью специальных лигатур, содержащих около 5 % Mg и малые добавки Ce и Ti.

Ковкий чугун с хлопьевидным графитом занимает промежуточное положение по прочности между обычным серым и высокопрочным чугуном.

По некоторым качествам серые чугуны превосходят сталь:

1. Наличие графита облегчает обрабатываемость резанием – делает стружку ломкой.
2. Чугун обладает хорошими антифрикционными свойствами, благодаря смазывающему действию включений графита.
3. Наличие графита быстро гасит вибрации и резонансные колебания.
4. Чугун почти нечувствителен к дефектам поверхности, надрезам и т. д.
5. Более низкая температура плавления и окончание кристаллизации при постоянной температуре обеспечивают жидкотекучесть и хорошую заполняемость литейной формы.

Влияние примесей на свойства чугуна. Примеси влияют на условия графитизации и, следовательно, на структуру и свойства чугуна: кремний усиливает графитизацию; марганец способствует «отбеливанию» чугуна (препятствует графитизации); сера отбеливает чугун и ухудшает литейные свойства (снижает жидкотекучесть); фосфор на процесс графитизации не влияет, улучшает жидкотекучесть (тройная эвтектика из $A + C + Fe_3P$ имеет температуру плавления 950 °C). Твердая фосфидная эвтектика повышает твердость и изнosoустойчивость чугуна.

Легирующие добавки в чугун меди и никеля способствуют графитизации, хрома – препятствуют графитизации.

Марки чугунов. Серый, высокопрочный и ковкий чугуны разделяются на марки в зависимости от значений механических свойств.

Маркировка серого чугуна определена ГОСТ 1412–85 «Чугун с пластинчатым графитом для отливок. Марки». Согласно стандарту, такой чугун маркируется буквами «СЧ» и двумя цифрами, которые показывают минимально допустимое временное сопротивление чугуна [кгс/мм^2] (0.1 МПа). Например, обозначение чугуна СЧ 30 означает, что он относится к серым чугунам с пластинчатым графитом и его $\sigma_B = 300 \text{ МПа}$ (30 кгс/мм^2). Всего стандартом предусмотрен следующий ряд марок чугунов – от СЧ 10 до СЧ 35.

Высокопрочный чугун маркируют в соответствии с ГОСТ 7293–85 «Чугун с шаровидным графитом для отливок. Марки». Марку высокопрочного чугуна обозначают буквами «ВЧ» и двумя цифрами, которые показывают его минимальное временное сопротивление [кгс/мм^2]. Например, маркировка ВЧ 50 означает, что чугун является высокопрочным и его $\sigma_B = 500 \text{ МПа}$ (50 кгс/мм^2).

В соответствии с ГОСТ 28394–89 выпускаются четыре марки чугунов с вермикулярным графитом (ЧВГ): 30, 35, 40, 45. Марка чугуна определяется временным сопротивлением разрыву при растяжении σ_B и условным пределом текучести $\sigma_{0.02}$. Обозначение марки включает буквы Ч – чугун, ВГ – форма графита (вермикулярный графит); цифры 30, 35, 40, 45 – минимальное значение временного сопротивления $\sigma_B \times 10^{-1}$, МПа.

Марки ковкого чугуна определены в ГОСТ 1215–79 «Отливки из ковкого чугуна. Общие технические условия». Он обозначается буквами «КЧ» и двумя группами цифр, которые определяют минимальное временное сопротивление [кгс/мм^2] и относительное удлинение при растяжении [%]. Например, КЧ 37–12 означает, что это марка ковкого чугуна с $\sigma_B = 370 \text{ МПа}$ (37 кгс/мм^2) и относительным удлинением 12 %.

Глава 4. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ

4.1. Основы термической обработки металлов и сплавов

Термическая обработка позволяет осуществить изменение структуры с целью получения заданных свойств. В процессе ТО изменение свойств металлов может быть очень значительным. Цель термической обработки – путем нагрева до определенной температуры и последующего охлаждения вызвать желаемое изменение строения металлов.

Для изменения свойств сплава необходимо, чтобы в результате ТО в нем произошли остаточные изменения, обусловленные фазовыми превращениями. Если металл находился в структурно неравновесном состоянии (в результате предшествующей обработки), то при нагреве вследствие увеличения подвижности атомов возможно приблизить металл к равновесному состоянию, тогда ТО происходит без фазовых превращений. Все виды термической обработки делятся на четыре группы.

I группа. По предшествующей обработке металл находится в неустойчивом состоянии. Так, холодная пластическая деформация создает наклеп – искажение кристаллической решетки. При охлаждении состав одного зерна может быть неоднородным. Неустойчивое состояние при комнатной температуре сохраняется долго. При нагреве (увеличении тепловой подвижности атомов) металл переходит в устойчивое состояние (снятие напряжений, уменьшение искажений кристаллической решетки, диффузия, рекристаллизация). Такая ТО называется *отжигом 1-го рода*.

II группа. Если в сплавах при нагреве происходит фазовое превращение (аллотропическое превращение, растворение 2-й фазы и т. д.), то нагрев выше некоторой критической температуры вызывает изменение в строении сплава. При последующем охлаждении произойдет обратное превращение. При медленном охлаждении превращение будет полным, и фазовый состав будет соответствовать равновесному состоянию. Особенности этой группы ТО являются нагрев выше температур фазового превращения и охлаждение с малой скоростью, приводящее сплав к структурному равновесию. Такая ТО называется *отжигом 2-го рода* или фазовой перекристаллизацией.

III группа. Если в сплаве при нагреве происходят фазовые превращения, то полнота обратного превращения зависит от скорости охлаждения. Теоретически можно представить такие условия охлаждения, при которых

обратное превращение совсем не произойдет, и при комнатной температуре в результате быстрого охлаждения зафиксировается состояние сплава, характерное для высоких температур. Этот процесс называется *закалкой*. Истинная закалка – это предельный случай. Чаще фиксируется не состояние сплава при высокой температуре, а определенная стадия его структурного превращения, при которой в сплаве еще не достигнуто равновесное состояние.

IV группа. Состояние закаленного сплава неустойчивое. Даже без нагрева в сплаве идут процессы, приближающие его к равновесному состоянию. Нагрев увеличивает подвижность атомов и способствует этим превращениям. При повышении температуры закаленный сплав приближается к равновесному состоянию. Нагрев закаленного сплава ниже температуры равновесных фазовых превращений называется *отпуском*. Отпуск, происходящий при комнатной температуре (идет очень медленно), называется старением.

Способность металлов растворять различные элементы позволяет при повышенных температурах атомам вещества, окружающего поверхность металла, диффундировать внутрь его, создавая поверхностный слой измененного состава. При этой обработке изменяются не только состав, но и структура поверхностных слоев, а также частично и сердцевины. Такая обработка называется химико-термической обработкой (ХТО). При ХТО изменяются и состав металла, и его структура.

Находит применение обработка, в которой сочетаются деформация и структурные превращения. Деформация должна не только придать изделию внешнюю форму, но и создать наклеп; ТО подвергается именно наклепанный металл. Такая обработка получила название термомеханической или термопластической обработки.

Отжиг 1-го рода повышает подвижность атомов, частично или полностью устраняет химическую неоднородность, уменьшает внутренние напряжения, т. е. способствует получению состояния, близкого к равновесному. При отжиге 1-го рода важное значение имеют температура нагрева и время выдержки при этой температуре, так как они определяют скорость указанных процессов. Скорость нагрева и охлаждения имеют второстепенное значение.

Различают разновидности отжига 1-го рода. *Диффузионный отжиг* (гомогенизирующий) используется для устранения химической неоднородности, возникающей при кристаллизации (дендритная ликвация). Выравнивание происходит благодаря диффузионным процессам, скорость которых зависит от температуры. Поэтому температура такого отжига составляет

$(0.8...0.9)T_{пл}$. Рекристаллизационный отжиг применяют после холодной пластической деформации для снятия наклепа и получения равновесного состояния. В результате рекристаллизации в деформированном металле образуются новые зерна, снимаются напряжения и восстанавливается пластичность металла.

Отжиг 2-го рода применяется для сплавов и металлов, испытывающих фазовые превращения при нагреве и охлаждении. При нагреве происходит превращение одной фазы в другую ($\alpha \rightarrow \beta$), а при охлаждении – обратное. Такую ТО проводят для сплавов, в которых имеются полиморфные, эвтектоидные или перитектоидные превращения, а также может быть переменной растворимость в твердом состоянии.

Закалка осуществляется для металлов и сплавов, имеющих фазовые превращения в твердом состоянии. Важнейшим фактором является скорость охлаждения. Возможны два варианта закалки: 1) простое превращение одной фазы в другую ($\alpha \rightarrow \beta$), т. е. быстрым охлаждением фиксируется высокотемпературное состояние; 2) превращение одной фазы в другую с последующим образованием новой метастабильной фазы, состав которой одинаков с составом исходной фазы ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha'$, где α' – метастабильная фаза); в этом случае при охлаждении происходит бездиффузионное превращение.

Отпуск применим к закаленным сплавам. Закаленные изделия нагревают ниже температуры фазового превращения. Основные параметры – температура нагрева и время выдержки. В результате нагрева уменьшаются внутренние напряжения, сплавы переходят в равновесное состояние.

4.2. Превращения в стали при нагреве

Температуры наиболее часто встречающихся превращений, происходящих в системе Fe–Fe₃C (см. рис. 3.1), принято условно обозначать буквой А с соответствующим индексом. Так, например, происходящее на линии PSK диаграммы плавкости превращение перлита в аустенит, или наоборот, обозначается через А₁. Если превращение происходит при нагревании, то эта температура обозначается как А_{с1}, если при охлаждении – А_{г1}. Температуру магнитного превращения сплава по линии МО диаграммы обозначают А₂, линии GOS – А₃, линии NJ – А₄ и, наконец, линии SE – А_{сг}.

В основе всех превращений лежит стремление системы к минимуму свободной энергии. Теоретически превращение перлита в аустенит должно

происходить при A_{C_1} , фактически же нужен перегрев, так как при обычных скоростях нагрева температуры критических точек повышаются. Кроме того, чем выше температура, тем быстрее совершается превращение. Превращение перлита в аустенит сопровождается полиморфным превращением, а также растворением цементита в аустените. Оно начинается с зарождения центров аустенитных зерен на поверхности раздела «феррит–цементит». Время превращения перлита в аустенит зависит от температуры. В условиях равновесия превращение протекает при постоянной температуре. Превращение в неравновесных (реальных) условиях протекает тем быстрее, чем выше температура. Превращение начинается при одной температуре, а заканчивается при другой – более высокой. Это объясняется тем, что с увеличением степени перегрева уменьшается размер критического зародыша аустенита, возрастает скорость возникновения зародышей и линейная скорость их роста. Образующиеся зерна аустенита вначале содержат углерода столько же, сколько и исходная фаза – феррит. Затем в аустените начинает растворяться вторая фаза перлита – цементит, содержание углерода в аустените увеличивается. К окончанию превращения на участках, где находились пластинки цементита, концентрация углерода в аустените становится более высокой по сравнению с участками, где до превращения был феррит. Поэтому для выравнивания состава аустенита требуется время, зависящее от температуры, при которой совершалось превращение перлита в аустенит. Чем выше температура, тем быстрее завершается диффузионный процесс перераспределения углерода в аустените.

Превращение перлита в аустенит сопровождается уменьшением удельного объема на ~1 %, в результате происходит фазовый наклеп аустенита, т. е. деформация его кристаллической решетки. Так происходит превращение в стали эвтектоидного состава. Доэвтектоидные стали после нагрева выше A_{C_1} состоят из феррита и аустенита, и только после A_{C_3} сталь приобретает строение однородного аустенита. При нагреве заэвтектоидных сталей выше A_{C_1} вначале превращение протекает так же, как и в эвтектоидных, т. е. перлит будет превращаться в аустенит, по мере дальнейшего нагревания в аустените постепенно растворяется вторичный цементит. Выше A_{CT} этот процесс заканчивается, и сталь приобретает однофазную структуру аустенита.

4.3. Превращения в стали при охлаждении

При очень медленном охлаждении стали все превращения можно установить по диаграмме плавкости Fe–Fe₃C. При 727 °С происходит эвтектоидное превращение: аустенит превращается в феррит и цементит. Термодинамическим условием такого превращения является некоторая степень переохлаждения (ниже A_1), когда свободная энергия перлита F_{Π} становится меньше свободной энергии аустенита F_A .

Рассмотрим закономерности превращения переохлажденного аустенита стали эвтектоидного состава. Образцы этой стали нагревают до температуры однородного аустенита (~770 °С). Затем их переносят в термостаты с заданной температурой, меньшей A_1 (с интервалом между изотермами 25...50 °С), и в процессе изотермической выдержки наблюдают за превращениями в аустените (методами измерения твердости, электросопротивления, магнитных характеристик). На рис. 4.1, а показано изменение степени превращения таких образцов во времени. Вначале наблюдается некоторый инкубационный (или подготовительный) период, в течение которого сохраняется переохлажденный аустенит (отрезки $0a_1$, $0a_2$ и т. д.). Точки a_1 – a_6 соответствуют началу превращения (0.5–1 % превращения аустенита), точки b_1 – b_6 – окончанию превращения.

Скорость превращения зависит от степени переохлаждения. При малых и значительных переохлаждениях превращение происходит медленно.

С увеличением степени переохлаждения устойчивость аустенита уменьшается ($0a_1 > 0a_2 > 0a_3$), но, достигнув минимума при переохлаждении ниже A_1 на 150...200 °С, вновь увеличивается ($0a_4 < 0a_5 < 0a_6$).

По полученным точкам строят диаграмму изотермического превращения переохлажденного аустенита

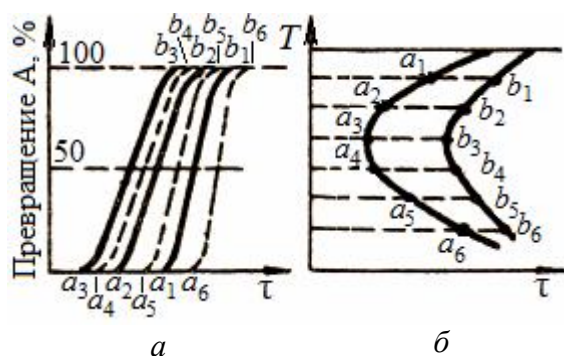


Рис. 4.1. Превращение переохлажденного аустенита в стали эвтектоидного состава

преобразования переохлажденного аустенита (рис. 4.1, б) в координатах «температура – время» ($T - \lg \tau$). Левая кривая этой диаграммы, являющаяся границей начала превращения переохлажденного аустенита, показывает зависимость инкубационного периода от степени переохлаждения. Правая кривая показывает окончание пре-

вращения аустенита, т. е. зависимость времени, необходимого для полного превращения аустенита, от степени переохлаждения. Такая диаграмма и называется диаграммой изотермического превращения аустенита (С-образная диаграмма).

Перлитное превращение эвтектоидной стали (0.8 % С) происходит при $t > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из аустенита образуется механическая смесь феррита и цементита, состав которых отличается от состава исходного аустенита. Исходный аустенит содержит 0.8 % С, а образующиеся фазы – феррит ~0.02 % С, цементит 6.67 % С. Следовательно, это превращение является диффузионным.

Максимальная скорость превращения соответствует переохлаждению ниже A_1 на 150...200 $^{\circ}\text{C}$, т. е. минимальной устойчивости аустенита. При дальнейшем понижении температуры значительно уменьшается скорость диффузии, благодаря чему увеличивается устойчивость переохлажденного аустенита. Кривые начала и конца превращений сдвигаются вправо.

При образовании перлита из аустенита ведущей фазой является цементит (в зерне аустенита всегда имеются флуктуационные обогащения углеродом, особенно вблизи границ зерна). Образовавшаяся пластинка цементита растет, удлиняется и тем самым обедняет соседние участки аустенита углеродом. Поэтому рядом с пластинкой цементита, вдоль нее, образуется пластинка феррита. Перлит занимает больший объем, чем аустенит, поэтому по мере роста перлитной колонии в аустените возникают напряжения. Это вызывает образование пластинок перлита уже с другой ориентацией. Поскольку с увеличением степени переохлаждения растет число зародышей новых зерен, количество ферритоцементитных пластинок увеличивается, а их размеры и расстояния между ними сильно сокращаются. Дисперсность образующихся фаз увеличивается также и вследствие уменьшения скорости диффузии с переохлаждением.

Перлит, сорбит, троостит представляют собой механическую смесь феррита и цементита, и эти структуры различаются только степенью дисперсности карбидной составляющей. Резкой границы между ними не существует: по мере понижения температуры постепенно совершается переход от одной структуры к другой. Твердость смеси прямо пропорциональна площади поверхности раздела между ферритом и цементитом. Поэтому с увеличением степени дисперсности фаз увеличивается их твердость. В табл. 4.1 представлена твердость различных структур.

Таблица 4.1

Твердость перлита, сорбита и троостита

Температура превращения, °С	Время превращения, с	Структура	Степень дисперсности, $\times 10^3$ м	Твердость, НВ
700	600	Пластинчатый перлит	0.77	200
675	30	Тонкопластинчатый перлит	0.5	250
650	10	Сорбит	0.25	300
550	5	Троостит	0.1	400

При $t > 500$ °С скорость диффузии достаточна для того, чтобы образовавшийся феррит содержал равновесное количество углерода. Если увеличить степень переохлаждения, то ниже изгиба С-образной кривой образуется игольчатая структура, называемая игольчатым трооститом или бейнитом. Бейнитное превращение называют также промежуточным превращением, поскольку оно происходит при температурах между перлитным – диффузионным превращением и мартенситным – бездиффузионным превращением. Главное отличие бейнита от перлитных структур – содержание углерода в феррите. При высоких температурах углерод успевает выделиться из раствора, и феррит содержит $\sim 0.01\text{--}0.02$ % С. При низких температурах ($\sim 500\text{...}250$ °С) скорости диффузии малы, углерод не успевает полностью выделиться из раствора, поэтому феррит содержит ~ 0.1 % С (400 °С) и даже 0.2 % С (300 °С).

Диаграмма изотермического превращения аустенита имеет большое значение при выборе режимов ТО.

4.4. Мартенситное превращение

При больших степенях переохлаждения, например при 230 °С, в эвтектоидной стали аустенит находится в неустойчивом состоянии. При этих температурах аллотропическое превращение $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha$ происходит в условиях, когда скорость диффузии углерода очень мала. При бездиффузионном превращении $\text{Fe}_\gamma(\text{C}) \rightarrow \text{Fe}_\alpha(\text{C})$ весь углерод, растворенный в решетке аустенита, остается в решетке феррита. Так как максимальная растворимость углерода в $\alpha\text{-Fe}$ не превышает 0.02 %, а в исходной фазе – аустените может содержаться до 2.14 % С, образуется пересыщенный твердый раствор, называемый мартенситом. Мартенсит имеет тетрагональную решетку. Атомы углерода в решетке находятся в междоузлиях: либо в центре оснований тетрагональной

призмы, либо посередине их длинных ребер. При образовании мартенсита решетка α -Fe сильно искажается, превращаясь из кубической в тетрагональную. С увеличением содержания углерода степень тетрагональности решетки мартенсита увеличивается.

Наименьшая скорость охлаждения, необходимая для образования структуры мартенсита, называется критической скоростью закалки ($v_{кр}$).

Механизм мартенситного превращения имеет ряд особенностей, отличающих его от диффузионных превращений.

Первая особенность мартенситного превращения – его бездиффузионный характер (при этом понимается не отсутствие всяких перемещений атомов, а отсутствие диффузионного перемещения атомов углерода). Мартенситное превращение заключается в закономерной перестройке решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные. Атомы перемещаются в определенных направлениях единообразно и взаимосвязано. Необходимая для этого процесса энергия получается за счет разности свободных энергий аустенита и мартенсита.

Кристаллическая решетка образующегося мартенсита в результате такого превращения закономерно ориентирована по отношению к решетке аустенита. Поэтому *вторая особенность мартенситного превращения* – ориентированность кристаллов мартенсита.

Третья особенность мартенситного превращения – возможность осуществления лишь при непрерывном охлаждении в некотором интервале температур, так как оно начинается и заканчивается для каждой стали при определенной температуре независимо от скорости охлаждения. Если изотермическую выдержку проводить в этом интервале температур, то мартенситное превращение прекращается и в структуре наряду с мартенситом будет сохраняться остаточный аустенит.

Мартенситное превращение происходит не только у сталей, оно обнаружено у многих металлов, испытывающих полиморфное (аллотропическое) превращение при быстром охлаждении.

Превращение мартенсита в аустенит при нагреве происходит диффузионно.

4.5. Превращения в закаленной стали при нагреве

Мартенсит закалки – неравновесная (метастабильная) структура. При закалке всегда возникают большие внутренние напряжения из-за объемных изменений. Для получения равновесного состояния после закалки изделия подвергают отпуску, нагревая до температур A_{C1} . Различают четыре превращения, происходящих при нагреве закаленной стали. Первое превращение происходит при нагревании до 200 °С. При 0 °С время, в течение которого половина объема мартенсита будет участвовать в начальной стадии распада, это сотни лет (из-за малой скорости диффузии). При 20 °С на этот процесс требуется ~6 лет, а при 100 °С – 50 мин. В интервале от 80 до 150...200 °С происходит так называемый двухфазный распад мартенсита – выделяются тончайшие пластины карбида. Его обозначают как ϵ -карбид или Fe_xC . В результате первого превращения при отпуске получается отпущенный, или кубический, мартенсит – смесь пересыщенного углеродом α -раствора и обособленных частиц карбида. С уменьшением тетрагональности уменьшается объем образца.

Второе превращение происходит в интервале температур 200...300 °С; остаточный аустенит превращается в отпущенный мартенсит. При этом несколько увеличивается объем. Внутренние напряжения уменьшаются.

Третье превращение происходит при 300...400 °С. Скорость диффузии увеличивается и избыточный углерод выделяется из решетки Fe_α , карбидные частички обособляются, приобретают строение Fe_3C и начинают расти. Образующаяся высокодисперсная смесь феррита и цементита называется трооститом отпуска.

Четвертое превращение протекает при нагреве выше 400 °С. Частицы карбида растут и коагулируют, в результате чего при 600 °С образуется структура сорбита отпуска.

4.6. Технология термической обработки

Термическая обработка применяется как промежуточная или как окончательная операция. Задачей промежуточной ТО является снижение твердости стали перед обработкой инструментом или давлением. Окончательная ТО преследует цель придать стали свойства, требуемые при эксплуатации. Термической обработкой повышают коррозионную стойкость, жаростойкость и

т. д. Режим ТО назначают в соответствии с критическими точками диаграммы Fe–Fe₃C (рис. 4.2) и диаграммой изотермического превращения аустенита обрабатываемой стали.



Рис. 4.2. Левый угол диаграммы состояния Fe–Fe₃C и температурные области нагрева при ТО сталей

Рассмотрим основные виды ТО, применяемые в практике.

Отжиг. Основное назначение отжига – получение равновесной структуры. Детали охлаждают медленно вместе с печью.

Диффузионный (гомогенизирующий) отжиг применяют для устранения ликвации. Отжиг осуществляется при высокой температуре и большом времени выдержки: для стали – это температура 1050...1200 °С, время 8...20 ч.

Рекристаллизационный отжиг проводится для снятия наклепа при температуре 680...700 °С в течение 30...40 мин.

Отжиг для снятия напряжений осуществляется при температуре 400...600 °С из расчета 2.5 мин на 1 мм толщины сечения.

Перекристаллизационный отжиг (отжиг на мелкое зерно). Существует несколько видов этого отжига: полный, неполный и изотермический.

Полный отжиг – нагрев на 30...50 °С выше A_{C3} , что обеспечивает перекристаллизацию – превращение исходной ферритно-перлитной структуры в мелкозернистый аустенит.

Неполный отжиг применяют для заэвтектоидной стали: нагревание на 20...50 °С выше A_{C1} . В результате отжига цементит получается в виде зерен (глобулей). Этот отжиг иначе называется сфероидизацией. В структуре стали сохраняется вторичный цементит.

При изотермическом отжиге изделие нагревают до температур выше критических точек и быстро охлаждают до температуры на 50...100 °С ниже A_{C1} , после чего выдерживают в течение времени, необходимого для полного превращения аустенита в перлит.

Нормализация – ТО стали, при которой изделие нагревают до аустенитного состояния (на 30...50 °С выше A_{C3} или A_{CT}) и охлаждают на спокойном воздухе со скоростью, соответствующей получению троостита. В результате нормализации получается более тонкое строение эвтектоида. В заэвтектоидных сталях нормализация устраняет грубую сетку вторичного цементита. Нормализация чаще всего является промежуточной операцией.

Закалка стали. Температуру нагрева при закалке определяют по диаграммам плавкости, которая вместе со скоростью охлаждения является важнейшим параметром. Доэвтектоидные стали нагревают до температуры выше критической A_{C3} на 30...50 °С. Если нагрев произведен до температуры, лежащей между A_{C1} и A_{C3} , то после охлаждения в структуре закаленной стали, кроме мартенсита, будет присутствовать феррит, что ухудшает ее свойства. Такая закалка будет неполной. Заэвтектоидные стали при закалке нагревают до температуры $A_{C1} + 40...60$ °С. После охлаждения от таких температур получают структуру мартенсита с включениями вторичного цементита, который повышает твердость и износостойкость режущего инструмента. Если заэвтектоидную сталь нагреть выше A_{CT} , то после закалки получается дефектная структура грубоиглочатого мартенсита.

Нагрев стальных изделий под закалку проводят в пламенных или электрических печах. При высоких температурах в результате взаимодействия печной атмосферы с поверхностью изделия происходит окисление и обезуглероживание стали. Окисление приводит к потерям металла, ухудшает состояние поверхностных слоев, требует очистки от окалины. Реакции окисления: $2Fe + O_2 = 2FeO$; $Fe + H_2O = FeO + H_2$; $Fe + CO_2 = FeO + CO$.

Скорость окисления особенно возрастает при температурах выше 500...550 °С. Реакции обезуглероживания ($Fe_\gamma(C)$ – аустенит): $Fe_\gamma(C) + 2H_2 \rightarrow Fe_\gamma + CH_4$; $Fe_\gamma(C) + 0.5O_2 \rightarrow Fe_\gamma + CO$. Обезуглероживание снижает твердость, износостойкость и сопротивление усталости.

Для предохранения изделий от окисления и обезуглероживания в рабочем пространстве печи создают защитную газовую среду: 21 % CO, 40 % H₂,

2 % CH₄ и 37 % N₂; 20 % CO, 20 % H₂ и 60 % N₂ или 2 % CO, 2 % H₂ и 96 % N₂. В качестве защитной атмосферы можно использовать и инертные газы: аргон или гелий.

Для получения нужной структуры детали охлаждают с различной скоростью, которая зависит от охлаждающей среды, формы изделия и теплопроводности стали. Режим охлаждения при закалке должен быть таким, чтобы исключить возникновение больших остаточных закалочных напряжений и обеспечить нужную глубину закалочного слоя. Охлаждающую способность различных сред оценивают скоростью охлаждения в области температур наименьшей устойчивости переохлажденного аустенита (650...550 °С) и в области мартенситного превращения (300...200 °С). В последнем интервале желательно замедленное охлаждение, так как в этом случае уменьшаются термические и структурные напряжения. Скорости охлаждения в различных средах приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Скорости охлаждения стали в различных средах

Закалочная среда	Скорость охлаждения, °С/с	
	при 650...550 °С	при 300...200 °С
Вода – 18 °С	600	270
Вода – 50 °С	100	270
10 %-й раствор NaCl при 18 °С	1100	300
10 %-й раствор NaOH при 18 °С	1200	300
Минеральное масло	100...150	20...50
Спокойный воздух	3	1

Охлаждающие среды должны учитывать закаливаемость и прокаливаемость данной стали. Закаливаемость – способность стали принимать закалку, т. е. приобретать высокую твердость. Закаливаемость зависит от содержания углерода в стали. Низкоуглеродистые стали (до 0.2 % С) практически не закаливаются.

Под прокаливаемостью понимают глубину проникновения закаленной зоны. Глубиной закаленной зоны принято считать расстояние от поверхности до слоя, где в структуре будут примерно одинаковые объемы мартенсита и троостита.

Чем медленнее происходит превращение аустенита в перлит, т. е. чем больше устойчивость переохлажденного аустенита, тем меньше критическая скорость закалки и тем больше прокаливаемость. Легирующие элементы

(кроме кобальта) увеличивают прокаливаемость. Укрупнение зерен аустенита при нагреве под закалку также способствует увеличению прокаливаемости. Прокаливаемость углеродистых сталей находится в прямой зависимости от содержания углерода. Для сталей с 0.8 % С это примерно 5...6 мм.

Отпуск – нагрев закаленной стали до температур ниже критической A_{c1} , выдержка при этой температуре с последующим охлаждением (на воздухе). Отпуск является окончательной термической обработкой. Цель отпуска – изменение строения и свойств закаленной стали, повышение вязкости и пластичности, уменьшение твердости. При отпуске устраняются и внутренние напряжения. В зависимости от температуры различают три вида отпуска: низкотемпературный, среднетемпературный и высокотемпературный.

При низкотемпературном отпуске закаленную сталь нагревают до 150...250 °С и после соответствующей выдержки при этой температуре (1...3 ч) получают структуру отпущенного (кубического) мартенсита. При этом частично снимаются и внутренние напряжения.

При среднетемпературном отпуске закаленную сталь нагревают до 350...400 °С. Получается структура троостита. Результатом этого отпуска является хорошее сочетание сравнительно высокой твердости и прочности с хорошей упругостью и достаточной вязкостью.

При высокотемпературном отпуске изделия нагревают до 450...650 °С. После отпуска получается структура сорбита. Цементит в этом случае приобретает зернистую структуру. Такая сталь имеет повышенную ударную вязкость при одинаковой твердости по сравнению с нормализованной сталью. Закалку с высоким отпуском иначе называют улучшением.

4.7. Химико-термическая обработка поверхности

Химико-термической обработкой называется процесс изменения химического состава, микроструктуры и свойств поверхностных слоев стальных изделий. Изменение химического состава достигается взаимодействием поверхности с окружающей средой, в которой осуществляют нагрев. С изменением химического состава изменяется фазовый состав поверхности, микроструктура и свойства. Основные параметры ХТО – температура нагрева и продолжительность выдержки. Основными процессами, протекающими в различных видах ХТО, являются диссоциация среды, абсорбция и диффузия.

Диссоциация – получение насыщающего элемента в более активном, атомарном состоянии: $2\text{NH}_3 = 2\text{N} + 3\text{H}_2$; $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$.

Абсорбция – захват поверхностью детали атомов насыщающего элемента и перемещение захваченного атома за счет диффузии в глубь изделия.

Скорости всех трех последовательных процессов должны быть согласованы. Для абсорбции и диффузии необходимо, чтобы насыщающий элемент взаимодействовал с основным металлом, образуя либо твердые растворы, либо химические соединения. Если основной металл с насыщающим элементом образует эвтектику, то ХТО невозможна.

Диффузионные процессы протекают легче при образовании твердых растворов внедрения (N, C) по сравнению с твердыми растворами замещения. Это объясняется тем, что при образовании твердых растворов замещения чужеродный атом занимает либо вакансии, либо место атома металла-растворителя. В последнем случае необходимо, чтобы основной атом был смещен из своего равновесного положения и стал бы дислоцированным (вышел в междоузлие).

Цементация – ХТО, при которой поверхность стальных деталей насыщается углеродом. Изделия нагревают в среде, легко отдающей углерод. Цементации подвергают сталь с низким содержанием углерода. Глубина цементированного слоя составляет обычно 1...2 мм. Глубиной цементации считают расстояние от поверхности до половины зоны, где в структуре наряду с перлитом имеется примерно такое же количество феррита. Степень цементации – это среднее содержание углерода в поверхностном слое (обычно не более 1.2 % C).

После цементации изделия подвергают закалке с низким отпуском, что обеспечивает высокую твердость поверхности при сохранении мягкой и вязкой сердцевины. Цементацию проводят в твердых, жидких и газообразных цементаторах (углеродистая среда).

При газовой цементации детали нагревают в атмосфере углеродсодержащих газов. Используется природный газ (92...96 % CH_4) или искусственные газы: $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$; $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Так как $\alpha\text{-Fe}$ почти не растворяет углерод, то при цементации изделия нагревают до температур выше A_3 (930...950 °C). При этой температуре сталь приобретает структуру аустенита,

растворяющего до ~2 % С. Скорость цементации равна ~0.1 мм/ч. Время цементации 8...12 ч.

В качестве твердых цементаторов используется смесь древесного угля с активаторами BaCO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 . При цементации протекают следующие реакции: $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$; $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

Реакторы с деталью помещаются в печь с температурой 900...950 °С. Время цементации составляет 20...30 ч.

После цементации поверхность стальной детали образует слой заэвтектоидной стали, состоящей из перлита и вторичного цементита. По мере удаления от поверхности вглубь содержание углерода уменьшается, следующая зона состоит из перлита эвтектоидного состава, глубже идет слой доэвтектоидной зоны, и далее – в сторону уменьшения углерода, пока структура не становится отвечающей составу исходной стали. Свойства цементированной детали формирует последующая поверхностная закалка с низким отпуском.

Азотирование – ХТО, при которой поверхностный слой насыщается азотом. Азотирование проводится с целью повышения твердости, износостойкости и повышения коррозионной стойкости. Его проводят при температуре 500...600 °С в реторте, помещенной в печь. Атомарный азот получается при диссоциации аммиака $\text{NH}_3 = 3\text{H} + \text{N}$. Атомарный азот диффундирует в металл, но скорости диффузии незначительны, поэтому азотирование – процесс длительный (40...60 ч).

Азотирование – окончательная, завершающая операция. Детали азотируют после механической и термической обработки – закалки с высоким отпуском. После такой ТО в деталях получается структура сорбита, которая сохраняется в сердцевине изделия и после азотирования и обеспечивает повышенную прочность и вязкость.

Сравнивая процессы цементации и азотирования, можно отметить следующее:

- 1) продолжительность цементации меньше продолжительности азотирования;
- 2) упрочненный слой при цементации получается более глубоким и допускает большие удельные давления при эксплуатации;
- 3) твердость цементированного слоя в 1.5–2.0 раза ниже азотированного и сохраняется только до температур 180...250 °С, в то время как азотированный слой сохраняет свою твердость до 600...650 °С.

Цианирование – ХТО, при которой поверхность одновременно насыщается азотом и углеродом. Цианированный слой обладает высокой твердостью, сопротивлением износу. Совместная диффузия углерода и азота происходит быстрее, чем каждого из этих элементов в отдельности, поэтому продолжительность цианирования занимает 0.5...2 ч. Цианируют детали при температурах 800...950 и 540...560 °С. При высокотемпературном цианировании поверхность больше насыщается углеродом, чем азотом. Для такого цианирования нужна закалка. При низкотемпературном цианировании поверхность насыщается главным образом азотом. Наибольшее распространение имеет цианирование в газовых средах.

4.8. Легирование стали

Легированными называют стали, в которые введены специальные легирующие элементы с целью придания стали определенных свойств – жаростойкости, жаропрочности, коррозионной стойкости и др. Легирующие элементы специально вводятся в сталь в отличие от остальных примесей. К наиболее распространенным легирующим элементам относятся: Cr, Ni, V, Mn, Ti, V, Mo, W.

Легирующие элементы влияют на температуру полиморфных превращений железа, т. е. на положение критических точек A_3 и A_4 . Все легирующие элементы можно разбить на две группы: к первой относятся элементы, увеличивающие устойчивость аустенита, т. е. повышающие точку A_4 и понижающие точку A_3 (Ni, Mn, Co, Cu, C, N и др.); вторая группа элементов (Cr, V, Mo, W, Si, Ti, Al, Nb и др.) увеличивает устойчивость феррита, т. е. понижает точку A_4 и повышает точку A_3 . (Хром понижает точки A_3 и A_4 .)

При легировании возможно получение сталей, имеющих однородную структуру аустенита (аустенитные стали) или структуру феррита (ферритные стали). При нагреве таких сталей фазовых превращений в них не происходит.

Легирующие элементы в сталях могут находиться:

- 1) в свободном состоянии;
- 2) в форме интерметаллических соединений с железом или между собой;
- 3) в виде неметаллических включений (оксиды, сульфиды и др.);
- 4) в карбидной фазе: в виде твердого раствора в цементите или в виде самостоятельных соединений с углеродом – специальных карбидах;

5) в форме твердого раствора в железе.

В свободном состоянии в стали будут находиться Pb, Ag, Au, которые не образуют соединений с железом и очень мало растворяются в нем. Такие стали используются редко.

Большинство легирующих элементов могут образовывать интерметаллические соединения, но лишь при концентрациях, которые практически не встречаются в промышленных сталях. Они образуются в высоколегированных сталях.

Многие элементы – раскислители дают оксиды и другие неметаллические включения. При этом образуются Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , а также сульфиды. Содержание неметаллических включений зависит от способа выплавки стали.

Карбидообразующими элементами являются элементы, расположенные в периодической системе левее железа, – Mn, Cr, V, Ti, Zr, Mo, Nb и др. Эти же элементы растворяются в железе.

Хорошо растворяются в железе элементы, расположенные правее железа в Периодической системе, – Co, Ni, Cu, а также неметаллические примеси – углерод, азот, кислород, бор.

Элементы, повышающие устойчивость феррита, с железом образуют твердые растворы замещения, изменяя при этом параметры решетки α -Fe. Изменение параметров решетки, ее искажение вызывают изменение свойств феррита: прочность стали повышается, а пластичность понижается.

Легирующие элементы с γ -Fe образуют также твердые растворы замещения. Легированный аустенит по сравнению с аустенитом углеродистой стали обладает большей коррозионной стойкостью, механической прочностью при комнатных и высоких температурах. Легированный марганцем (~13 %) аустенит обладает высоким сопротивлением износу трением. Изменяются и другие физико-химические свойства.

Карбидообразующие элементы при малом их содержании растворяются в цементите, замещая железо: $(Fe, Me)_3C$ – такой цементит называется легированным.

При большем содержании карбидообразующих элементов образуются или карбиды со сложной кристаллической решеткой типа Me_3C , Me_7C_3 , $Me_{23}C_6$, Me_6C , или прочные и высокотвердые карбиды с простой решеткой типа MeC и Me_2C , являющиеся фазами внедрения.

Маркировка легированных сталей. В России и в странах СНГ (Украина, Казахстан, Белоруссия и др.) принята разработанная ранее в СССР буквенно-цифровая система маркировки. Легирующие элементы обозначаются буквами: хром – Х, никель – Н, молибден – М, вольфрам – В, кобальт – К, титан – Т, азот – А, марганец – Г, медь – Д, ванадий – Ф, кремний – С, фосфор – П, алюминий – Ю, бор – Р, ниобий – Б, цирконий – Ц.

Первые цифры в обозначении показывают среднее содержание углерода в сотых долях процента (у высокоуглеродистых инструментальных сталей – в десятых долях процента). Цифры, стоящие после буквы, указывают на примерное содержание данного легирующего элемента. При содержании элемента менее 1 % цифра отсутствует. Так, сталь состава 0.1–0.15 % С и 1.3–1.7 % Мп обозначается 12Г2; сталь состава 0.28–0.35 % С; 0.6–1.1 % Cr; 0.9–1.2 % Мп; 0.8–1.2 % Si – 30ХГС. Буква А в конце (30ХГСА) означает, что сталь высококачественная. Марка 18ХГТ означает, что сталь содержит 0.18 % С, 1 % Cr, 1 % Мп и 1 % Ti.

В инструментальных сталях содержание углерода обозначают в десятых долях процента: сталь 9ХС содержит 0.9 % С и по одному проценту хрома и кремния. Если в стали углерода более 1 %, то цифры опускают, например сталь ХВГ, ХГ и т. д.

Глава 5. СТАЛИ И СПЛАВЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

5.1. Коррозионно-стойкие (нержавеющие) стали

Коррозией называется процесс физико-химического взаимодействия металлов и их сплавов с окружающей средой. Коррозия сопровождается образованием на поверхности металла продуктов коррозионного разрушения. Так, на стали в результате коррозии образуется ржавчина, имеющая бурый цвет. В отдельных случаях коррозия металлов не сопровождается образованием заметных количеств продуктов разрушения, и тогда ее появление обнаружить довольно сложно.

Интенсивность коррозионного разрушения зависит от свойств самого металла, от природы окружающей среды. Большинство металлов, будучи стойкими в одних средах, довольно легко разрушаются при взаимодействии с другими средами. Например, медные сплавы устойчивы во влажном воздухе, но сильно корродируют, если в атмосфере содержится аммиак; тантал и титан

тан при комнатных температурах весьма стойки во многих агрессивных средах, но становятся химически активными при температурах выше 600 °С.

Для нержавеющей стали характерной является межкристаллитная коррозия, когда продукты коррозии образуются по границам зерен и распространяются в глубь металла.

Хромистые нержавеющие стали. Основным легирующим элементом, делающим сталь коррозионно-стойкой в окислительных средах, является хром. Коррозионная стойкость хромистых нержавеющей сталей объясняется образованием на поверхности защитной плотной пассивной пленки Cr_2O_3 . Такая пленка образуется только при содержании более 12 % Cr. При таком содержании хрома потенциал стали скачкообразно изменяется от -0.6 до $+0.2$ В.

Хром с железом образуют непрерывный ряд твердых растворов, что позволяет получить хромистую сталь с большим содержанием хрома. Так как углерод связывает хром в карбиды, то хромистые стали содержат небольшое количество углерода. Распространены три типа хромистых сталей: 1) содержащие 13 % Cr; 2) с 17 % Cr; 3) с 25–28 % Cr (например, 08X13, 40X17, 15X28). Хромистые стали по структуре относятся к ферритным, при нагреве не испытывают превращений, поэтому ТО этих сталей проводят для получения структуры более однородного раствора, что и увеличивает коррозионную стойкость. Увеличение содержания углерода в хромистых сталях приводит к повышению прочности и твердости. Пластичность при этом уменьшается. Стали с 17 и 25–28 % Cr применяют для аппаратуры, работающей в очень агрессивных средах – дымящиеся HNO_3 , H_3PO_4 и др.

Хромоникелевые нержавеющие стали. Никель – аустенитообразующий элемент, сильно понижающий температуру γ – α -превращения. Поэтому стали, содержащие 18 % Cr и 9 % Ni, при комнатных температурах имеют структуру аустенита. Нержавеющие аустенитные стали обладают более высокой коррозионной стойкостью и лучшими технологическими свойствами. Они сохраняют прочность до более высоких температур и в то же время не теряют пластичности при низких температурах.

Практическое применение находят три класса хромоникелевых сталей:

1. Аустенитные стали (04X18Ni10, 12X18Ni9T и др.) с устойчивым аустенитом пластичны, хорошо свариваются, обладают повышенной жаропрочностью и коррозионно-стойки.

2. Аустенитно-мартенситные стали (09X15H8I0, 09X17H7I0, 08X17H5M3) имеют несколько большую склонность к коррозии по сравнению с аустенитными, но превосходят их по прочности.

3. Аустенитно-ферритные стали (I2X2IН5Т, 08Х22Н6Т). Свойства этих сталей зависят от соотношения ферритной и аустенитной фаз.

Все классы нержавеющей сталей подвержены трем основным видам коррозионного разрушения:

- общей коррозии, заключающейся в равномерном по всей поверхности распространении коррозии в глубь металла;
- межкристаллической коррозии;
- коррозионному растрескиванию.

Главным фактором, определяющим стойкость против общей коррозии, является содержание хрома. Большинство нержавеющей аустенитных сталей содержат около 18 % Cr и обладают приблизительно одинаковой стойкостью; им уступают стали с 14 %-м содержанием Cr, но зато превосходят двухфазные стали, содержащие 21 % Cr.

Межкристаллитная коррозия зависит от содержания углерода, а также от наличия элементов-стабилизаторов. Весьма стойки к межкристаллитной коррозии стали с пониженным содержанием углерода ($<0.03\%$) и стали с добавкой титана или ниобия. Объяснение межкристаллитной коррозии дает «теория обеднения». Границы зерен являются переходной зоной между зернами. Если проникновение растворенной примеси в межзеренную зону снижает избыточную энергию границ, то концентрация этой примеси в зоне повышается. Углерод снижает избыточную энергию границ, поэтому происходит межкристаллитная внутренняя адсорбция углерода по границам зерен. На границе концентрация углерода становится больше, чем в зерне. При нагреве по границам образуются карбиды хрома, главным образом Cr_{23}C_6 , причем диффузия углерода к границам протекает быстрее, чем диффузия хрома. На образование Cr_{23}C_6 идет в основном хром с границ и из пограничных зон аустенита. В результате в пограничной зоне снижается концентрация хрома (становится меньше 12.5 %), и зона теряет коррозионную стойкость. Лист из нержавеющей стали, пораженной межкристаллитной коррозией, при постукивании не издает металлического звука. Выделение карбидов по границам зерен отрицательно влияет также на пластичность металлов.

Коррозионное растрескивание, или коррозия, под напряжением ускоряется при недостаточной стабильности аустенита в отношении γ – α -превращения. Поэтому увеличение устойчивости аустенита относительно мартенситного превращения достигается увеличением содержания аустенитообразующих элементов, что приводит к повышению сопротивления коррозионному растрескиванию.

5.2. Жаростойкие стали и сплавы

Жаростойкость (окалиностойкость) характеризуется сопротивлением металла окислению при высоких температурах. Начальная стадия окисления стали – химический процесс. Но дальнейшее окисление уже сложный процесс, заключающийся не только в химическом взаимодействии кислорода с металлом, но и в диффузии атомов кислорода и металла через многофазный окисленный слой.

При температурах ниже эвтектоидной (570 °C) оксидный слой будет состоять из двух зон оксидов: Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Кристаллическая структура этих оксидов сложна, и скорость диффузии в них очень мала.

При температурах выше 570 °C структура окалина состоит из трех оксидов: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO , причем основным слоем окалина является FeO . Скорость окисления возрастает при переходе через эвтектоидную температуру, что является следствием более ускоренной диффузии атомов сквозь простую кристаллическую решетку вюстита (FeO), кристаллизующуюся, как и фазы внедрения, с дефицитом в неметаллических атомах (кислорода).

Жаростойкость определяется качеством образующихся оксидных пленок. На сохранность пленок влияет целый ряд факторов: значение и характер внутренних напряжений и внешних механических нагрузок; механические свойства самой пленки, в первую очередь ее прочность и пластичность; сцепление пленки с металлом; разность линейных и объемных коэффициентов теплового расширения металла и защитной пленки. Наиболее характерные типы разрушений пленок на металлах:

- образование пузырей (в том числе и газонепроницаемых) – прочность пленки велика, а адгезия к поверхности металла мала;
- разрыв, разрушение пленки на неровных поверхностях, растрескивание при сдвиге возникают при недостаточной прочности пленки.

Влияние состава сплава на жаростойкость. Действие легирующих добавок к стали с целью повышения ее жаростойкости сводится к следующему:

- атомы легирующего элемента входят в решетку оксида основного металла, уменьшая его дефектность и, соответственно, скорость диффузии в решетке;

- легирующий элемент образует на поверхности сплава свой защитный оксид, препятствующий окислению основного металла;

- легирующий элемент с основным металлом образуют двойные оксиды типа шпинелей (FeCr_2O_4 , FeAl_2O_4 , NiCr_2O_4 и др.), обладающих повышенными защитными свойствами.

Влияние углерода. При высоких температурах (выше 800 °С) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления, а также обезуглероживание уменьшаются вследствие более интенсивного образования СО, что приводит к торможению окисления железа, самоторможению окисления углерода и усилению образования в окалине газовых пузырей. Сера, никель, фосфор и марганец не влияют на окисление железа. Титан, медь, кобальт, бериллий замедляют окисление, что связано с повышением защитных свойств образующейся окарины. Хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа из-за образования плотных оксидных пленок. Эти элементы широко применяют для легирования с целью повышения жаростойкости. Хром (содержанием до 30 %) значительно повышает жаростойкость, но высокохромистые стали являются ферритными и трудно поддаются ТО в отличие от мартенситных низкохромистых сталей. Алюминий и кремний в количестве до 10 и 5 % соответственно еще сильнее повышают жаростойкость, но такие стали тверды и хрупки, что затрудняет их обработку. Основой жаростойкого легирования является хром, а для дополнительного повышения жаростойкости вводят или Al, или Si, или вместе в количестве 4–5 %.

Ванадий, вольфрам и молибден сильно ускоряют окисление стали при высоких температурах, которое иногда носит катастрофический характер, что обусловлено легкоплавкостью и летучестью оксидов этих элементов или эвтектик.

5.3. Жаропрочные стали и сплавы

Жаропрочность – это способность материала противостоять механическим нагрузкам при высоких температурах. Жаропрочные материалы ис-

пользуются для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, когда имеет место явление ползучести.

Критериями оценки жаропрочности металлов является предел длительной прочности и ползучести.

Пределом длительной прочности называется максимальное напряжение, которое приводит к разрушению образца при заданной температуре за определенное время, соответствующее условиям эксплуатации изделий. Предел длительной прочности обозначают σ_t^t , где индексы « t » и « t » указывают температуру и время испытаний.

Пределом ползучести называют напряжение, вызывающее заданную суммарную деформацию за определенное время при заданной температуре. Предел ползучести обозначают $\sigma_{\delta/\tau}^t$, где t – температура, δ – суммарное удлинение, τ – время. Для деталей, длительное время работающих при повышенных температурах, обычно задается скорость ползучести на установившейся стадии процесса, например 0.1 % за 10^4 ч или за 10^5 ч.

Классификация жаропрочных сталей и сплавов. В качестве современных жаропрочных материалов можно отметить перлитные, мартенситные и аустенитные жаропрочные стали, никелевые и кобальтовые жаропрочные сплавы, тугоплавкие металлы.

При температурах до 300 °С обычные конструкционные стали имеют высокую прочность, нет необходимости использовать высоколегированные стали.

Для работы в интервале температур 350...500 °С применяют легированные стали перлитного, ферритного и мартенситного классов.

Перлитные жаропрочные стали. К этой группе относятся котельные стали и сильхромы. Эти стали применяются для изготовления деталей котельных агрегатов, паровых турбин, двигателей внутреннего сгорания. Стали содержат относительно мало углерода. Легирование сталей хромом, молибденом и ванадием производится для повышения температуры рекристаллизации (марки 12Х1МФ, 20Х3МФ). Используются в закаленном и высокоотпущенном состоянии. Иногда закалку заменяют нормализацией. В результате этого образуются пластинчатые продукты превращения аустенита, которые обеспечивают более высокую жаропрочность. Предел ползучести этих ста-

лей должен обеспечить остаточную деформацию в пределах 1 % за время 10 000...100 000 ч работы.

Перлитные стали обладают удовлетворительной свариваемостью, поэтому используются для сварных конструкций (например, трубы пароперегревателей).

Мартенситные жаропрочные сплавы. Для деталей газовых турбин применяют сложнолегированные стали мартенситного класса 12Х2МФСР, 12Х2МФБ, 15Х12ВНМФ. Увеличение содержания хрома повышает жаростойкость сталей. Хром, вольфрам, молибден и ванадий повышают температуру рекристаллизации, образуются карбиды, повышающие прочность после термической обработки. Термическая обработка состоит из закалки от температур выше 1000 °С в масле или на воздухе и высокого отпуска при температурах выше температуры эксплуатации.

Аустенитные жаропрочные сплавы применяются при рабочих температурах 500...700 °С. Из этих сталей изготавливают клапаны двигателей, лопатки газовых турбин, сопловые аппараты реактивных двигателей и т. д.

Основными жаропрочными аустенитными сталями являются хромоникелевые стали, дополнительно легированные вольфрамом, молибденом, ванадием и другими элементами. Стали содержат 15–20 % хрома и 10–20 % никеля. Они обладают жаропрочностью и жаростойкостью, пластичны, хорошо свариваются, но затруднена их обработка резанием и давлением, охрупчиваются в интервале температур около 600 °С из-за выделения по границам различных фаз.

По структуре стали подразделяются на две группы:

1. Аустенитные стали с гомогенной структурой 17Х18Н9, 09Х14Н19В2БР1, 12Х18Н12Т. Содержание углерода в этих сталях минимальное. Для создания большей однородности аустенита стали подвергаются закалке при 1050...1100 °С в воде, затем для стабилизации структуры – отпуску при 750 °С.

2. Аустенитные стали с гетерогенной структурой 37Х12Н8Г8МФБ, 10Х11Н20ТЗР.

Термическая обработка сталей включает закалку при 1050...1100 °С. После закалки – старение при температуре выше эксплуатационной (600...750 °С). В процессе выдержки при этих температурах в дисперсном виде выделяются карбиды, карбонитриды, вследствие чего прочность стали повышается.

Никелевые сплавы преимущественно применяют в деформированном виде. Они содержат более 55 % никеля и минимальное количество углерода (0.06–0.12 %). По жаропрочным свойствам превосходят лучшие жаропрочные стали.

По структуре никелевые сплавы разделяют на гомогенные (нихромы) и гетерогенные (нимоники).

Основой нихромов является никель, а основным легирующим элементом – хром (ХН60Ю, ХН78Т). Нихромы не обладают высокой жаропрочностью, но они очень жаростойки. Их применяют для малонагруженных деталей, работающих в окислительных средах, в том числе и для нагревательных элементов.

Нимоники являются четвертными сплавами никель – хром (около 20 %) – титан (около 2 %) – алюминий (около 1 %) (ХН77ТЮ, ХН70МВТЮБ, ХН55ВМТФКЮ). Используются только в термически обработанном состоянии. Термическая обработка состоит из закалки при 1050...1150 °С на воздухе и отпуска – старения при 600...800 °С.

Увеличение жаропрочности сложнолегированных никелевых сплавов достигается упрочнением твердого раствора введением кобальта, молибдена, вольфрама.

Сплавы на основе тугоплавких металлов. Основными материалами, которые могут работать при температурах выше 900 °С (до 2500 °С), являются сплавы на основе тугоплавких металлов: вольфрама, молибдена, ниобия и др.

Температуры плавления основных тугоплавких металлов: вольфрам – 3400 °С, тантал – 3000 °С, молибден – 2640 °С, ниобий – 2415 °С, хром – 1900 °С.

Высокая жаропрочность таких металлов обусловлена большими силами межатомных связей в кристаллической решетке и высокими температурами рекристаллизации.

Наиболее часто применяют сплавы на основе молибдена. В качестве легирующих добавок в сплавы вводят титан, цирконий, ниобий. С целью защиты от окисления проводят силицирование, на поверхности сплавов формируют слой MoSi_2 толщиной 0.03...0.04 мм. При температуре 1700 °С силицированные детали могут работать 30 ч.

Вольфрам – наиболее тугоплавкий металл. Его используют в качестве легирующего элемента в сталях и сплавах различного назначения, в электротехнике и электронике (нити накала, нагреватели в вакуумных приборах).

В качестве легирующих элементов к вольфраму добавляют молибден, рений, тантал. Сплавы вольфрама с рением сохраняют пластичность до -196°C и имеют предел прочности 150 МПа при температуре 1800°C .

Список рекомендуемой литературы

Арзамасов В. Б., Волчков А. Н., Головин В. А. Материаловедение и технология конструкционных материалов: учеб. для вузов. М.: Высш. шк., 2007. 448 с.

Греков Ф. Ф., Рябенко Г. Б., Смирнов Ю. П. Кристаллохимия. Структурная кристаллография: учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2006.

Колесов С. Н., Колесов И. С. Материаловедение и технология конструкционных материалов. М.: Высш. шк., 2007. 535 с.

Материаловедение: учеб. для вузов/ под общ. ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. 648 с.

Материаловедение. Технология конструкционных материалов/ ред. В. С. Чередниченко. М.: Омега-Л, 2007. 736 с.

Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение: учеб. для вузов. СПб.: Химиздат, 2007. 736 с.

Ульянина И. Ю. Материаловедение в схемах-конспектах: учеб. пособие. М.: Изд-во МГИУ, 2006. Ч. 1.

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	4
1.1. Общие сведения о металлах.....	4
1.2. Кристаллическая решетка.....	5
1.3. Полиморфизм. Аллотропия	7
1.4. Реальные кристаллы. Дефекты кристаллической структуры	10
1.4.1. Точечные дефекты	10
1.4.2. Линейные дефекты	11
1.5. Свойства материалов.....	14
1.5.1. Механические свойства. Напряжения и деформация. Упругая и пластическая деформация. Хладноломкость. Конструктивная прочность материалов. Характеристики надежности	14
1.5.2. Разрушение металлов.....	17
1.5.3. Количественные характеристики механических свойств. Способы определения	18
1.6. Кристаллизация металла.....	27
Глава 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ СПЛАВОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ.....	30
2.1. Двухкомпонентные сплавы	31
2.1.1. Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях (изоморфные смеси).....	31
2.1.2. Эвтектические сплавы.....	32
2.1.3. Образование конгруэнтно-плавящегося химического соединения.....	35
2.1.4. Диаграмма состояния системы с неинвариантным перитектическим равновесием	36
2.1.5. Диаграммы состояния систем с incongruently-плавящимися промежуточными фазами	37
Глава 3. ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ СПЛАВЫ.....	38
3.1. Диаграмма плавкости системы Fe–Fe ₃ C.....	38
3.2. Углеродистые стали.....	42
3.3. Чугуны	47
Глава 4. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ.....	52
4.1. Основы термической обработки металлов и сплавов	52
4.2. Превращения в стали при нагреве.....	54
4.3. Превращения в стали при охлаждении.....	56
4.4. Мартенситное превращение	58
4.5. Превращения в закаленной стали при нагреве	60
4.6. Технология термической обработки.....	60
4.7. Химико-термическая обработка поверхности.....	64

4.8. Легирование стали	67
Глава 5. СТАЛИ И СПЛАВЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	69
5.1. Коррозионно-стойкие (нержавеющие) стали.....	69
5.2. Жаростойкие стали и сплавы	72
5.3. Жаропрочные стали и сплавы	73
Список рекомендуемой литературы	78

Кузнецов Владимир Владимирович
Рубцов Эдуард Русланович
Шкуряков Николай Павлович

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
Железоуглеродистые сплавы
Строение. Структура. Свойства

Учебное пособие

Редактор И. Г. Скачек

Подписано к печати 29.12.2013. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 5,0.

Тираж 75 экз. Заказ .

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
198376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»

В. В. КУЗНЕЦОВ Э. Р. РУБЦОВ Н. П. ШКУРЯКОВ

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ.
ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ.
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2014

УДК 620.22(075)

ББК ЖЗя7

К89

Кузнецов В. В., Рубцов Э.Р., Шкуряков Н.П.

К89 Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе. Неметаллические материалы: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 80 с.

ISBN

Содержит основные сведения о закономерностях формирования структуры, строения и свойствах цветных металлов и сплавов на их основе. Показана роль неметаллических материалов при использовании их в качестве конструкционных. Рассмотрена взаимосвязь физико-механических свойств конструкционных материалов со структурой материала.

Предназначено для студентов специальности **XXXX**, а также может быть полезно инженерно-техническим работникам в этой области знаний.

УДК 620.22(075)

ББК ЖЗя7

Рецензенты:

Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

ISBN

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014

Введение

К конструкционным материалам наряду с черными металлами относят целый класс так называемых цветных металлов и сплавов на их основе, которые обладают рядом только им присущих физико-химических свойств. Это медь, алюминий, магний, титан, бериллий, магний и ряд других. Они применяются в самолетостроении, космическом материаловедении, радиотехнике, электронике, медицине и пр. Кроме металлических материалов в качестве конструкционных широко используют и неметаллические материалы: полимеры, пластмассы, композиты, стекла, керамику и пр. Неметаллические материалы обладают не только высокой механической прочностью, легкостью, термической и химической стойкостью, высокими электроизоляционными характеристиками, оптической прозрачностью, но и другими, часто уникальными свойствами.

Значительный вклад в создание неметаллических конструкционных материалов внесли отечественные ученые. В основе производства синтетических пластмасс (фенопластов) лежат результаты исследований, проведенных Г. С. Петровым (1907–1914). Структурная теория химического строения органических соединений разработана русским химиком А. М. Бутлеровым. Исследования С. В. Лебедева позволили впервые в мире осуществить промышленный синтез каучука (1932). Н. Н. Семеновым разработана теория цепных реакций (1930–1940) и распространена на механизм цепной полимеризации. Успешное развитие химии и физики полимеров связано с именами: П. П. Кобеко, В. А. Каргина, А. П. Александрова, С. С. Медведева, С. Н. Ушакова, В. В. Коршака и др. Важный вклад в развитие химии кремнийорганических полимеров, широко применяемых в качестве термостойких материалов, внесен К. А. Андриановым. Такие материалы позволили повысить сроки службы деталей и узлов машин и установок, снизить массу конструкций, сэкономить дефицитные цветные металлы и сплавы, снизить стоимость и трудоемкость обработки.

Рациональный выбор конструкционных материалов и совершенствование технологических процессов их обработки обеспечивают надежность конструкций, снижают себестоимость и повышают производительность труда.

Глава 1. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1. Медь и ее сплавы

Медь – металл розовато-красного цвета с плотностью $8,95 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления $1083 \text{ }^\circ\text{C}$. Медь кристаллизуется в ГЦК решетке и не имеет полиморфных превращений. На воздухе при наличии влаги и углекислого газа медь медленно окисляется, покрываясь пленкой так называемой патины зеленого цвета, которая является щелочным карбонатом меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Эта пленка в определенной мере защищает медь от дальнейшей коррозии.

Чистая медь обладает высокой электропроводностью (второе место после серебра), пластичностью, коррозионной стойкостью в пресной и морской воде, а также в ряде химических сред. Механические свойства меди в литом состоянии: $\sigma_{\text{в}} = 160 \text{ МПа}$, $\delta = 25 \%$; в горяче деформированном: $\sigma_{\text{в}} = 250 \text{ МПа}$, $\delta = 50 \%$.

Около половины производимой меди используется в электро- и радиотехнике. Электрическая проводимость меди зависит от содержания примесей. При содержании даже небольшого количества примесей электрическая проводимость резко падает. Для проводов применяют электролитическую медь марок МЗ, содержащую $99,5 \%$ Cu, М2 – $99,7 \%$, М1 – $99,9 \%$ Cu, М0 – $99,95 \%$, М00 – $99,99 \%$ Cu (ГОСТ 859–2001).

Вредными примесями, снижающими механические и технологические свойства в меди являются висмут, свинец и сера. Эти примеси в меди почти не растворимы, дают легкоплавкие эвтектики и вызывают красноломкость. Опасными являются газообразные примеси – кислород, водород. Так, медь, содержащая кислород (в виде Cu_2O), при нагреве в среде водорода поглощает его и при дальнейшей диффузии в глубь металла протекает реакция $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Пары воды создают высокое давление внутри несплошностей металла, при этом возможны разрывы и трещины. Это явление получило название «водородная болезнь» меди.

Медь хорошо деформируется, сваривается и паяется. Ее недостатком является сравнительно плохая обрабатываемость резанием. Соединение деталей из меди и ее сплавов часто выполняют посредством твердой и мягкой пайки. Твердые припои изготавливают на основе меди и цинка с добавкой серебра; температура их плавления составляет $600 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Мягкие припои изготавливают из сплавов олова со свинцом; температура их плавления $200 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сплавы меди устойчивы к коррозии, обладают хорошими антифрикционными, технологическими и механическими свойствами и широко используются в качестве конструкционных материалов. По технологическим характеристикам различают *деформируемые и литейные медные сплавы*, по химическому составу их делят на *латуни и бронзы*. *Латуни* – сплавы меди с цинком, а *бронзы* – сплавы меди с другими элементами.

Медные сплавы обозначают начальной буквой сплава Л – латунь или Бр – бронза, после чего следуют первые буквы основных элементов, образующих сплав: О – олово, Ц – цинк, Мц – марганец, А – алюминий, Ж – железо, Ф – фосфор, Б – бериллий, Х – хром, Н – никель и т. д., а после них цифры, указывающие содержание легирующих элементов в процентах. В деформируемых латунях не указывается содержание цинка, а в деформируемых бронзах – содержание меди: их концентрации определяются по разности. Например, ЛЖМц-59-1-1 – латунь, содержащая (%): 59 Cu, 1 Fe, 1 Mn и остальное – цинк; или БрОФ6,5-0,15 – бронза: 6,5 Sn, 0,15 P, остальное – медь.

Порядок цифр в обозначениях марок деформируемых и литейных сплавов различен. В марках деформируемых латуней и бронз цифры, отделенные друг от друга дефисом, ставятся в конце обозначения и расположены в той же последовательности, что и буквы, например ЛА60-1-1 или БрОЦ4-3.

В литейных латунях и бронзах содержание всех компонентов сплавов в процентах, в том числе, содержание цинка приведены сразу же после обозначающих их букв. Содержание меди в литейных сплавах определяется по разности от 100 %. Например, ЛЦ16К4 – литейная латунь, содержащая 16 % Zn, 4 % Si, остальное медь; Бр05Ц5С5 – литейная бронза, содержащая 5 % Sn, 5 % Zn, 5 % Pb, остальное – медь.

Латуни. На рис. 1.1 приведена часть диаграммы плавкости Cu–Zn, содержащая область однофазных (α -) и двухфазных ($\alpha + \beta$)-латуней.

Однофазная α -латунь представляет собой твердый раствор цинка в меди – 39 %-й (мол.) при комнатной температуре и 32 %-й при температуре 902 °С. Однофазная α -латунь характеризуется высокой пластичностью. При содержании более 39 % Zn в структуре проявляется хрупкая β -фаза, представляющая собой твердый раствор с решеткой ОЦК на базе соединения CuZn.

Существуют две модификации β -фазы: выше 454...486 °С устойчива гомогенная пластичная β -фаза, имеющая неупорядоченное расположение атомов, ниже этих температур – более твердая и хрупкая β -фаза, характеризующаяся упорядоченным расположением атомов меди и цинка.

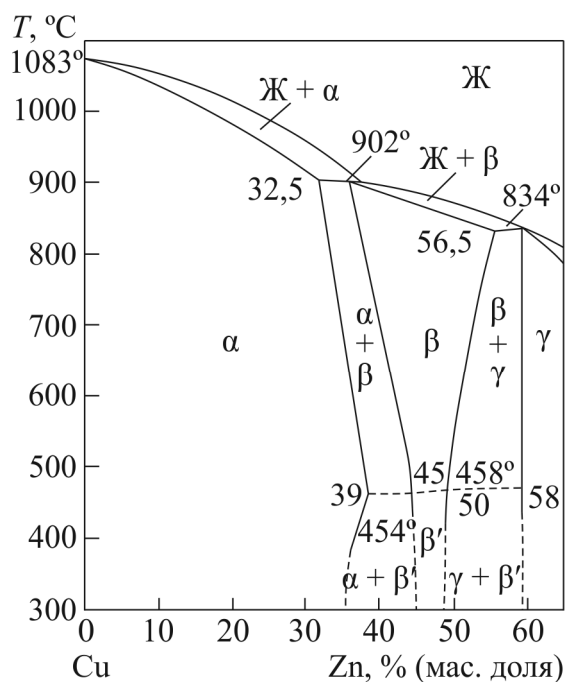


Рис. 1.1. Диаграмма состояния медь–цинк

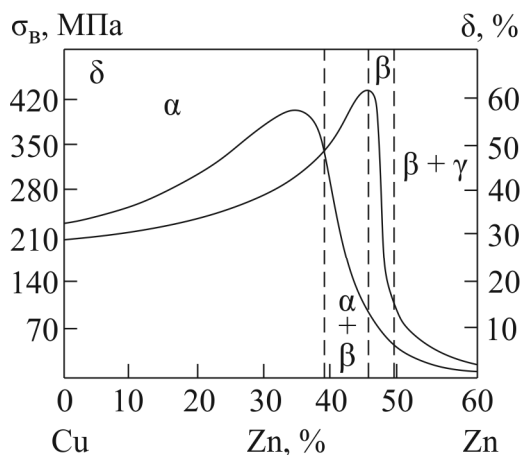


Рис. 1.2. Механические свойства латуней

На практике находят применение α - и $\alpha + \beta$ -латуни. Цинк очень сильно влияет на механические свойства латуней (рис. 1.2): до определенных пределов его содержания повышается прочность латуни при одновременном увеличении пластичности. При высоких содержаниях цинка и пластичность, и прочность резко падают; β -латунь обладает максимальной прочностью ($\sigma_b = 420$ МПа). Максимальная пластичность – при 30 % Zn. Переход через границу однофазной области (39 % Zn) снижает пластичность и прочность.

α -латуни редко легируют дополнительно другими элементами. Цинк дешевле меди, поэтому чем больше цинка в латуни, тем ниже ее стоимость. Из однофазных α -латуней холодным деформированием изготавливают ленты, гильзы патронов, трубки теплообменников, проволоку.

$\alpha + \beta$ -латуни легируют дополнительно алюминием, железом и никелем для увеличения прочности и улучшения обрабатываемости на станках. Высокими антикоррозионными свойствами обладают латуни, легированные оловом и называемые морскими латунями.

Оловянистые бронзы. Диаграмма состояния системы медь–олово (рис. 1.3) характеризуется сравнительно большим интервалом температур между линиями ликвидуса и солидуса, что обуславливает повышенную склонность оловянистых бронз к ликвации.

Предельная растворимость олова в меди составляет 15,8 %. При содержании олова 5–6 % в структуре появляется $(\alpha + \beta)$ -эвтектоид, в котором δ -фаза представляет собой твердое и хрупкое соединение $Cu_{31}Sn_8$. С появлением

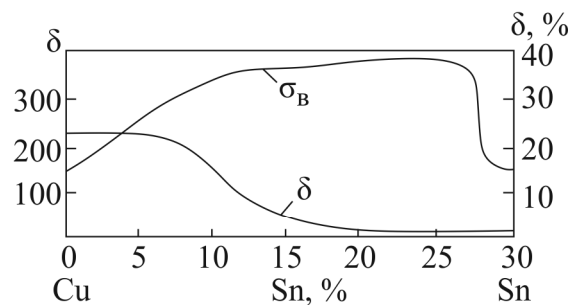
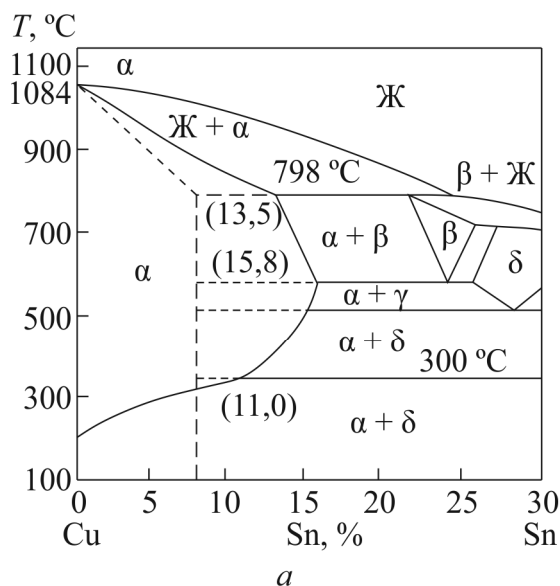


Рис. 1.3. Диаграмма состояния системы Cu–Sn (а) и зависимость свойств оловянной бронзы от содержания олова (б)

δ-фазы снижаются пластичность и вязкость сплавов. При концентрации олова 9–11 % в структуре увеличивается количество хрупкой составляющей – Cu_3Sn , что исключает возможность пластической деформации. Такие бронзы применяются только в литом состоянии.

Литые оловянные бронзы с цинком и свинцом имеют высокие литейные свойства: малую объемную усадку (менее 1 %) и хорошую жидкотекучесть. Бронзы с 9–10 % Sn являются одним из лучших антифрикционных материалов и применяются для изготовления подшипников скольжения. Для улучшения антифрикционных свойств в состав бронз вводят свинец.

Литые оловянные бронзы имеют предел прочности $\sigma_B = 170 \dots 200$ МПа при относительном удлинении 5–10 %.

Среди оловянных бронз выделяют «колокольную» бронзу. Она содержит около 20 % Sn с небольшими добавками других элементов.

Коррозионная стойкость литейных бронз позволяет использовать их в качестве арматуры в агрессивных средах.

Из безоловянных бронз наибольшее применение нашли алюминиевые, кремниевые и бериллиевые бронзы.

Алюминиевые бронзы. Медь образует с алюминием широкую область α-твердых растворов замещения с ГЦК решеткой, а также β-фазу на основе Cu_3Al . β-фаза претерпевает эвтектоидное превращение при 565 °С по реакции $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$.

Сплавы, содержащие до 9 % Al, однофазные и состоят только из α-твердого раствора алюминия в меди. Увеличение содержания Al более 9 % при-

водит к появлению в структуре эвтектоида $\alpha + \gamma_2$, в котором γ_2 представляет собой твердое и хрупкое соединение $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$.

Алюминиевые бронзы могут подвергаться термической обработке – улучшению. При нагреве до температуры около 900 °С они приобретают однофазное строение β -твердого раствора, который в результате закалки переходит в игольчатую структуру, подобную мартенситной. Отпуск позволяет в широких пределах менять свойства алюминиевых бронз.

Высокие антифрикционные свойства алюминиевых бронз обеспечиваются гетерогенной структурой, состоящей из мягкой основы α -твердого раствора и твердых дисперсных включений эвтектоида. Дополнительное легирование алюминиевых бронз железом (до 5,5 %), марганцем (до 2 %) и никелем (до 5,5 %) повышает их механические свойства; введение никеля, кроме того, увеличивает жаропрочность и сопротивляемость коррозии.

Алюминиевые бронзы по коррозионной стойкости в морской воде и тропической атмосфере превосходят оловянные бронзы и латуни и конкурируют с хромоникелевыми аустенитными коррозионно-стойкими сталями.

Кремнистые бронзы. Растворимость кремния в меди составляет 5,3 % при 842 °С. Кремнистые бронзы обычно содержат до 3 % Si. Часто их дополнительно легируют никелем или марганцем.

Кремнистые бронзы обладают хорошими литейными свойствами. Их обычно используют в качестве заменителя оловянных бронз, например бронза БрКЦ4-4 может заменять БрОЦС5-5-5

из-за более высоких механических свойств и коррозионной стойкости.

Бериллиевые бронзы. Медь образует с бериллием α -твердые растворы замещения с ГЦК структурой (рис. 1.4). С понижением температуры растворимость бериллия в меди падает с 2,7 % при 886 °С до 0,2 % (мас.) при 300 °С, что позволяет достичь значительного упрочнения при термической обработке.

При нагреве бериллиевой бронзы, содержащей 2,0–2,5 % Be, до 760...780 °С образуется однородный α -твердый раствор. После закалки структура сохраняется при комнатной температуре.

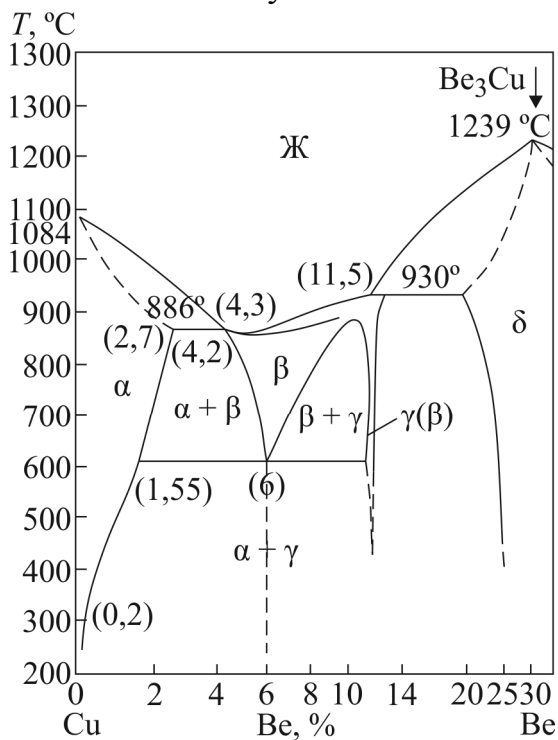


Рис. 1.4. Диаграмма состояния системы Cu–Be

Закаленная бериллиевая бронза БрБ2 имеет малую прочность ($\sigma_B = 500$ МПа) при высокой пластичности ($\delta = 30$ %). В результате старения при 300...350 °С из пересыщенного α -твердого раствора выделяются дисперсные частицы γ -фазы (CuBe). Дисперсионное твердение резко увеличивает прочностные свойства: $\sigma_B = 1200$ МПа при $\delta = 4$ %. Упрочнению при старении способствует предварительный наклеп бронзы. После закалки, холодной пластической деформации с обжатием 30 % и старения прочность возрастает до $\sigma_B = 1400$ МПа при $\delta = 2$ %.

Благодаря более высокому уровню временного сопротивления и предела упругости бериллиевые бронзы (БрБ2) находят применение в изготовлении пружин, мембран, пружинящих контактов. Инструменты из бериллиевой бронзы не дают искр, поэтому их применяют в угольных шахтах и в производстве взрывчатых веществ. Бериллиевые бронзы хорошо сопротивляются коррозии, они технологичны при сварке и обработке резанием. В связи с высокой сопротивляемостью истиранию они используются для изготовления деталей, работающих на износ.

Широкое применение бериллиевых бронз ограничивается высокой стоимостью бериллия.

1.2. Алюминий и его сплавы

Алюминий относится к легким металлам (его плотность 2,7 г/см³) с температурой плавления 660 °С, имеет ГЦК решетку с периодом $a = 0,4041$ нм. Обладает высокой тепло- и электропроводностью, высокой пластичностью и малой прочностью. Полиморфных превращений не имеет. Несмотря на большое сродство к кислороду, устойчив благодаря образованию плотной защитной пленки Al_2O_3 . Прокатанный и отожженный алюминий высокой чистоты имеет $\sigma_B = 600$; $\sigma_{02} = 200$ МПа; HB 25; $\psi = 85$ % и $\delta = 40$ %.

Алюминий высокой чистоты маркируется А99 (99,999 % Al), А8, А7, А6, А5, А0 (содержание алюминия от 99,85 до 99 %). Алюминий, применяемый для лабораторных целей, содержит 99,99 % Al, для технических целей – 99,50 % Al.

Классификация технических алюминиевых сплавов:

- деформируемые, предназначенные для получения поковок, штамповок, проката, труб;
- литейные сплавы;

– сплавы, получаемые методом порошковой металлургии (спеченные алюминиевые порошки (САП) и сплавы (САС)).

Основными легирующими элементами в деформируемых алюминиевых сплавах являются Cu, Zn, Mg, Mn. В условиях равновесия сплавы представляют собой равновесный твердый раствор с выделениями интерметаллидных фаз типа CuAl_2 (θ -фаза), Al_2CuMg (S-фаза), Al_6CuMg_4 , (Т-фаза) и др.

Постоянными примесями в алюминии являются железо и кремний. Обе примеси практически нерастворимы в алюминии. При одновременном их содержании появляется новая фаза тройного химического соединения Al-Fe-Si . Это соединение выделяется по границам зерен и снижает пластичность алюминия. Предельное содержание примесей Fe и Si в деформируемых алюминиевых сплавах должно составлять не более 0,5 %.

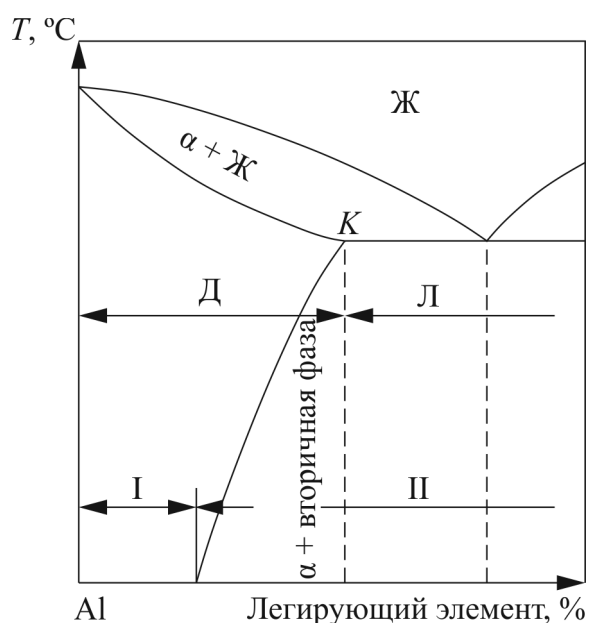


Рис. 1.5. Диаграмма состояния «алюминий – легирующий элемент» (схема): Д – деформируемые сплавы; Л – литейные сплавы

Схема типовой диаграммы «алюминий – легирующий элемент» приведена на рис. 1.5. Точка K соответствует предельной растворимости легирующего элемента в алюминии при эвтектической температуре.

Сплавы с составом левее точки K имеют при нагреве однофазную структуру α -твердого раствора, высокую пластичность и низкую прочность. Они легко обрабатываются давлением и относятся к категории деформируемых. Деформируемые сплавы подразделяют на два типа: I – не упрочняемые термической обработкой и II – упрочняемые термической обработкой.

В деформируемых алюминиевых сплавах, не упрочняемых термической обработкой, содержание легирующих элементов меньше предела насыщения твердого раствора при комнатной температуре. В термически упрочняемых алюминиевых сплавах содержание легирующих элементов превышает их равновесную концентрацию.

Сплавы, по содержанию легирующего элемента находящиеся правее точки K , имеют структуру, состоящую из α -твердого раствора и эвтектики. Они плохо деформируются, но, благодаря наличию эвтектики, обладают хорошими литейными свойствами: жидкотекучестью и высокой концентрацией

литейной пористости. Наилучшая жидкотекучесть наблюдается у сплавов, кристаллизующихся при постоянной температуре (эвтектические сплавы).

Таблица 1.1

Марка сплава	Состав сплава, %				Режим термообработки	Механические свойства	
	Cu	Mg	Mn	Прочие		σ _B , МПа	δ, %
Сплавы, не упрочняемые термической обработкой							
АМц	0,1	0,2	1,0–1,6	–	Отжиг	130	20
АМг2	0,1	1,8–2,6	0,2–0,6	–	Отжиг	190	23
АМг5	0,1	5,8–6,8	0,5–0,8	0,02–0,1 Ti 0,005 Be	Отжиг	340	20
Сплавы, упрочняемые термической обработкой							
Д1	3,8–4,8	0,4–0,8	0,4–0,8	–	Закалка + старение	400	20
Д16	3,8–4,9	1,2–1,8	0,3–0,9	–	Закалка + старение	440	18
В95	1,4–2,0	1,8–2,8	0,2–0,6	~0,02 Cr ~6,0 Zn	Закалка + старение	540	10
В96	2,0–2,6	2,3–3,0	0,3–0,8	8,0–9,0 Zn	Закалка + старение	750	7
Литейные сплавы							
АЛ2 (АК12)	–	–	–	10–13 Si	Литье	220	5
АЛ4 (АК9)	–	0,17–0,3	0,2–0,5	8–10,5 Si	Литье, закалка + старение	260	4
АЛ19 (АМ5)	4,5–5,3	–	0,6–1,0	0,15–0,35 Ti	Литье, закалка + старение	360	3

Эти сплавы хорошо обрабатываются давлением и свариваются. Используются в изделиях, получаемых глубокой вытяжкой из листового материала. Благодаря меньшей плотности и достаточной прочности чаще применяют алюминий-магниево-магниевые сплавы.

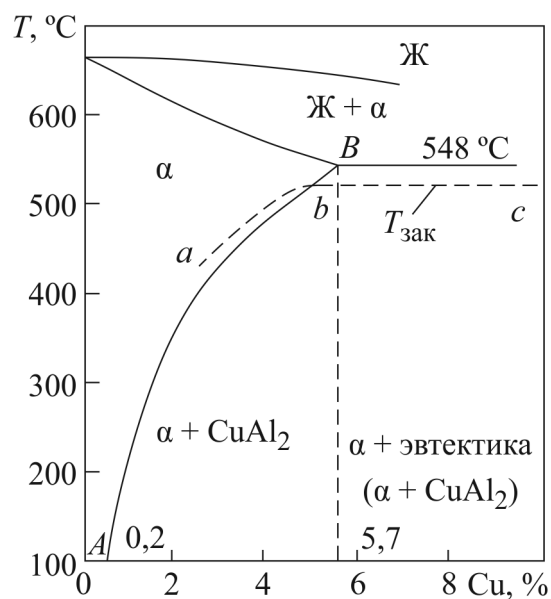


Рис. 1.6. Участок диаграммы состояния сплавов Al–Cu. Штриховая линия – температура закалки сплавов

растворимость падает до 0,2 % при 20 °С. Линия температурной зависимости растворимости (линия AB) показывает возможность упрочнения сплава путем закалки и старения. В литом состоянии микроструктура сплавов состоит из α -раствора и интерметаллидов CuAl_2 . При нагреве под закалку до температуры, соответствующей линии abc , происходит растворение избыточных интерметаллидных фаз. Быстрое охлаждение фиксирует пересыщенный твердый раствор в сплавах, содержащих до 5,7 % Cu.

В структуре закаленных сплавов, с содержанием меди более 5,7 %, помимо пересыщенного твердого раствора, отвечающего составу в точке B , будут содержаться не растворенные при нагреве кристаллы CuAl_2 . Закалку обычно ведут в воде, со скоростью, предотвращающей распад пересыщенного твердого раствора. Сразу после закалки сплавы имеют невысокую прочность и обладают способностью пластической деформации. Для дальнейшего упрочнения сплавы подвергают естественному, в течение нескольких суток, или искусственному старению при температуре около 150 °С в течение 10...24 ч. Более эффективно естественное старение. В этом случае сплавы приобретают более высокую пластичность и менее чувствительны к концентраторам напряжений.

Наиболее распространенными упрочняемыми деформируемыми алюминиевыми сплавами являются **дуралюмины** (Al–Cu–Mg). Достоинством дуралюминов является высокая удельная прочность, благодаря чему они относятся к числу широко применяемых в самолетостроении материалов для изготовления лопастей воздушных винтов, шпангоутов, тяг управления и др.

Дуралюмины имеют пониженную коррозионную стойкость. Для повышения коррозионной стойкости листы дуралюмина плакируют, т. е. покрывают слоем чистого алюминия и выполняют совместную прокатку листов. Алюминий, толщина слоя которого составляет 2–5 %, сваривается с основным металлом и защищает его от коррозии. Для повышения коррозионной стойкости деталей из дуралюминов их также подвергают анодной поляризации в 10 %-м растворе серной кислоты. Выделяющийся кислород способст-

вует образованию на поверхности дуралюминовой детали оксидной пленки, предохраняющей деталь от окисления.

Деформируемые алюминиевые сплавы на основе Al–Mg–Cu–Zn (типа В95, В96) имеют наиболее высокую прочность среди всех алюминиевых сплавов, но невысокую пластичность. При высоком содержании цинка медь не участвует в старении, сохраняясь в пересыщенном твердом растворе и повышая относительное удлинение и коррозионную стойкость. Сплавы этой системы используют в самолетостроении для тяжело нагруженных деталей.

Литейные алюминиевые сплавы.

Литейные сплавы должны обладать высокой жидкотекучестью, малой склонностью к образованию горячих трещин и пористости. Для обеспечения высокого уровня литейных свойств необходим минимальный эффективный интервал кристаллизации. Наиболее высокие литейные свойства имеют сплавы с эвтектической структурой. Такими сплавами

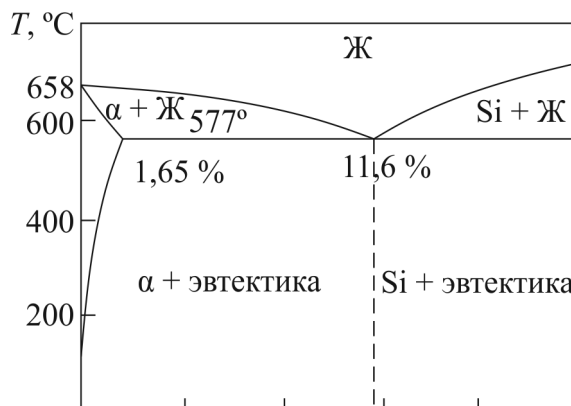


Рис. 1.7. Диаграмма состояния сплавов системы Al–Si, %

являются сплавы алюминия с высоким содержанием кремния (более 5 %), называемые **силуминами**. На рис. 1.7 приведена часть диаграммы состояния Al–Si. Наиболее широкое распространение получил силумин марки АК12 (АЛ2), содержащий 10–13 % кремния. При более высоких требованиях к прочностным свойствам применяют доэвтектические силумины с 4–10 % Si и добавками небольших количеств Zn, Cu, Mg, Mn.

Кроме силуминов получены литейные сплавы, легированные медью и магнием. Они имеют несколько худшие литейные свойства, но более высокие механические характеристики, в том числе, при повышении температуры. Эти сплавы могут подвергаться термической обработке.

Жаропрочные алюминиевые сплавы. Жаропрочные сплавы получают легированием алюминия медью, магнием, никелем, железом, титаном. Для получения нужных свойств их подвергают закалке (перевод избыточных фаз в твердый раствор) и затем искусственному старению (стабилизация структурного состояния). Чем сложнее состав сплава и состав выделяющихся фаз, тем медленнее происходит разупрочнение сплава при высоких температурах. Поэтому жаропрочные сплавы обычно имеют сложный химический состав и содержат специальные присадки железа и никеля для замедления диффузионных

процессов, приводящих к разупрочнению. Например, сплав АК2 (К – «ковкий») помимо 3,5–4,5 % Cu, 0,4–0,7 % Mg содержит 1,8–2,3 % Ni, 0,5–1,0 % Fe.

Маркировка алюминиевых сплавов. Для обозначения алюминиевых сплавов принята смешанная буквенная и буквенно-цифровая маркировка. В отличие от маркировки сталей и медных сплавов она несколько бессистемна. В сплавах АМц буквы Мц обозначают марганец, сплавы системы Al–Mg обозначают АМг. Буква Д обозначает сплавы типа дуралюминий. Буквы АД в начале марки означают технический алюминий, буквы АК – алюминиевый ковочный сплав. Буква В в начале марки означает высокопрочный алюминиевый сплав. Состояние полуфабрикатов из деформируемых сплавов обозначается буквенно-цифровой маркировкой: М – мягкий, отожженный; Т – закаленный и естественно состаренный; Т1 – закаленный и искусственно состаренный; Н – нагартованный; П – полунагартованный; Н1 – усиленно нагартованный (нагартовка листов примерно на 20 %); ТН – закаленный, естественно состаренный, нагартованный; Т1Н – закаленный, нагартованный и искусственно состаренный; Т1Н1 – закаленный, нагартованный на 15–20 % и искусственно состаренный.

Условные обозначения видов термообработки литейных сплавов: Т1 – старение; Т2 – отжиг; Т3 – закалка; Т4 – закалка и естественное старение; Т5 – закалка и неполное искусственное старение; Т6 – закалка и полное искусственное старение до максимальной твердости; Т7 – закалка и стабилизирующий отпуск; Т8 – закалка и смягчающий отпуск. На способ литья указывают буквы: З – в землю; О – в оболочковые формы; В – по выплавляемым моделям; К – в кокиль; Д – под давлением. Буква М обозначает, что сплав при литье подвергается модифицированию.

1.3. Титан и его сплавы

Титан – металл серебристо-белого цвета. Относится к тугоплавким металлам: температура его плавления равна 1668 ± 4 °С в зависимости от степени его чистоты.

Титан имеет две полиморфные модификации: до 882 °С существует α -Ti, кристаллизующийся в ГПУ-решетке с параметрами $a = 2,95$ Å и $c = 4,68$ Å, а выше 882 °С – β -Ti, имеющий ОЦК-решетку, $a = 3,28$ Å. Плотность α -Ti составляет 4,565 г/см³, а β -Ti – 4,320 г/см³.

Вредными примесями в титане являются: азот, углерод, кислород и водород. Они дают твердые растворы внедрения и хрупкие оксиды, карбиды,

нитриды и гидриды. Эти примеси понижают пластичность и свариваемость, повышают прочность и твердость, ухудшают сопротивление коррозии. При введении всего лишь 0,03 % Н, 0,2 % N или 0,7 % О титан полностью теряет способность к пластическому деформированию и хрупко разрушается.

Технически чистый титан марки ВТ1-1 содержит не более, % (мас): 0,30 Fe; 0,12 Si; 0,08 С; 0,15 О; 0,05 N; 0,012 Н. По прочности и пластичности ВТ1-1 не уступает ряду углеродистых и хромоникелевых коррозионностойких сталей: $\sigma_B = 450 \dots 600$ МПа; $\sigma_{02} = 380 \dots 500$ МПа; $\delta > 25$ %; $\psi > 50$ %.

Чистый титан с малым содержанием водорода (менее 0,002 %) не обладает хладноломкостью при прочности $\sigma_B = 1300$ МПа и сохраняет высокую пластичность даже при температуре жидкого гелия ($\delta = 15\text{--}20$ %). По удельной прочности в интервале температур 300...600 °С сплавы титана не имеют себе равных; при температуре ниже 300 °С они уступают алюминиевым сплавам, а выше 600 °С – сплавам на основе железа и никеля.

Титан имеет низкий модуль нормальной упругости ($E = 112$ ГПа), почти в 2 раза меньший, чем у железа и никеля, что затрудняет изготовление жестких конструкций. Для повышения жесткости приходится увеличивать толщину деталей и их массу. Титан пластичен и легко обрабатывается давлением при комнатной и повышенной температурах. Недостатком титана является плохая обрабатываемость резанием.

Титан относится к числу химически активных металлов, но обладает высокой коррозионной стойкостью за счет образования на его поверхности стойкой оксидной пленки TiO_2 , прочно связанной с основным металлом, и исключаящей его непосредственный контакт с внешней средой. Толщина оксидной пленки, образующейся на титане после пребывания на воздухе, обычно достигает 5...6 нм. Благодаря оксидной пленке, титан и его сплавы не корродируют в атмосфере, пресной и морской воде, устойчивы против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением, а также в кислотах органического происхождения.

Сплавы титана имеют несколько меньшую жаропрочность, чем специальные стали. Рабочая температура их использования не более 500...550 °С. При технологических и эксплуатационных нагревах необходимо принимать меры для защиты титана от газонасыщения. Кроме газов, вредной примесью для титана является углерод, образующий карбиды.

Высокая способность к газопоглощению обусловила применение титана в качестве геттерного материала для повышения вакуума в электронных лам-

пах. Из-за высокой химической активности расплавленного титана его выплавку, разливку и дуговую сварку производят в вакууме или в атмосфере инертных газов.

Упрочнение легирующими добавками приводит к снижению пластичности и увеличению прочности титана. Все его сплавы имеют высокую удельную прочность (σ_B/γ). Легирующие элементы влияют на температуру полиморфного превращения. Элементы Al, O, N повышают температуру превращения и расширяют α -область – их называют α -стабилизаторами (рис. 1.8, а). Элементы Mo, V, Cr, Mn, Fe понижают температуру полиморфного превращения и расширяют область существования β -фазы; их называют β -стабилизаторами (рис. 1.8, б). Кроме этого, Cr, Fe, Si образуют химические соединения, и в результате в таких сплавах протекает эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_x\text{M}_y$ (М – легирующий элемент). Эвтектоид придает сплаву хрупкость.

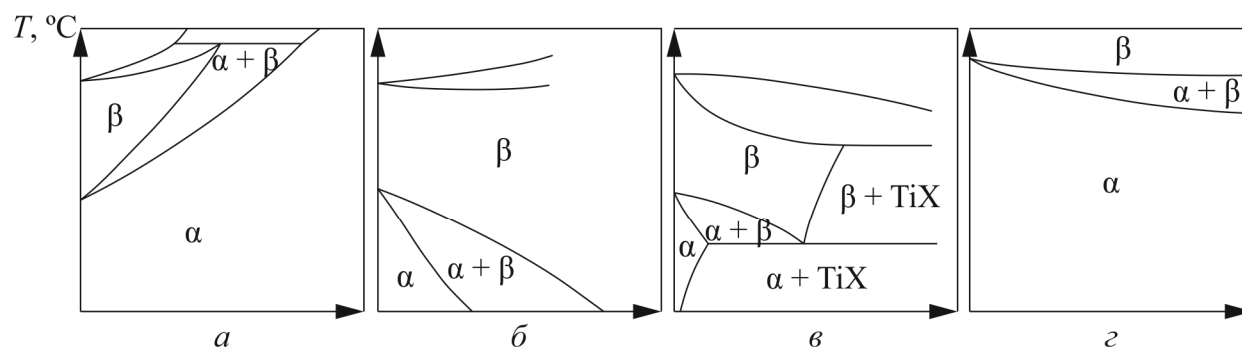


Рис. 1.8. Диаграммы состояния систем «титан – легирующий элемент»: а – Al, O, N; б – V, Zr, Nb, Mo, Ta, Re; в – Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Si, W; г – Sn, Zr

Промышленные сплавы титана содержат алюминий. В соответствии со структурой различают следующие сплавы:

1. α -сплавы, имеющие структуру твердого раствора легирующих элементов в α -Ti; основной легирующий элемент – алюминий.
2. $(\alpha + \beta)$ -сплавы, состоящие из α - и β -твердых растворов; $(\alpha + \beta)$ -твердые растворы содержат кроме алюминия 2–4 % β -стабилизаторов, таких как Cr, Mo, Fe и др.
3. β -сплавы, имеющие структуру твердого раствора легирующих элементов в β -Ti; эти сплавы содержат большее количество β -стабилизаторов.

Некоторые β -стабилизаторы (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu и др.) могут образовывать с титаном интерметаллические соединения типа TiX . В этом случае при охлаждении β -фаза претерпевает эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiX}$ (рис. 1.8, в). Такие β -стабилизаторы являются эвтектоидообразующими. Упрочняющая термическая обработка, состоящая из закалки и старения, применима только для

сплавов с $(\alpha + \beta)$ -структурой (рис. 1.8, б, в). Сплавы с устойчивой α -структурой (рис. 1.8, а) нельзя упрочнить термической обработкой.

Нейтральные элементы Sn, Zr, а также Hf, Th не оказывают существенного влияния на температуру полиморфного превращения и не меняют фазового состава титановых сплавов (рис. 1.8, г).

Термообработка титановых сплавов. Технический титан и α -сплавы ТО не упрочняются, поэтому проводят только их рекристаллизационный отжиг. Температура отжига $(\alpha + \beta)$ -сплавов должна быть выше температур рекристаллизации, но не превышать температуру превращения $(\alpha + \beta \rightarrow \beta)$, так как в β -области происходит сильный рост зерна. Отжиг при температурах, соответствующих β -области, не влияет на прочность σ_B , но снижает пластичность δ . Применяют отжиг при температуре на 20...30 °С ниже температуры превращения $\alpha + \beta \rightarrow \beta$.

Для снятия внутренних напряжений, возникающих при механической обработке α и $(\alpha + \beta)$ -сплавов, применяют неполный отжиг при 550...600 °С; $(\alpha + \beta)$ -сплавы могут быть упрочнены закалкой с последующим старением. При быстром охлаждении $(\alpha + \beta)$ -сплавов, нагретых до области β -фазы, протекает сдвиговое артенситное превращение. После закалки малолегированных сплавов образуется α' -фаза, представляющая собой пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в α -Ti. Она имеет искаженную гексагональную решетку с характерным для мартенсита игольчатым строением. Увеличение количества легирующих элементов дает при закалке мартенситную α'' -фазу с ромбической решеткой. Появление α'' -фазы вызывает уменьшение твердости и прочности сплавов и увеличение пластичности. Еще большее увеличение количества легирующих элементов приводит к образованию

Таблица 1.2

Механические свойства российских титановых сплавов

Марка сплава	Класс по структуре	σ_B , МПа	δ , %	Термообработка
			не менее	
BT1-0	α	390...540	20	Отжиг
BT5	α	700...950	10	Отжиг
OT4	Псевдо- α	700...900	12	Отжиг
BT6	$(\alpha + \beta)$ -сплав мартенситного класса	1100...1150	14	Отжиг, закалка + старение
BT14	$(\alpha + \beta)$ -сплав мартенситного класса	1150...1400	6	Отжиг, закалка + старение
BT22	$(\alpha + \beta)$ -сплав переходного класса	1100...1500	9	Отжиг, закалка + старение
BT15	Псевдо- β -сплавы	1300...1800	4	Отжиг, закалка + старение

в результате закалки α'' - и β -фазы и, наконец, при концентрации легирующей добавки выше некоторого значения в закаленных образцах образуется мартенситная β -фаза.

В процессе старения закаленных образцов происходит их упрочнение, обусловленное распадом α'' -фазы и остаточной β -фазы. Повышение прочности при распаде α'' -фазы невелико. Старение проводят при температуре 450...600 °С.

Механические свойства некоторых российских деформируемых титановых сплавов приведены в табл. 1.2.

Применение титановых сплавов. В настоящее время титан широко применяют в ракетно-космической технике, судостроении и транспортном машиностроении, где особенно важна малая плотность в сочетании с высокой прочностью и сопротивляемостью коррозии. Из сплавов титана делают обшивку фюзеляжа и крыльев сверхскоростных самолетов, панели и шпангоуты ракет, диски и лопатки турбин.

Благодаря высокой коррозионной стойкости титан и его сплавы практически идеально подходят для строительства судов и морских сооружений.

Титан применяют в медицине благодаря хорошей биосовместимости с тканями человеческого организма. Титан не отторгается костной и мышечной тканями и легко обрастает ими, превосходит все известные коррозионно-стойкие стали и сплавы. В ортопедической хирургии титановые сплавы используют в качестве протезов плечевых, бедренных, коленных суставов, а также для соединения и сращивания переломов. Их применяют для изготовления сердечных клапанов и электронных стимуляторов, а также в качестве зубопротезных имплантов.

Широкие перспективы применения титановых сплавов в различных отраслях позволяют утверждать, что они становятся важнейшими конструкционными материалами ближайшего будущего.

1.4. Магний и его сплавы

Магний – металл светло-серого цвета. Среди промышленных металлов он обладает наименьшей плотностью (1,74 г/см³). Магний имеет невысокую температуру плавления (651 °С), кристаллизуется в ГП решетке и не имеет полиморфных превращений. В литом состоянии магнию свойственны низкие значения прочности ($\sigma_B \sim 100$ МПа) и пластичности ($\delta \sim 7$ %); в деформированном и отожженном состоянии $\sigma_B = 180$ МПа и $\delta = 15$ %.

Чистый магний характеризуется высокой химической активностью и легко окисляется. Оксидная пленка MgO имеет значительно большую плот-

ность ($3,2 \text{ г/см}^3$), чем чистый магний, и склонна к растрескиванию. При нагреве оксидная пленка теряет свои защитные свойства, скорость окисления магния быстро возрастает, а при 623°C магний воспламеняется на воздухе.

Из-за низких механических свойств технический магний как конструкционный материал не применяется. Его используют в пиротехнике и химической промышленности для синтеза органических препаратов, а также в металлургии в качестве раскислителя, восстановителя и модификатора.

Классификация магниевых сплавов. Свойства магния значительно улучшаются при легировании. Сплавы магния характеризуются низкой плотностью, высокой удельной прочностью, способностью хорошо поглощать вибрации. Прочность сплавов σ_B при соответствующем легировании и термической обработке может достигать $350\ldots 400 \text{ МПа}$. Достоинством магниевых сплавов является их хорошая обрабатываемость резанием и свариваемость. К недостаткам относятся меньшая коррозионная стойкость, чем у алюминиевых сплавов, трудности при выплавке и литье и необходимость нагрева при обработке давлением. Для повышения прочностных свойств магниевые сплавы подвергают закалке и старению. Из-за низкой скорости диффузии закалку обычно проводят на воздухе, применяют искусственное старение при сравнительно высоких температурах.

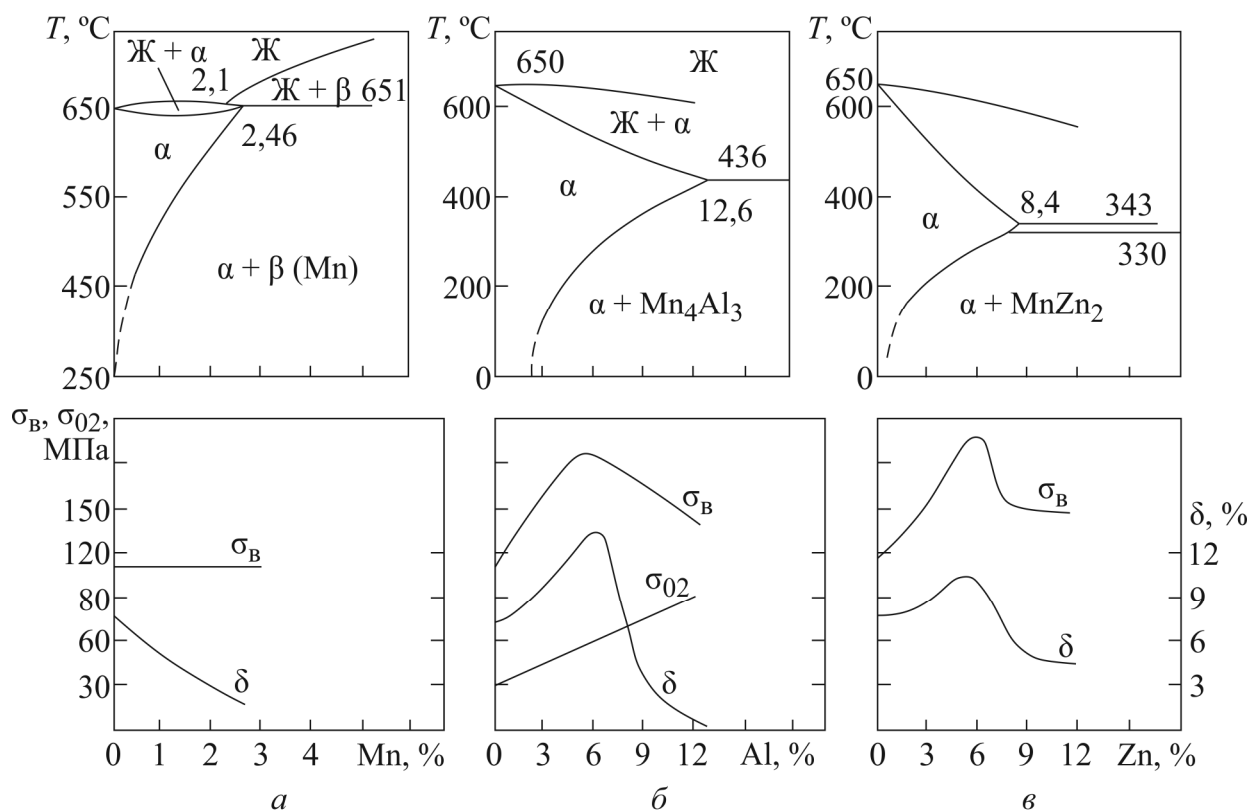


Рис. 1.9. Диаграммы состояния и механические свойства сплавов:
а – Mg–Mn; б – Mg–Al; в – Mg–Zn

Основными упрочняющими легирующими элементами в магниевых сплавах являются алюминий и цинк (рис. 1.9). Марганец слабо влияет на прочностные свойства. Его вводят главным образом для повышения коррозионной стойкости и измельчения зерна. Повышение коррозионной стойкости объясняется образованием защитной пленки гидратированного оксида MgO. Наиболее вредными примесями, снижающими коррозионную стойкость магния, являются никель, железо и в меньшей степени медь и кремний. Цирконий и марганец снижают отрицательное действие вредных примесей. Растворимость легирующих элементов, как и в случае алюминиевых сплавов, падает с уменьшением температуры, что позволяет применять к магниевым сплавам термическую обработку, состоящую из закалки с последующим старением. Термическая обработка магниевых и алюминиевых сплавов имеет много общего. Это объясняется близкими температурами плавления и отсутствием полиморфных превращений.

Цирконий и церий уменьшают размер зерен, а также оказывают эффективное модифицирующее действие на структуру магниевых сплавов. Влия-

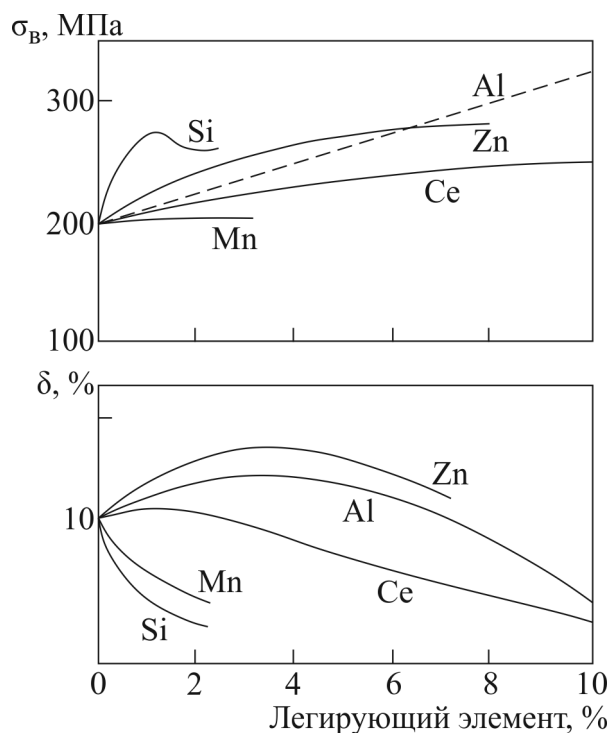


Рис. 1.10. Влияние легирующих элементов на механические свойства магния

ние легирующих элементов на механические свойства прессованных прутков магния показано на рис. 1.10.

Особенностью магниевых сплавов является пониженная скорость диффузии большинства компонентов в магниевом твердом растворе. Низкие скорости диффузионных процессов способствуют развитию дендритной ликвации, требуют больших выдержек при нагреве, облегчают фиксацию твердых растворов при закалке и затрудняют распад пересыщенных растворов при старении.

Для снижения уровня ликвации и повышения технологической пластичности перед деформацией слитки подвергают гомогенизирующему отжигу. Деформированные полуфабрикаты из магниевых сплавов отжигают для снятия остаточных напряжений.

Для повышения прочностных свойств магниевые сплавы подвергают закалке и старению. Из-за низкой скорости диффузии закалку обычно проводят

на воздухе, а искусственное старение применяют при сравнительно высоких температурах (до 200...250 °С) и более длительных выдержках (16...24 ч).

При использовании магниевых сплавов в качестве жаропрочных температура старения во избежание коагуляции упрочняющих фаз должна быть выше рабочей температуры. Прочностные характеристики магниевых сплавов существенно повышаются при термомеханической обработке, состоящей в пластической деформации закаленного сплава перед его старением.

Магниевые сплавы обладают высокой пластичностью в горячем состоянии и хорошо деформируются при нагреве. Для деформированных сплавов диффузионный отжиг обычно совмещают с нагревом для обработки давлением.

Магниевые сплавы хорошо обрабатываются резанием, легко шлифуются и полируются. Они удовлетворительно свариваются контактной роликовой и дуговой сваркой, которую рекомендуется проводить в защитной атмосфере.

Недостатками магниевых сплавов являются плохие литейные свойства и склонность к газонасыщению, окислению и воспламенению при литье. Для предотвращения дефектов при выплавке используют специальные флюсы; для уменьшения пористости применяют небольшие добавки кальция (0,2 %), а для снижения окисляемости – добавки бериллия (0,02–0,05 %).

Таблица 1.3

Химический состав и свойства магниевых сплавов

Марка сплава	Состав сплава, %				Режим термообработки	Механические свойства	
	Al	Mn	Zn	Прочие		σ_B , МПа	δ , %
Деформируемые сплавы							
МА1	–	1,3–2,5	–	–	Отжиг	200	8
МА2	3.0–4.0	0.15–0.5	0.2–0.8	–	Отжиг	270	10
МА5	7.8–9.2	0.15–0.5	0.2–0.8	–	Закалка + старение	320	14
МА19	–	–	5.5–7.0	0,5–1,0 Zr 0,2–1,0 Cd 1,4–2,0 Nd	Закалка + старение	380	5
МА20	–	–	1,0–1,5	0,05–0,12 Zr 0,12–0,25 Ce	Отжиг	250	20
ВДМ–1	–	–	1,2–2,0	2,5–3,5 Th	Отжиг	300	5
Литейные сплавы							
МЛ5	7,5–9,0	0,15–0,5	0,2–0,8	–	Отжиг	160	3
МЛ8	–	–	5,5–6,6	0,7–1,1 Zr 0,1–0,8 Cd	Закалка + старение	255	5
МЛ10	–	–	0,1–0,6	0,4–1,0 Zr 2,2–2,8 Nd	Закалка + старение	230	3

Различают деформируемые и литейные магниевые сплавы. Деформируемые сплавы маркируются буквами МА, литейные – буквами МЛ, далее следует номер сплава. Состав и свойства некоторых российских магниевых сплавов приведены в табл. 1.3.

Деформируемые магниевые сплавы. В основном деформируемые магниевые сплавы применяют в виде прутков и фасонных профилей для изготовления деталей горячей штамповкой. Для улучшения их пластичности обработку давлением проводят при температурах 350...450 °С, так как гексагональная решетка магния затрудняет их деформацию при комнатной температуре.

Наиболее прочными деформируемыми сплавами являются сплавы магния с алюминием (МА5) и магния с цинком, дополнительно легированные цирконием, кадмием, РЗМ и другими элементами (МА19, МА20 и др.).

Алюминий и цинк являются эффективными упрочнителями твердого раствора. Однако их концентрация не должна превышать 10 и 6 % соответственно. При большем содержании этих элементов пластичность резко снижается. Появление при старении в структуре упрочняющих фаз Mg_4Al_3 и $MgZn_2$ дает дополнительное упрочнение. Цирконий измельчает зерно, а кадмий и редкоземельные элементы одновременно повышают и прочность, и пластичность.

Временное сопротивление высокопрочных магниевых сплавов после термической обработки составляет около 350 МПа. Сравнительно небольшой эффект упрочнения объясняется склонностью упрочняющих интерметаллидных фаз к коагуляции в процессе распада твердого раствора.

Сплав МА1, содержащий около 2 % Mn без других компонентов, характеризуется высокой пластичностью и применяется как листовой материал.

Из магниевых сплавов изготавливают кованные и штампованные детали сложной формы – крыльчатки и жалюзи капота самолетов, автомобильные диски и пр.

Литейные магниевые сплавы по химическому и фазовому составу близки к деформируемым. По сравнению с деформируемыми литые детали позволяют существенно экономить металл. Высокая точность размеров и хорошее качество поверхности позволяют практически исключить операции механической обработки. Недостатком литейных магниевых сплавов являются низкие механические свойства из-за грубозернистой структуры и усадочной пористости, связанной со сравнительно широким интервалом кристаллизации. Для повышения прочности и модифицирования вводят кальций

и цирконий. Дополнительное легирование кадмием повышает уровень механических и технологических свойств.

Наиболее распространенным магниевым литейным сплавом является МЛ5, характеризующийся хорошей жидкотекучестью, малой склонностью к пористости и хорошей обрабатываемостью резанием. Отливки из этого сплава получают литьем в землю, в металлические формы и под давлением. Он идет на изготовление крупногабаритных отливок картеров двигателей, корпусов приборов, насосов, коробок передач для автомобилей и самолетов.

1.5. Бериллий и его сплавы

Бериллий – светло-серый металл с температурой плавления 1284 °С. Бериллий может существовать в двух полиморфных модификациях. Низкотемпературная модификация, существующая до 1250 °С, имеет ГП решетку, а высокотемпературная – решетку ОЦК. Плотность бериллия 1,845 г/см³. Бериллий отличается высокой электро- и теплопроводностью, приближающейся к теплопроводности алюминия, а по удельной теплоемкости (~2500 Дж/(кг · К)) превосходит все остальные металлы. Бериллий стоек к коррозии. Подобно алюминию при взаимодействии с воздухом на поверхности бериллия образуется тонкая оксидная пленка, защищающая металл от действия кислорода даже при высокой температуре. Лишь при температуре выше 700 °С обнаруживаются заметные признаки коррозии, а при 1200 °С металлический бериллий сгорает, превращаясь в белый порошок оксида бериллия.

Размеры атома бериллия малы (атомный диаметр 0,226 нм). Даже небольшие количества примесей делают бериллий чрезвычайно хрупким. Пластичный бериллий, содержащий не более 10⁻⁴ % примесей, получают электролизом хлоридных расплавов с последующей зонной плавкой. Многократное повторение зонной плавки (до 8 проходов) позволяет получать особо чистый бериллий с чрезвычайно высокой пластичностью ($\delta = 140$ %). Введение в очищенный бериллий всего 0,001 % Si приводит к хрупкости металла.

Бериллий и его соединения в виде порошков, пыли и паров остро токсичны. Они вызывают расстройство дыхания и дерматиты, поэтому при работе с ними прибегают к специальным методам защиты. Вместе с тем, обработанные детали из бериллия вполне безопасны.

Для предотвращения взаимодействия с воздухом горячепрессованные заготовки бериллия помещают в стальные оболочки, нагревают до температуры 800...1100 °С и в таком виде обрабатывают давлением. Прокаткой производят листовую бериллий – основной вид продукции, используемый в ракетной техни-

ке. Трубы и прутки получают теплым (400...500 °С) или горячим (900...1100 °С) выдавливанием. Степень обжатия при выдавливании 5:1 и более.

Бериллий плохо обрабатывается резанием и требует применения твердосплавного инструмента. Механические свойства бериллия зависят от чистоты, технологии производства, размера зерна. После горячего прессования при исходной крупности порошка менее 70 мкм $\sigma_B = 240...300$ МПа, $\delta = 1-2$ %. Свойства горячевыдавленного бериллия значительно лучше: $\sigma_B = 500...700$ МПа и $\delta = 7-10$ %. Деформированные полуфабрикаты имеют развитую текстуру деформации, вызывающую сильную анизотропию свойств. Соединения бериллия получают пайкой и дуговой сваркой в аргоне или вакууме. Благодаря высокому значению модуля упругости ($E = 300$ ГПа) и низкой плотности, бериллий по удельной жесткости превосходит все известные материалы, сохраняя это преимущество до 500...600 °С.

Недостатками бериллия являются высокая стоимость, обусловленная дефицитностью исходного сырья и сложностью его переработки, а также низкая хладостойкость. Несмотря на эти недостатки, уникальная совокупность технических преимуществ позволяет относить бериллий к уникальным аэрокосмическим материалам.

Сплавы бериллия. Главная сложность при легировании бериллия состоит в малых размерах его атомов, в результате чего большинство элементов при растворении сильно искажают кристаллическую решетку, сообщая сплаву повышенную хрупкость. Легирование возможно лишь теми элементами, которые образуют с бериллием механические смеси с минимальной взаимной растворимостью.

Серьезный недостаток бериллия, заключающийся в низкой ударной вязкости и хладноломкости, может быть преодолен использованием сплавов с алюминием. Из диаграммы состояния Al–Be видно, что эти элементы практически взаимно нерастворимы (рис. 1.11). В таких сплавах эвтектического типа твердые частицы бериллия равномерно распределены в пластичной алюминиевой матрице. Сплавы содержат 24–43 % алюминия, остальное – бериллий.

Сплавы Be–Al имеют структуру, состоящую из мягкой пластичной эвтектики и твердых хрупких включений первичного бериллия. Эти сплавы сочетают высокую жесткость, прочность и малую плотность, характерные для бериллия, с пластичностью алюминия (рис. 1.12). Благодаря пластичности матрицы, снижается концентрация напряжений у частиц бериллиевой фазы и уменьшается опасность образования трещин, что позволяет использовать сплавы в условиях сложного напряженного состояния.

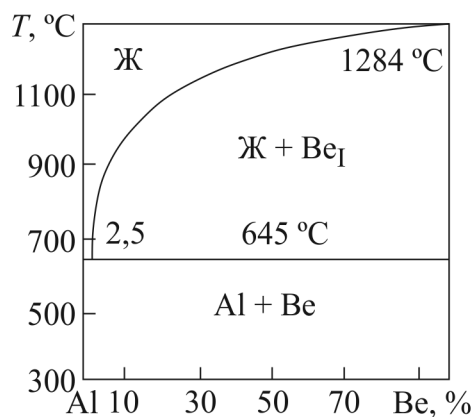


Рис. 1.11. Диаграмма состояния системы Al–Be

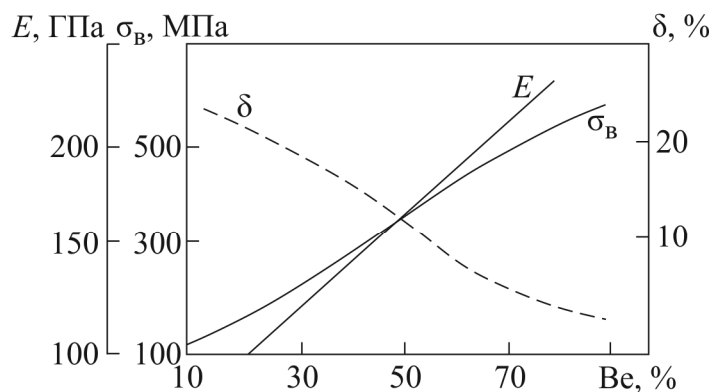


Рис. 1.12. Зависимость механических свойств сплавов Al–Be от содержания бериллия

Для получения бериллиево-алюминиевых сплавов также используют методы порошковой металлургии. Деформацию осуществляют выдавливанием с последующей ковкой и штамповкой в оболочках. Для увеличения прочности сплавы Al–Be дополнительно легируют магнием и серебром – элементами, растворимыми в алюминиевой фазе. В этом случае матрица представляет собой более прочный и вязкий сплав Al–Mg или Al–Ag.

Пластичную матрицу можно получить, используя композицию Be–Ag, содержащую до 60 % серебра. Сплавы с серебром дополнительно легируют литием и лантаном.

За исключением сплавов с пластичной матрицей, легирование другими элементами не устраняет хладноломкость бериллия. Максимальную пластичность имеет бериллий высокой чистоты.

Применение бериллия. Сочетание таких технически важных свойств, как малая плотность, высокие удельная прочность и жесткость, сохраняющиеся до температур 500...600 °C, высокие теплоемкость и теплопроводность, обусловило преимущественное применение бериллия и его сплавов в авиационной и ракетно-космической технике.

Бериллий и материалы на его основе применяют при изготовлении ракетных двигателей, в том числе, камер сгорания и сопел. Благодаря очень высокой теплоемкости и теплопроводности сопло выдерживает рабочие температуры до 3000 °C.

Тормозные диски самолетов, помимо прочности и износостойкости, должны обладать хорошими тепловыми характеристиками, так как при торможении возникает высокая температура. Благодаря высокой теплоемкости и теплопроводности бериллиевые тормоза нагреваются до 240 °C, в то время как стальные – до 670 °C. Поэтому на высоких скоростях бериллиевые тормоза имеют лучшие характеристики, чем стальные.

Благодаря низкому поперечному сечению захвата нейтронов и высокому поперечному сечению их рассеяния, бериллий находит применение в атомной технике для изготовления отражателей, замедлителей и оболочек ТВЭлов.

Высокая стоимость и токсичность бериллия пока еще сдерживают его широкое применение. Однако уникальные свойства позволяют считать его перспективным материалом ближайшего будущего.

ГЛАВА 2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. ПОЛИМЕРЫ

Полимерами называются высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных элементарных звеньев (мономеров), представляющих собой одинаковую группу атомов и связанных между собой химическими связями.

Макромолекулы представляют собой длинные цепи мономеров. Отдельные атомы в мономерах соединены между собой довольно прочными ковалентными химическими связями. Между макромолекулами полимеров действуют значительно более слабые физические связи. Относительная молекулярная масса макромолекул колеблется от 5000 до 1 000 000. При таких размерах свойства веществ определяет не только их химический состав, но и взаимное расположение молекул в макромолекулах и их строение.

2.1. Классификация полимеров

Классифицируются полимеры по различным признакам: составу, форме макромолекул, фазовому состоянию, полярности, отношению к нагреву и т. д.

По природе полимеры можно разделить на *природные* и *синтетические*. *Природные* – это полимеры, встречающиеся в природе: органические вещества растительного (хлопок, шелк, натуральный каучук и др.) и животного (кожа, шерсть и др.) происхождения, а также минеральные вещества (слюда, асбест, естественный графит, природный алмаз и др.). *Синтетические* полимеры получают из простых веществ путем химического синтеза. Основным преимуществом синтетических полимеров перед природными являются неограниченные запасы исходного сырья и широкие возможности синтеза полимеров с заранее заданными свойствами. Исходным сырьем для получения синтетических полимеров являются продукты химической переработки нефти, природного газа и каменного угля. Получаемые при этом низкомолекулярные вещества называют мономерами. Их перерабатывают в полимеры в процессе дальнейшей химической обработки.

По способу получения полимеры делят на *полимеризационные* и *поликонденсационные*. *Полимеризация* – процесс химического соединения большого числа молекул мономера в одну большую молекулу полимера без изменения элементарного состава мономера. В процессе полимеризации не происходит выделения побочных продуктов реакции. По элементному составу полимер и мономер идентичны. *Поликонденсация* – процесс образования полимера из молекул разных мономеров в результате химических реакций с выделением побочных продуктов реакции. Элементный состав полимера отличается от состава участвовавших в реакции поликонденсации мономеров. Схематически формула полимера имеет виде $[M]_n$, где М – химическое строение мономера; n – показатель, характеризующий степень полимеризации.

По составу полимеры подразделяют на *органические*, *элементоорганические*, *неорганические*. *Органические полимеры* составляют наиболее обширную группу соединений. Если основная молекулярная цепь таких соединений образована только углеродными атомами, то они называются карбоцепными полимерами. В гетероцепных полимерах атомы других элементов, присутствующие в основной цепи (кроме углерода), существенно изменяют свойства полимера. Так, в макромолекулах атомы кислорода способствуют повышению гибкости цепи, атомы фосфора и хлора повышают огнестойкость, атомы серы придают газонепроницаемость, атомы фтора, сообщают полимеру высокую химическую стойкость и т. д. Органическими полимерами являются смолы и каучуки, которые в природе не встречаются. Этот класс материалов создан искусственно. Он содержит в основной цепи неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами (CH_3 , C_6H_5 , CH_2), которые придают материалу прочность и эластичность. Неорганические атомы сообщают ему повышенную теплостойкость. Представителями *элементоорганических* соединений являются кремнийорганические соединения.

К *неорганическим полимерам* относят силикатные стекла, керамику, слюду, асбест. В составе этих соединений углеродного скелета нет. Основу неорганических материалов составляют оксиды кремния, алюминия, магния, бора, фосфора, кальция и др. Органические радикалы в составе неорганических полимеров отсутствуют. К неорганическим относят и полимеры, основное молекулярное звено которых, как и в случае органических полимеров, состоит из атомов углерода, например, графит и алмаз, причем графит содержит и незначительное количество атомов водорода. Однако в отличие от органических полимеров, образующих основное молекулярное звено преимущественно в виде

линейных цепей, графит и алмаз образуют пространственные структуры. Это придает им свойства, резко отличающиеся от свойств органических полимеров.

По форме макромолекул полимеры делят на *линейные* (цеповидные), *разветвленные*, *плоские*, *ленточные* (лестничные), *пространственные* или *сетчатые*. *Линейные* макромолекулы полимера представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 2.1, а). Гибкие макромолекулы с высокой прочностью вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями обеспечивают эластичность материала, способность его размягчаться при нагреве, а при охлаждении вновь затвердевать (полиэтилен, полиамиды и др.). *Разветвленные* макромолекулы (рис. 2.1, б), являясь также линейными, отличаются наличием боковых ответвлений, что препятствует их плотной упаковке (полиизобутилен).

Макромолекула *лестничного* полимера (рис. 2.1, в) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Лестничные полимеры имеют более жесткую основную цепь и обладают повышенной теплостойкостью, большей жесткостью, они нерастворимы в стандартных органических растворителях (кремнийорганические полимеры).

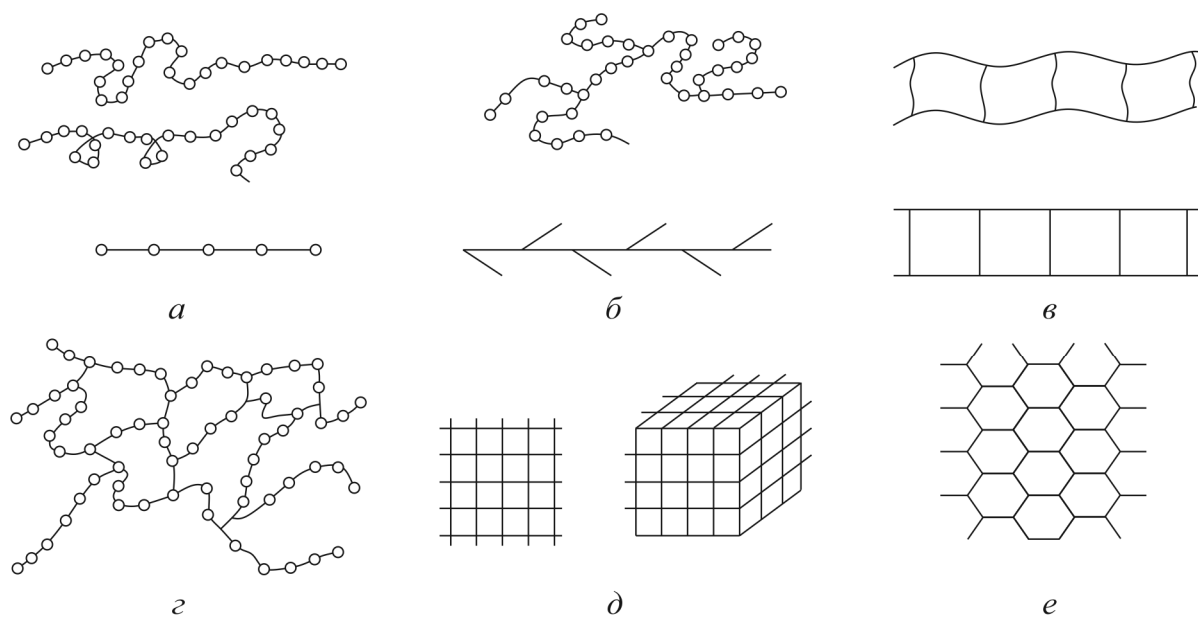


Рис. 2.1. Формы макромолекул полимеров: а – линейная; б – разветвленная; в – лестничная; г – густосетчатая; д – редкосетчатая; е – паркетная

Пространственные полимеры образуются при соединении («сшивке») макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связями непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате образуется сетчатая структура с различной плотностью сетки. *Редкосетчатые* (сетчатые) полимеры (рис. 2.1, д) теряют способность раство-

ряться и плавиться, но обладают упругостью (мягкие резины). *Густосетчатые* (пространственные) полимеры (рис. 2.1, *г*) отличаются твердостью, повышенной теплостойкостью, нерастворимостью. Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов. К сетчатым полимерам относятся также пластинчатые (паркетные) полимеры (рис. 2.1, *е*).

В зависимости от *взаимной ориентации макромолекул* полимеры могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях. По преобладанию того или иного состояния полимеры делят на *аморфные* и *кристаллические*. В *аморфном* состоянии полимер имеет упорядоченное строение только в пределах участков, размеры которых соизмеримы с размерами звеньев цепи макромолекул, т. е. в аморфных полимерах соблюдается ближний порядок. В *кристаллических* полимерах соблюдается не только ближний, но и дальний порядок на расстояниях, во много раз превышающих размеры звеньев цепи макромолекул полимера.

Характерными элементами надмолекулярной структуры полимеров являются *глобула* (рис. 2.2, *а*) для аморфных структур и *пачка* (рис. 2.2, *б*) для кристаллических. *Глобула* представляет собой свернутые в клубок цепи макромолекул полимера или их агрегатов. *Пачка* состоит из параллельно расположенных цепей, причем суммарная длина пачки, как правило, превышает длину отдельных цепей макромолекул полимера.

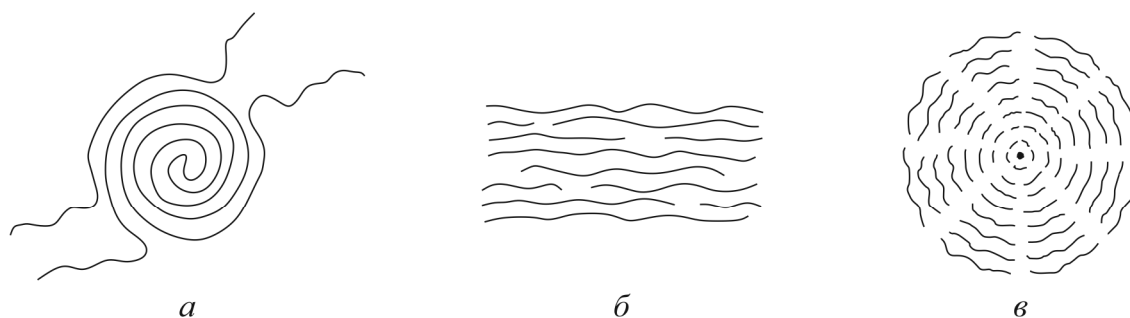


Рис. 2.2. Элементы надмолекулярной структуры полимеров:
а – глобула; *б* – пачка; *в* – сферолит

Аморфное состояние для большинства полимеров термодинамически более устойчиво, что определяется энергетически более выгодной формой надмолекулярного образования аморфного полимера: глобула обладает минимумом свободной энергии.

Выделяющаяся в процессе полимеризации кристаллизующегося полимера пачка макромолекул характеризуется анизотропией. Поэтому энергетически выгодным является ее расположение параллельно поверхности кристаллизации. Взаимосогласованная ориентация макромолекул относительно

взаимно компенсируется. В макромолекулах неполярных полимеров – симметричное расположение групп (рис. 2.3, б). Центры тяжести разноименных зарядов совпадают.

Все полимеры *по отношению к нагреву* подразделяют на *термопластичные* и *термореактивные*.

Термопластичные полимеры при нагревании плавно переходят через вязкопластическое в жидкотекучее состояние, а при охлаждении – в твердое состояние. Нагревание полимера до температур ниже температуры его термической деструкции не вызывает необратимого изменения свойств материала, что позволяет многократно повторять процесс термической обработки линейных полимеров.

Термореактивные полимеры под действием теплоты, минуя жидкое состояние, необратимо переходят в твердое состояние и не могут использоваться повторно.

2.2. Особенности свойств полимеров

Механические свойства полимеров (упругие, прочностные) зависят от их структуры, физического состояния, температуры и т. д. Полимеры могут находиться в трех физических состояниях: *стеклообразном (аморфном или кристаллическом)*, *высокоэластичном* и *вязкотекучем (жидком)*.

Стеклообразное состояние (аморфное, кристаллическое) – твердое состояние, имеет фиксированное расположение макромолекул. Атомы звеньев молекул находятся только в колебательном движении у положения равновесия, а движения звеньев и перемещения молекул не происходит. Переход полимера в подобное состояние происходит при определенной температуре T_c , называемой температурой стеклования. Температура стеклования (T_c) определяет теплостойкость и морозоустойчивость полимера. В стеклообразном состоянии находятся полимеры с пространственной сетчатой структурой.

Высокоэластичное состояние имеет место при температуре выше температуры стеклования T_c . Высокоэластичное состояние характеризуется подвижностью звеньев или групп звеньев в цепи макромолекул при отсутствии перемещения цепи в целом даже при небольших нагрузках. Макромолекулы способны только изгибаться.

С увеличением температуры полимер переходит в *вязкотекучее*, подобное жидкому, состояние, но отличается от него повышенной вязкостью. Энергия теплового движения макромолекул превышает силы межмолекуляр-

ного взаимодействия, и макромолекулы свободно перемещаются под действием даже небольших усилий.

Полимеры с пространственной структурой находятся только в стеклообразном состоянии. Редкосетчатая структура позволяет получать полимеры в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

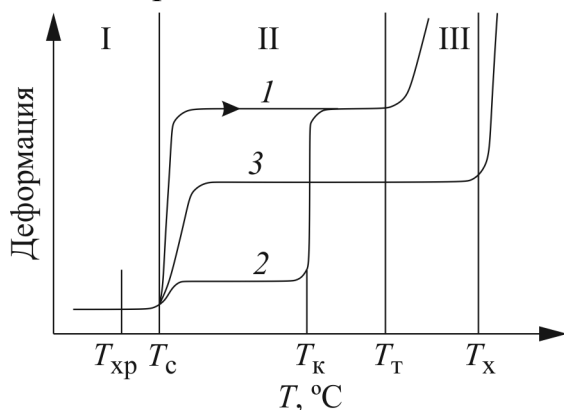


Рис. 2.4. Термомеханические кривые полимеров: 1 – некристаллического линейного; 2 – кристаллического; 3 – редкосетчатого; T_c , T_k , T_t , T_x – температуры стеклования, кристаллизации, начала вязкого течения и начала химического разложения соответственно; I–III – участки стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний

изменением расстояния между частицами вещества. При температуре ниже T_{xp} полимер становится хрупким. Разрушение происходит в результате разрыва химических связей в макромолекуле. В области II небольшие напряжения вызывают перемещение отдельных сегментов макромолекул и их ориентацию в направлении действующей силы. После снятия нагрузки молекулы в результате действия межмолекулярных сил принимают первоначальную равновесную форму. Высокоэластическое состояние характеризуется значительными обратимыми деформациями (сотни процентов). Около точки T_t кроме упругой и высокоэластической деформации возникает и пластическая.

Кристаллические полимеры ниже температуры плавления T_k (кристаллизации) являются твердыми, но имеют различную жесткость (рис. 2.4, кривая 2) вследствие наличия аморфной части, которая может находиться в различных состояниях. При T_k кристаллическая часть плавится, и термомеханическая кривая почти скачкообразно достигает участка кривой 1, соответствующего высокоэластической деформации, как у некристаллического полимера.

Различные физические состояния полимера обнаруживаются при изменении его деформации с температурой. Графическая зависимость деформации от температуры, развивающейся за определенное время при заданном напряжении, называется *термомеханической кривой* (рис. 2.4). На кривых имеются три участка, соответствующие трем физическим состояниям. Средние температуры переходных областей называются температурами перехода. Для линейного некристаллизирующегося полимера (кривая 1) область I – область упругих деформаций (степень деформации 2–5 %), связанная с

Редкосетчатые полимеры (типа резин) имеют термомеханическую кривую типа 3. Узлы сетки препятствуют относительному перемещению полимерных цепей. В связи с этим при повышении температуры вязкого течения не наступает, расширяется высокоэластическая область и ее верхней границей становится температура химического разложения полимера T_x .

Температурные переходы (T_c и T_t) являются одними из основных характеристик полимеров.

Зависимость напряжения от деформации для линейных и сетчатых полимеров различна. Линейные полимеры в стеклообразном состоянии обладают некоторой подвижностью сегментов, поэтому полимеры не так хрупки, как неорганические вещества.

При воздействии больших напряжений в стеклообразных полимерах развиваются значительные деформации, которые по своей природе близки к высокоэластическим. Эти деформации были названы А. П. Александровым вынужденно-эластическими, а само явление – вынужденной эластичностью. Вынужденно-эластические деформации проявляются в интервале температур $T_c \dots T_{хр}$, а при нагреве выше T_c они обратимы (рис. 2.5, а). Максимум на кривой называется пределом вынужденной эластичности.

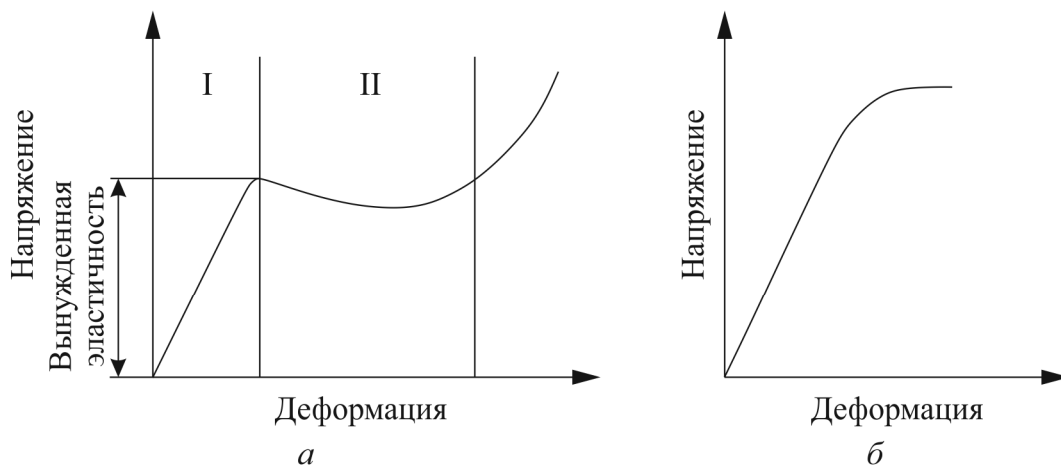


Рис. 2.5. Диаграммы растяжения: а – стеклообразного полимера; б – полимера с плотной сетчатой структурой. I – область упругих деформаций; II – область высокоэластической деформации

У полимеров с плотной сетчатой структурой под действием нагрузки возникает упругая и высокоэластическая деформация, пластическая деформация обычно отсутствует (рис. 2.5, б). По сравнению с линейными полимерами упругие деформации составляют относительно большую часть, высокоэластических деформаций гораздо меньше. Природа высокоэластической деформации, как и в линейных полимерах, состоит в обратимом изменении пространствен-

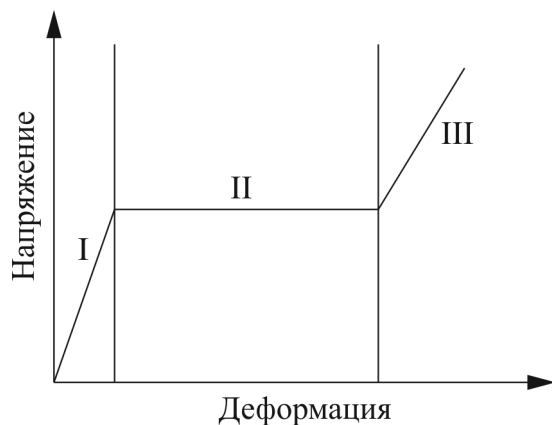


Рис. 2.6. Зависимость напряжения от деформации для кристаллического линейного полимера

ной формы полимерной молекулы, но максимальная деформация при растяжении обычно не превышает 5–15 %.

Для кристаллических полимеров зависимость напряжения от деформации выражается линией с четкими переходами (рис. 2.6). На первой стадии (участок I) удлинение пропорционально действующей силе. Затем внезапно на образце возникает «шейка», после чего удлинение возрастает при постоянном значении силы до значи-

тельной величины. На этой стадии шейка (участок II) удлиняется за счет более толстой части образца. Когда весь образец превратился в шейку, процесс переходит в третью стадию (участок III), заканчивающуюся разрывом. По структуре и свойствам материал шейки отличается от структуры и свойств исходного образца: элементы кристаллической структуры ориентированы в одном направлении (происходит рекристаллизация). Зависимость напряжения от деформации при разных температурах и постоянной скорости растяжения для аморфного и кристаллического полимеров приведена на рис. 2.7. При $T < T_c$ кривые напряжения (деформация для кристаллического полимера) подобны кривым для стеклообразного полимера.

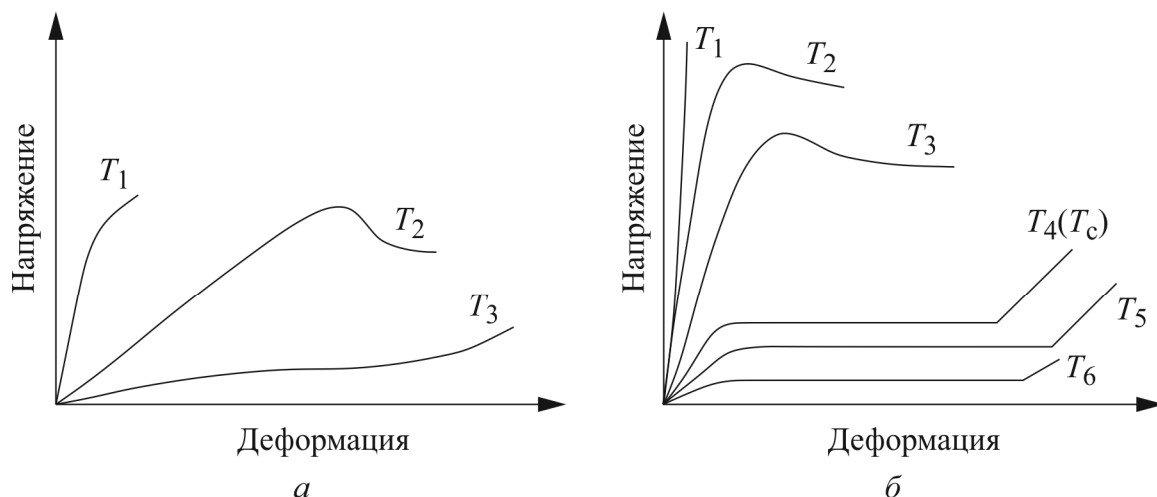


Рис. 2.7. Влияние температуры на характер кривых напряжение–деформация: а – аморфного термопласта ($T_1 < T_2 < T_3$); б – кристаллического полимера ($T_1 < T_6$)

Ориентационное упрочнение. Полимеры как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии могут быть ориентированы. Процесс осуществляется при медленном растяжении полимеров, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. Макромолекулы и элементы надмолеку-

лярных структур ориентируются в силовом поле, приобретают упорядоченную структуру по сравнению с неориентированными. Когда достигнута желаемая степень ориентации, температура опускается ниже T_c и полученная структура фиксируется.

В процессе ориентации возрастает межмолекулярное взаимодействие, что приводит к повышению T_c , снижению T_{xp} и особенно к повышению прочности. Материал приобретает анизотропные свойства. Различают одноосную ориентацию, применяемую для получения волокон, пленок, труб, и многоосную, протекающую одновременно в нескольких направлениях (например, в процессе получения пленок).

Прочность на разрыв в направлении ориентации увеличивается в 2–5 раз, но в перпендикулярном уменьшается и составляет 30–50 % прочности исходного материала. Модуль упругости в направлении одноосной ориентации увеличивается примерно в 2 раза. Высокая прочность сочетается с достаточной упругостью, что характерно только для высокополимеров.

Некоторые свойства ориентированных аморфных и кристаллических полимеров одинаковы, однако различаются фазовым состоянием, поэтому с течением времени у кристаллических полимеров улучшается их структура, а аморфные ориентированные полимеры чаще всего в дальнейшем дезориентируются (особенно при нагреве).

Релаксационные свойства полимеров. Механические свойства полимеров зависят от времени действия и скорости приложения нагрузок. Это обусловлено особенностями строения макромолекул. Под действием приложенных напряжений происходит как распрямление и раскручивание цепей (меняется их пространственная форма), так и перемещение макромолекул, пачек и других надмолекулярных структур. Все это требует определенного времени, и установление равновесия (релаксация) достигается не сразу (от 10^{-4} с до нескольких суток и месяцев). Практическое значение имеют случаи релаксации напряжения при неизменяемом относительном удлинении и ползучесть при постоянной нагрузке в статических условиях. Когда образец мгновенно доведен до какого-то значения деформации ϵ , и она поддерживается постоянной, то от перестройки структуры наблюдается постепенное падение напряжения в материале, происходит релаксация напряжения.

Для линейного полимера в условиях действия внешнего напряжения происходит перемещение макромолекул относительно друг друга. Напряжение постепенно снижается и в пределе стремится к нулю (рис. 2.8, а, кривая 1).

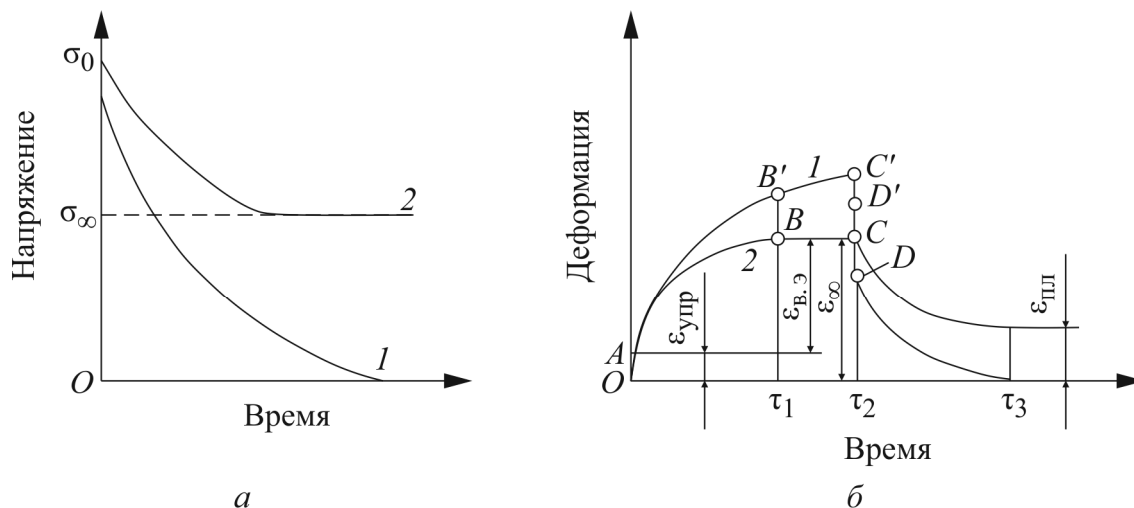


Рис. 2.8. Релаксация напряжения (а) и зависимость деформации от времени (б):
1 – для растянутого линейного; 2 – сетчатого полимеров

В сетчатых полимерах процесс релаксации не может нарушить межмолекулярные химические связи, поэтому напряжение стремится не к нулю, а к какому-то равновесному значению (σ_{∞}). Величина σ_{∞} зависит от плотности химически сшитых цепей сетки (рис. 2.8, а, кривая 2).

Процесс релаксации при постоянном напряжении (ползучесть) показан на рис. 2.8, б: деформация меняется во времени. Как для линейного, так и для сетчатого полимеров вначале мгновенно развивается упругая деформация (участок $O-A$). Затем от точки A в обоих образцах постепенно развивается равновесная высокоэластическая деформация. Для линейного полимера суммарная деформация ($\epsilon = \epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{в.э}} + \epsilon_{\text{пл}}$) более высокая. Через время τ_1 она продолжает расти (процесс течения), а в сетчатом полимере устанавливается равновесная высокоэластическая деформация $\epsilon = \infty$ (пластическая деформация отсутствует).

После снятия нагрузки (время τ_2) упругая деформация (CD , $C'D'$, OA) исчезает мгновенно, высокоэластическая постепенно релаксирует в сетчатом полимере до нуля, а в линейном остается пластическая деформация. Для всех полимеров характерно повышение предела прочности с увеличением скорости нагружения (рис. 2.9). При этом уменьшается влияние неупругих деформаций. С уменьшением скорости нагружения влияние неупругих деформаций возрастает.

Для эластомеров графическая зависимость «напряжение σ – деформация ϵ » при нагружении и разгрузении образца называется *петлей гистерезиса* (рис. 2.10). При быстром нагружении (кривая 1) значение деформации отстает от равновесного (кривая 3), а при разгрузении ϵ выше равновесного (кривая 2). Равновесная деформация соответствует завершенности релаксационных процессов. На отрезке $0 \dots \epsilon_1$ возникает пластическая деформация.

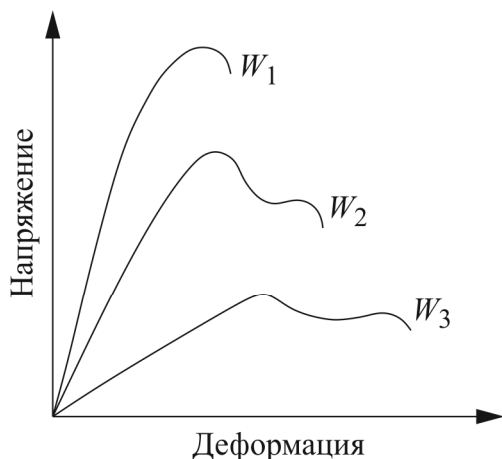


Рис. 2.9. Влияние скорости приложения нагрузки W на характер кривых растяжения ($W_1 > W_2 > W_3$)

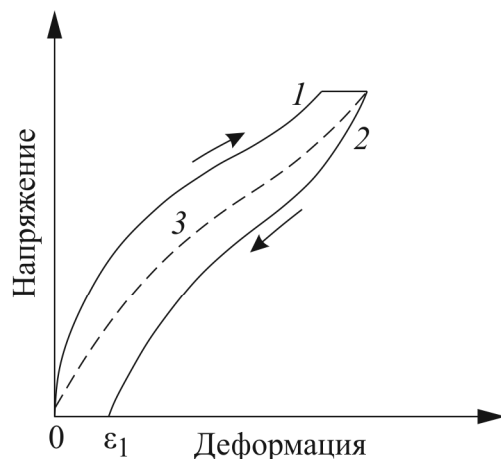


Рис. 2.10. Петля механического гистерезиса эластомеров: 1 – нагружение; 2 – разгрузка; 3 – равновесная кривая

Площадь петли гистерезиса – это разность между работой, затраченной на нагружение образца, и работой снятия нагрузки. Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше энергии рассеивается, тратится на нагрев и активацию химических процессов. При деформации полимерные материалы, так же как и металлы, обладают статическим и динамическим сопротивлением. Зависимость долговечности полимера от напряжения, температуры и структуры выражается формулой Журкова:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{U_0 - \gamma\sigma / (RT)},$$

где τ_0 – постоянная (для всех материалов $10^{-12} \dots 10^{-13}$ с); U_0 – постоянная для данного полимера (энергия химической связи в цепи); γ – постоянная для данного полимера (состояние структуры); σ – напряжение; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура. Следовательно, чем выше напряжение или температура, тем меньше долговечность.

Старение полимеров. Под старением полимерных материалов понимается самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении. Причинами старения являются свет, теплота, кислород, озон и другие немеханические факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях; менее существенно на старение влияет влага.

Сущность старения заключается в сложной цепной реакции, протекающей с образованием свободных радикалов (реже ионов), которая сопровождается деструкцией и структурированием полимера. Обычно старение является результатом окисления полимера атмосферным кислородом. Если пре-

обладает деструкция, то полимер размягчается, выделяются летучие вещества (например, старение натурального каучука). При структурировании повышаются твердость, хрупкость, наблюдается потеря эластичности (бутадиеновый каучук, полистирол). При высоких температурах (200...500 °С и выше) происходит термическое разложение органических полимеров, причем пиролиз полимеров, сопровождаемый испарением летучих веществ, не является поверхностным явлением, а во всем объеме образца образуются молекулы, способные испаряться.

Стабильны к термодеструкции полимеры, обладающие высокой теплотой полимеризации (полиэтилен, полифенолы), полимеры с полярными заместителями (фторполимеры). Процессы старения ускоряются под действием механических напряжений. Стойки к озону кремнийорганические соединения. В тропической атмосфере устойчивы полиэтилен, политетрафторэтилен, полиамидные волокна, неустойчивы натуральный и синтетические каучуки, вискоза, хлопчатобумажные волокна.

Для замедления процессов старения в полимерные материалы добавляются стабилизаторы (органические вещества), антиоксиданты (амины, фенолы и др.). Длительность эксплуатации стабилизированных материалов значительно возрастает. Срок наступления хрупкости полиэтилена, стабилизированного сажей, составляет свыше 5 лет. Трубы из поливинилхлорида могут работать 10–25 лет.

Радиационная стойкость полимеров. Под действием ионизирующих излучений в полимерах происходят ионизация и возбуждение, которые сопровождаются разрывом химических связей и образованием свободных радикалов. Наиболее важными являются процессы сшивания или деструкции. При сшивании увеличивается молекулярная масса, повышаются теплостойкость и механические свойства. При деструкции, наоборот, молекулярная масса снижается, повышается растворимость, уменьшается прочность. К *структурирующимся полимерам* относятся полиэтилен, полипропилен, полисилоксаны, полистирол, фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, поливинилхлорид, полиамиды, поликарбонат. Наиболее устойчивы к радиации полимеры, имеющие бензольное кольцо в виде боковой группы (полистирол). Структура C_6H_5 -группы имеет большое число энергетических уровней, вследствие чего поглощенная энергия быстро рассеивается по всей молекуле, не вызывая химической реакции.

Деструктурируются политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, нитроцеллюлоза, полиметилметакрилат. Для повышения радиационной стойко-

сти в полимеры вводят антирады (ароматические амины, фенолы, дающие эффект рассеяния энергии).

Вакуум-стойкость полимеров. Вакуум действует на полимерные материалы по-разному. Ухудшение их свойств связано с выделением из материала различных добавок (пластификаторов, стабилизаторов) и протеканием процессов деструкции. Оценка вакуум-стойкости дается по газопроницаемости, по газовыделению и времени сохранения конструкционной вакуум-плотности.

Газопроницаемость – техническая характеристика, определяющая поток газа или пара через уплотнитель (мембраны, диафрагмы, прокладки). На газопроницаемость влияют состав, структура полимера, а также природа газа и температура. Газопроницаемость меньше у полярных линейных полимеров, а при наличии гибких макромолекул (каучуки) она возрастает. При введении пластификаторов газопроницаемость растет, а минеральные наполнители ее снижают. На газопроницаемость влияет вид газа: для азота она меньше, чем для кислорода и особенно водорода.

Глава 3. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

Пластические массы (пластмассы) – это синтетические материалы, получаемые на основе органических и элементоорганических полимеров.

3.1. Общая характеристика пластических масс

Свойства пластмасс определяются свойствами полимеров, составляющих их основу.

По составу пластмассы могут быть простыми (термопласты – химические полимеры линейной или разветвленной структуры) и сложными (поми-мо полимеров содержащие различные добавки: наполнители, красители, пла-стификаторы, отвердители и т. д.).

Связующее вещество является обязательным компонентом. Такие простые пластмассы, как полиэтилен, вообще состоят из одного связующего вещества.

Наполнителями служат твердые материалы органического и неорганиче-ского происхождения. Наполнители придают пластмассам прочность, твер-дость, теплостойкость, а также некоторые специальные свойства, например антифрикционные или наоборот фрикционные. Кроме того, наполнители сни-мают усадку при прессовании.

В зависимости от наполнителя различают пресс-порошковые, волокни-стые и слоистые пластмассы, а также пенопласты, когда наполнитель приме-няется в виде газа (воздух или нейтральный газ).

Пластификаторы представляют собой нелетучие жидкости с низкой температурой замерзания. Растворяясь в полимере, пластификаторы повышают его способность к пластической деформации. Пластификаторы вводят для расширения температурной области высокоэластического состояния, снижения жесткости пластмасс и температуры хрупкости. В качестве пластификатора применяют сложные эфиры, низкомолекулярные полимеры и др.

В состав пластмасс могут также входить стабилизаторы, отвердители, красители и другие вещества.

Стабилизаторы вводят в пластмассы для повышения долговечности. Светостабилизаторы предотвращают фотоокисление, а антиокислители – термоокислительные реакции.

Отвердители изменяют структуру полимеров, влияя на свойства пластмасс. Чаще используют отвердители, ускоряющие полимеризацию. К ним относятся оксиды некоторых металлов, уротропин и др.

Специальные химические добавки вводят с различными целями; например, сильные органические яды – фунгициды – для предохранения пластмасс от плесени и поедания насекомыми в условиях тропиков.

Смазывающие вещества (стеарин, олеиновая кислота) применяют для предотвращения прилипания пластмассы к оборудованию при производстве и эксплуатации изделий.

Красители и пигменты придают пластмассам желаемую окраску.

Для пластмасс характерны следующие свойства:

- низкая плотность (обычно $1 \dots 1,8 \text{ г/см}^3$, в некоторых случаях $0,02 \dots 0,04 \text{ г/см}^3$);

- высокая коррозионная стойкость. Пластмассы не подвержены электрохимической коррозии, на них не действуют слабые кислоты и щелочи. Существуют пластмассы, стойкие к воздействию концентрированных кислот и щелочей. Большинство пластмасс безвредны в санитарном отношении;

- высокие диэлектрические свойства;

- хорошая окрашиваемость в любые цвета. Некоторые пластмассы могут быть изготовлены прозрачными, не уступающими по оптическим свойствам стеклам;

- механические свойства широкого диапазона. В зависимости от природы выбранных полимеров и наполнителей пластмассы могут быть твердыми и прочными или же гибкими и упругими. Ряд пластиков по своей механической прочности превосходит чугун и бронзу. При одной и той же массе пластмассовая конструкция может по прочности соответствовать стальной;

– антифрикционные свойства. Пластмассы могут служить полноценными заменителями антифрикционных сплавов (оловянных бронз, баббитов и др.). Например, полиамидные подшипники скольжения длительное время могут работать без добавления смазочного материала;

– высокие теплоизоляционные свойства. Все пластмассы, как правило, плохо проводят теплоту, а теплопроводность таких теплоизоляторов, как пено- и поропласты, почти в 10 раз меньше, чем у обычных пластмасс;

– хорошие технологические свойства.

Изделия из пластмасс изготавливают способами безотходной технологии (без снятия стружки) – литьем, прессованием, формованием с применением невысоких давлений или в вакууме.

Недостатком большинства пластмасс является их невысокая теплостойкость (100...120 °С). В настоящее время верхний температурный предел для некоторых пластмасс поднялся до 300...400 °С. Пластмассы могут работать при умеренно низких температурах (до –70 °С), а в отдельных случаях – при криогенных температурах. Недостатками пластмасс также являются их низкая твердость, склонность к старению, ползучесть, нестойкость к большим статическим и динамическим нагрузкам. Однако достоинства пластмасс значительно превосходят их недостатки, что обуславливает высокие темпы роста их ежегодного производства.

Свойства пластмасс зависят от состава отдельных компонентов, их сочетания и количественного соотношения, что позволяет изменять характеристики пластиков в достаточно широких пределах.

По характеру связующего вещества пластмассы подразделяют на *термопластичные (термопласты)*, получаемые на основе термопластичных полимеров, и *термореактивные (реактопласты)*, получаемые на основе термореактивных смол. Термопласты удобны для переработки в изделия, дают незначительную усадку при формовании (1–3 %). Материал отличается большой упругостью, малой хрупкостью и способностью к ориентации. Обычно термопласты изготавливают без наполнителя. В последние годы стали применять термопласты с наполнителями в виде минеральных и синтетических волокон (органопласты).

Термореактивные полимеры после отверждения и перехода связующего в термостабильное состояние хрупки, часто дают большую усадку (до 10–15 %) при их переработке, поэтому в их состав вводят усиливающие наполнители.

По виду наполнителя пластмассы делят на порошковые (карболиты) с наполнителями в виде древесной муки, графита, талька и др.; волокнистые с

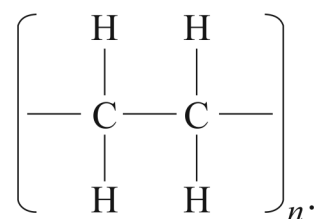
наполнителями в виде очесов хлопка и льна (волокниты), стеклянного волокна (стекловолокниты), асбеста (асбоволокниты); слоистые, содержащие листовые наполнители (листы бумаги в гетинаксе, хлопчатобумажные, стеклянные, асбестовые ткани в текстолите, стеклотекстолите и асботекстолите, древесный шпон в древесно-слоистых пластиках); газонаполненные пено- и поропласты (наполнитель – воздух или нейтральные газы).

3.2. Термопластичные пластмассы (термопласты)

В основе этих пластмасс лежат полимеры линейных и разветвленных структур, иногда в состав вводят пластификаторы. Они способны работать при температуре до 70 °С, а специальные термостойкие полимеры до 400...600 °С. Предел прочности термопластов 10...100 МПа, модуль упругости $(1,8...3,5) \cdot 10^3$ МПа. Длительное статическое нагружение снижает прочность термопласта из-за появления вынужденно-эластической деформации.

Основные виды термопластов:

1. *Полиэтилен (ПЭ)*, структурная формула



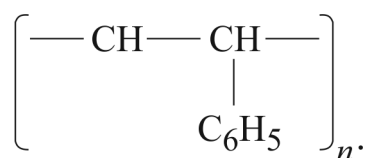
Неполярен, получается полимеризацией газа этилена при низком или высоком давлении. По плотности полиэтилен подразделяют на полиэтилен низкой плотности, получаемый в процессе полимеризации при высоком давлении (ПЭВД), содержащий 55–65 % кристаллической фазы, и полиэтилен высокой плотности, получаемый при низком давлении (ПЭНД), имеющий кристалличность до 74–95 %. Чем выше плотность и кристалличность полиэтилена, тем выше прочность и теплостойкость материала. Длительно полиэтилен можно применять при температуре до 60...100 °С. Морозостойкость достигает –70 °С и ниже. Полиэтилен химически стоек и при нормальной температуре нерастворим ни в одном из известных растворителей.

Недостатком полиэтилена является его подверженность старению. Для защиты от старения в полиэтилен вводят стабилизаторы и ингибиторы (2–3 % сажи замедляют процессы старения в 30 раз). Под действием ионизирующего излучения полиэтилен твердеет: приобретает большую прочность и теплостойкость.

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) имеет более разветвленные макромолекулы; способен длительно работать при температуре 60...100 °С. Мо-

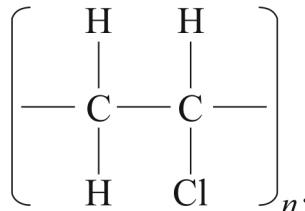
розостоек до -70°C , химически стоек в растворителях, при 20°C – эластичный диэлектрик. Подвержен старению, т. е. изменению свойств со временем. Для защиты от старения вводят сажу (2–3 %). Выпускается в виде пленки, листов, труб, блоков. Применяется для изоляции проводов, коррозионно-стойких труб, прокладок, уплотнителей, шлангов, деталей высокочастотных установок, оболочек контейнеров.

2. *Полистирол (ПС)*, структурная формула:



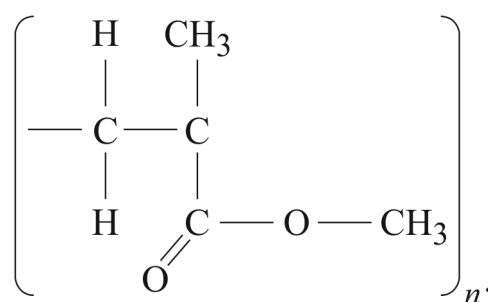
Полярный, аморфный, имеющий преимущественно линейное строение. Обладает высокой твердостью и жесткостью. Имеет высокие диэлектрические свойства, химическую стойкость к щелочам, кислотам и маслам. При температуре выше 200 °С разлагается с образованием стирола. Полистирол хрупок при низких температурах, на поверхности постепенно образуются трещины, приводящие к разрушению.

3. *Поливинилхлорид (ПВХ)* – линейный аморфный полимер, структурная формула



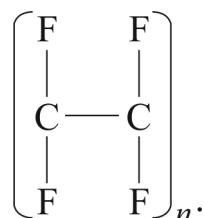
Полярный полимер, существует в двух видах – блочный винипласт и пластикат. Винипласт содержит стабилизаторы, а пластикат – пластификаторы. ПВХ стоек во многих химически активных средах. Применяют в качестве защитных покрытий, в виде труб для подачи агрессивных газов, жидкости, воды. Пластикат, содержащий до 40 % пластификатора, выпускается в виде труб, листов, лент; используется как кожзаменитель, уплотнитель гидросистем, изолятор проводов.

4. *Полиметакрилат* (органическое стекло), структурная формула



Аморфный полимер, поларен, прозрачен, стоек к разбавленным кислотам и щелочам, но растворяется в органических кислотах; может работать при температуре от -60 до $+80$ °С. Выпускается в виде листов $0,8 \dots 4$ мм для изготовления многослойных стекол (триплексов), остекления кабин самолетов и автомобилей, создания оптических линз.

5. *Политетрафторэтилен* (фторопласт 4), структурная формула



Неполярн, имеет аморфно-кристаллическую структуру, способен работать при температуре до 250 °С. Имеет невысокую твердость, обладает уникальной химической стойкостью в соляной, серной, азотной кислотах, царской водке, в щелочах и перекисях. Этот материал не горит и не смачивается водой и многими жидкостями. Хрупкость наступает при -269 °С, а пластичность сохраняется до -80 °С. Имеет низкий коэффициент трения ($0,04$), не зависящий от температуры.

Недостатком являются токсичность из-за выделения фтора во время работы при высоких температурах и трудность переработки из-за низкой пластичности.

Основные характеристики термопластов

Материал	Плотность, кг/м ³	Рабочая температура, °С		σ_b , МПа при растяжении	Модуль упругости, МПа	δ , % на разрыв	Ударная вязкость, КДж/м ²
		min	max				
Полиэтилен ПЭВД	913...29	-70	105	10...17	120...260	15...20	Не ломается
Полиэтилен ПЭНД	949...53	-70	125	18...35	650...750	10...12	2...150
Полистирол	1050...080	-20	90	35	2700	1,5	16...20
Фторопласт4	215...2240	-269	250	14...35	470...850	250...500	10...100
Поливинилхлорид	1400	-40	80	40...120	2600...3000	5...100	75...80
Полиметил-акрид	1200	-60	60	63...100	2900...4160	2,5...20	8...18

Служит для изготовления деталей, стойких к действию агрессивных сред (емкости для хранения сильных окислителей, аккумуляторы, трубы, шланги, мембраны, уплотнители, антифрикционные покрытия на металлических втулках, подшипниках, электрических и радиотехнических деталях). Свойства некоторых термопластов приведены в таблице.

3.3. Термореактивные пластмассы (термореактопласты)

Эти материалы изготавливаются на основе термореактивных смол – формальдегидных, аминокальдегидных, эпоксидных, кремнеорганических, полиамидных, полиэфиров, которые являются связующим веществом. Смолы склеивают как отдельные слои наполнителя, так и элементарные волокна, воспринимая нагрузку одновременно с ними. Это полярные материалы, имеющие коэффициент линейного расширения, близкий к наполнителю – порошкам, волокнам и др.

Пластмассы с порошковым наполнителем. В качестве наполнителя применяются *древесная мука, молотые кварц, асбест, слюда, графит* и т. д. Эти пластмассы имеют невысокие механические свойства, но водостойки, химически стойки, обладают повышенными электроизоляционными показателями, устойчивы к влажному тропическому климату.

Пластмассы на основе резольных и наволокных смол с асбестовым или слюденным наполнителем жаростойки и влагостойки. Маркируются эти пластмассы буквой К, номером связующей смолы и цифрой, соответствующей наполнителю: целлюлоза – 1, древесная мука – 2, слюдяная мука – 3, плавиковый шпат – 4, молотый кварц – 5, асбест – 6. Например, К220-2-3: резольная смола № 220, древесная (2) и слюдяная (3) мука.

Пресс-порошки делятся на три группы: 1) для ненагруженных деталей, 2) для деталей электротехнического назначения, 3) специального назначения (влаго- и теплостойкие, грибостойкие, повышенной прочности).

Пластмассы с волокнистым наполнителем. В зависимости от наполнителя различают следующие марки пластмасс: *хлопковые очесы – волокнит (Вл), асбестовые нити – асбоволокнит (Кб, КФ3), стеклянное волокно – стекловолокнит (АГ-4В, АГ-4С)*. Эти материалы обладают большей, чем порошковые пластмассы, ударной вязкостью и прочностью при растяжении.

Асбоволокниты. Наполнитель – асбест, связующее – формальдегидная смола. Применяют для фрикционных дисков, колодок тормозов.

Стекловолокниты. Наполнитель – стекловолокно, связующее – синтетическая смола. Применяют для деталей любой конфигурации, работающих в диапазоне температур –60...200 °С. Волокниты применяют также для деталей общего технического назначения: силовые детали (шкивы, маховики, втулки), электроизоляторы.

Слоистые пластмассы (текстолиты). Наполнитель – листы различных материалов, уложенные слоями. Они придают материалу пластичность но формируют анизотропию свойств. Связующими являются различные смолы.

Материал выпускают в виде заготовок, труб, листов, из которых делают различные детали.

Текстолит. Наполнитель – хлопчатобумажная ткань, связующее – термоактивные смолы. По назначению подразделяются на конструктивные (ПТК, ПТ, ПТМ), электротехнические (А, БГ, ВЧ), гибкие – прокладочные. Применяются для изготовления зубчатых колес, вкладышей подшипников. Могут заменять бронзу. Рабочая температура не должна превышать 90 °С. Вкладыши подшипников применяют в прокатных станах, турбинах, насосах и т. д.

Асботекстолит. Наполнитель – асбестовая ткань и до 43 % – связующие смолы. Это конструкционный, фрикционный и термоизоляционный материал. Применяют для изготовления лопаток бензонасосов, фрикционных дисков, тормозных колодок, в качестве теплозащитного и теплоизоляционного материала.

Стеклотекстолит. Наполнитель – стеклянные ткани из органического стекла. Обладает высокой прочностью ($\sigma_B > 500$ МПа), по удельной прочности превосходит металлические сплавы, устойчив к коррозии, теплостоек, имеет высокие диэлектрические свойства. Широко применяется в самолетостроении, электротехнике (обшивка крыльев, закрылки, детали оперения и т. д.).

Марки: КАСТ (основа – формальдегидная смола), СТК, СТК-9Ф, СК-9А (основа – кремнийорганические смолы).

ДСП – древесно-слоистая пластмасса. Наполнитель – тонкие листы древесного шпона, пропитанные феноло- и крезольно-формальдегидным смолами и спрессованные в виде листов и плит. ДСП имеет высокие физико-механические свойства, низкий коэффициент трения. Заменяет текстолит, цветные сплавы. Применяют для зубчатых колес, работающих без шума, подшипников, втулок, шкивов, деталей лодок, текстильных машин и т. д.

Гетинакс. Наполнитель – бумага, основа – различные смолы. Различают два вида пластмасс – электротехнические и декоративные. Декоративный вид пластмасс работает при температуре 120...140 °С, устойчив к химическому воздействию. Применяется для обшивки вагонов, кабин самолетов, кают, в строительстве.

3.4. Газонаполненные пластмассы

Газонаполненные пластмассы – гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердой или упругоэластичной фаз. Структура этих пластмасс – эластичный полимер как связка, образующая стенки элементарных ячеек или пор с распределенной в них фазой – наполнителем (газом). Подобная структура определяет малую плотность и высокие теплоизоляционные и звукоизоляционные свойства.

Пенопласт изготавливается на основе полистирола, поливинилхлорида, фенола, эпоксидных смол, полиуретана, поролона и др. полимеров при их вспенивании в состоянии высокоэластичной деформации, т. е. при температурах, превышающих T_c на 10...20 °С. Пенопласты имеют ячеистую структуру, в которой газообразные наполнители отделены друг от друга и от окружающей среды тонким слоем полимера.

Пористая структура достигается введением в состав смол газообразователей – $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$, NaHCO_3 , органических порофоров (азодинитрил, подиизоцианид и др.). Пенополистирол (ПС), пенополивинил-хлорид (ПВХ) способны работать до +60 °С. Фенолкаучуковые пенопласты способны работать до 120 °С. Добавление в их состав алюминиевой пудры (ФК-20-А-20) повышают рабочую температуру до 250 °С.

Используются пенопласты как теплоизоляционный материал, применяемый в холодильниках, рефрижераторах, для ударопоглощающей тары, звукоизоляторов и т. д.

Поропласты (губчатые материалы) – открытая дырчатая структура, система ячеек с частично разрушенными перегородками. Газообразная фаза в такой системе может циркулировать. Изготавливают поропласты на основе простых полимеров, вводя в состав композиций вещества, способные выкипать при нагреве или вымываться, что приводит к образованию пор. Поропласты выпускают в виде блоков с пленкой на поверхности. Эти материалы отличаются высокой звукопоглощающей способностью.

Сотопласты изготавливают из гофрированных листов полимера, склеенных в виде пчелиных сот. Применяются для обшивки панелей и как теплоизоляционный, электроизоляционный материал.

Глава 4. РЕЗИНЫ

Резиной называется продукт специальной обработки (вулканизации) смеси каучука и серы с различными добавками. Вулканизация – превращение каучука в резину с участием так называемых вулканизирующих агентов и под действием ионизирующей радиации.

Каучуки являются полимерами с линейной структурой и при вулканизации превращаются в высокоэластичные редкосетчатые материалы – резины. Вулканизирующими добавками вместе с серой служат и другие вещества. С увеличением содержания вулканизатора (серы) сетчатая структура резины становится более частой и менее эластичной. При максимальном насыщении

серой (30–50 %) получают твердую резину (эбонит), при насыщении серой 10–15 % – полутвердую резину. Обычно в резине содержится 5–8 % серы.

Для ускорения вулканизации вводят ускорители, например оксид цинка.

Резина как технический материал отличается от других материалов высокими эластическими свойствами, которые присущи каучуку – главному исходному компоненту резины. Она способна к очень большим деформациям (относительное удлинение достигает 1000 %), которые почти полностью обратимы. При нормальной температуре резина находится в высокоэластическом состоянии, и ее эластические свойства сохраняются в широком диапазоне температур.

Модуль упругости резины лежит в пределах 1...10 МПа, т. е. в тысячи и десятки тысяч раз меньше, чем у других материалов. Особенностью резины является ее малая сжимаемость (для инженерных расчетов резину считают несжимаемой); коэффициент Пуассона 0,4...0,5, тогда как для металла эта величина составляет 0,25...0,30. Другой особенностью резины как технического материала является релаксационный характер деформации. При нормальной температуре время релаксации может составлять 10^{-4} с и более. При работе резины в условиях многократных механических напряжений часть энергии, воспринимаемой изделием, теряется на внутреннее трение (в самом каучуке и между молекулами каучука и частицами добавок); это трение преобразуется в теплоту и является причиной гистерезисных потерь. При эксплуатации толстостенных деталей (например, шин) вследствие низкой теплопроводности материала нарастание температуры в массе резины снижает ее работоспособность.

Кроме отмеченных особенностей для резиновых материалов характерны высокая стойкость к истиранию, газо- и водонепроницаемость, химическая стойкость, электроизолирующие свойства и небольшая плотность.

4.1. Состав и классификация резин

Главным исходным компонентом резины, придающим ей высокие эластические свойства, является каучук. Каучуки бывают натуральные (НК) и синтетические (СК). Натуральный каучук получают коагуляцией латекса (млечного сока) каучуконосных деревьев, растущих в Бразилии, Юго-Восточной Азии, на Малайском архипелаге. Синтетические каучуки (бутадиеновые, бутадиен-стирольные и др.) получают методами полимеризации. Помимо каучука в состав резин входит комплекс веществ.

Вулканизирующие вещества (агенты) участвуют в образовании пространственно-сетчатой структуры вулканизата. Обычно в качестве таких ве-

ществ применяют серу и селен, для некоторых каучуков – перекиси. Для резины электротехнического назначения вместо элементарной серы, которая взаимодействует с медью, применяют органические сернистые соединения – тиурам (тиурамовые резины).

Ускорители процесса вулканизации – полисульфиды, оксиды свинца, магния и другие влияют как на режим вулканизации, так и на физико-механические свойства вулканизатов. Ускорители проявляют свою наибольшую активность в сочетании с оксидами некоторых металлов (цинка и др.), называемых поэтому в составе резиновой смеси активаторами.

Противостарители (антиоксиданты) замедляют процесс старения резины, который ведет к ухудшению ее эксплуатационных свойств. Существуют противостарители химического и физического действия. Действие первых заключается в том, что они задерживают окисление каучука в результате окисления их самих или за счет разрушения образующихся перекисей каучука (применяются альдоль, неозон Д и др.). Физические противостарители (парафин, воск) образуют поверхностные защитные пленки; они применяются реже.

Мягчители (пластификаторы) облегчают переработку резиновой смеси, увеличивают эластические свойства каучука, повышают морозостойкость резины. В качестве мягчителей вводят парафин, вазелин, стеариновую кислоту, битумы, дибутилфталат, растительные масла. Количество мягчителей составляет 8–30 % массы каучука.

Наполнители по воздействию на каучук подразделяют на активные (усиливающие) и неактивные (инертные). Активные наполнители (углеродистая сажа и белая сажа – кремнекислота, оксид цинка и др.) повышают механические свойства резин: прочность, сопротивление истиранию, твердость. Неактивные наполнители (мел, тальк, барит) вводятся для удешевления резины.

Часто в состав резиновой смеси вводят *регенерат* – продукт переработки старых резиновых изделий и отходов резинового производства. Кроме снижения стоимости регенерат повышает качество резины, снижая ее склонность к старению.

Красители минеральные или органические вводят для окраски резин. Некоторые красящие вещества (белые, желтые, зеленые) поглощают коротковолновую часть солнечного спектра и этим защищают резину от светового старения.

В настоящее время резиновые материалы классифицируются по виду сырья, виду наполнителя, степени упорядочения макромолекул, пористости, экологическим способам переработки, типам теплового старения и изменению объема после пребывания в нефтяной жидкости.

Классификация по виду сырья учитывает наименование каучуков, явившихся исходным сырьем при производстве резиновых материалов: НК – натуральный каучук, СКБ – синтетический каучук бутадиеновый, СКС – бутадиен-стирольный каучук, СКИ – синтетический каучук изопреновый, СКН – бутадиен-нитрильный каучук, СКФ – синтетический фторсодержащий каучук, СКЭП – сополимер этилена с пропиленом, ХСПЭ – хлорсульфополиэтилен, БК – бутилкаучук, СКУ – полиуретановые каучуки.

По виду наполнители для резиновых материалов делят на *порошкообразные* и *ткани*.

По степени упорядоченности макромолекул и пористости резиновые материалы могут быть *мягкими*, *жесткими* (эбонитовыми), *пористыми* (губчатыми) и *пастообразными*. Плотность губчатой резины 100...750 кг/м³.

Среди технологических способов переработки резиновых материалов используются *выдавливание*, *прессование* и *литье*.

По тепловому старению существуют *семь типов*: Т07, Т10, Т15, Т17, Т20, Т22, Т25. По изменению объема после пребывания в нефтяной жидкости различают *семь классов*: К1, ..., К7.

Наиболее крупные потребители резины – шинная промышленность (свыше 50 %) и промышленность резинотехнических изделий (более 22 %).

4.2. Классификация резиновых материалов по назначению и области применения

Резиновые материалы делят на группы *общего* и *специального назначения*. Для резин общего назначения основными компонентами являются неполярные каучуки – НК, СКИ, СКС и СКВ. Резины на основе НК отличаются высокой эластичностью, прочностью, водо- и газонепроницаемостью, высокими электроизоляционными свойствами: удельное электросопротивление $\rho_{0V} = 3 \cdot 10^{14} \dots 23 \cdot 10^{18}$ Ом · см; диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 2,5$. Наибольшее распространение в промышленности получили резины на основе СКС (СКС-10, СКС-30, СКС-50). Это резины, которые хорошо работают при многократных деформациях, имеют хорошее сопротивление старению; по газонепроницаемости и диэлектрическим свойствам они равноценны резинам на основе НК.

Резиновые материалы общего назначения используются для производства изделий, работающих в воде, на воздухе, в слабых растворах кислот и щелочей при температурах эксплуатации –35...130 °С. Такими изделиями являются шины, рукава, конвейерные ленты, изоляция кабелей и др.

Резиновые материалы специального назначения делятся на *бензо- и маслостойкие, химически стойкие, коррозионно-стойкие, светостойкие, тепло- и морозостойкие, электротехнические и износостойкие*.

Бензо- и маслостойкие резиновые материалы изготавливают на основе наирита, тиокола, СКН и других типов каучуков. Их основные потребительские свойства – устойчивость к воздействию гидравлических жидкостей, масло-, бензо- и озоностойкость, а также водонепроницаемость. Резины, стойкие к воздействию гидравлических жидкостей, изготавливают: 1) для работы в масле – на основе СКН; 2) для кремнийорганических жидкостей – на основе каучуков НК; 3) СКМС-10 и др.

Бензо- и маслостойкие резины на основе каучуков СКН могут работать в среде бензина, топлива и масел в интервале температур от -30 до 130 °С. Акрилатные резины (марки БАК) теплостойки, обладают адгезией к полимерам и металлам, стойки к действию серосодержащих масел и кислорода, но обладают малой эластичностью, низкой морозостойкостью и невысокой стойкостью к воздействию горячей воды и пара. Из бензо- и маслостойких резин изготавливают шины, варочные камеры, диафрагмы и т. д. Акрилатные резины широко применяют в автомобилестроении.

Химически стойкие резиновые материалы изготавливают на основе бутадиенкаучука. К изделиям из таких резин предъявляются повышенные требования по устойчивости к маслам, бензинам, растворителям и теплостойкости. Они используются, например, для изготовления транспортных лент подачи горючих материалов.

Коррозионно-стойкие резиновые материалы изготавливают на основе ХСПЭ. Они – незаменимый конструкционный материал для изделий, работающих в морской воде. Кроме всего прочего, они не обрастают при эксплуатации водорослями и микроорганизмами.

Свето- и озоностойкие резиновые материалы изготавливают на основе насыщенных каучуков – СКФ, СКЭП, ХСПЭ и БК. Резины на основе фторсодержащего каучука (СКФ) устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), негорючи, обладают высоким сопротивлением истиранию, но имеют низкую эластичность и малую стойкость к большинству тормозных жидкостей. Резины на основе СКФ и этиленпропиленовых каучуков (СКЭП) стойки к действию сильных окислителей (HNO_3 , H_2O_3 и др.) и не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет. Резины на основе

хлорсульфополиэтиленового каучука (ХСПЭ) применяют как конструкционный материал (противокоррозионные, не обрастающие в морской воде водорослями и микроорганизмами покрытия), а также для защиты от гамма-излучения. Резины на основе бутилкаучука (БК) широко применяют в шинном производстве, а также для изготовления изделий, работающих в контакте с концентрированными кислотами и другими химикатами. Свето- и озоностойкие резиновые материалы предназначены для масло- и бензостойких изделий – гибких шлангов, диафрагм, уплотнителей и др.

Теплостойкие резиновые материалы изготавливают на основе НК, СКТ и СКС. Морозостойкими являются резины на основе каучуков, имеющих низкие температуры стеклования – НК, СКС-10, СКТ. Эти резиновые материалы используются для сверхтепло- и морозостойких изделий, электротехнических деталей и др.

Электротехнические резиновые материалы делятся на две группы: *изоляционные* и *проводящие*. Электроизоляционные резиновые материалы изготавливают на основе неполярных каучуков НК, СКБ, СКС, СКТ и БК. Их электрические свойства: $\rho_{0V} = 10^{11} \dots 10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\epsilon = 2,5 \dots 4$. Электропроводящие резины для экранированных кабелей получают из натурального, синтетического бутадиенового каучуков, наирита с обязательными добавками сажи и графита в количестве 65–70 % от массы каучука. Удельное электросопротивление проводящих резин $\rho_{0V} = 10^2 \dots 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Износостойкие резиновые материалы изготавливают на основе СКУ. Рабочие температуры резин составляют $-30 \dots 130 \text{ }^\circ\text{C}$. Они предназначены для производства шин, амортизаторов, буферов, клапанов, обкладок в транспортных системах, для абразивных материалов, обуви и др.

Глава 5. СТЕКЛА

Неорганическое стекло – это однородное аморфное вещество, получаемое при затвердевании расплава оксидов. Оно не имеет определенной точки плавления или затвердевания и при охлаждении переходит из расплавленного, жидкого состояния, в высоковязкое состояние, а затем в твердое, сохраняя при этом неупорядоченность и неоднородность внутреннего строения.

В составе стекла могут содержаться оксиды трех типов: *стеклообразующие*, *модифицирующие* и *промежуточные*. Стеклообразующими являются оксиды кремния, бора, фосфора, германия, мышьяка. К модифицирующим относятся оксиды щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg, Ba) металлов.

Модифицирующие оксиды вводят в процессе варки стекол. Глинозем Al_2O_3 повышает механическую прочность, а также термическую и химическую стойкость стекол. При добавке V_2O_5 повышается скорость стекловарения, улучшается осветление и уменьшается склонность к кристаллизации. Оксид свинца PbO , вводимый при изготовлении оптического стекла и хрусталя, повышает показатель светопреломления. Оксид цинка ZnO понижает температурный коэффициент линейного расширения стекла, благодаря чему повышается его термическая стойкость. Промежуточными являются оксиды алюминия, свинца, титана, железа, которые могут замещать часть стеклообразующих оксидов.

Технологические добавки, вводимые в состав стекол, делят по их назначению на следующие группы:

- *осветлители* – вещества, способствующие удалению из стекломассы газовых пузырей (сульфат натрия, плавиковый шпат);
- *обесцвечиватели* – вещества, обесцвечивающие стекольную массу;
- *глушители* – вещества, делающие стекло непрозрачным.

Стеклообразующие оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5) образуют пространственную сетку из однородных звеньев-полиэдров, а модифицирующие оксиды, располагаясь внутри ячеек сетки, ослабляют или разывают связи в стеклообразующих оксидах и снижают прочность, термо- и химическую стойкость

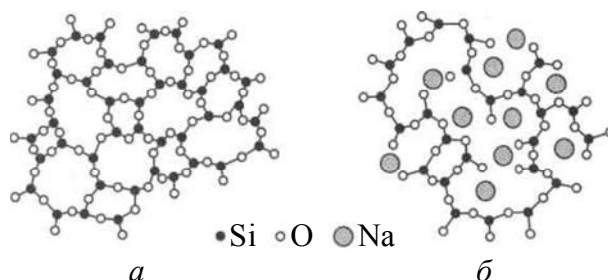


Схема непрерывной структурной сетки стекла: *а* – кварцевого; *б* – натрийсиликатного

стекла, но позволяют регулировать температуру его размягчения и другие свойства (см. рисунок-схему).

Химический состав стекла можно изменять в широких пределах, поэтому и свойства стекла могут быть различными. По химическому составу в зависимости от природы стеклообразующих оксидов различают *силикатное*, *алюмосиликатное*, *боросиликатное*, *алюмоборосиликатное* и другие виды стекла.

В зависимости от содержания модификаторов стекло может быть щелочным и бесщелочным.

По назначению различают строительное (оконное, стеклоблоки), бытовое (стеклотара, посуда) и техническое (оптическое, электротехническое, химическое и др.) стекло.

Свойства неорганических стекол изотропны. К основным свойствам относятся:

- плотность 2200...6500 кг/м³ (для стекол с оксидами свинца – до 8000 кг/м³);
- температуры стеклования для промышленных стекол 425...600 °С, размягчения 600...800 °С;
- коэффициент теплопроводности 0,7...15 Вт/(м · К);
- температурный коэффициент линейного расширения для кварцевых стекол $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, для строительных стекол $9,0 \cdot 10^{-8} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$;
- $\sigma_{\text{сж}} = 500...2000 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{раст}} = 30...90 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{изг}} = 50...150 \text{ МПа}$.

К потребительским свойствам неорганических стекол относятся прозрачность, высокая стойкость к атмосферным воздействиям, водо- и воздухопроницаемость, термостойкость. Термостойкость стекла характеризует его долговечность в условиях резких изменений температуры и определяется разностью температур, которую стекло может выдержать без разрушения при резком охлаждении в воде ($T = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Для большинства видов стекол термостойкость колеблется от 90 до 170 °С, а для кварцевого стекла она составляет 800...1000 °С.

Стекло поддается механической обработке: его можно пилить циркулярными пилами с алмазной набивкой, обтачивать победитовыми резцами, резать алмазом, шлифовать, полировать.

Техническое стекло по области применения делится на *электротехническое, транспортное, оптическое, светотехническое, термостойкое, тугоплавкое, легкоплавкое* и др.

Электротехническое стекло имеет высокие значения удельного электросопротивления, большую электрическую прочность (16...50 кВ/мм), низкие значения диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta = 0,0018...0,0175$) и сравнительно высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 3,5...16$), которая повышается при увеличении концентрации PbO или BaO. При нагреве в интервале температур 200...400 °С удельное электросопротивление уменьшается в 10^8 – 10^{10} раз, что связано с увеличением подвижности щелочных ионов, и стекло теряет свои изолирующие свойства. Оксиды тяжелых металлов – свинца и бария – уменьшают подвижность ионов и снижают потери.

При впаивании металла в стекло или сваривании стекол разного состава в стекле появляются термические напряжения из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения. Если температурные коэффициенты обоих материалов близки, то спаи стекла с материалом называются *согласованными спаями*, а если различны – *несогласованными*.

Как диэлектрик электротехническое стекло используют для колб осветительных ламп и радиоламп, в электровакуумных устройствах, для изоляторов, для герметизации интегральных схем. Так, в виде тонкой (до 3...4 мкм) пленки стекло используют в качестве прочной, не трескающейся и теплостойкой изоляции на металлических проводах и термопарах. Халькогенидное стекло используется для герметизации полупроводниковых приборов. Электропроводящие (полупроводниковые) стекла – халькогенидные и оксидные ванадиевые – находят широкое применение в качестве термисторов и фотосопротивлений.

Транспортное стекло в машиностроении эффективно применяется как конструкционный материал при условии нейтрализации хрупкости, что достигается его закалкой, как правило, в воздушном потоке.

Специфическими свойствами транспортных стекол являются их оптические свойства: светопрозрачность, отражение, рассеяние, поглощение и преломление света. Коэффициент преломления таких стекол составляет 1,47...1,96, коэффициент рассеяния находится в интервале 20...71.

Разновидностями транспортного стекла являются *триплексы* и *термопан*, применяемые для остекления в транспортных средствах и скафандрах.

Триплексы – композиционный материал, получаемый из двух листов закаленного силикатного (или органического) стекла толщиной 2...3 мм, склеенных прозрачной эластичной полимерной (обычно из поливинилбутирала) пленкой. При разрушении триплекса образовавшиеся неострые осколки удерживаются на полимерной пленке.

Термопан – трехслойное стекло, состоящее из двух листов закаленных стекол и воздушного промежутка между ними. Эта воздушная прослойка обеспечивает теплоизоляцию.

Оптическое и светотехническое стекло. Оптические свойства стекол зависят от их окраски, которая определяется химическим составом стекол, а также от состояния поверхности изделий. Оптические изделия должны иметь изотропную, свободную от напряжений структуру, которую получают отжигом, и гладкие полированные поверхности.

Обычное, неокрашенное листовое стекло пропускает до 90 %, отражает примерно 8 % и поглощает около 1 % видимого и частично инфракрасного света; ультрафиолетовое излучение поглощается почти полностью. Кварцевое стекло прозрачно для ультрафиолетового излучения. Светорассеивающие стекла содержат в своем составе фтор. Стекло с большим содержанием PbO поглощает рентгеновские лучи.

Термостойкое и тугоплавкое стекло. «Пирекс» – термостойкое стекло на основе SiO_2 (80,5 %) с повышенным содержанием B_2O_3 (12 %), Na_2O (4 %), а также оксидами алюминия, калия и магния. «Мазда» – тугоплавкое стекло на основе SiO_2 (57,6 %) с оксидами алюминия (25 %), кальция (7,4 %), магния (8 %) и калия. «Пирекс» и «Мазда» используются для изготовления изделий, использующихся при повышенных температурах эксплуатации: оболочки термометров, смотровые стекла и др.

Легкоплавкое стекло. Эти стекла изготавливают на основе PbO (70 %) с добавлением B_2O_3 (20 %) или B_2O_3 (68,8 %) с добавлением ZnO (28,6 %) и Na_2O (2,6 %); используются для изготовления эмалей, глазури и припоев для паяния стекла.

Глава 6. СИТАЛЛЫ

Ситаллы (стеклокристаллические материалы) – искусственный материал на основе неорганического стекла, получаемый путем полной или частично управляемой кристаллизации в них.

Термин «ситаллы» образован от слов «стекло» и «кристаллы». По структуре и технологии получения ситаллы занимают промежуточное положение между обычным стеклом и керамикой. От неорганического стекла они отличаются кристаллическим строением, а от керамических материалов – более мелкозернистой и однородной микрокристаллической структурой.

В состав ситаллов входят:

- *оксиды* – Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO и др.;
- *нуклеаторы* (катализаторы кристаллизации) – соли светочувствительных металлов – Au , Ag , Cu , являющиеся коллоидными красителями и содержащиеся в стекле в виде тонкодисперсных частиц. Нуклеаторы являются дополнительными центрами кристаллизации (см. рисунок-схему). Они должны иметь кристаллическую решетку, подобную выщелачивающимся из стекла кристаллическим фазам, и способствовать равномерной кристаллизации всей массы;
- *глушители* (плохо растворимые частицы) – фтористые и фосфатные соединения, TiO_2 и др.



Схема кристаллизации стекла при образовании ситаллов с помощью нуклеаторов

Структура ситаллов мелкокристаллическая, однородная, характеризуется отсутствием пористости. Средний размер кристаллитов в ситаллах 1...2 мкм. Содержание кристаллической фазы не менее 40–50 %. Кристаллиты срастаются между собой или связаны прослойками остаточного аморфного стекла. Количество стеклофазы не превышает нескольких процентов. Беспорядочная ориентация кристаллитов формирует в ситаллах анизотропию.

Регулируя режимы термообработки, можно изменять степень кристаллизации и размеры кристаллов в ситаллах, что отражается на свойствах изделий. Свойства ситаллов изотропны и в основном определяются фазовым составом и их структурой. Основными свойствами ситаллов являются:

- плотность 2400...2950 кг/м³;
- температура размягчения 1250...1350 °С;
- низкая теплопроводность 2...7 Вт/(м · К);
- температурный коэффициент линейного расширения $(7...300) \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$;
- $\sigma_{\text{сж}} = 7...2000 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{в}} = 112...160 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{изг}} = 7...350 \text{ МПа}$;
- модуль Юнга 84...141 ГПа;
- хрупкость (при ударной вязкости 4,5...10,5 кДж/м²);
- микротвердость 7000...10 500 МПа;
- высокая износостойкость;
- термостойкость 200...700 °С (до 1100 °С);
- диэлектрические свойства;
- химическая стойкость;
- газонепроницаемость и нулевое водопоглощение.

По внешнему виду ситаллы могут быть непрозрачными (глухими), прозрачными, а также окрашенными (коричневого, серого, кремового и других светлых цветов). Прочность их зависит от температуры: до 700...780 °С она снижается незначительно, а при более высоких температурах быстро падает. Жаропрочность ситаллов составляет 800...1200 °С.

Причина особо ценных свойств ситаллов заключается в их исключительной мелкозернистости и почти идеальной поликристаллической структуре. В них совершенно отсутствует всякая пористость. Усадка материала при его переработке незначительна. Большая абразивная стойкость делает их малочувствительными к поверхностным дефектам.

Детали из ситаллов соединяют друг с другом и другими материалами с помощью стеклокристаллического цемента с последующей термической обработкой при 400...600 °С, клеев и замазок на основе эпоксидной смолы и жидкого стекла, металлизацией с последующей пайкой.

Ситаллы классифицируют в зависимости *от способа производства, характера исходных материалов и по назначению*.

Ситалловые изделия получают, как правило, путем плавления стекольной шихты специального состава, охлаждения расплава до пластического состояния и последующего формования методами стекольной или керамической технологии (вытягивание, выдувание, прокатка, прессование), а затем ситаллизацией. Такие изделия получают также методом порошкового спекания.

По характеру исходных материалов и свойств выделяют *петроситаллы, шлакоситаллы и технические ситаллы*. Разновидностью ситаллов являются *ситаллопласты* – композиционные материалы, получаемые на базе пластических масс (фторопластов) и ситаллов.

Петроситаллы получают на основе габбро-норитовых, диабазовых и других горных пород, шлакоситаллы – из металлургических или топливных шлаков. Технические ситаллы изготавливают на основе искусственных композиций различных химических соединений – оксидов, солей.

По назначению ситаллы делятся на *конструкционные* (строительные и машиностроительные), *технические, радио-, электро- и фототехнические*. На основе ситаллов получают различные клеи для металла, стекла, керамики. Наиболее широкое распространение в строительстве получили *шлакоситаллы и пеношлакоситаллы*.

Шлакоситаллы – ситаллы из огненно-жидких металлургических шлаков. Плотность $600 \dots 2700 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_{сж} = 250 \dots 550 \text{ МПа}$, $\sigma_{изг} = 65 \dots 130 \text{ МПа}$, модуль упругости $E = 11 \cdot 10^4 \text{ МПа}$, рабочие температуры до $750 \text{ }^\circ\text{C}$, водопоглощение практически равно нулю; высокие кислото- и щелочестойкость.

В машиностроении ситаллы применяют для изготовления подшипников, деталей двигателей, труб, жаростойких покрытий, лопастей компрессоров, точных калибров металлорежущих станков, метрологических мер длины, фильер для вытягивания синтетического волокна, абразивов для шлифования; в химическом машиностроении – пар трения плунжеров, деталей химических насосов, реакторов, мешалок, запорных клапанов. Радио- и электротехнические ситаллы используются для изготовления подложек, оболочек, плато, сетчатых экранов, антенны обтекателей и др., а как жаростойкие покрытия – для защиты металлов от действия высоких температур. Фототехнические ситаллы применяются для изготовления сетчатых экранов телевизоров, дорожных знаков, зеркал телескопов, для замены фотоэмульсий диапозитивов, на шкалах приборов и др. Разрешающая способность и качество изображения у фотоситаллов выше, чем у обычных фотоэмульсий.

Глава 7. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Керамика – неорганические поликристаллические материалы, получаемые из сформованных минеральных масс (глины и их смеси с минеральными добавками) в процессе высокотемпературного (1200...2500 °С) спекания.

В керамической технологии используют главным образом каолины и глины, а также чистые оксиды. Под каолинами и глинами понимают природные водные алюмосиликаты с различными примесями, способные при замешивании с водой образовывать пластичное тесто, которое после обжига необратимо переходит в камневидное состояние.

Керамические изделия изготовляют способами пластического формования и полусухого прессования с последующей сушкой и спеканием.

При нагреве глины во время спекания в ней начинают последовательно происходить химические и физико-химические процессы, приводящие к полному и необратимому изменению ее структуры: 1) удаление химически связанной воды (500...600 °С); 2) разложение обезвоженной глины на оксиды (800...900 °С); 3) образование новых водостойких и тугоплавких минералов (1000...1200 °С); 4) образование некоторого количества расплава из легкоплавких компонентов глины (900...1200 °С); 5) образование прочного камневидного материала за счет связывания твердых частиц образовавшимся расплавом.

Состав керамики образован многокомпонентной системой, включающей:

- *кристаллическую фазу* (более 50 %) – химические соединения и (или) твердые растворы. Кристаллическая фаза является основой керамики и определяет значения механической прочности, термостойкости и других основных свойств;

- *стекловидную (или аморфную) фазу* (1–40 %) – прослойки стекла, химический состав которого отличается от химического состава кристаллической фазы. Стекловидная фаза ухудшает механическую прочность и тепловые показатели, однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий;

- *газовую фазу* – газы, находящиеся в порах. По структуре порового пространства различают керамику с открытыми, т. е. сообщающимися с внешней средой, и закрытыми порами. Наличие даже закрытых пор ведет к снижению механической и электрической прочности, росту электрических потерь.

Керамика – изотропный материал, так как представляет собой поликристаллическое вещество с мелкими беспорядочно расположенными кристалла-

ми. Керамику с анизотропией свойств получают на основе монокристаллов. Сегнето- и пьезокерамику получают при сохранении остаточной поляризации.

Свойства керамики определяются ее составом, структурой и пористостью. К основным свойствам керамических материалов относятся:

- плотность $1800 \dots 3900 \text{ кг/м}^3$ и более;
- водопоглощение для пористой керамики 6–20 % по массе и 12–40 % по объему, а для плотной – 1–5 % по массе и 2–10 % по объему;
- теплопроводность в зависимости от пористости и химического состава $0,8 \dots 1,16 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Сравнительно высокая теплопроводность у керамики на основе Al_2O_3 и особенно на основе BeO ;
- $\sigma_{\text{раст}} = 30 \dots 300 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{сж}} = 3000 \text{ МПа}$ и более;
- твердость, близкая к твердости алмаза;
- высокая хрупкость;
- высокое электрическое сопротивление, отличные диэлектрические свойства;
- водо-, химическая, коррозионная и жаростойкость.

Недостатком керамики является высокая усадка при спекании – 20–25 % и выше, что создает трудности с обеспечением точных размеров изделия. Обработка готовых изделий затруднена, так как спеченная керамика обладает высокой твердостью, режется с трудом и только абразивами.

Изделия из керамики соединяют друг с другом теми же материалами, что и ситаллы: стеклокристаллическим цементом с последующей термической обработкой, клеями и замазками на основе эпоксидной смолы и жидкого стекла, а также металлизацией с последующей пайкой.

Керамику классифицируют *по вещественному составу, составу кристаллической фазы, структуре и назначению*.

По вещественному составу разновидностями керамики являются *фаянс, полуфарфор, фарфор, терракота, керметы, корундовая и сверхтвердая керамика* и так называемая *каменная масса*.

Фаянс, полуфарфор и фарфор получают на основе жгущихся белых глин, каолинов, кварца и полевого шпата, взятых в различных соотношениях. Они обладают различной пористостью, что определяет механические свойства и водопоглощение. Водопоглощение фаянса 10–12 %, предел прочности при сжатии обычно до 100 МПа. Полуфарфор по сравнению с фаянсом имеет более спекшийся черепок (водопоглощение 3–5 %), и его прочность выше ($\sigma_{\text{сж}} = 150 \dots 200 \text{ МПа}$). Фарфор отличается еще большей плотностью (водо-

поглощение 0,2–0,5 %) и прочностью ($\sigma_{сж}$ до 500 МПа), что позволяет изготавливать из него тонкостенные изделия.

Терракота – керамические изделия (облицовочные плиты, архитектурные детали, посуда и т. д.) с пористым черепком, обычно красного, коричневого или кремового цветов.

Керметы (керамико-металлические материалы) – искусственные материалы, получаемые спеканием металлических и керамических порошков, сочетающие свойства металлов и керамических веществ. Изделия из кермета – детали турбин и авиационных двигателей, режущий инструмент и др.

Корундовая керамика (минералокерамика) – это керамика на основе спеченного оксида алюминия, содержащего не более 2 % примесей.

Сверхтвердая керамика – композиционный материал, получаемый на основе нитрида бора.

По составу кристаллической фазы различают керамику из чистых оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , BeO , CaO и др.) и бескислородную (SiC , TiB_2 , ZrB_2 , BN , Si_3N_4 , $MoSi_2$).

По структуре (характеру строения черепка) керамика делится на *плотную* ($\rho = 1\text{--}2\%$) и *пористую* ($\rho = 15\text{--}20\%$). Пористые керамики поглощают более 5 % воды (по массе), а плотные 1–4 % по массе или 2–8 % по объему. Пористую структуру имеют кирпич, блоки, черепица, дренажные трубы и др.; плотную – плитки для полов, канализационные трубы, санитарно-технические изделия.

Глава 8. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Композиционными называют однородные в макрообъеме материалы, получаемые путем искусственного объединения микроскопических объемов разнородных веществ.

8.1. Общие сведения о композиционных материалах

Композиционные материалы состоят из непрерывной матрицы, в которой равномерно распределены дискретные или непрерывные микрообъемы наполнителя зернистой (рис. 8.1, а) или волокнистой (рис. 8.1, б, в) формы. Матрица связывает отдельные элементы наполнителя в единый монолит. Механическая нагрузка, приложенная к КМ, воспринимается матрицей и через поверхности раздела фаз передается на элементы наполнителя. В качестве наполнителя обычно используют более прочное вещество, а матрицей должно быть более пластичное вещество.

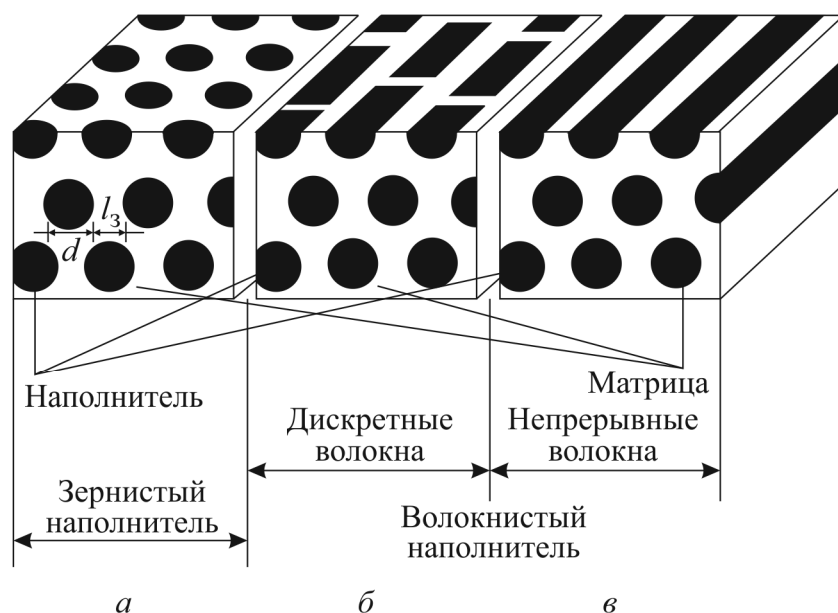


Рис. 8.1. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя:
 а – с зернистым наполнителем; б – с дискретным волокнистым наполнителем;
 в – с непрерывным волокнистым наполнителем

Упрочняющее действие наполнителя определяется его геометрической формой, а также размерами и ориентацией дискретных элементов структуры наполнителя в КМ. По геометрической форме используемого наполнителя КМ подразделяют на два класса:

- с зернистым наполнителем. Наполнитель называют зернистым при условии $l_3/d \approx 1$ (где l_3 – межзеренное расстояние; d – диаметр волокна);
- волокнистым наполнителем. Для волокнистого наполнителя выполняется условие $l_i/d \gg 1$ (где l_i – длина волокна).

Механизм упрочняющего действия *зернистого* наполнителя зависит от размера его зерен, исходя из которого различают КМ:

- дисперсно-упрочненные (упрочнение такого типа проявляется при размере зерен $d < 0,1$ мкм);
- порошковые (наполнитель с размером зерен $d > 1$ мкм).

В зависимости от механизма армирующего действия *волокнистого* наполнителя КМ различают:

- с дискретным волокном (отношение размерных параметров волокна l_i/d в этих композитах находится в пределах $10...10^3$);
- непрерывным волокном, удовлетворяющим условию $l_i/d \gg \infty$.

Пространственная ориентация волокнистого наполнителя, не влияя на механизм контактного взаимодействия матрицы с волокном, оказывает влияние на условия передачи напряжения в объеме детали из КМ. Рациональная

ориентация волокон позволяет оптимально использовать преимущества КМ при конструировании деталей машин, усиливая материал в наиболее нагруженных направлениях детали.

8.2. Матрица композиционных материалов

Основное назначение матрицы в КМ состоит в связывании дисперсных частиц или более крупных зерен, дискретных или непрерывных волокон наполнителя в сплошное твердое тело, а также в восприятии и равномерном перераспределении внешней нагрузки на элементы наполнителя. Для выполнения указанных функций матричный материал должен быть пластичным и обладать достаточно высокой прочностью контактного взаимодействия с поверхностью наполнителя.

В качестве матрицы КМ используется ряд материалов, имеющих и самостоятельное применение, в том числе конструкционное (рис. 8.2).

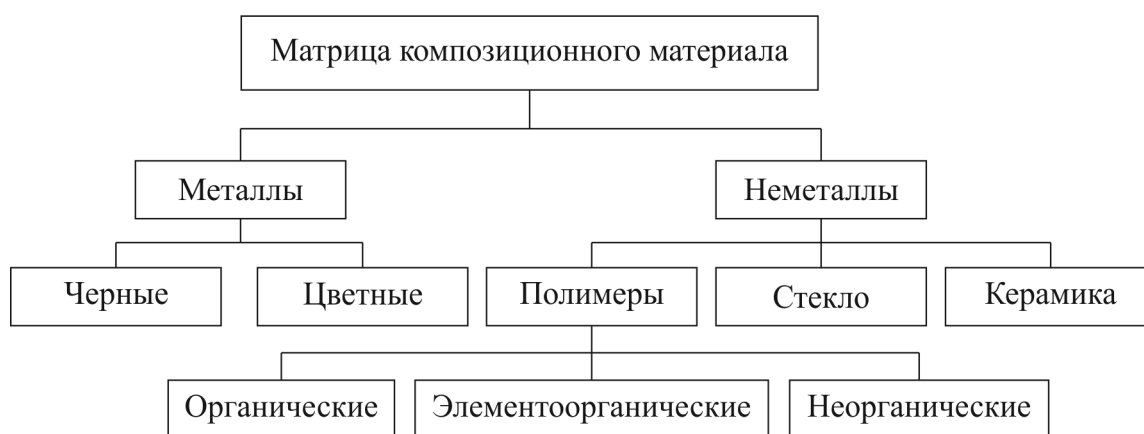


Рис. 8.2. Классификация композиционных материалов по виду матрицы

Большинство металлов и полимеров вполне удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к матричному материалу, и получили широкое применение для создания КМ на их основе. Стекло и керамика относятся к хрупким материалам, однако они также находят применение при разработке КМ специального назначения.

Стекло наиболее широко используется в качестве матричного материала при создании дисперсно-упрочненных КМ на его основе – *ситаллов*. За рубежом дисперсно-упрочненное стекло получило название *пирокерам*. Комбинируя состав и долевое соотношение стеклянной матрицы и дисперсных частиц наполнителя получают КМ с самыми разными, в том числе резко противоположными, свойствами.

Керамика имеет самостоятельное применение в качестве высокотемпературного материала. Существенный недостаток керамики заключается в

низком сопротивлении механическим и тепловым ударам. Главная цель введения наполнителя в керамическую матрицу состоит в повышении термостойкости и ударной вязкости получаемого композита. Поэтому для армирования керамики используют преимущественно волокнистый наполнитель.

8.3. Металлическая матрица

Создание КМ на металлической матрице преследует цель устранить основные недостатки металлов, препятствующие их эффективному применению в качестве конструкционного материала, – большую плотность, низкую рабочую температуру эксплуатации и низкую вязкость разрушения.

В качестве матрицы КМ наиболее широкое применение получили легкие и жаропрочные металлы и сплавы. Они позволяют получать максимальное значение удельной прочности КМ на их основе, особенно в сочетании с низкоплотными волокнами. Из легких металлов *алюминий* получил наиболее широкое применение, что обусловлено наряду с ценным комплексом свойств его большими природными ресурсами и соответственно большим объемом производства.

Недостатком алюминия является его низкая прочность ($\sigma_B \sim 60$ МПа). Поэтому при использовании в качестве матрицы КМ алюминий применяют преимущественно в виде сплавов с другими элементами – дюралюминием и силуминами. Рабочая температура алюминиевых сплавов не превышает 300 °С, однако армирование их углеродными волокнами позволяет применять получаемый КМ при температурах до 450 °С.

Для создания жаропрочных КМ представляет интерес спеченный алюминиевый порошок (САП), который сам является КМ на алюминиевой матрице, упрочненным дисперсными частицами диоксида алюминия, и обладает высокой жаропрочностью при длительном нагреве до 500 °С.

Минимальная среди металлов и сплавов конструкционного назначения плотность *сплавов магния* (около 1,8 г/см³) является существенным достоинством для их использования в качестве матрицы для создания КМ с высокой удельной прочностью. Следует, однако, отметить, что армирование магния и его сплавов сопряжено со значительными технологическими трудностями вследствие их плохой деформируемости и рыхлой оксидной пленки на магниевых поверхностях.

Титановые сплавы обладают максимальной удельной прочностью по сравнению со сплавами на основе других металлов. Получили развитие работы по армированию титана и его сплавов волокнами тугоплавких соедине-

ний. Однако широкому использованию титановой матрицы препятствуют технологические трудности введения наполнителя в матрицу.

Жаропрочные сплавы используют для изготовления ответственных деталей, работающих под нагрузкой при рабочих температурах выше 700 °С. Наибольшее развитие получили жаропрочные *сплавы на основе никеля*. Путем сложного легирования никелевых жаропрочных сплавов удастся повысить их рабочие температуры до 1100 °С. Армирование их углеродным волокном позволяет повысить жаропрочность материала еще на 150...200 °С.

Пластичность жаропрочных сплавов вполне достаточна для передачи нагрузки на армирующую матрицу волокна, но недостаточна для процессов совместной пластической деформации с волокном. Поэтому КМ на их основе изготавливают преимущественно жидкофазными методами, т. е. процессами литья, пропитки и др.

8.4. Полимерная матрица

Термопласты (термопластичные полимеры) в качестве конструкционных материалов имеют ограниченное применение из-за относительно низких характеристик прочности и предела текучести. Улучшение конструкционных свойств термопластов введением армирующих наполнителей также не получило большого развития.

Широкому использованию термопластов в качестве матрицы КМ препятствуют технологические трудности вследствие плохой смачиваемости ими поверхностей большинства наполнителей. Кроме того, вязкость термопластов резко возрастает при введении зернистого или дискретного волокнистого наполнителя, что затрудняет равномерное распределение наполнителя в матрице КМ и приводит к его переизмельчению.

Из термопластов в качестве матрицы КМ нашли применение полиамиды (известны под названием капрон и нейлон) и фторорганические полимеры.

Полиамиды ударопрочны, обладают вибропоглощающими свойствами, химически стойки в щелочной среде, устойчивы к воздействию бензина и спирта, имеют низкий коэффициент трения и поэтому служат матрицей КМ преимущественно антифрикционного назначения.

Из фторорганических полимеров в качестве КМ наиболее широко используют полифторэтилен, более известный под названием фторопласт и тефлон. Фторопласт, как и капрон, служит матрицей КМ антифрикционного назначения, обладает стабильно низким значением коэффициента трения при температурах до 250 °С, в том числе и в глубоком вакууме.

Фторопласт выпускают в виде порошка с частицами волокнистой структуры, а также в виде тканого материала в сочетании со стеклянными, металлическими и другими полимерными волокнами. Затем их перерабатывают в детали антифрикционного назначения.

Композиционные материалы с матрицей из фторопласта используют для изготовления деталей узлов трения, работающих без смазывания. Однако по механическим свойствам КМ на основе фторопласта даже с лучшими наполнителями уступают КМ на других полимерных матрицах.

Реактопласты по вязкости отличаются от термопластов. У первых она на несколько порядков ниже, что обусловило их преимущественное использование в технологии получения КМ. Наиболее распространены матрицы из фенолформальдегидных и эпоксидных полимеров.

Фенолформальдегидные полимеры для формирования матрицы КМ используют в жидком и твердом виде, а также применяют бакелитовые лаки в виде раствора бакелита в этиловом спирте.

Эпоксидные полимеры наиболее широко применяют в качестве матрицы при изготовлении новых КМ конструкционного назначения. Степень содержания в эпоксидных смолах наполнителя достигает 85 %, что позволяет в максимальной степени реализовать высокие физико-механические свойства волокнистого наполнителя в свойствах КМ на эпоксидной матрице.

Из элементоорганических полимеров наиболее широкое применение в качестве матрицы КМ получили *кремнийорганические полимеры*, которые называют также полиорганосилоксаны.

В технологии КМ полиорганосилоксаны применяют в виде лаков – раствора кремнийорганической смолы в органических растворителях.

Кремнийорганические смолы хорошо смешиваются с большинством органических полимеров, что упрощает технологию их применения и позволяет уменьшить отрицательное влияние их недостатков в качестве матрицы КМ. Доля органических смол, добавляемых в полиорганосилоксаны, обычно составляет около 10 %. В качестве добавок наиболее часто используют эпоксидные, фенолформальдегидные и полиэфирные полимеры.

Полиорганосилоксаны обладают антиадгезионными свойствами. Вследствие слабой адгезии на поверхности раздела полиорганосилоксанов с наполнителем остаются несплошности и поры, что уменьшает механическую прочность КМ с кремнийорганической матрицей.

Другим технологическим недостатком кремнийорганических смол является высокая температура их отвердевания. Для большинства полиорганоси-

локсанов она составляет около 200 °С, что усложняет технологию получения материалов на их основе. Введение катализаторов и модифицирование кремнийорганических полимеров органическими смолами позволяет уменьшить температуру и сократить время отвердевания. Полиорганосилоксаны некоторых марок твердеют при нормальной температуре.

Расширение области применения КМ с кремнийорганической матрицей ограничивается относительно низкой механической прочностью смол, что затрудняет получение высокопрочных материалов.

В качестве матрицы КМ используют некоторые виды искусственных неорганических полимеров. В технологии углеродсодержащих КМ в качестве матрицы наряду с искусственным графитом применяют также карбид кремния.

Карбид кремния. В технологии получения КМ применяются два способа насыщения волокнистого каркаса карбидом кремния. Наиболее распространен способ насыщения волокнистого каркаса углеродной матрицей с последующим силицированием полученного полуфабриката. По другому способу волокнистый каркас насыщают пиролитическим карбидом кремния, который образуется в порах каркаса восстановлением галогенидов кремния водородом.

Углеродная матрица. В технологии получения КМ углеродная матрица образуется в результате термического разложения как термопластичных и термореактивных, так и газообразных углеводородов. При использовании термопластичных или термореактивных углеводородов углеродную матрицу формируют твердые продукты пиролиза углеводородов, имеющие общее название *коксовый остаток*. В процессе пиролиза газообразных углеводородов выделяется *пиролитический углерод*, или *пироуглерод*, который служит матрицей, связывающей дискретные элементы наполнителя в единый монолит.

Пиролитический углерод образуется на нагретых поверхностях в процессе термического разложения газообразных углеводородов. Для формирования пироуглеродной матрицы КМ создают условия для разложения углеводородов на поверхности наполнителя, скомпонованного в виде пористого каркаса, создаваемого КМ. Конструктивную жесткость каркасу из наполнителя обычно придают с помощью коксового остатка каменноугольного пека или синтетических смол, которые используют для пропитывания пористого каркаса. Полученный полуфабрикат подвергают термической обработке.

Особенность пиролитических процессов заключается в том, что пиролитический углерод насыщает пористую основу через постепенное осаждение на доступных газу поверхностях. Поэтому некоторая часть пор и пустот, первоначально доступных газу, по мере увеличения толщины слоя пиролитиче-

ского углерода может закупориваться полностью, прекращая поступление газа, т. е. остаются зоны не полностью заполненные матрицей. Этим пироуглеродная матрица существенно отличается от импрегнатов, вводимых в углеродный каркас в жидком виде (полимеры, металлы и др.).

8.5. Наполнители композиционных материалов

При введении наполнителя в матрицу и наполнении им матрицы образуется КМ. Наполнитель обеспечивает основные конструктивные и функциональные свойства КМ. Поэтому основным требованием при выборе наполнителя является соответствие его свойств целевому назначению КМ.

Наполнителями для производства КМ могут служить практически все природные и созданные в процессе деятельности человека материалы после придания им определенных форм и размеров. В качестве наполнителей КМ наиболее широкое применение получили *порошкообразные* и *волокнистые* материалы естественного и искусственного происхождения (рис. 8.3).

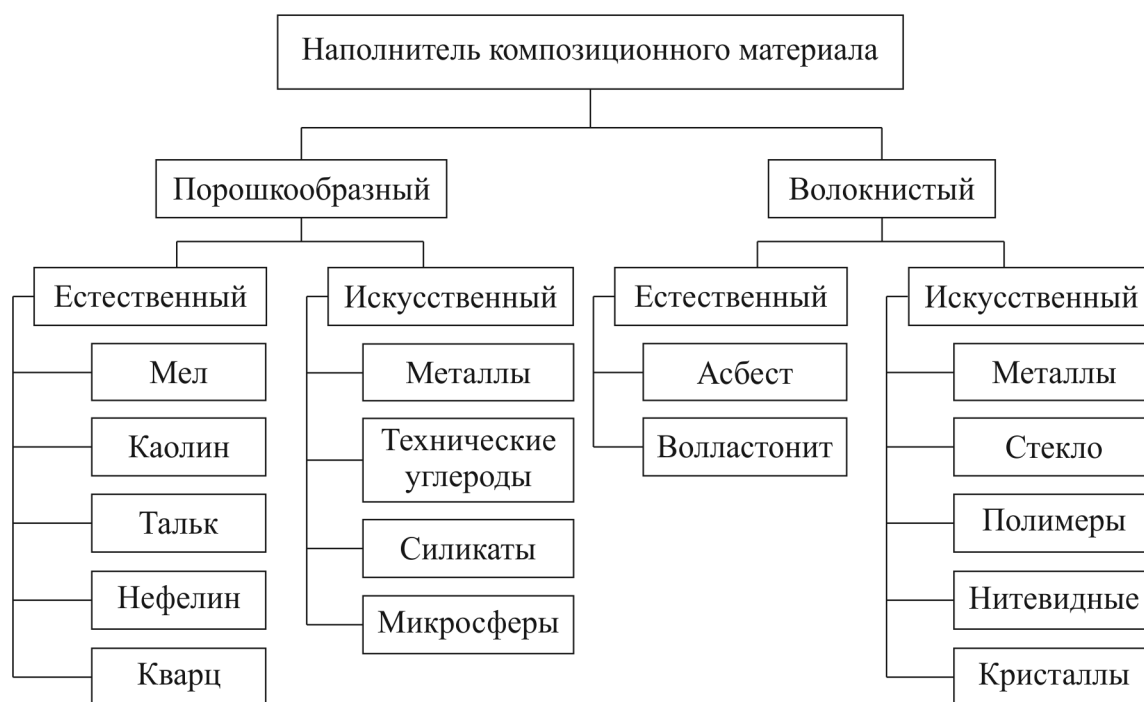


Рис. 8.3. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя

Среди *порошкообразных* к *естественным наполнителям* относятся мел, каолин, тальк и др.

Мел – CaCO_3 представляет собой мягкий минерал белого цвета, твердостью 3 по шкале Мооса; осадочная горная порода, распространенное природное вещество. Мел дешев, запасы его практически неограниченны, он нетоксичен, безвреден, не имеет запаха; это тонкозернистая разновидность известняка. При нагреве до 800°C мел разлагается, выделяя углекислый газ и образуя известь.

Мел используется для наполнения полимеров. Его введение сокращает расход полимеров и уменьшает усадку КМ в процессе его формования и отвердевания. Мел имеет минимальный усиливающий эффект по сравнению с другими наполнителями. По показателю преломления света он близок к большинству полимеров, поэтому при введении мела можно получать оптически однородные пластмассы практически любого цвета.

Каолин имеет химическую формулу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, его частицы имеют форму гексагональных пластинок. Он находит широкое применение как наполнитель полимеров, главным образом, полиэфирных. Введение каолина повышает физико-механические характеристики и модуль упругости наполненных им полимеров. Недостаток каолина – плохая диспергируемость в полимерах: его введение резко повышает вязкость полимера.

Тальк – вещество с химической формулой $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляет собой белый порошок с пластинчатыми частицами, твердость которых 1,0 по шкале Мооса. Применяют тальк преимущественно для наполнения полипропилена и поливинилхлорида.

Нефелин и полевой шпат – безводные щелочные алюмосиликаты близкого состава. Куски полевого шпата раскалываются по плоскостям спайности, расположенным под углом 90° одна к другой, поэтому образующиеся частицы имеют форму блоков и прямоугольных осколков. Нефелин и полевой шпат хорошо смачиваются и диспергируются в большинстве полимеров, обеспечивая низкую вязкость и высокую текучесть при высоких степенях заполнения. Наполненные ими полимеры прозрачны или полупрозрачны, обладают повышенной химической стойкостью и износостойкостью.

Кварц в виде порошка получают путем измельчения кварцевого песка до зерен диаметром не более 150 мкм. На долю кварца приходится около 10 % общего объема используемых порошковых наполнителей для полимеров. Введение кварцевого порошка уменьшает усадку полимеров и тем самым повышает стабильность размеров изделий из КМ.

В числе наполнителей **искусственного** происхождения – порошкообразные металлы, технический углерод, аэросил, микросферы, технические алмазы, кубический нитрид бора.

Порошкообразные металлы широко используют в качестве наполнителя, особенно следует отметить намного большее, чем в промышленности пластмасс, потребление порошкообразных металлов в порошковой металлургии. Только в некоторых случаях порошки металлов выпускаются специально для использования в качестве наполнителя полимеров.

Мелкие порошки с частицами сферической формы получают распылением расплавов сильным воздушным потоком. По гранулометрическому составу различают порошки крупной (от 0,2 мм и менее), средней (от 0,1 мм и менее) и мелкой (от 0,05 мм и менее) фракций. Насыпная масса порошков находится в пределах 1,3...3,0 г/см³.

Технический углерод – это техническое название сажи. Сажа представляет собой порошкообразный продукт черного цвета, получаемый при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов. Технический углерод состоит из частиц сферической формы, диаметр которых менее 50 нм. Свыше 90 % технического углерода в настоящее время получают печным способом: нефть впрыскивают в реактор, разогретый сгоранием топлива, где она термически разлагается с образованием дисперсных частиц технического углерода. Большую часть полученного продукта подвергают гранулированию для удобства транспортирования, хранения и использования. Кроме печного в меньших масштабах используют также другие способы получения сажи: канальный, термический, ламповый, ацетиленовый.

Около 95 % технического углерода расходуется на нужды резинотехнической промышленности и только менее 5 % используется в качестве наполнителя полимеров, при этом обеспечивается их экономия.

Аэросил представляет собой дисперсные частицы диоксида кремния сферической формы диаметром до 10 нм, иногда этот материал называют «белой сажой». Получают аэросил гидролизом хлорида кремния в токе кислородно-водородного пламени. Аэросил не токсичен, безвреден, даже при больших концентрациях не вызывает силикоз. Аэросил применяют для наполнения резин и полимеров. Он хорошо диспергируется в большинстве полимеров, однако снижает их жидкотекучесть.

Микросферы – это сферические стеклянные частицы диаметром до 700 мкм. Получают микросферы распылением расплава стекла. Преимущества микросфер в качестве наполнителя определяются их формой. Сферическая форма частиц обеспечивает минимальную вязкость полимеров в процессе получения КМ. Кроме того, сферическая форма частиц стекла обеспечивает их низкую абразивность, что значительно облегчает процессы переработки КМ из микросфер. Введение микросфер в полимеры повышает физико-механические характеристики и твердость полученных КМ, увеличивает их износостойкость, водостойкость, коррозионную стойкость, вязкость разрушения и уменьшает горючесть. Кроме того, введение микросфер снижает усадку и коробление изделий. Наилучший усили-

вающий эффект достигается при оптимальном сочетании микросфер с волокнистым наполнителем. Около 80 % производимых микросфер используется для получения светоотражающих материалов.

Наряду со сплошными применение нашли полые стеклянные микросферы, основным преимуществом которых является низкая плотность, не превышающая $0,7 \text{ г/см}^3$. Наиболее широко используются полые стеклянные микросферы со средним диаметром 75 мкм и плотностью $0,3 \text{ г/см}^3$. Полые стеклянные микросферы получают в результате пропускания мелких стеклянных частиц, содержащих порофор, через высокотемпературную зону реактора. Частицы при этом плавятся или размягчаются, а порофор разлагается и формирует полость внутри частицы.

Используя аналогичный технологический принцип, получают полые органические и углеродные микросферы.

Основным направлением использования полых микросфер разной природы является введение их в эпоксидные, полиэфирные и полиуретановые композиции с получением так называемых *синтактических пен*. При равной плотности синтактические пены значительно прочнее пенопластов, получаемых вспениванием жидких полимеров.

Природные и искусственные вещества, обладающие высокой твердостью, используют в качестве наполнителя *абразивных материалов*. Абразивные материалы предназначены для шлифования и полирования самых разных материалов. Эти операции выполняются абразивным порошком в свободном состоянии, пастами, в состав которых кроме абразивного порошка входят вязкие смазывающие вещества, и абразивным инструментом. Абразивный инструмент выполнен из КМ, изготовленного в виде кругов, брусков и шкурки. В таком КМ зерна соединены абразивным наполнителем металлической, полимерной или керамической матрицы. Наибольшее применение в металлообработке получили карбид бора, корунд, карборунд и сверхтвердые материалы – алмаз и кубический нитрид бора. Абразивную способность материалов оценивают по массе сошлифованного эталонного материала, в качестве которого используют неорганическое стекло, при одинаковом расходе абразива.

Абразивостойкие изделия из карбида бора получают высокотемпературным прессованием под высоким давлением (фильеры, сопла пескоструйных аппаратов, деталей буровых инструментов и др.).

Путем спекания порошка корунда получают так называемый *микролит* в форме резцовых пластин, фильер и других готовых к использованию изде-

лий. Красностойкость микролита 1200 °С. По износостойкости режущий инструмент из микролита в 2 раза превосходит твердосплавный инструмент, а износостойкость микролитовых фильер в десятки раз выше стойкости металлических фильер.

Абразивный инструмент с наполнителем из карборунда применяют для обработки чугуна, цветных металлов и неметаллических материалов, а также обработки самих инструментов из твердых сплавов и керамики, правки шлифовальных кругов.

Алмаз – материал, имеющий наибольшую твердость среди всех природных веществ; шлифуется только собственным порошком. Разработано получение искусственных алмазов из графита при температуре 2000 °С и давлении 5300 МПа. Образующиеся мелкие кристаллы применяют для изготовления режущих инструментов. Около 80 % производимых технических алмазов используется в качестве наполнителя КМ инструментального назначения. По крупности зерна алмазные порошки делят на три группы:

- шлифпорошки с размером зерна выше 50 мкм (контроль размера зерен осуществляется методом ситового отсева);
- микропорошки с размером зерен менее 50 мкм (размер зерен контролируют с помощью оптического микроскопа);
- субмикропорошки с размером зерен менее 1 мкм (для контроля размера зерен используют электронный микроскоп).

Шлифпорошки используют для изготовления инструмента на органической, керамической или металлической связке для особо тяжелых условий обработки: резки и обработки железобетона, бурения горных пород, а также правки абразивных кругов и твердосплавного инструмента.

Микропорошки используют для изготовления инструмента, шлифовальных паст и суспензий. Инструмент рекомендуют для обработки стекла и других хрупких материалов. Порошки используют и при обработке алмазов, корунда, специальной керамики и других труднообрабатываемых и особо твердых материалов.

Субмикропорошки используют для получения максимального класса чистоты обработки поверхности полупроводниковых материалов и специальных зеркал для лазерной техники.

Кубический нитрид бора является кристаллографическим аналогом углерода: электронные свойства химической связи атомов В–N во многом схожи со связью между атомами углерода С–С. Свойства нитрида бора с тетраэдрической ячейкой кристаллической решетки схожи со свойствами алмаза.

Кубический нитрид бора также имеет высокую твердость, лишь немногим уступая алмазу. Однако, в отличие от алмаза, он абсолютно инертен к окислительным средам как при нормальных, так и повышенных температурах. Кубический нитрид бора сохраняет высокую твердость при повышенных температурах, его красностойкость составляет 1500 °С. Отмеченные отличия дают кубическому нитриду бора определенные преимущества при использовании в качестве абразивного материала.

Кубический нитрид бора получают искусственно по технологии, аналогичной производству синтетических алмазов. Под воздействием высоких температур и давлений гексагональная кристаллическая решетка нитрида бора превращается в кубическую кристаллическую решетку с тетрагональной ячейкой. Кубический нитрид бора, как и алмаз, получается в виде отдельных зерен. Полученный порошок используют в производстве КМ в составе шлифовальных и отрезных кругов на органической, керамической или металлической связке.

В технологии КМ к *волокнистым естественным наполнителям* относятся две их разновидности естественного происхождения – асбест и волластонит.

Асбест – название группы силикатных минералов, обладающих волокнистым строением. Волокна асбеста состоят из множества плотно упакованных полых микрофибрилл с наружным диаметром до 40 нм и диаметром полости около 5 нм. Предел прочности на растяжение лучших сортов асбеста превышает 3000 МПа, что в 5 раз выше прочности наиболее распространенной в машиностроении стали Ст45. Однако изгиб, скручивание и другие виды деформации в процессе добычи и последующей переработки асбеста существенно снижают его прочность.

Прочностные свойства асбестовых волокон сохраняются до 400 °С, затем снижаются, и при 600 °С волокна теряют свою прочность, легко растираясь в порошок. При нагреве до 1450 °С асбест плавится.

Асбест негорюч, инертен к воздействию щелочей, но не стоек в среде кислот. На него не действуют солнечная радиация, кислород, озон, он не растворим в воде.

Введение асбеста в матрицу повышает прочность КМ, а также предотвращает трещинообразование как в процессе изготовления, так и при эксплуатации материала. Асбестовый наполнитель вводят в матрицу из цемента, каучука, битума, маслосмоляных смесей и др.

Волластонит (химическая формула CaSiO_3) – природный минерал, состоит из кристаллов игольчатой формы, имеющих белый цвет. Добыча его

организована в промышленном масштабе. На долю волластонита как природного наполнителя приходится до 15 % общего расхода наполнителей, используемых в промышленности пластмасс.

Искусственные волокнистые наполнители. Наибольшее применение в технологии КМ получили металлические, стеклянные, полимерные, углеродные, корундовые, карборундовые и борные волокна. Усредненные характеристики их физико-механических свойств представлены в таблице.

Характеристика волокнистого наполнителя композиционных материалов

Материал наполнителя	Диаметр волокна, мкм	σ_B , ГПа	E , ГПа	ρ , г/см ³
Сталь	150	3,5	200	7,9
Стекло	10	4,0	85	2,5
Кевлар	15	4,5	150	1,4
Углерод:				
– высокопрочный	7	5,5	300	1,8
– высокомодульный	7	3,0	650	2,0
Карборунд	120	3,0	430	3,2
Бор	100	3,5	400	2,6
Нитевидные кристаллы:				
– корунда	–	30	1000	3,8
– карборунда	–	40	800	3,2

Высокопрочная металлическая проволока – один из самых доступных видов волокон. В качестве наполнителя она используется, главным образом, в сочетании с металлической и керамической матрицами. Для армирования металлов рекомендуется проволока из нержавеющей стали. К ее достоинствам относится менее интенсивное, по сравнению с углеродистыми сталями, взаимодействие с металлической матрицей. При использовании наиболее широко употребляемой алюминиевой матрицы в процессе изготовления КМ возможно образование хрупкого интерметаллида $FeAl_3$, который образуется преимущественно в результате взаимодействия алюминия с ферритной фазой и существенно менее активно – с аустенитной и мартенситной структурами. Поэтому для изготовления наполнителя металлических матриц используют хромоникелевые сплавы аустенитного и мартенситного классов. Прочность мартенситной проволоки в 1,5 раза выше, чем аустенитной. Однако вследствие отсутствия фазовых превращений при нагревании аустенитная проволока способна воспринимать нагрузки при повышенных температурах.

Проволоку с высокими физико-механическими показателями получают также из никелевых, ферроникелевых и кобальтовых сплавов. Реже используют титановую, молибденовую и вольфрамовую проволоки. Две последние привлекают внимание вследствие высоких значений предела прочности и модуля упругости при повышенных температурах.

Стекланные волокна изготавливают из расплавленного стекла методом вытягивания или раздува стеклянной струи, которые в зависимости от способа формирования называют соответственно непрерывными или штапельными волокнами. Для получения непрерывного волокна расплав стекла пропускают через отверстия (фильеры) диаметром около 1 мм. Выходящая из фильеры нить наматывается на быстро вращающийся барабан. В процессе намотки нить вытягивается в волокно диаметром около 10 мкм. Отдельные волокна соединяются в одну прядь, в которой может содержаться до 100 волокон. Чтобы волокна не слипались и для защиты их от разрушения при трении одного о другое, детали перерабатывающего оборудования и поверхность волокон в процессе их вытягивания из нити покрывают замасливателем. Замасливатель уменьшает адгезию между волокном и полимером, ухудшая свойства стеклопластиков. Поэтому в технологию композиционного материала вводят операцию термохимического удаления замасливателя и нанесения на их поверхность *аппрета*, чаще всего на кремнийорганической основе. Аппрет резко повышает адгезию стеклянного волокна со связующим полимером.

Штапельные волокна получают раздуванием струй расплава стекла воздухом или паром на короткие волокна диаметром до 20 мкм. Прочность штапельных волокон в 2–3 раза меньше прочности непрерывных волокон, так как у штапельных волокон нет ориентационного эффекта.

Для использования КМ при повышенных температурах применяют *кварцевое волокно*. Его получают вытяжкой кварцевых стержней, нагретых до пластического состояния. Максимальное значение прочности кварцевых волокон диаметром 0,8 мкм достигает 10 000 МПа. Прочность кварцевых волокон сохраняет высокое значение при повышенных температурах.

Органические волокна. Среди них наиболее перспективны волокна на основе ароматического полиамида (материал известен под названием *кевлар*).

Волокна из ароматического полиамида обладают высокой химической стойкостью, не взаимодействуют с органическими растворителями, а также с моторным топливом и смазками. Они не плавятся и не подвергаются деструкции до 400 °С и сохраняют длительную прочность при температурах до 200 °С. То, что они негорючи, имеет большое практическое значение. Основные свойства кевлара представлены в таблице характеристик волокнистых наполнителей.

К недостаткам волокон из ароматического полиамида следует отнести их неустойчивость к воздействию щелочей и к кипячению в воде. Кроме того, они подвержены старению под действием ультрафиолетового излучения.

Углеродные волокна получают термической обработкой полимерных волокон из вискозы или полиакрилонитрила, которые называют ПАН-волокнами. Текстильной переработке углеродных волокон препятствует их низкая пластичность и хрупкость. Поэтому текстильная форма углеродных волокнистых материалов закладывается на стадии исходных полимерных волокон.

Вискозные волокна перерабатывают в углеродные волокна преимущественно в виде тканых структур, а ПАН-волокна используют в виде текстильных нитей. Углеродные волокнистые материалы выпускают в виде непрерывных нитей, жгутов, войлока, лент, тканей разного ассортимента, трикотажных изделий технического назначения и т. д.

При выборе сырья для производства углеродного волокна необходимо учитывать, что для вискозного волокна сырьевая база более развита, чем для ПАН-волокон, но ПАН-волокна имеют более высокий выход углерода в процессе карбонизации. В процессе термодеструкции ПАН-волокон выделяется значительное количество ядовитого соединения HCN, утилизация которого значительно усложняет аппаратное оформление технологического процесса термической обработки.

Для получения углеродных волокон используют также нефтяной пек, лигнин и фенольные смолы, которые обеспечивают более низкую прочность и упругость, но имеют значительно более низкую себестоимость.

Технологический процесс получения углеродных волокон основан на термическом разложении исходных органических волокон в строго контролируемых условиях. В процессе карбонизации происходит удаление летучих веществ из исходного органического полимера, которое сопровождается уменьшением диаметра волокна.

Термическая переработка органических волокон в углеродные осуществляется в две стадии: карбонизация при температурах около 1000 °С и графитация при температурах около 2500 °С. Волокна, подвергнутые только первой стадии термической обработки, называют *карбонизованными* волокнами, а волокна, прошедшие обе стадии – *графитированными*.

Прочность углеродных волокон пропорциональна прочности исходных органических волокон, причем по прочности как карбонизованное, так и графитированное волокно превосходит исходное.

Углеродные волокна выпускают в виде жгута, состоящего из десятков тысяч отдельных волокон – *филаментов* – диаметром около 7 мкм. Филамент, в свою очередь, состоит из нескольких тысяч микрофибрилл *1* (рис. 8.4, *а*),

взаимоориентированное расположение которых частично является слепком надмолекулярной структуры исходного полимера и частично привнесено вытяжкой исходного волокна в процессе термической обработки. Степень ориентации анизотропного углеродного волокна регулируют искусственным вытягиванием волокна в процессе термической деструкции. С увеличением степени вытягивания возрастают прочность и жесткость волокна. Основные свойства углеродных волокон представлены в таблице характеристик.

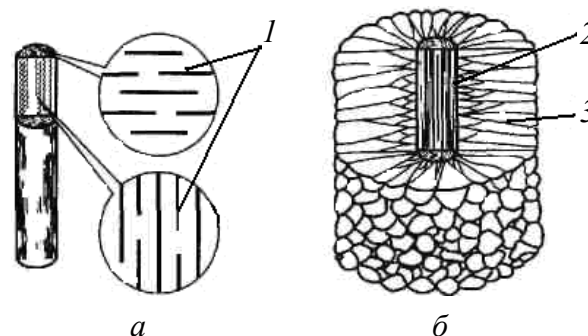


Рис. 8.4. Схема строения волокон:
а — углеродного; б — борного

Борные волокна получают путем химического осаждения бора из газовой фазы на вольфрамовую проволоку 2 (рис. 8.4, б). В качестве подложки используют вольфрамовую проволоку диаметром около 10 мкм. Диаметр борных волокон 3 зависит от продолжительности и технологических параметров процесса. Наиболее распространенный диаметр борных волокон около 100 мкм. Лучшие образцы борного волокна имеют свойства, указанные в таблице характеристик волокнистых наполнителей.

Характерная особенность борных волокон — высокая твердость. По твердости бор занимает второе место после углерода в модификации алмаза среди элементов Периодической системы. Микротвердость борных волокон составляет 35 000 МПа.

Следует отметить разницу коэффициентов температурного линейного расширения вольфрама и бора: это вызывает большие внутренние напряжения (величина их в некоторых случаях превышает предел прочности борного покрытия, что приводит к образованию радиальных трещин).

Нитевидные кристаллы представляют собой вещество из кристаллов нитевидной формы с большим отношением длины к поперечному сечению (более 20 при диаметре до 5 мкм). Из-за формы их часто называют *усами*. При соответствующих условиях кристаллизации любое кристаллическое вещество может быть получено в виде нитевидных кристаллов. В настоящее время удалось получить более 100 веществ в виде нитевидных кристаллов, среди них металлы, оксиды, карбиды, галогениды, нитриды, графит и органические соединения. Интерес к ним вызван их уникальными свойствами: нитевидные кристаллы обладают крайне высокими значениями прочности и жесткости (см. таблицу).

Нитевидные кристаллы могут быть получены из газовой фазы, из расплавов и растворов химическим разложением или электролизом последних, а также из твердой фазы. Нитевидные кристаллы выпускаются в виде ваты и бумаги на основе нитевидных кристаллов (усов) корунда и карборунда. Около 90 % общего выпуска нитевидных кристаллов приходится на долю карборунда.

Для нитевидных кристаллов характерна обратно пропорциональная зависимость прочности от диаметра, что объясняется уменьшением числа дефектов с уменьшением размера кристалла. Наибольшее влияние на прочность оказывают дефекты боковой поверхности кристалла. Их устранение химическим полированием повышает предел прочности при существенном уменьшении разброса данных параллельных определений. Рекордное значение предела прочности на растяжение нитевидных кристаллов составляет 41 378,6 МПа (4218 кг/мм²). Оно достигнуто на усах карборунда, выращенных в лабораторных условиях. Это число указывает на поразительные свойства усов и означает, что на нить площадью поперечного сечения 1 мм² (т. е. нить диаметром чуть более 1 мм) подвешен груз массой 4 т и нить этот груз выдерживает. Однако достигнутые показатели физико-механических свойств нитевидных кристаллов значительно ниже теоретических значений, которые можно приближенно оценить по формуле:

$$\sigma_{в.т} = \frac{E}{2\pi},$$

где $\sigma_{в.т}$ – теоретическое значение предела прочности на растяжение (временного сопротивления) материала; E – модуль упругости.

Несоответствие теоретических и экспериментальных значений предела прочности вызвано дефектами строения в реальных кристаллах.

Одним из направлений реализации перспектив повышения прочности материалов является рассмотренная *технология нитевидных кристаллов*; другое направление – уменьшение дефектности материала – *получение дискретных элементов структуры* материала размерами менее 100 нм, которые называются *наноструктурами*. Это уже другая тема.

Список рекомендуемой литературы

Бобович Б. Б. Неметаллические конструкционные материалы: учеб. пособие для вузов. М.: Изд-во МГИУ, 2009. 383 с.

Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение: учеб. для втузов. 5-е изд., стереотип. М.: ИД «Альянс», 2009. 527 с.

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

Ржевская С. В. Материаловедение. М.: Изд-во МГГУ, 2000. 303 с.

Сильман Г. И. Материаловедение: учеб. пособие. М.: Академия, 2008. 336 с.

Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение: учеб. для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. СПб.: Химиздат, 2007. 784 с.

Шабурова Н. А. Материаловедение: в 2 ч. Ч. II: Неметаллические материалы: учеб. пособие. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2011. 82 с.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ	4
1.1. Медь и ее сплавы	4
1.2. Алюминий и его сплавы	9
1.3. Титан и его сплавы	14
1.4. Магний и его сплавы	18
1.5. Бериллий и его сплавы	23
Глава 2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. ПОЛИМЕРЫ	26
2.1. Классификация полимеров	26
2.2. Особенности свойств полимеров	31
Глава 3. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ	39
3.1. Общая характеристика пластических масс	39
3.2. Термопластичные пластмассы (термопласты).....	42
3.3. Термореактивные пластмассы (термореактопласты).....	45
3.4. Газонаполненные пластмассы	46
Глава 4. РЕЗИНЫ	47
4.1. Состав и классификация резин.....	48
4.2. Классификация резиновых материалов по назначению и области применения	50
Глава 5. СТЕКЛА	52
Глава 6. СИТАЛЛЫ	56
Глава 7. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	59
Глава 8. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	61
8.1. Общие сведения о композиционных материалах	61
8.2. Матрица композиционных материалов	63
8.3. Металлическая матрица.....	64
8.4. Полимерная матрица	65
8.5. Наполнители композиционных материалов	68
Список рекомендуемой литературы	79

Кузнецов Владимир Владимирович
Рубцов Эдуард Русланович
Шкуряков Николай Павлович

**Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе.
Неметаллические материалы**

Учебное пособие

Редактор О. Р. Крумина

Подписано в печать 15.11.2014. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 5,0.
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 88 экз. Заказ .

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5