

Г. М. ВОЛКОВ, В. М. ЗУЕВ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УЧЕБНИК

Рекомендовано

*Научно-методическим советом по материаловедению и технологии
конструкционных материалов в качестве учебника
для студентов высших технических учебных заведений,
обучающихся по немашиностроительным направлениям и специальностям*



Москва
Издательский центр «Академия»
2008

УДК 620.22(075.8)
ББК 30.3я73
В676

Рецензенты:

профессор кафедры «Технология конструкционных материалов»
Московского автомобильно-дорожного института (Государственный
технический университет), д-р техн. наук *В.Д. Александров*;
главный научный сотрудник ОАО «НИИТавтопром», д-р техн. наук,
проф. *В. М. Зинченко*

Волков Г. М.

В676 **Материаловедение : учебник для студ. высш. учеб. заведе-**
ний / Г. М. Волков, В. М. Зуев. — М. : Издательский центр
«Академия», 2008. — 400 с.
ISBN 978-5-7695-4248-0

Изложены критерии оценки и особенности формирования потреби-
тельских свойств современных материалов технического назначения, пред-
ставлена их классификация. Рассмотрены основные свойства и обуслов-
ленные ими области рационального применения металлических, неме-
таллических и композиционных материалов. Показаны перспективы ис-
пользования наноматериалов в различных отраслях промышленного про-
изводства. Приведены контрольные задания по основным разделам курса.

Для студентов немашиностроительных специальностей высших учеб-
ных заведений.

УДК 620.22(075.8)
ББК 30.3я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

© Волков Г. М., Зуев В. М., 2008
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2008
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2008

ISBN 978-5-7695-4248-0

ПРЕДИСЛОВИЕ

Материаловедение входит в число основных дисциплин, формирующих инженерное образование студентов технических высших учебных заведений. Необходимость изучения основ материаловедения всеми студентами технических высших учебных заведений, включая студентов тех направлений и специальностей, для которых материаловедение не является профилирующей дисциплиной, является в настоящее время общепризнанной.

До недавнего времени учебники по материаловедению были ориентированы преимущественно на будущих материаловедов и машиностроителей. В обязательный перечень предметов для подготовки инженеров, специализирующихся в области металлургии, а также инженеров машино- и приборостроительного профилей издавна входило металловедение. Расширение технического применения полимеров и других неметаллических материалов в последние десятилетия привело к соответствующему изменению содержания и самого названия учебной дисциплины — она стала называться «материаловедение».

Как показывает многолетняя педагогическая практика, обучение студентов, не имеющих специальной подготовки в области металло- и материаловедения или технологии машиностроения, по учебникам, рассчитанным на углубленное изучение предметов по этим специальностям, связано с определенными трудностями для них. В особой степени эти трудности испытывают студенты заочной формы обучения. В то же время неизбежны трудности, связанные с отбором материала при создании сжатого общего курса материаловедения. Авторы, понимая сложность такой задачи и учитывая все многообразие используемых в технике материалов, попытались в общем виде отразить главные особенности состава, структуры и свойств важнейших технических материалов, показать основные проблемы их практического применения и пути реализации потенциальных возможностей перспективных материалов.

В соответствии с поставленной задачей в настоящем учебнике рассмотрены металлические и неметаллические материалы технического назначения: черные и цветные металлы, технология их упрочнения; неметаллические, композиционные и наноматериалы. Учебник адаптирован к восприятию студентов, обучающихся

в технических вузах по немашиностроительным специальностям. Материал учебника изложен таким образом, что может быть успешно освоен студентами со знанием базовых курсов «физика» и «химия» в пределах программы средней школы.

С целью сосредоточения внимания студентов на основных положениях предмета «материаловедение» в изложении каждой из тем преобладают данные качественного, а не количественного характера, приведены только основные теоретические закономерности, числовые данные для многих параметров округлены. При необходимости обучающийся может использовать более точные значения величин, которые приведены в специальной литературе.

Для углубленного усвоения материала и закрепления основных теоретических положений материаловедения в состав учебника введены контрольные задания в виде лабораторных работ в оптимальном объеме для данного уровня изучения дисциплины. При построении лабораторных работ авторы предусмотрели возможность самостоятельного выполнения работ обучающимися, в том числе студентами безотрывных форм обучения (дистанционное обучение, заочная форма обучения).

Основой учебника является материал, используемый авторами в течение ряда лет при чтении лекций и проведении лабораторных работ в МГТУ «МАМИ» (Московский государственный технический университет «Московский автомеханический институт»).

Автор разд. I, III—V и заданий к лабораторным работам № 5, 6 — д-р техн. наук, проф. Г. М. Волков, разд. II и задания к лабораторным работам № 1—4 написали совместно д-р техн. наук, проф. Г. М. Волков и канд. техн. наук, проф. В. М. Зуев.

Глава 1

КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Роль материалов в развитии техники

Прогресс человечества неразрывно связан с его умением обрабатывать и производить жизненно важные материалы. В истории цивилизации такого рода материалы определяли название целых эпох: каменный век, бронзовый век, железный век. Начало прайстории человечества (800—12 тыс. лет до н.э.) связано с освоением природных материалов, таких как кремний, кварцит, обсидиан (вулканическое стекло), нефрит, что и определило название этого периода в исторической литературе как каменный век. В каменном веке в обиходе использовались также и другие природные материалы (дерево и кости), но камень занял особое место в жизни людей — из него с помощью примитивной техники скалывания они изготавливали первые грубые виды оружия для охоты и защиты и орудия труда, в их числе наконечники стрел, топоры, ножи. При этом важно отметить, что именно с помощью кремня около 500 тыс. лет тому назад первобытные люди смогли добыть огонь. Поддерживая постоянно огонь в кострах, они получили обожженную глину, позже стали изготавливать из нее в процессе обжига необходимые предметы домашней утвари, т.е. уже в первобытном обществе получила развитие технология изготовления керамики.

Древние искатели камней, исследуя свои находки в огне костров, получили первый опыт расплавления некоторых пород, среди которых встречались и кусковые легкоплавкие руды (малахит, болотные и луговые железные руды и др.), и самородные природные элементы, в том числе самородные металлы (медь, золото, серебро, олово, сурьма, платина), а также неметаллы (сера, мышьяк). Однако потребовалось не одно тысячелетие для накопления опыта, пока люди не научились в огне костров и примитивных земляных печей изменять свойства этих природных веществ. Открытие выплавки меди и некоторых сортов железа связывают с огромными лесными пожарами, во время которых поверх-

ностные породы и находящиеся на поверхности самородки расплавлялись, а руда восстанавливалась до чистого металла.

Примитивные изделия из меди, которые найдены в раскопках, относят к 7-му тысячелетию до н. э., к четвертому тысячелетию до новой эры относится начало изготовления инструментов из сплавов на основе меди с оловом, а позже и с другими металлами. Данные сплавы, называемые бронзами, имеют лучшие свойства, чем медь. Инструмент из бронзы прочнее медного.

Железо как самородный металл в природе не встречается, однако задолго до появления технологии выплавки железа из руд и горячей его обработки древние мастера знали этот металл и умели ударами молотка изменять его форму. Археологически доказанным является факт использования первобытными мастерами метеоритного железа. Само слово «железо» на языке многих древних народов отражает его космическое происхождение. Например, по-гречески «железо» — «сидерос», что означает «звезда, метеорит», египтяне называли его «родившееся на небе», шумеры — «небесной медью», т. е. знания о данном металле древние люди получили задолго до того, как научились выплавлять этот металл из земных руд.

Самое древнее изделие из железа — кинжал, найденный в древних захоронениях на юге Месопотамии, был изготовлен методом холоднойковки из метеоритного железа примерно в 3100 г. до н. э., т. е. более 5 000 лет тому назад.

Земная цивилизация в том виде, в котором она сложилась, базируется, однако, не на экзотических штучных изделиях из редкого метеоритного железа, а на широком использовании железа, выплавляемого из железных руд и представляющего собой основной технический материал, доступный для всех слоев населения. В отличие от сравнительно редких месторождений меди, и в особенности олова, железные руды, такие как бурые железняки, встречаются повсюду. Легко перерабатываемые породы железных руд — луговые, озерные, болотные бурые железняки — залегают у самой поверхности.

Железо быстро вошло в разряд незаменимого металла, положив начало железному веку. Из него кузнецы стали делать мотыги, лемехи, серпы, ножи, топоры, лопаты, вилы, кирки, косы, секачи, ножницы для стрижки овец, а позже для стрижки волос, кузнечные меха, клещи, двуручные пилы, зубила, молоты и многое другое. Таким образом, жизнь людей с появлением этих инструментов качественно изменилась к лучшему, и именно поэтому железо уже многие столетия является самым демократичным из металлов.

С начала промышленной революции в конце XVIII в. и по настоящее время сплавы железа с углеродом — сталь и чугун — являются основными конструкционными материалами для изготовления деталей машин и оборудования практически во всех отраслях промышленного производства. Началось осмысленное изуче-

ние всего того, что накопило человечество за все время использования металлов. В России первым, кто начал научно осмысливать проблемы металлургии и литейного дела, был М. В. Ломоносов. Им написано учебное руководство «Первые основания металлургии или рудных дел». Большой вклад в разработку теоретических основ металлургии принадлежит российским ученым разных периодов истории, среди них Д. И. Менделеев, А. А. Бочвар, Н. С. Курнаков, А. А. Байков, И. П. Бардин и многие другие.

Основоположником научного металловедения является выдающийся русский ученый металлург Д. К. Чернов. Впервые в мире определив температуры критических точек стали, он в 1868 г. ввел их обозначения, которыми пользуются до сих пор металловеды всего мира, и показал практические возможности использования этих данных, в частности, при термической обработке стали. С этого момента металлурги и металловеды вместо набора эмпирических рецептов начали применять научные методы управления структурой и свойствами металлических материалов.

Предпосылкой к открытию критических точек явились работы русского инженера П. П. Аносова, который несколькими десятилетиями ранее (в 1831 г.) также впервые в мире применил микроскоп при исследовании структуры стали. В истории металлургии П. П. Аносов больше известен своим открытием утерянного в веках секрета производства оружейной стали — булата, обладающего уникальным для металла сочетанием свойств большой прочности, твердости и упругости. По отзывам очевидцев, настоящим булатным клинком можно рубить гвозди и сразу же после этого рассекать подброшенный в воздух шелковый платок. Для дальнейшей демонстрации качества клинка мастера обертывают его вокруг своей талии, как пояс.

Бурный рост промышленного производства в XX в. привел к созданию новых, в том числе неметаллических материалов с самыми разными свойствами. Создан принципиально новый класс материалов — полимеры, свойства которых резко отличаются от свойств металлов. В настоящее время полимеры широко применяются во многих областях техники. Сочетание требуемого уровня химических, физических и механических свойств с низкой стоимостью и технологичностью при изготовлении деталей сложной конфигурации делает их незаменимым материалом для машиностроения. Большой вклад в развитие физики и химии полимеров внесли отечественные ученые А. М. Бутлеров, Н. Н. Семенов, В. А. Каргин, К. А. Андрианов и многие другие.

Дальнейшее развитие техники невозможно без создания материалов с уникальными свойствами. Работоспособность конструкций атомной и термоядерной энергетики, а также ракетно-космической техники могут обеспечить только новые материалы, способные работать в экстремальных условиях эксплуатации. Широ-

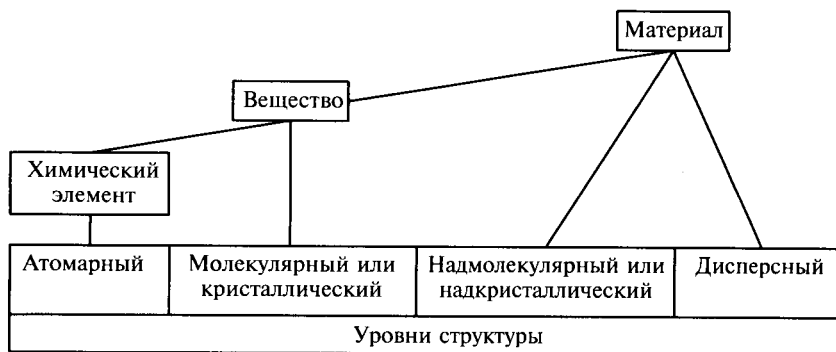


Рис. 1.1. Классификация структуры материалов

кое развитие информационных технологий в самых разных сферах деятельности также стало возможным только с появлением новых материалов с особыми электрофизическими свойствами.

Материаловедение — это раздел научного знания, посвященный созданию новых материалов с заранее заданными рабочими характеристиками, а также изучению и целенаправленному изменению свойств существующих материалов. Фундаментальной базой материаловедения являются все разделы физики, химии, механики, которые включают в себя теоретические основы современных наукоемких технологий получения, обработки и применения материалов.

Материалами называют твердые тела с известными свойствами, которые определяют их составом и строением. На практике следует различать вещество и созданный из него материал. В отличие от вещества материал на его основе обладает комплексом свойств в макрообъеме, достаточном для технического применения. Следует учитывать, что в большинстве случаев практическое применение в технических устройствах находит именно материал, а не составляющее его вещество.

Свойства материала зависят от химического состава и пространственной ориентации его составляющих, которую объединяют одним термином — *структура* (рис. 1.1).

Сфера научных интересов материаловедения сосредоточена на исследовании триединого сочетания состав — структура — свойство, или сокращенно С — С — С. Эта аббревиатура достаточно емко характеризует материаловедение как науку.

1.2. Химические вещества

Атом химического вещества. Наука рассматривает *химическое вещество* как основной, наряду с физическим полем, вид мате-

рии, составляющей любое физическое образование, т.е. все то, что занимает пространство и имеет твердое, жидкое или газообразное агрегатные состояния. Для отличия одного химического вещества от другого используют набор констант, в числе которых относительная атомная масса, плотность, температура плавления, температура кипения, термодинамические характеристики, в частности запас внутренней энергии и химические свойства. Наименьшей частицей простого вещества, еще сохраняющей его химические свойства, является *атом*, т.е. атом — это предел химического разложения любого вещества. Различают вещества *простые* (состоят из атомов одного вида) и *сложные* (состоят из атомов разных видов).

Наименьшей частицей химического соединения, обладающей его химическими свойствами, является *молекула* — микрочастица, способная существовать самостоятельно. Молекулы простого вещества могут содержать разное число атомов, например, гелий He, аргон Ar, неон Ne являются одноатомными молекулами простых газов; водород H₂, азот N₂, кислород O₂ — двухатомными. Молекулы сложного вещества содержат атомы разных видов, например, оксид углерода, или угарный газ CO, — это двухатомная молекула сложного вещества, а диоксид углерода, или углекислый газ CO₂, и водяной пар H₂O — это трехатомные молекулы сложного вещества. Молекула аммиака NH₃ построена из четырех атомов, а молекула метана CH₄ — из пяти.

Все виды известных атомов указаны в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева (для краткости — Периодическая система).

Протоны и нейтроны составляют положительно заряженное *ядро атома* (заряд ядру придают протоны, тогда как нейтроны электрически нейтральны), а отрицательно заряженные *электроны* вращаются на своей орбите вокруг ядра. Каждый химический элемент — это физическое образование из атомов с одинаковым числом протонов (данное число определяет атомный, т.е. порядковый номер элемента в Периодической системе). Масса каждого из атомов вещества сосредоточена в ядре, тогда как масса электронов очень мала в сравнении с массой ядра. Масса атомов разных видов колеблется в пределах $10^{-24} \dots 10^{-22}$ г, их диаметр может составлять 0,1 ... 0,5 нм (1 нм = $1 \cdot 10^{-9}$ м).

Отрицательно заряженные электроны в системе каждого атома притягиваются противоположно заряженными ядрами, но не становятся их частью, а вращаются вокруг них по строго определенным энергетическим орбитам, т.е. находятся на определенных энергетических уровнях, называемых электронными оболочками или орбиталями. Таким образом, каждый атом вещества — это сложная энергетически уравновешенная система (атом нейтрален, так как заряд положительного ядра скомпенсирован отрицательным

зарядом электронов), по совокупности определяющая параметры состояния каждого вещества — его удельный объем, плотность, концентрацию, внутреннюю энергию, энтропию и др.

Атомарный уровень структуры определяет все свойства химического элемента, в том числе его цвет. Последнее свойство можно использовать при визуальном анализе. По цвету можно отличить, например, золото от серебра, менее уверенно таким способом можно отличить медь от золота, поскольку их цвета схожи. В данном случае для разделения этих химических элементов следует воспользоваться другими методами анализа, например, определить их плотность (золото при 20 °С имеет плотность 19,3 г/см³, а медь — 8,9 г/см³) или исследовать их химическое взаимодействие с «царской водкой» (смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3) — золото с этим реагентом не взаимодействует, а медь вступает в химическую реакцию.

Атомарная модель дает представление также о типе химической связи — взаимном сцеплении атомов вещества под действием электронных сил притяжения и, как следствие, о характере строения вещества, его атомарной структуре.

Для некоторых веществ характерно хаотичное расположение атомов, молекул или ионов в пространстве. Такие вещества называют *аморфными*. К веществам с аморфной структурой относится, например, стекло.

Вещества с упорядоченным расположением микрочастиц называют *кристаллами*. Как пример, кристаллическую структуру имеют все металлы.

1.3. Типы химической связи

В зависимости от строения внешних электронных орбит атомов между ними возможна реализация межатомной связи по нескольким основным вариантам, в соответствии с которыми различают вещества с ионным, ковалентным, металлическим и молекулярным типом связи. Данное разделение достаточно условно, так как во многих реальных материалах действуют одновременно несколько типов связи, обычно для характеристики вещества имеют в виду преобладающий тип связи.

Ионная связь определяется электростатическими силами притяжения между положительно и отрицательно заряженными ионами. Ионная связь относится к сильному типу связи, как правило, между атомами металла и неметалла. Типичным примером вещества с ионным типом связи является поваренная соль, при образовании молекулы которой (химическая формула NaCl) атом натрия теряет электрон внешней оболочки и становится положительным ионом натрия — *катионом*, а атом

хлора приобретает данный отрицательный электрон, становясь отрицательным ионом — *анионом*. Наиболее известный и широко распространенный материал с ионным типом связи — стекло.

Ковалентная связь возникает как результат взаимного перекрывания электронных орбит соседних атомов неметаллов. Электроны не переходят от одного атома к другому, как в случае ионной связи, а становятся общими для обоих атомов, т. е. образуются общие электронные пары. Ковалентная связь обеспечивает большую прочность соединения атомов, определяющую высокие физико-механические свойства образующихся кристаллических веществ, среди которых алмаз, карбид кремния.

Металлическая связь характеризуется обобществлением внешних электронов всех атомов рассматриваемого объема вещества, а не только соседних, как в случае ковалентной связи. Коллективизированные электроны образуют так называемый «электронный газ», который и определяет характерные свойства металлов и сплавов на их основе. В образующейся металлической решетке большинство атомов металла, теряя отрицательно заряженные внешние электроны, находятся в ее узлах в виде положительно заряженных ионов. Таким образом, металлическая связь возникает как результат сил притяжения между совокупностью положительно заряженных ионов и отрицательно заряженных свободных электронов, образующих электронный газ. Именно наличие электронного газа определяет такие физические свойства металлов, как высокие тепло- и электропроводность. Отсутствие сильных направленных связей между атомами, характерных для тел с ионным и ковалентным типом связи, определяет одно из важнейших свойств металлов — их пластичность, т. е. способность изменять форму без разрушения. Именно благодаря этому при изготовлении металлопродукции возможно широкое применение методов пластического деформирования —ковки, прокатки, волочения и др.

Молекулярная связь возникает в результате мгновенной поляризации заряда атомов при их сближении. В этот момент центр отрицательных зарядов электронов не совпадает с геометрическим центром положительно заряженного ядра, и образуется диполь. Взаимодействие диполей соседних атомов приводит к появлению сил притяжения, называемых ван-дер-ваальсовыми силами (по фамилии впервые исследовавшего их нидерландского ученого Ван-дер-Ваальса).

Молекулярная связь очень слабая по сравнению с остальными типами химической связи. Характерным примером веществ с молекулярной связью могут служить многие органические соединения с низкой температурой плавления и очень малой механической прочностью, например, парафин, нафталин.

1.4. Кристаллы

Основные понятия для идеального кристалла. Для каждого вещества кристаллическая структура индивидуальна и определяет его основные физико-химические свойства.

Расстояние между соседними атомами кристаллической решетки является результатом динамического равновесия между взаимодействующими силами притяжения и отталкивания атомов. При сближении двух атомов на некотором критическом расстоянии между ними начинают действовать силы отталкивания одноименных зарядов ядер и притяжения разноименных зарядов ядер и электронов в каждом из них. В итоге устанавливается динамическое равновесие сил атомарного взаимодействия при строго определенном расстоянии между атомами решетки, на котором результирующая сил взаимодействия равна нулю ($F_{\Sigma} = 0$) (рис. 1.2, а). Этой точке соответствует геометрический центр соседнего атома 2. Схему взаимодействия атомов в кристаллической решетке иллюстрирует механическая пружинная модель (рис. 1.2, б), в которой удалению шаров (атомов) на большее расстояние препятствует растяжение пружины, а для их сближения необходимо преодолеть усилие сжатия пружины.

В решетке кристалла атомы сближены до соприкосновения их внешних электронных оболочек. Для удобства изучения кристаллического строения веществ пространственное изображение атомов в кристалле вещества (рис. 1.3, а) заменяют схемой *элементарной кристаллической ячейки* (рис. 1.3, б), для получения которой представительное число атомов, взятых для построения пространственного изображения кристаллической решетки (см. рис. 1.3, а), соединяют прямыми линиями. Кристалл представля-

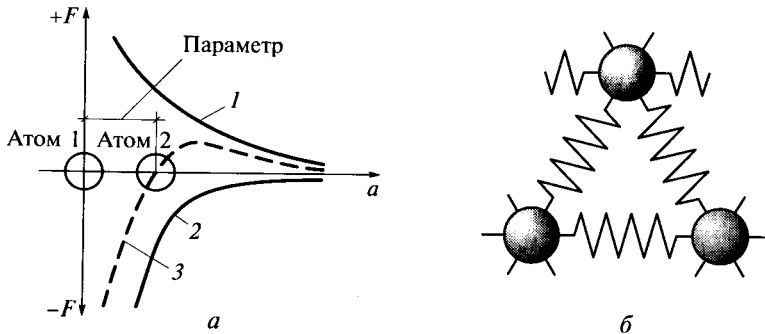


Рис. 1.2. Схема сил атомарного взаимодействия:

а — характер взаимодействия межатомных сил; б — пружинная модель; 1 — силы притяжения (+F); 2 — силы отталкивания (-F); 3 — результирующая сила взаимодействия атомов ($F_{\Sigma} = 0$); а — расстояние

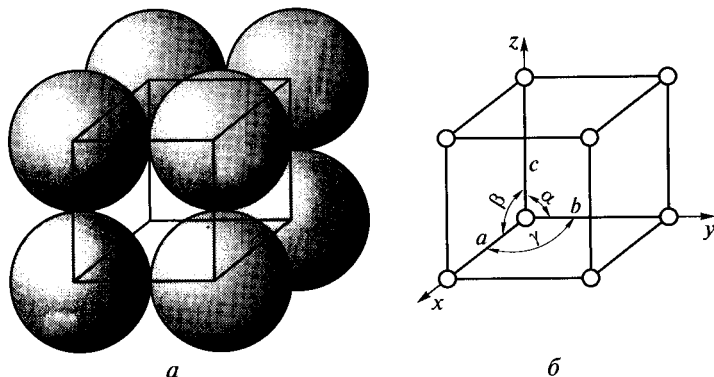


Рис. 1.3. Расположение атомов в кристалле:

a — пространственное изображение; *b* — схема элементарной кристаллической ячейки; *x*, *y*, *z* — оси координат; *a*, *b*, *c* — периоды решетки; α , β , γ — углы, определяющие ориентацию осей

ет собой множество повторяющихся элементарных кристаллических ячеек. Для характеристики элементарной кристаллической ячейки используют ряд основных показателей.

Параметр, или *период решетки*, — расстояние *a*, *b*, *c* между центрами соседних атомов кристаллической решетки и углы α , β , γ — определяют ориентацию осей элементарной ячейки.

Координационное число — число *K* ближайших равноудаленных атомов в кристаллической решетке.

Плотность упаковки — объем *П*, занимаемый атомами в элементарной кристаллической ячейке.

Для описания большинства известных кристаллов достаточно использовать шесть основных систем симметрии, в их числе кубическая, гексагональная, триклинная, моноклинная, ромбическая и тетрагональная с соответствующими типами элементарных кристаллических решеток (рис. 1.4). Примерно 50 % существующих химических элементов и 70 % двойных (бинарных) соединений образуют кубические кристаллы, до 85 % химических соединений с четырьмя-пятью атомами в молекуле кристаллизуются в гексагональной и ромбической системах, а около 80 % сложных органических соединений имеют ромбические и моноклинные кристаллы. Значения периода решетки большинства известных кристаллов находятся в пределах 20... 70 нм.

Дефекты кристаллов. Реальные кристаллы отличаются от рассмотренной идеальной схемы наличием разного рода несовершенств кристаллического строения (точечные, линейные и поверхностные), которые оказывают большое влияние на свойства вещества и созданного на его основе материала, они образуют *дефекты кристаллической структуры*.

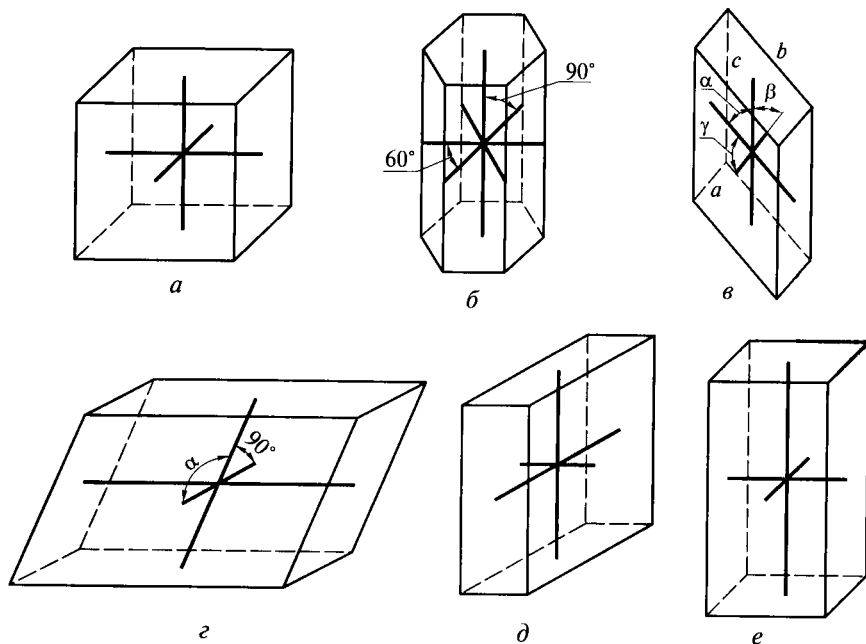


Рис. 1.4. Основные типы элементарных кристаллических решеток:

a — простая кубическая; *b* — гексагональная; *в* — триклинная; *г* — моноклинная; *д* — ромбическая; *е* — тетрагональная; *a*, *b*, *c* — периоды решетки; α , β , γ — углы, определяющие ориентацию осей элементарной ячейки

Точечные дефекты, к которым относятся дислоцированные атомы (рис. 1.5, *a*) и вакансии (рис. 1.5, *б*), малы во всех трех измерениях.

Дислоцированные атомы — это атомы, сместившиеся из узлов кристаллической решетки в межузельное пространство, а **вакансии** — свободные места в узлах кристаллической решетки.

Точечные дефекты возникают в результате тепловых колебаний атомов, частота колебаний которых составляет 10^{13} Гц (колебаний в секунду). С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает и увеличивается вероятность смещений и перемещений атомов из узлов кристаллической решетки. С повышением температуры число вакансий, образующихся в результате передислоцирования атомов структуры вещества, увеличивается: если при температуре 20°C одна вакансия приходится на каждые $1 \cdot 10^{18}$ атомов, то вблизи температуры плавления — на каждые $1 \cdot 10^4$ атомов.

Вакансии непрерывно самопроизвольно перемещаются в кристаллической решетке, в результате чего соседний с вакансией атом занимает вакантный узел решетки, оставляя вакантным свое

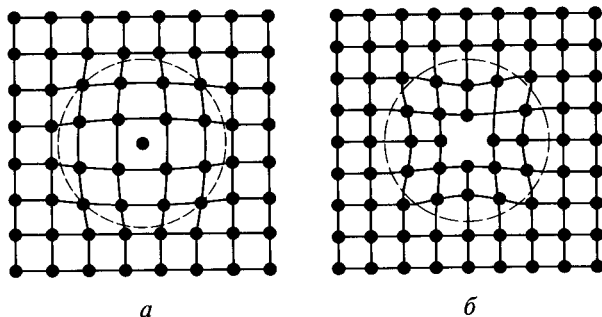


Рис. 1.5. Схема точечных дефектов:
a — дислоцированный атом; *b* — вакансия

предыдущее место. Такой процесс в решетке твердого тела повторяется многократно, т.е. наличие дислоцированных атомов и вакансий характерно для реального вещества.

Точечные дефекты искажают кристаллическую решетку, что оказывает определенное влияние на электрофизические свойства, но ввиду их малой концентрации практически не влияют на механические свойства материалов.

Линейные дефекты — это дефекты, характеризующиеся малыми размерами в двух измерениях и большой протяженностью в третьем измерении. Линейными дефектами являются дислокации.

Дислокацией называют неполную атомную плоскость кристаллической решетки, т.е. плоскость решетки, не до конца заполненную атомами. Различают *краевые* и *винтовые* дислокации.

На рис. 1.6 показана схема краевой дислокации. Неполная плоскость кристаллической решетки (*экстраплоскость*) — на рисунке она выделена штриховкой — может простирается в длину на тысячи атомных рядов, может быть прямой или изогнутой в одну или другую сторону. Если дислокация находится в верхней части кристалла, ее называют положительной и обозначают знаком \perp (как показано на рисунке).

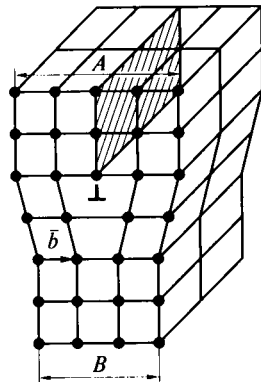


Рис. 1.6. Схема краевой дислокации:
 \bar{b} — вектор Бюргерса; *A*, *B* — расстояния, измеряемые для определения \bar{b} ; \perp — положительная дислокация

Характеристикой степени искажения кристаллической решетки при выходе дислокации на поверхность является вектор Бюргерса (\bar{b}):

$$(\bar{b}) = A - B,$$

где A , B — участки до и после выхода дислокации на поверхность кристаллической решетки.

Количественной характеристикой неполных атомных плоскостей кристаллической решетки служит плотность дислокаций, которую обозначают буквой ρ . Плотность дислокаций характеризует суммарную длину неполных атомных плоскостей в единице объема кристаллического вещества. Единица измерения плотности дислокаций $[\rho] = [\text{см}/\text{см}^3] = [\text{см}^{-2}]$.

Плотность дислокаций достигает весьма высоких значений. Например, для металлов плотность дислокаций находится в пределах $10^6 \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что соответствует длине от 10 км до 10 млн км в 1 см^3 металла. Поэтому дислокации оказывают наиболее существенное влияние на механические свойства материалов. В отличие от вакансий дислокации самопроизвольно не перемещаются. Однако в условиях приложенной нагрузки дислокация легко смещается. Под действием возникшего напряжения неполная плоскость заполняется атомами соседней атомной плоскости, из оставшихся атомов которой образуется новая дислокация. Процесс многократно повторяется и происходит перемещение дислокаций до наступления нового динамического равновесия в структуре под действием внешних факторов (температура, нагрузка и др.).

Способность дислокации перемещаться под действием нагрузки на кристалл облегчает процесс деформирования материалов. Механизм действия деформации, основанный на движении дислокаций, можно сопоставить с перемещением по полу ковра с предварительно созданной на нем складкой в направлении, показанном на рис. 1.7 стрелкой, из положения AB в положение $A'B'$. При способе перемещения ковra со складкой требуется затратить значительно меньшее усилие, чем для перемещения того же ковra, расстеленного без складки. Так как минимум затраты энергии является необходимым условием для протекания любого процесса, теория рассматривает пластический сдвиг в кристаллических материалах как скольжение путем движения дислокаций именно по принципу перемещения ковra со складкой. Подвижность дис-

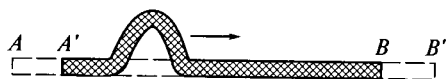


Рис. 1.7. Модель перемещения ковra со складкой из положения AB в положение $A'B'$, иллюстрирующая схему движения дислокации

локаций зависит от того, насколько легко межатомная связь может быть разрушена и вновь восстановлена, так как каждый раз, когда дислокация передвигается на одно межатомное расстояние, должны рваться старые связи и устанавливаться новые. В этом отношении энергетически вероятнее связи, обеспечивающие одинаковое притяжение во всех направлениях. Это обеспечивает металлическую связь, поэтому все металлы деформируются по дислокационному механизму.

Поверхностные дефекты являются двухмерными, т. е. они малы только в одном измерении и велики в двух других. Такие дефекты формируются в пограничном слое между соседними зернами I и II (рис. 1.8), т. е. относятся к надкристаллическому и дисперсному уровням структуры материала (см. рис. 1.1).

Граница между отдельными зернами представляет собой тонкую переходную зону в 5—10 атомных диаметров с максимальным нарушением порядка в расположении атомов. Это нарушение усугубляется повышенной концентрацией на этих участках разного рода посторонних примесей.

Атомы, расположенные на границах зерен, обладают повышенной энергией вследствие нескомпенсированности сил межатомного взаимодействия. Именно поэтому многие физико-химические процессы развиваются или осуществляются на границах зерен.

В аморфных структурах с неупорядоченным распределением атомов свойства вещества в разных направлениях одинаковы, т. е. стеклообразные (аморфные) вещества *изотропны*.

В кристаллах расстояния между атомами упорядочены, но в разных направлениях степень упорядочения может быть неодинаковой, что приводит к различию свойств вещества кристалла в разных направлениях. Зависимость свойств вещества кристалла от направления в его решетке называют *анизотропией* свойств. Анизотропия свойств наиболее выражена в кристаллах моноклинной и ромбической систем и практически незаметна в кубических кристаллах. Анизотропия свойств проявляется в монокристаллах и

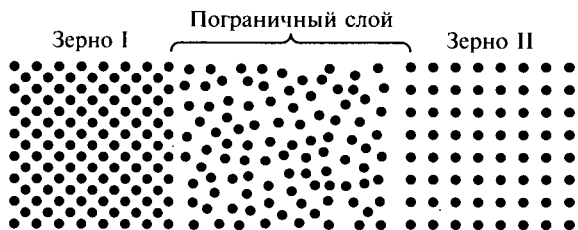


Рис. 1.8. Схема размещения атомов в объеме и в пограничном слое между зернами I и II

практически отсутствует в поликристаллическом веществе, состоящем из множества мелких хаотично ориентированных кристаллов. Поэтому поликристаллические вещества называют *квазиизотропными* (их свойства являются усредненной суммой свойств множества кристаллов).

1.5. Аллотропные модификации кристаллических веществ

Свойства вещества в значительной степени формируются на кристаллическом уровне его строения в силу квазиизотропности свойств. Так, легко различить алмаз и графит: алмаз является эталоном твердости, а графит, напротив, очень мягок — мы используем карандаши с графитовыми стержнями. Однако эти два вещества с резко различающимися свойствами, т.е. имеющие разные пространственные атомные структуры, состоят из атомов одного типа: алмаз и графит состоят из атомов углерода. Но в пространственной структуре алмаза атомы углерода организованы в объемную кубическую кристаллическую решетку, а в структуре графита кристаллическая решетка плоская гексагональная, что и предопределяет различие их свойств. Такие вещества, которые состоят из одних и тех же атомов, но различаются кристаллической решеткой, т.е. образуют *аллотропные модификации*, называют *полиморфными*, а их взаимное превращение — *аллотропным (полиморфным) превращением*. Такими элементами кроме углерода являются железо, олово, сера, фосфор и др.

Свойства материала, полученного из данного вещества с определенным кристаллическим строением, зависят от двух уровней структуры — надкристаллического и дисперсного.

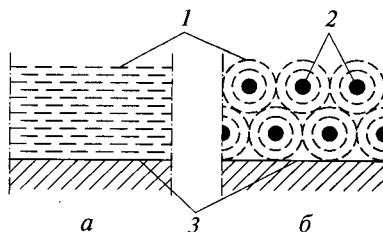
Изменяя структуру на надкристаллическом и дисперсном уровнях, из одного и того же вещества можно получить материалы с резко различающимися свойствами. В качестве примера рассмотрим влияние этих уровней структуры на свойства конструкционных материалов на основе углерода.

1.6. Надкристаллическая структура

В процессе газофазной кристаллизации углерода образуется кристаллоориентированный материал с явно выраженной анизотропией свойств, называемый пиролитическим углеродом. Анизотропия его свойств вызвана взаимосогласованной укладкой анизометричных кристаллов графита с преимущественной ориентацией их атомных плоскостей параллельно поверхности кристаллизации. Соотношение электропроводности пироуглерода в на-

Рис. 1.9. Надкристаллическая структура пироуглерода:

a — кристаллоориентированная; *б* — квазиизотропная; 1 — кристаллы графита; 2 — центры кристаллизации; 3 — поверхность осаждения



правлениях, параллельном и перпендикулярном плоскости кристаллизации, достигает величины $1 \cdot 10^4$. Схема его надкристаллической структуры приведена на рис. 1.9.

Путем искусственного введения дополнительных центров кристаллизации, удастся управлять надкристаллическим уровнем структуры пироуглерода, изменяя определяемые структурой свойства материала от характерных для полностью кристаллоориентированного пироуглерода (рис. 1.9, *a*) до присущих практически квазиизотропному пироуглероду (рис. 1.9, *б*). Его электропроводность практически одинакова во всех направлениях, хотя на кристаллическом уровне структуры коэффициент анизотропии электропроводности также составляет $1 \cdot 10^4$, т.е. структура такого материала квазиизотропна.

1.7. Дисперсная структура

Управление дисперсным уровнем структуры графита также позволяет резко изменять свойства материалов на его основе.

В металловедении графит традиционно считается фазой, прочность которой настолько мала, что ее значением пренебрегают. Поэтому чугуны с графитом часто описывают как сталь, физико-механические свойства которой снижены наличием пустот, заполненных графитом с практически нулевой прочностью.

Между тем прочность любых веществ, в том числе и графита, зависит от степени дефектности их структуры. Одним из путей устранения дефектов структуры вещества является его измельчение, так как на любой стадии измельчения трещина разрушения пройдет по дефектам структуры разных уровней. Влияние дефектов структуры проявляется в масштабном факторе, его наиболее общим выражением является обратно пропорциональная зависимость прочности материала от размера испытываемых образцов.

При диаметре сечения около 10 мкм образцы графита бездефектны на дисперсном уровне структуры, они имеют прочность, сопоставимую с прочностью металлов, а при меньших значениях диаметра превосходят ее. Например, прочность углеродных непрерывных волокон, получаемых путем пиролиза полимерных воло-

кон, при диаметре 7 мкм достигает 5 000 МПа. Прочность пироли- тических дискретных волокон, получаемых путем газофазного пиролиза углеводородов, при диаметре около 3 мкм составляет 10 000 МПа. В условиях электродугового разряда получены ните- видные кристаллы углерода, имеющие прочность 22 000 МПа.

1.8. Сырьевые ресурсы

Все многообразие материалов, применяемых в современной технике, по химическому составу можно разделить на металличе- ские, неметаллические и композиционные, в составе которых использованы сочетания металлических и неметаллических хими- ческих веществ. Такое деление отражает исторический путь разви- тия техники, обусловленного реализацией запросов по созданию материалов с прогрессивным для данного исторического периода уровнем потребительских свойств, и является основанием для ис- пользования в качестве принципа классификации.

Применяемые в технике материалы рассматриваются далее в соответствии с данным принципом классификации в каждом из разделов учебника. Рассмотрению материалов предшествует опи- сание методов определения критериев оценки их потребительских свойств, при этом отмечен достигнутый уровень основных физи- ко-технических свойств, имеющих промышленное значение.

Подавляющая доля (около 90 %) конструкционных материалов создана на основе металлов (рис. 1.10), остальная (около 10 %) имеет в своей основе неметаллические вещества. Такое соотношение сло- жилось исторически. Из химических элементов, представленных в Периодической системе Д.И. Менделеева, только 92 элемента встречаются в природных условиях, из них 80 являются металла- ми, в том числе 65 находят применение в технике. Среди металли- ческих материалов основную долю составляют черные металлы, к которым относятся железо и его сплавы. Сплавы на основе железа широко применяются во всех отраслях техники для изготовления деталей машин и оборудования, а также для производства инст- румента, строительных конструкций и бытовых изделий. На долю остальных металлов приходится около 10 % общего производства машиностроительных материалов на металлической основе. Их ус- ловно относят к цветным металлам. В отраслях массового машино- строения из числа цветных металлов наиболее широко применя- ются сплавы на основе меди и алюминия. Остальные металлы ис- пользуются в технике в соответствии со своими специальными свойствами. Среди них можно выделить легкие (магний, титан), тугоплавкие (вольфрам, молибден и др.), легкоплавкие (свинец, олово и др.), радиоактивные (уран, радий и др.), благородные (золото, серебро и др.) металлы.

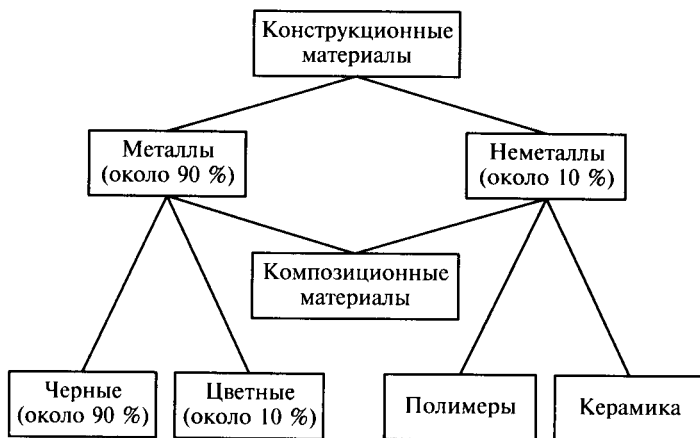


Рис. 1.10. Классификация конструкционных материалов массового машиностроения

Доступные для использования ресурсы разных металлов не всегда соответствуют их значению для развития современной техники. Лишь некоторые металлы содержатся в земной коре в больших количествах: алюминий — 8,8 %; железо — 4,65 %; магний — 2,1 %; титан — 0,63 %. Содержание других металлов оценивается в значительно меньших долях: хром — 0,02 %; медь и никель по 0,01 %; уран — 0,0003 %; вольфрам — 0,0001 %. Особенно бедна природа благородными металлами.

Природные ресурсы неметаллических материалов более внушительны. В составе технической керамики кремний является одним из основных элементов. Земная кора состоит главным образом из кремнезема и солей кремниевой кислоты — силикатов. Содержание кремния в земной коре составляет 26 %. Это самый распространенный в природе химический элемент. Многие силикаты и соединения кремния с другими химическими элементами применяются в технике не только в качестве конструкционного материала. Например, из природных силикатов используются слюда как электроизолятор, асбест как огнеупор. Соединение кремния с углеродом (карбид кремния) имеет высокую твердость и используется в качестве абразивного инструмента. Силикаты служат сырьем для производства стекла. Стекланные волокна являются одним из компонентов стеклопластиков, которые с успехом заменяют металл в машиностроении, а также служат основой волоконной оптики.

Широкое применение в машиностроении получили полимеры — химические соединения, основой которых является гигантская цепочка из атомов углерода. Углерод относится к числу распространенных химических элементов, его общее содержание в

земной коре 0,35 %. Кроме того, углерод является основой органической жизни на Земле, входит в химический состав земной флоры и фауны. В виде углекислого газа (диоксид углерода CO_2) углерод в огромных количествах выделяют живые организмы и поглощают растения и деревья, а также он выбрасывается в атмосферу в процессе сжигания органического топлива (дрова, торф, уголь, мазут, бензин, керосин и др.). Среди других химических элементов углерод выделяется многочисленностью и разнообразием своих химических соединений. Число его только изученных соединений примерно в 50 раз превышает число химических соединений всех остальных элементов, взятых вместе. Многие из химических соединений углерода имеют техническое применение.

Соотношение объемов производства используемой в машиностроении технической керамики и полимерных материалов установить сложно.

В последние годы активно развивается новое направление материаловедения — теория и практика применения композиционных материалов (КМ), которые в ряде случаев сочетают в себе металлические и неметаллические вещества и их свойства. Объем производства КМ по примерной оценке составляет 5 % общего объема производства конструкционных материалов. Уровень применения КМ соответствует стадии широкого промышленного опробования в отраслях массового машиностроения и устойчивого роста масштабов использования в передовых отраслях специального машиностроения.

Общий объем производства материалов технического назначения, а не только потребляемого предприятиями массового машиностроения, больше соответствует уровню их ресурсного обеспечения исходным сырьем. Доля металлических материалов составляет лишь около 3 % по объему (табл. 1.1) и более 13 % по массе в общем количестве потребляемых мировым сообществом материа-

Таблица 1.1

**Мировое производство основных видов материалов (без стран СНГ)
в 1995 г.**

Показатель	Металлы		Полимеры	Керамика	Древесина
	черные	цветные			
Масса, млн т (%)	810 (12)	80 (1,2)	110 (1,8)	4 200 (62)	1 600 (23)
Объем, млн м ³ (%)	104 (2,5)	1,8 (0,4)	100 (2,4)	2 000 (44,9)	2 300 (49,8)
Стоимость*, %	50,8	7,9	17,6	17,3	6,4

* Доля в общей стоимости всех основных видов материалов.

лов. Свыше 90 % объема потребностей в материалах удовлетворяется керамикой (практически неограниченное ресурсное обеспечение) и древесиной (является возобновляемым природным ресурсом). В настоящее время прогнозируется активное влияние на производительные силы общества наноматериалов и неразрывно связанной с ними нанотехнологии.

Термин «наноматериалы» введен в научный и инженерно-технический обиход в 1974 г. японским ученым Танигучи. К ним относятся материалы, структура которых состоит из частиц размером менее 100 нм ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$). В 1981 г. датский ученый Глейтер обратил внимание на потенциальные возможности материалов, структура которых состоит из кристаллов наноразмерного диапазона. Более активно исследование в данном направлении стали развиваться с 1990-х гг., когда состоялись первые международные конференции по наноматериалам. Уже в 2001 г. мировой оборот нанопродукции составил 45 млрд долл. США. Ожидают, что через 10 лет мировой рынок нанопродукции достигнет оборота около 1 трлн долл. США.

Для ускоренного развития нанопромышленности требуется коренное изменение в системе технического образования. Следующими поколениями будут востребованы знания по разным областям наноматериалов и нанотехнологии, что потребует пересмотра образовательных программ при подготовке специалистов различных областей науки и техники. Эти преобразования диктуются грядущей фундаментальной перестройкой существующей технологии производства промышленных изделий, лекарственных препаратов, систем энергоснабжения, охраны окружающей среды, транспорта, связи, вычислительной техники и других отраслей промышленного производства на принципах нанотехнологии с использованием наноматериалов.

Отметим, что научно-технические разработки последних 50 лет повлияли на социальную жизнь значительно сильнее, чем достижения предыдущих пяти тысячелетий, благодаря использованию возможностей электронной техники — телевидения, компьютеров, мобильной связи, бытовых электронных приборов и др. Не менее впечатляющее влияние на темпы развития мирового сообщества окажет реализация во всех сферах производственной деятельности потенциальных возможностей нанотехнологии и созданных на ее основе наноматериалов.

Подчеркнем также, что все новейшие научно-технические достижения не могли бы состояться без предварительного создания научных основ и технологических принципов производства современных материалов, удовлетворяющих требованиям новой техники. Поэтому в учебные программы ведущих университетов промышленно развитых стран и некоторых технических университетов России уже введены курсы по нанотехнологии и наноматериалам.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ МАТЕРИАЛОВ**2.1. Структура**

Основное назначение конструкционного материала — обеспечить работоспособность технического устройства, в котором он применяется. Соответствие свойств материала условиям эксплуатации конкретной детали в реальных производственных условиях оценивают путем определения его прочностных, физических и химических свойств.

Пространственное распределение атомов вещества определяет его *структуру*. Но на практике дело имеет с материалом на основе вещества, обладающим комплексом свойств в макрообъеме, достаточном как для изучения, так и для применения вещества. Строение материала, видимое невооруженным глазом или при небольшом (до 50 раз) увеличении, называют его *макроструктурой*. Изучение макроструктуры называют *макроанализом*. Строение материала, видимое при увеличении более чем в 50 раз, называют *микроструктурой*, а ее изучение — *микроанализом*. В текстовых документах увеличение обозначают знаком умножения перед величиной увеличения, например $\times 50$. На оптических приборах увеличение обозначают несколько иначе ($50\times$).

Макроанализ позволяет одновременно наблюдать большую поверхность материала, но не выявляет всех особенностей его строения. Для макроанализа могут быть использованы как целая деталь или заготовка, так и вырезанный из них образец. Исследуемую поверхность анализируемого материала называют *макрошлифом*.

Приготовление макрошлифа проводят выполняя определенные последовательные операции: формирование плоской поверхности, шлифование и травление.

С помощью травления выявляется неоднородность структуры материала. Для травления используют специальные химические реактивы (кислоты, щелочи и др.).

Особым видом макроанализа является изучение излома детали, заготовки или специально приготовленного образца методом *фрактографии* (от лат. *fractura* — излом и греч. *graphikos* — изображение). Фрактография позволяет оценить поведение материала при разрушении, а также выявляет дополнительные детали макроструктуры.

Различают три вида излома:

- кристаллический — имеет блестящую зернистую поверхность, свидетельствует о хрупком разрушении материала путем отрыва

по контактной поверхности зерен без их пластической деформации;

- волокнистый — имеет матовую поверхность, характерен для вязкого разрушения путем среза зерен (при вязком разрушении нагрузка вызывает вначале пластическую деформацию материала, а затем его разрушение). Кристаллический и волокнистый изломы формируются в процессе разрушения материала при однократном статическом или динамическом нагружении;

- усталостный — формируется при неоднократных, часто знакопеременных, нагружениях. Для него характерно наличие трех зон 1—3 (рис. 2.1).

Очаг 1 разрушения имеет блестящую поверхность, которая формируется путем истирания рельефа поверхности первичной трещины в процессе ее многократных открываний и закрываний. Участок 2 развития усталостной трещины отличается большой шероховатостью. Зона 3 долома образуется в течение некоторого числа циклов нагружения и в зависимости от степени пластичности материала может иметь кристаллическое или волокнистое строение.

Все виды макроанализа служат для предварительной оценки качества материала и при этом появляется возможность выбрать участки на образце для более подробного микроскопического анализа.

Микроанализ широко применяют для контроля качества материала на этапах всех технологических переделов в процессе его производства.

Для микроанализа из детали или заготовки вырезают образец удобного для проведения работ размера, обычно до 20 мм. Образцы неправильной формы закрепляют в оправке путем заливки серой, полимером или легкоплавким сплавом. Каждый образец шлифуют на абразивной бумаге, последовательно уменьшая зернистость абразива. При смене абразива направление шлифования изменяют на 90° и обрабатывают поверхность до удаления рисок предыдущей шлифовки. Шлифованную поверхность полируют на сукне, которое смачивают суспензией абразивного микропорошка в воде. В качестве абразива обычно применяют оксиды алюми-

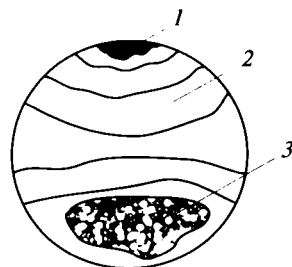


Рис. 2.1. Схема макроструктуры усталостного излома:

1 — очаг разрушения; 2 — участок развития усталостной трещины; 3 — зона долома

ния или хрома, реже используют абразивную и алмазную пасты. Полированная поверхность образца называется *микрошлифом*. Процессы приготовления микрошлифов механизированы. Далее для выявления структуры материала микрошлиф подвергают травлению. При обработке микрошлифа травителем происходит избирательное травление материала, зависящее от состава материала, в результате выявляются его дефектные участки по границам зерен. В местах расположения дефектов (по границам зерен) образуются углубления. Например, неметаллические включения 2 (рис. 2.2) в микроскопе видны как темные участки в поле зрения микрошлифа.

Для микроанализа используют металлографический микроскоп, оптическая схема которого приведена на рис. 2.3. Увеличенные изображения обеспечивают объектив 2 и окуляр 6, суммарное увеличение микроскопа получают умножением увеличений объектива и окуляра. Путем комбинирования набора объективов и окуляров добиваются желаемого увеличения микроскопа. Увеличение оптических микроскопов свыше $\times 1500$ не повышает *разрешающей способности микроскопа*, которая характеризуется минимальным расстоянием d между двумя точками, на котором точки видны раздельно, не сливаясь в одно изображение. Чем меньше это расстояние, тем выше разрешающая способность

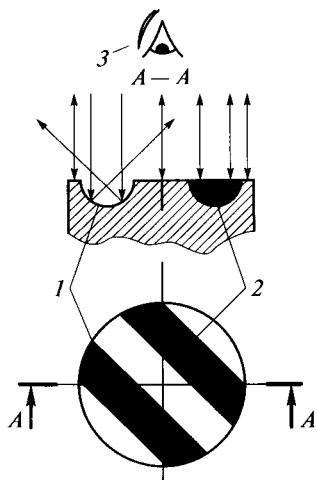


Рис. 2.2. Схема формирования изображения в металлографическом микроскопе:

1 — рельеф поверхности; 2 — неметаллическое включение; 3 — глаз экспериментатора

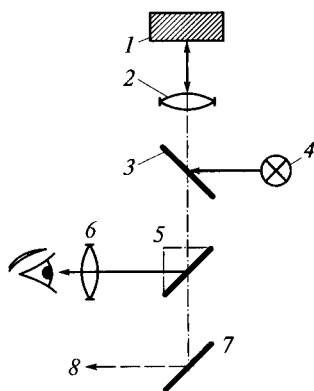


Рис. 2.3. Оптическая схема металлографического микроскопа:

1 — микрошлиф; 2 — объектив; 3 — полупрозрачная пластина; 4 — лампа; 5 — призма; 6 — окуляр (рядом показан глаз экспериментатора); 7 — зеркало; 8 — фотокамера

микроскопа. В зависимости от длины волны λ света разрешающая способность микроскопа

$$d = 0,61\lambda/A,$$

где d — расстояние между точками, видимыми отдельно; A — характеристика объектива.

При использовании белого света разрешающая способность не превышает 0,2 мкм. Для изучения более мелких деталей изображения используют поток электронов. Меньшая длина волны потока электронов повышает разрешающую способность микроскопа. Электронные микроскопы обеспечивают возможность использования увеличения от $\times 20\ 000$ до $\times 200\ 000$.

В электронном микроскопе изображение формируется в результате прохождения потока электронов через тонкий образец, называемый *фольгой*. Для микроанализа массивных образцов, которые не прозрачны для электронов, используют тонкую углеродную пленку — слепок рельефа поверхности образца, которую называют *репликой*.

В растровых электронных микроскопах изображение формируется путем отражения потока электронов от образца. Их разрешающая способность меньше, чем у просвечивающего электронного микроскопа, однако они не требуют трудоемкой операции подготовки образца и дают его объемное изображение.

2.2. Механические свойства

Механические свойства материалов определяют при статических и динамических условиях нагружения.

Статические испытания. В условиях статического нагружения происходит медленное, плавное нарастание прилагаемой нагрузки. Наиболее распространенным способом определения механических свойств конструкционных материалов в статических условиях нагружения является испытание на растяжение.

Испытания на растяжение проводят на разрывной машине с использованием специальных образцов (рис. 2.4). Головки образцов помещают в зажимы разрывной машины и образцы растягивают до разрушения.

В процессе приложения нагрузки (рис. 2.5, а) записывающее устройство разрывной машины фиксирует зависимость удлинения образца от приложенной нагрузки, эту зависимость называют *диаграммой деформации* (рис. 2.5, б). Путем обработки диаграммы деформации и замера геометрических размеров образца после разрушения определяют большое число характеристик, важнейшими из которых являются:

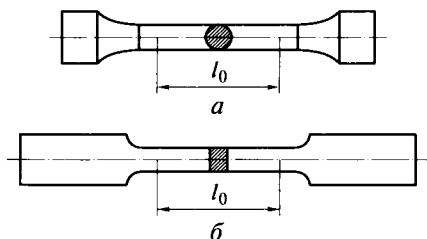


Рис. 2.4. Образцы для испытания на растяжение:

a — круглый образец; b — плоский образец; l_0 — расчетная длина образца

временное сопротивление (предел прочности при растяжении), МПа:

$$\sigma_B = P_1 / F_0;$$

предел текучести, МПа:

$$\sigma_T = P_2 / F_0;$$

относительное удлинение, %:

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} 100,$$

где F_0 — площадь поперечного сечения образца до испытания, мм²; P_1, P_2 — нагрузки, Н; l_k — длина образца после разрыва, мм; l_0 — длина образца до испытания, мм.

В случае отсутствия на диаграмме деформации участка, соответствующего деформации образца без заметного увеличения растягивающей нагрузки P_3 , Н, (рис. 2.5, в), определяют *условный предел текучести*

$$\sigma_{0,2} = P_3 / F_0.$$

Относительное удлинение δ , предел текучести σ_T и условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ — показатели свойств материала, характе-

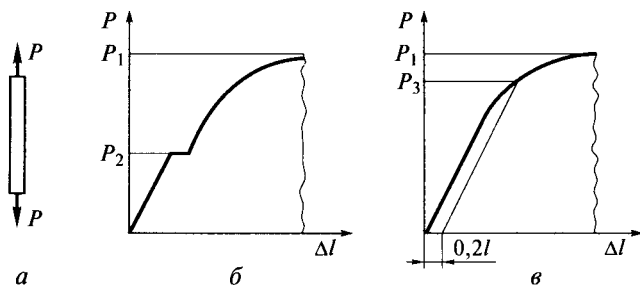


Рис. 2.5. Испытание материалов на растяжение:

a — схема нагружения; $b, в$ — диаграммы деформации; P — нагрузка; Δl — удлинение; P_1, P_2, P_3 — растягивающие нагрузки на разных этапах испытания

ризирующие его пластичность. Под действием приложенной нагрузки образец деформируется. Деформация может быть упругой или пластической. Упругая деформация после снятия нагрузки P исчезает, и геометрические размеры образца восстанавливаются до исходных значений, а пластическая деформация после снятия нагрузки P не исчезает, т. е. размеры образца изменяются на величину деформации Δl .

Важной характеристикой физико-механических свойств материала является модуль упругости E , МПа, который определяют как тангенс угла наклона прямолинейного участка диаграммы деформации в виде отношения

$$E = \frac{P}{\Delta l}$$

и который характеризует сопротивляемость материала упругой деформации, т. е. его *жесткость*.

В практике инженерных расчетов принято вместо термина «предел прочности при растяжении» (σ_b) использовать его более лаконичные аналоги «предел прочности» или «временное сопротивление» (без указания способа его определения).

К статическим испытаниям относятся также испытания на сжатие, изгиб, кручение и другие виды нагружения, результаты которых, однако, менее часто используются в качестве критерия оценки механических свойств материала.

Общим недостатком статических способов определения физико-механических свойств материала является необходимость разрушения образца, что исключает возможность дальнейшего использования детали по прямому назначению в результате вырезки из нее испытываемого образца.

Определение твердости относится к методам неразрушающего контроля механических свойств материала при статической нагрузке. Твердость оценивают, главным образом, у металлов, так как для большинства неметаллических материалов твердость не является свойством, определяющим их работоспособность.

Твердость оценивают по сопротивлению материала проникновению в него при статической нагрузке инородного тела правильной геометрической формы, имеющего эталонную твердость (рис. 2.6). Вдавливание эталонного тела в испытываемый образец может выполняться на специальных приборах. Наиболее широко используются приборы Бринелля, Роквелла, Виккерса (названы по фамилиям авторов методов измерения твердости) и прибор для определения микротвердости. Далее рассматриваются методы оценки твердости на базе использования соответствующих приборов.

Метод Бринелля является наиболее распространенным способом определения твердости. В испытываемый образец вдавливают

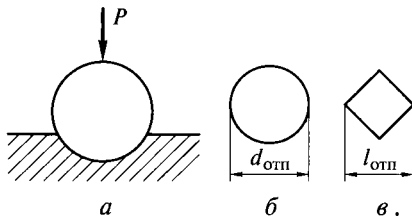


Рис. 2.6. Определение твердости материалов:

a — схема нагружения; *б* — измерение твердости по Бринеллю; *в* — измерение твердости по Виккерсу; *P* — нагрузка на индентор; $d_{отп}$, $l_{отп}$ — диаметр и длина диагонали отпечатков

шарик из закаленной стали. Диаметр отпечатка $d_{отп}$ измеряют с помощью лупы со шкалой.

По диаметру отпечатка с помощью таблиц находят и записывают твердость, например твердость 2 000 НВ. Зная величину твердости по Бринеллю НВ можно приблизительно оценить предел прочности металлических материалов с помощью ряда эмпирических зависимостей, например:

для стали

$$\sigma_B \approx \text{HB}/3; \quad (2.1)$$

для сплавов на основе меди

$$\sigma_B \approx \text{HB}/2; \quad (2.2)$$

для алюминиевых сплавов

$$\sigma_B \approx \text{HB}/4. \quad (2.3)$$

К достоинствам метода Бринелля относится также возможность проведения операции определения твердости на любой механически обработанной поверхности образца или детали машины.

К недостаткам метода следует отнести ограничение применимости метода значением твердости поверхности около 4 500 НВ вследствие деформации шарика при большой твердости материала и необходимость пользования специальными таблицами. Кроме того, метод неприменим к образцам толщиной менее 2 мм из-за возможности их продавливания шариком.

Метод Роквелла основан на автоматическом измерении глубины отпечатка при вдавливании алмазного конуса (шкалы А и С) или стального шарика (шкала В) с отсчетом по шкале прибора. Твердость обозначают в соответствии со шкалами, например 90 HRA, 60 HRC, 200 HRB. К недостаткам способа следует отнести необходимость тщательной подготовки образца: создание плоскостепенных поверхностей и шлифование рабочей поверхности образца.

Метод Виккерса основан на использовании алмазной пирамидки, которую вдавливают в полированную поверхность образца. Далее по расстоянию $l_{отп}$ диагоналей отпечатка с помощью специальных таблиц определяют твердость, которую обозначают, например, как 6 000 НВ. К недостаткам метода следует отне-

сти необходимость пользования таблицами и замерами, а также необходимость тщательной подготовки исследуемой поверхности.

Между значениями твердости, определенными рассмотренными методами, существует определенная зависимость, что позволяет переводить величины твердости из одних единиц в другие.

Необходимо учитывать, что значения твердости по шкалам Бринелля и Виккерса могут быть приведены в килограмм-сила на миллиметр квадратный ($\text{кгс}/\text{мм}^2$), тогда как в настоящее время используется размерность мегапаскаль (МПа). Для пересчета можно использовать соотношение между этими единицами измерения $1 \text{ кгс}/\text{мм}^2 \approx 10 \text{ МПа} \approx 10 \text{ Н}/\text{мм}^2$. При оценке свойств материалов с использованием рассматриваемых критериев всегда следует обращать внимание на размерность представленных значений.

Значения твердости по Виккерсу до 4 740 НV и по Бринеллю до 4 500 НВ различаются несущественно: коэффициент вариации от их среднего значения не превышает 5 %. Для более твердых материалов используют метод Виккерса, так как метод Бринелля дает заниженные результаты. Полученные при этом значения твердости по Виккерсу считают условно равными твердости по Бринеллю. Поэтому принятая в технике запись, например, твердость 8 000 НВ означает, что это значение твердости определено методом Виккерса, но условно приравнено к твердости по Бринеллю.

Микротвердость — твердость отдельных фаз и структур сплава — по методике определения аналогична методу Виккерса. Отличие заключается в том, что для вдавливания алмазной пирамидки используют меньшие нагрузки. Выбор места для определения твердости и измерение диагонали полученного отпечатка выполняют при увеличении около $\times 450$. Использование микроскопа резко увеличивает представительность метода: появляется возможность определять твердость отдельных составляющих структуры материала.

Особняком стоят такие методы определения твердости, как методы Шора и Мооса, так как получаемые данные никак не соотносятся с твердостью, определенной рассмотренными ранее методами.

Метод Шора используется для экспресс-анализа производственной продукции. При проведении измерения груз вместе с укрепленным на нем стальным шариком падает с высоты H_n на образец перпендикулярно его поверхности (рис. 2.7). Твердость по Шору определяется по высоте отскока H_0 шарика. Шкала твердости разделена на 130 ед. и рассчитана таким образом, что твердость закаленной эвтектоидной стали оказывается равной 100 ед.

Метод Мооса предназначен для оценки относительной твердости материалов с использованием минералогической шкалы, в которой эталонами служат определенные минералы (табл. 2.1),

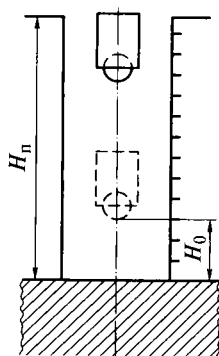


Рис. 2.7. Измерение твердости по Шору:
 H_n — высота падения шарика; H_0 — высота отскока

расположенные в порядке возрастания твердости. Так как в эталонном ряду каждый последующий минерал царапает все предыдущие, твердость испытуемого материала оценивается по его сопротивлению царапанию эталонными минералами.

Наиболее широко шкала Мооса используется для характеристики твердости неметаллических материалов.

В некоторых случаях, когда применение перечисленных методов затруднительно, твердость определяют с помощью тарированных напильников. Этот метод менее точен, но прост и его легко применять в цеховых условиях.

Динамические испытания. Условия нагружения в этом виде испытаний характеризуются резким приложением максимальной нагрузки. **Ударная вязкость разрушения (КС)** — основной показатель, характеризующий динамические условия нагружения. Образец с надрезом определенной формы помещают на опоры маят-

Таблица 2.1

Минералогическая шкала твердости Мооса

№ п/п	Эталонный минерал	Характеристика твердости	Известные аналоги	
			Металлы	Неметаллы
1	Тальк	Легко царапается ногтем	—	—
2	Гипс	Царапается ногтем	—	—
3	Известковый шпат	Легко царапается ножом	Медь	—
4	Плавиновый шпат	Царапается ножом	—	—
5	Апатит	Царапается оконным стеклом	Никель	—
6	Полевой шпат	Царапается напильником	—	—
7	Кварц	Царапается наждаком	Кремний	Фарфор
8	Топаз	Царапает стекло	—	Наждак
9	орунд	Легко царапает стекло	Хром	—
10	Алмаз	Режет стекло	—	—

никового копра (рис. 2.8) и наносят удар по середине образца маятником, вес которого достаточен для разрушения образца. По шкале копра определяют работу K , Дж, затраченную на разрушение образца сечением F_0 . Ударную вязкость $KС$, Дж/м², рассчитывают как отношение

$$KС = K / F_0.$$

В зависимости от формы надреза (U-, V- или и Т-образного) ударную вязкость обозначают соответственно $KСU$, $KСV$ и $KСТ$. Наиболее часто используют образцы с U-образным надрезом.

Конструктивная прочность. Рассмотренные методы испытаний в статических и динамических условиях нагружения достаточно объективно характеризуют уровень механических свойств материала. Однако деталь, выполненная из выбранного по этим свойствам материала, в процессе эксплуатации может подвергаться воздействию не учтенных условиями испытаний факторов. Условия эксплуатации отличаются большим разнообразием. Из большого перечня специфических требований, предъявляемых к материалу конструкции, можно выделить следующие основные: сопротивление материала циклическим и термомеханическим условиям нагружения.

Характер разрушения большинства материалов с понижением температуры постепенно изменяется от вязкого к хрупкому. Различают верхнюю t_v и нижнюю t_n границы температурного интервала этого перехода. *Порогом хладноломкости* t_{50} считают среднее значение этих величин (рис. 2.9). Чем выше значение порога хладноломкости, тем больше вероятность хрупкого разрушения материала. Детали машин и оборудования следует эксплуатировать при

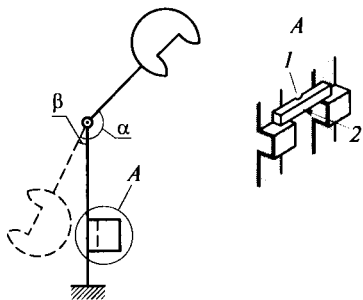


Рис. 2.8. Схема ударного испытания материалов:

1 — место надреза; 2 — направление удара маятника; α , β — углы отклонения маятника до и после удара

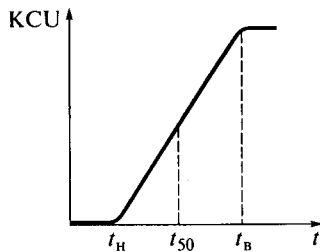


Рис. 2.9. Определение порога хладноломкости t_{50} материалов:

t_n , t_v — нижняя и верхняя границы температурного интервала вязкохрупкого перехода при разрушении; $KСU$ — ударная вязкость; t — температура

температурах выше порога хладноломкости, когда хрупкое разрушение материала исключается. Чем ниже порог хладноломкости, тем выше эксплуатационная надежность материала.

Многие детали машин (валы, зубчатые колеса и др.) работают в условиях циклических напряжений, значения которых меньше предела прочности материала. Однако под действием большого числа циклов переменных нагрузок в наиболее нагруженном или ослабленном месте материала может зародиться, а затем вырасти трещина, при этом площадь «живого сечения» детали уменьшится, т.е. при неизменной нагрузке резко возрастут напряжения и может наступить момент, когда оставшаяся неповрежденная часть сечения уже не выдерживает приложенной нагрузки, так как действующие напряжения превышают предел прочности. В этих условиях материал разрушается.

Разрушение материала в результате воздействия многократных, часто знакопеременных, нагрузок называют *усталостью*. Сопротивление материала усталости называют *выносливостью*. Максимальное напряжение, которое выдерживает материал без разрушения при бесконечном числе циклов нагружения, называют *пределом выносливости* σ_{-1} . Для его определения используют вращающийся образец с приложенной постоянной изгибающей нагрузкой P (рис. 2.10, а).

Напряжения в каждой точке на образце за один оборот изменяются от положительных (сжатие) до отрицательных (растяжение), т.е. меняются по закону синусоиды в пределах от $+P$ до $-P$ (рис. 2.10, б). При таком нагружении отношение максимальной и минимальной величины напряжений равно -1 . Поэтому предел выносливости обозначают σ_{-1} .

Испытания выполняют следующим образом. При заданном напряжении определяют число циклов до разрушения. В результате

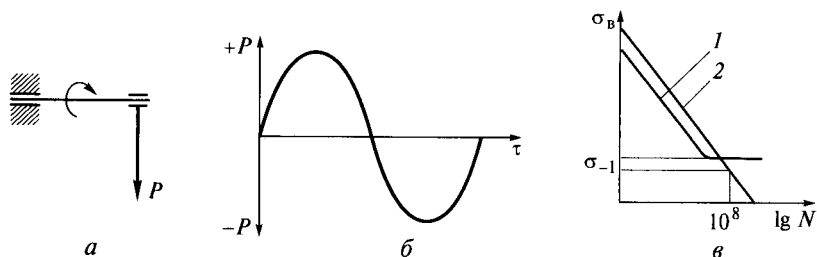


Рис. 2.10. Определение предела выносливости:

а — схема нагружения при квазистатическом разрушении; б — изменение нагрузки P за один оборот при малоцикловом разрушении; в — кривые усталости при многоцикловом разрушении; P — постоянная изгибающая нагрузка; $+P$, $-P$ — сжимающие и растягивающие напряжения в циклах нагружения; σ_b , σ_{-1} — временное сопротивление и предел выносливости стали 1 и цветных металлов 2 в многоцикловых испытаниях; N — число циклов нагружения; τ — время

получают кривую усталости, на которой существует напряжение, которое не вызывает разрушения. Это напряжение ниже, чем σ_b , при нем деталь может работать сколь угодно долго.

Для стали предел выносливости выявляется при числе циклов нагружения 10^7 . У некоторых материалов характерный перегиб кривой усталости отсутствует. Их *условный предел выносливости* определяют как разрушающее напряжение при заданном числе N циклов нагружения. Например, для цветных металлов за условный предел выносливости принято разрушающее напряжение при 10^8 циклов нагружения (рис. 2.10, в).

Для большинства деталей машин пластическая деформация в процессе эксплуатации недопустима. Поэтому для деталей машин, работающих при нормальных температурах, в качестве критерия оценки механических свойств материала используют не предел прочности σ_b , а предел текучести σ_T или условный предел текучести $\sigma_{0,2}$.

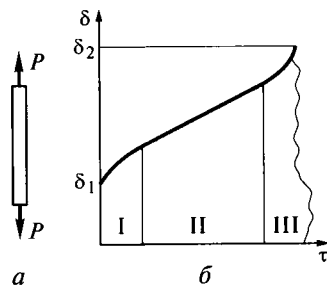
Для деталей машин, работающих в условиях высоких температур (газотурбинные двигатели, энергетические установки и др.), неизбежную пластическую деформацию регламентируют. Ресурс работы высокотемпературных деталей оценивают по *скорости ползучести*. Деталь работоспособна до того момента времени, когда ее пластическая деформация достигнет заданного предела.

Испытания на ползучесть выполняют на специальной установке при постоянной нагрузке P (рис. 2.11, а). Образец устанавливают в захваты испытательной машины и помещают в печь. В нагретом образце создают напряжение ниже предела текучести. При этом образец удлиняется на величину δ_1 . В течение процесса испытания при постоянных значениях температуры и нагрузке автоматически записывается изменение длины образца. Полученную зависимость называют *кривой ползучести* (рис. 2.11, б).

Процесс ползучести характеризуется тремя стадиями развития. На стадии I скорость деформации постепенно уменьшается до некоторого постоянного значения, на стадии II процесса материал деформируется с постоянной скоростью, установившейся в конце стадии I. На стадии III материал деформируется с возраста-

Рис. 2.11. Высокотемпературная деформация материалов:

а — схема нагружения; б — кривая ползучести; P — нагрузка; τ — время; δ — относительное удлинение; δ_1 , δ_2 — относительное удлинение нагретого образца при напряжении менее предела текучести и на этапе разрушения материала; I—III — стадии развития процесса ползучести



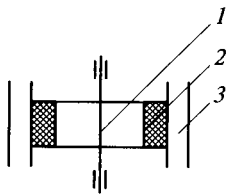


Рис. 2.12. Схема определения термостойкости материала:

1 — нагреватель; 2 — образец; 3 — водная рубашка

ющей скоростью. Этот этап заканчивается разрушением материала при относительном удлинении δ_2 . Развитие процесса ползучести до данного этапа для работающей детали недопустимо.

Испытание на ползучесть позволяет установить критерии для оценки *жаропрочности* — способности материала сопротивляться деформированию и разрушению в высокотемпературной области. К ним относятся *предел длительной прочности* σ'_t , МПа, и *предел ползучести* $\sigma'_{\delta/\tau}$, МПа (где t — температура, °С; δ — относительное удлинение при растяжении, %; τ — продолжительность выдержки, ч, при температуре t).

Величина предела длительной прочности соответствует напряжению, вызывающему разрушение нагретого до заданной температуры t материала после выдержки под нагрузкой в течение указанного времени τ . Предел длительной прочности зависит от температуры нагрева и времени выдержки испытываемого образца под нагрузкой. Например, если $\sigma'_{1000}{}^{700} = 500$ МПа, то соответственно значения $\sigma'_{10000}{}^{700}$ или $\sigma'_{1000}{}^{800}$ будут существенно меньше.

Предел ползучести указывает максимальное значение относительного удлинения δ нагретого до заданной температуры t материала в результате выдержки при заданном растягивающем напряжении в течение заданного времени t .

Величина δ/τ характеризует скорость ползучести материала. Предел ползучести также зависит от температуры нагрева и времени выдержки. Если, например, $\sigma'_{0,5/1000}{}^{700} = 400$ МПа, то соответственно в измененных условиях $\sigma'_{0,5/10000}{}^{700} = 200$ МПа, $\sigma'_{0,5/1000}{}^{800} = 100$ МПа.

Термостойкостью называют способность материала не разрушаться под действием градиента (перепада) температур. Применительно к стеклянным изделиям часто используют термин *термостойкость*. Температурный градиент может быть создан самыми разными способами, простейший из них приведен на рис. 2.12.

Большинство металлов и их сплавы, как правило, термостойки. Трещины в металлических материалах появляются только в условиях многократного термоциклирования как результат термической усталости материала.

Термическую усталость оценивают числом термоциклов до разрушения материала.

Существенно менее термостойки керамические материалы.

2.3. Химические свойства

Окружающая, или рабочая, среда технического устройства, т. е. среда, в которой работает деталь, может оказывать отрицательное воздействие на материал детали, а следовательно, влиять на его механические свойства. Процесс химического взаимодействия металлических материалов с активными средами называют *коррозией*. Из-за коррозии из строя преждевременно выходит большое число машин и оборудования, т. е. коррозия приводит к огромным экономическим потерям. Наибольший ущерб от вредного воздействия химически активных сред наносится черным металлам.

По возрастанию химической активности эксплуатационные среды можно расположить в последовательности: воздушная атмосфера, морская атмосфера, морская вода, промышленные среды (щелочи, кислоты, растворы и расплавы солей).

Основной химически активной составляющей воздушной среды является кислород, содержание которого в воздухе около 21 %. Наличие в воздухе водяных паров активизирует процессы коррозии. Содержание их зависит как от местных условий, например, наличие водоемов, так и от температуры воздуха. Повышенная химическая активность морских сред вызвана присутствием в них продукта диссоциации морских солей — ионов хлора, активизирующих процесс коррозии.

Сопrotивление металлических материалов воздействию химически активных сред называют *коррозионной стойкостью*. В случае неметаллических материалов используют термин *химическая стойкость*.

Химические свойства материалов оценивают по величине потери массы, отнесенной к единице поверхности, после выдержки образца в течение определенного времени в химически активной среде. Для повышения точности определения используют образцы с большим отношением поверхности к объему. Состав среды должен моделировать эксплуатационную среду намечаемого применения материала. Условия контакта образца с активной средой также имитируют рабочие условия эксплуатации детали: образец выдерживают в парах, растворе или расплаве солей, а также при постоянном или периодическом погружении в жидкость и др.

Коррозионную стойкость металлических материалов оценивают с помощью балльной системы (табл. 2.2). Меньший балл соответствует более высокой коррозионной стойкости, т. е. меньшей скорости коррозии.

Используют также прямые методы оценки влияния химического воздействия на механические свойства материалов. Для этого химическому воздействию в течение определенного времени подвергают стандартные образцы для испытаний на растяжение. О химической стойкости материала судят по изменению механических свойств в результате химического воздействия.

Оценка коррозионной стойкости металлических материалов

Балл стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Категория стойкости металла
1	Менее 0,1	Сильнстойкий
2	0,1 ... 1,0	Стойкий
3	1,1 ... 3,0	Пониженно-стойкий
4	3,1 ... 10,0	Малостойкий
5	Свыше 10,0	Нестойкий

Сопротивление материала высокотемпературной газовой коррозии называют *жаростойкостью*. Критерием оценки жаростойкости материала служит величина потери массы, отнесенная к единице поверхности, после выдержки образца в течение определенного времени в химически активной среде при заданной температуре.

Эрозией (от лат. *erosio* — разъедание) называют процесс разрушения рабочей поверхности материала в результате скоростного потока химически активной среды. Основная причина эрозии — химическое взаимодействие материала с рабочей средой.

На процесс химического взаимодействия накладываются также другие факторы: температура; динамическое воздействие газового потока; термическая усталость материала; абразивное действие твердых частиц, присутствующих в газовом потоке; механическая усталость материала от действующих напряжений и ударов твердых частиц и др. Наибольшей эрозии подвергаются границы зерен материала, поскольку они имеют более дефектное строение. Поэтому эрозия выявляет рельеф рабочей поверхности. Появление шероховатости снижает эксплуатационные характеристики детали и уменьшает прочность материала вплоть до аварийного отказа с разрушением детали.

Эрозионную стойкость определяют на установках, имитирующих реальные условия работы материала в натурном изделии. Натурным испытаниям всегда предшествуют лабораторные, модельные и полунатурные огневые испытания.

До натурных испытаний доходит материал, свойства которого доработаны по результатам предыдущих испытаний.

2.4. Физические свойства

К физическим свойствам материалов относят их электрические, магнитные, тепловые свойства и плотность.

Для обозначения показателей физических свойств использованы буквы греческого алфавита: α — температурный коэффициент линейного расширения, K^{-1} ; γ — удельный вес, H/cm^2 ($\gamma = \rho g$, где ρ — плотность, $г/см^3$; g — ускорение свободного падения, $g = 9,81 м/с^2$); λ — коэффициент теплопроводности, $Вт/(м \cdot K)$; ρ — удельное электрическое сопротивление, $Ом \cdot м$. Исключением является удельная теплоемкость, которую обозначают латинской буквой c , $Дж/(кг \cdot K)$.

Физические свойства определяются, главным образом, типом межатомной связи и химическим составом материала, т.е. зависят, в основном, от свойств вещества на атомном и молекулярном (кристаллическом) уровнях и меньше зависят от надмолекулярного и дисперсного уровней структуры материала (см. рис. 1.1). Для ряда деталей именно физические свойства определяют возможность промышленного применения материалов.

Прежде всего это относится к деталям, используемым в электротехнической промышленности, от которых может требоваться высокая электрическая проводимость (электропроводность) или, наоборот, высокое электрическое сопротивление, определенные магнитные свойства, например материал должен быть немагнитным, и др. В этих случаях механические свойства второстепенны.

Под воздействием магнитного поля ферромагнетики (железо, кобальт, никель и др.) намагничиваются и остаются в намагниченном состоянии после электромагнитной обработки. Чтобы размагнитить намагниченный образец его нужно обработать магнитным полем противоположного знака. Напряженность магнитного поля, необходимого для полного размагничивания намагниченного образца, называют *коэрцитивной* (от лат. *coërcitio* — удержание) *силой*, которую обозначают H_c . Коэрцитивная сила является основной характеристикой магнитных свойств материала.

Важной характеристикой материала является его плотность, которая входит в критерий удельной прочности.

Удельной прочностью называют отношение предела прочности при растяжении к плотности материала: $\sigma_b/(\rho g)$. Размерность расчетного значения удельной прочности километр (км). Физический смысл полученной величины можно наглядно представить следующим образом: при полученной расчетом длине стержень с площадью поперечного сечения $1 см^2$ разрушится под действием собственной силы тяжести.

Чем выше значение удельной прочности материала, тем меньшую материалоемкость будут иметь изготовленные из него детали машин и оборудования. Важнейшее значение удельная прочность материала имеет в транспортном машиностроении. Оно возрастает в ряду: водный транспорт → наземный транспорт → воздушный транспорт → космический транспорт. Для автомобильного

**Экономический эффект снижения материалоемкости
машиностроительной продукции**

Изделие	Экономический эффект, долл. США/кг снижения массы
Пассажирский самолет	100
Авиационный двигатель	200
Сверхзвуковой самолет	500
Спутник	1 000
Космический аппарат	15 000

транспорта считается, что процент снижения массы автомобиля соответствует уменьшению расхода топлива на столько же процентов.

Экономический эффект от снижения материалоемкости воздушных и космических транспортных устройств существенно выше и достигает 15 000 долл. США/кг снижения массы (табл. 2.3).

РАЗДЕЛ II

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 3

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

3.1. Структура металлов

Великий русский ученый М. В. Ломоносов в XVIII в. определял металлы как «... светлые тела, которые ковать можно». Кроме специфического металлического блеска и пластичности металлы обладают также высокими тепло- и электропроводностью. По этим признакам металлы легко отличить от других материалов, например, дерева, стекла и др.

Металл может находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

В металле, находящемся в газообразном состоянии, расстояние между его атомами велико, силы взаимодействия малы и атомы, хаотично перемещаясь в пространстве, обладают большой кинетической энергией. Материал в газообразном состоянии своей формы не имеет.

В жидком состоянии металла сохраняется лишь так называемый ближний порядок атомов, когда в объеме металла периодически возникают отдельные участки с упорядоченным расположением атомов, однако взаимная ориентация этих участков также отсутствует. Ближний порядок неустойчив и под действием тепловых колебаний атомов может либо исчезать, либо возникать вновь. Материал в жидком виде своей формы не имеет.

В твердом металле порядок расположения атомов становится строго определенным, закономерно упорядоченным, силы взаимодействия атомов взаимно уравновешены и в результате металл сохраняет свою форму. Закономерно упорядоченное расположение атомов металла в пространстве характеризует его кристаллическое состояние, атомы образуют кристаллическую решетку.

Для металлов характерны простые кристаллические решетки, в основном металлы кристаллизуются в двух системах симметрии: кубической и гексагональной (рис. 3.1). Под симметрией понимается теоретическая способность кристаллической решетки твердого тела совмещаться самой с собой при зеркальном отражении

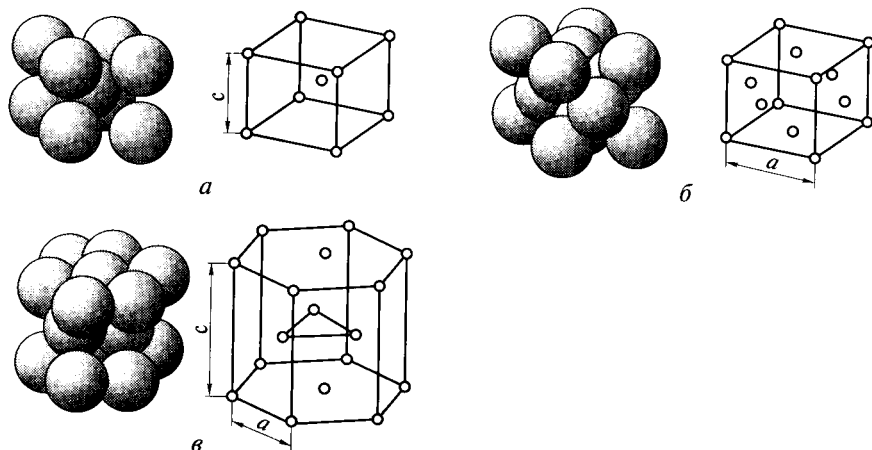


Рис. 3.1. Пространственное изображение (слева) и схема элементарных ячеек кристаллических решеток металлов (справа):

a — объемно-центрированная кубическая (ОЦК); b — гранецентрированная кубическая (ГЦК); c — гексагональная плотноупакованная (ГПУ); a , c — периоды решеток

ее точек в некоторой плоскости, называемой *плоскостью симметрии*.

Объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка сокращенно обозначается ОЦК. Такую кристаллическую решетку имеют, например, вольфрам, молибден, хром и другие металлы (ее характеристики: К8; П0,68).

Гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка сокращенно обозначается ГЦК. Такую решетку имеют медь, никель, алюминий и другие металлы (ее характеристики: К12; П 0,74).

Гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку, сокращенно ГПУ, имеют магний, цинк, бериллий и другие металлы (ее характеристики: К12; П0,74).

Железо при разных температурах имеет разную кубическую кристаллическую решетку (две аллотропные модификации) — ОЦК и ГЦК, которые обозначают соответственно как Fe_{α} и Fe_{γ} . До температуры $911^{\circ}C$ существует Fe_{α} , но при температуре $911^{\circ}C$ и выше начинается перестройка Fe_{α} с кристаллической решеткой ОЦК в аллотропную модификацию Fe_{γ} с кристаллической решеткой ГЦК. При охлаждении превращение пойдет в обратном направлении. Таким образом, обратимое превращение $Fe_{\alpha} \rightleftharpoons Fe_{\gamma}$ называют аллотропным (полиморфным) превращением железа.

Понятие «чистый металл» весьма условно, так как металл любой степени чистоты содержит примеси. Под термином «чистый металл» понимается металл, содержащий до 0,01 % примесей. Со-

временная металлургия позволяет получать металлы более высокой чистоты, однако примеси даже в малых количествах могут оказывать существенное влияние на их свойства.

Чистые металлы (как химические вещества) обладают низкой прочностью и не обеспечивают требуемых физико-механических и технологических свойств. Поэтому их применение в технике в качестве конструкционных материалов ограничено. Наиболее широко применяют сплавы на основе таких металлов, которые обладают по сравнению с чистым металлом основы более высокими прочностью и твердостью.

Сплавы получают сплавлением или спеканием двух или более металлов или металлов с неметаллами. Элементы, образующие сплав, называют *компонентами*. Компоненты образуют систему, например Fe—C. Сплавы могут состоять из двух или более компонентов. В сравнении с чистым металлом основы строение металлического сплава более сложное. При кристаллизации сплавов могут образовываться структурные составляющие следующих типов: механические смеси, твердые растворы и химические соединения.

Механические смеси образуют компоненты сплава с большим различием атомных диаметров, не способные к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступающие в химическую реакцию. При этом каждый из компонентов сохраняет в смеси свой тип кристаллической решетки. Физические свойства механических смесей зависят от соотношения масс компонентов смеси, размеров и формы зерен. Например, механическая смесь кристаллов образуется при кристаллизации сплавов олово—цинк, свинец—сурьма и др.

В **твердых растворах** (рис. 3.2) один компонент *A* (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а другой *B* (растворенный) — в виде атомов размещается в решетке растворителя. Свойства твердого раствора отличаются от свойств его компонентов.

Показанный твердый раствор компонента *B* в кристаллической решетке компонента *A* записывают по схеме $A(B)$. Например, для реального случая запись $Fe_{\alpha}(C)$ означает, что это твердый

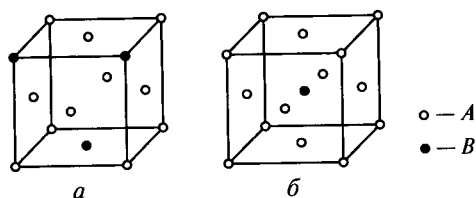


Рис. 3.2. Твердые растворы $A(B)$:

a — замещения; *b* — внедрения; *A*, *B* — компоненты твердого раствора

раствор углерода в кристаллической решетке железа аллотропной модификации α , т. е. железа с решеткой ОЦК.

Для схематично показанных элементарных ячеек кристаллических решеток твердых растворов замещения (рис. 3.2, *a*) и внедрения (рис. 3.2, *б*) следует отметить, что при образовании твердых растворов внедрения атомы растворенного компонента *B* размещаются в междоузлиях решетки растворителя *A*, тогда как в твердых растворах замещения атомы растворенного компонента *B* занимают часть позиций атомов растворителя *A* в узлах его кристаллической решетки.

Поскольку размеры атомов растворенного компонента могут значительно отличаться от размеров атомов растворителя, то образование твердого раствора сопровождается искажением кристаллической решетки растворителя (рис. 3.3). В сплавах железо — углерод, представляющих собой твердый раствор внедрения, растворимость углерода в железе имеет строго ограниченные пределы.

Для образования твердого раствора замещения различие атомных радиусов компонентов не должно превышать 18 %.

Твердые растворы замещения могут быть с ограниченной и неограниченной растворимостью. В твердых растворах с ограниченной растворимостью концентрация растворенного компонента возможна до определенных пределов.

В твердых растворах с неограниченной растворимостью возможна любая концентрация растворенного компонента. Неограниченно растворяются один в другом компоненты сплавов золото — серебро, медь — никель и др.

В отличие от химических соединений твердые растворы имеют ряд особенностей:

- в них отсутствует стехиометрическое соотношение компонентов. Если, например, в соли NaCl как химическом соединении на каждый атом натрия приходится по одному атому хлора, то в твер-

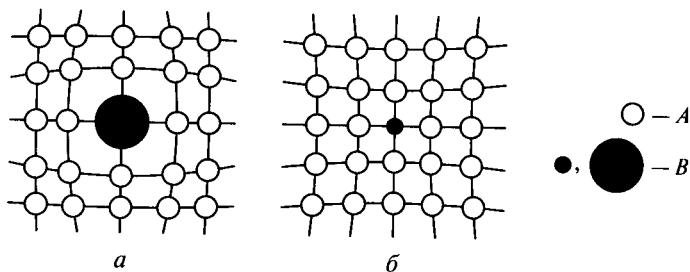


Рис. 3.3. Искажение кристаллической решетки растворителя в твердых растворах замещения:

a — атом растворенного компонента *B* больше атома растворителя *A*; *б* — атом растворенного компонента *B* меньше атома растворителя *A*

дом растворе содержание атомов «чужого» компонента может изменяться, например, в твердом растворе замещения в пределах 0... 100 %;

- они характеризуются постепенным изменением свойств. По свойствам химические элементы, из которых состоит, например, NaCl, никак не напоминают самого соединения. Сравните компоненты: *натрий* — легкий (не тонет в воде), мягкий (режется ножом), легко окисляющийся (загорается при нагревании на воздухе) металл; *хлор* — ядовитый газ. *Продукт* их взаимодействия NaCl — *поваренная соль*, которую мы ежедневно употребляем с пищей. Свойства, например, твердого раствора с неограниченной растворимостью, как, например, серебра в золоте, постепенно изменяются от серебра к золоту;

- в них не проявляются физические и химические свойства «чужого» компонента в свойствах твердого раствора. Свойства твердого раствора изменяются пропорционально содержанию в нем атомов «чужого» компонента вследствие искажения кристаллической решетки, как показано на рис. 3.3.

Химические соединения имеют свои особенности: кристаллическая решетка отличается от решеток элементов его образующих; свойства соединения резко отличаются от свойств элементов, из которых он образован; химический и стехиометрический составы постоянные; подчинение законам валентности и постоянная формула типа A_nB_m , где A, B — компоненты системы; n, m — простые целые числа.

Технические металлы в твердом состоянии включают в себя огромное число кристаллов, т.е. представляют собой поликристаллический агрегат. Формирующиеся при кристаллизации кристаллы поликристаллического агрегата испытывают воздействие соседних кристаллов, поэтому имеют неправильную форму и содержат дефекты кристаллического строения. В металлловедении их называют *кристаллитами* или *зернами* (рис. 3.4). Зерна в структуре металла имеют размер около 10^{-2} см, они по-разному ориентированы в пространстве. Каждое зерно также состоит из более мелких кристаллов, называемых *блоками*, которые более согласованно ориентированы и имеют более совершенное строение по сравнению с зерном. Размеры блоков около 10^{-4} см. Данные структурные элементы внутри зерна образуют своеобразную мозаику, поэтому их так и называют *блоки мозаики*.

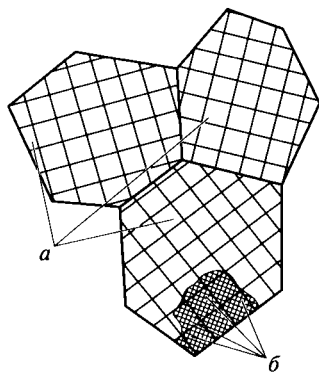


Рис. 3.4. Схема ориентации зерен (a) и блоков (б) в структуре металла

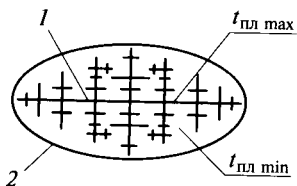


Рис. 3.5. Схема дендритной ликвации:
 1 — дендрит; 2 — граница зерна; $t_{пл max}$, $t_{пл min}$ — температуры плавления разных частей расплава (соответственно более и менее тугоплавких)

Технические металлы обычно содержат примеси. В процессе охлаждения жидкого металла вначале кристаллизуется та часть расплава, которая имеет более высокую температуру плавления $t_{пл max}$, из нее образуется главная ось кристаллита — дендрит 1 (рис. 3.5). Затем по мере охлаждения жидкого металла перпендикулярно главной оси происходит кристаллизация менее тугоплавких частей расплава (с температурой плавления $t_{пл min}$), так образуются оси 2-го, 3-го и более высоких порядков. Расплав постепенно обогащается легкоплавкими примесями, которые кристаллизуются в пространстве между более тугоплавкими осями кристаллита, образуя монолитное зерно металла. Неоднородность химического состава зерна выявляется при глубоком травлении в виде характерного древовидного рельефа — дендрита (от греч. *déndron* — дерево).

Неоднородность химического состава называют ликвацией. Неравномерное распределение примесей в пределах зерна называют дендритной ликвацией. Последняя может быть устранена последующей термической обработкой металла.

Форма зерен, образующихся в процессе затвердевания металла, зависит от скорости охлаждения расплава металла. В направлении отвода теплоты кристалл растет быстрее, чем в других направлениях. Поэтому кристаллизация жидкого металла начинается у стенок изложницы. При соприкосновении жидкого металла со стенками изложницы он подвергается интенсивному охлаждению, приводящему к образованию огромного числа центров кристаллизации. Из-за большой скорости охлаждения образовавшиеся кристаллы не успевают вырасти до значительных размеров, и поэтому зона 1 (рис. 3.6) слитка имеет мелкозернистое строение.

После образования зоны 1 условия кристаллизации изменяются. Снижение темпе-

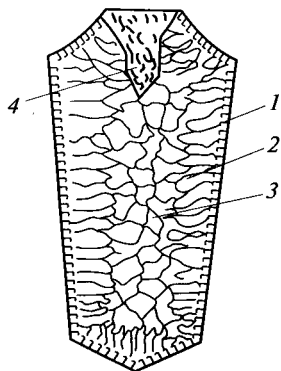


Рис. 3.6. Схема зональной ликвации:

1 — зона мелких зерен; 2 — зона столбчатых зерен;
 3 — зона крупных равноосных зерен; 4 — зона усадочной раковины

ратуры жидкого металла приводит к уменьшению скорости охлаждения: формируются более крупные зерна. На этой стадии кристаллизации устанавливается направленный отвод теплоты перпендикулярно стенкам изложницы, и усиливается рост зерен в направлении, перпендикулярном стенкам изложницы вовнутрь жидкого металла. В результате образуется зона 2 столбчатых зерен. В процессе дальнейшей кристаллизации интенсивность отвода теплоты все время снижается, скорость охлаждения уменьшается, и в центральной части слитка образуется зона 3 крупных равноосных зерен.

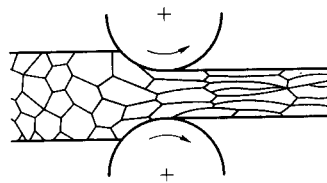


Рис. 3.7. Схема формирования волокнистой структуры металла

По ходу кристаллизации металла его легкоплавкие примеси оттесняются в жидкую часть, что предопределяет неравномерное распределение примесей по зонам слитка. Неоднородность химического состава по зонам слитка называется *зональной ликвацией*. На последующих этапах технологического передела слитка зональная ликвация не устраняется.

Жидкий металл имеет больший удельный объем, чем твердый, поэтому внутри верхней части слитка, которая затвердевает в последнюю очередь, образуется пустота — *усадочная раковина*. Затвердевший металл вокруг усадочной раковины обычно содержит больше нежелательных примесей, чем основная часть слитка, поэтому верхнюю часть слитка отрезают и обрешь направляют в переплав, а остальной металл подвергают обработке давлением.

В процессе обработки давлением структура слитка изменяется. Зерна деформируются, их границы ориентируются перпендикулярно направлению действия деформирующей нагрузки, образуя волокнистую структуру (рис. 3.7).

Протяженность межзеренных границ, на которых сосредоточены примеси, больше в образцах, вырезанных поперек волокна. Поэтому в направлении вдоль волокон относительное удлинение

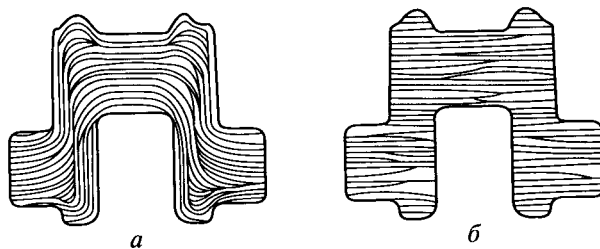


Рис. 3.8. Макроструктура в сечении коленчатого вала:

а — кованого; б — выточенного из проката

и ударная вязкость образцов стали выше, чем в перпендикулярном направлении. На величину предела прочности при растяжении (временного сопротивления) направление волокна влияния не оказывает. Прокат имеет большую анизотропию (неравномерность) свойств. Коэффициент анизотропии величины сопротивления проката ударным нагрузкам достигает двух, поэтому рабочее напряжение в детали, полученной обработкой давлением, должно быть направлено вдоль волокон. Например, при изготовлении методом пластической деформации (ковки) коленчатого вала волокна металла повторяют его конфигурацию (рис. 3.8, а), тогда как выточенный из проката коленчатый вал не имеет требуемого расположения волокна (рис. 3.8, б) и поэтому обладает низкими физико-механическими свойствами.

3.2. Диаграмма состояния железо — углерод

Сплавы железа с углеродом — стали и чугуны — до настоящего времени остаются наиболее широко востребованными в инженерной практике в качестве промышленного материала конструкционного назначения. Структуры стали и чугуна представлены на диаграмме состояния железо — углерод, т.е. данная диаграмма является основой металловедения. Используя ее, можно определять структуру железоуглеродистых сплавов с любым содержанием углерода при любой заданной температуре.

По оси абсцисс диаграммы отложено процентное содержание углерода в железе. Поэтому ее называют *осью концентрации*. Нулевое содержание углерода соответствует чистому железу, а 6,67 % углерода содержится в химическом соединении железа с углеродом — карбиде железа Fe_3C , который металловеды называют *цементитом*. Поэтому диаграмму железо — углерод называют также диаграммой железо — цементит и часто указывают вторую ось абсцисс, на которой приводят содержание Fe_3C в диапазоне 0... 100 %.

Сплошные линии на диаграмме представляют собой геометрическое место критических точек, которые впервые были обнаружены основоположником металловедения Д. К. Черновым.

Критическая точка — это температура, при которой происходит изменение кристаллической решетки вещества. Экспериментальное определение критических точек основано на изучении процессов нагрева (температура A_c (рис. 3.9)) и охлаждения (температура A_r) вещества.

При нагревании аморфного вещества оно, постепенно размягчаясь, переходит в жидкое состояние, при этом температура аморфного вещества в процессе нагревания повышается пропорционально подводимой теплоте (кривая I). Охлаждение расплава

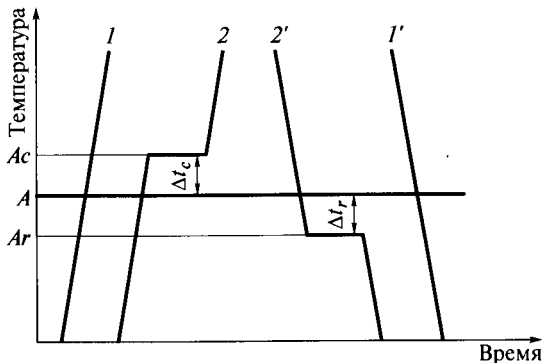


Рис. 3.9. Схема определения критических точек:

1, 1' — кривые нагрева и охлаждения аморфного вещества; 2, 2' — кривые нагрева и охлаждения кристаллического вещества; ΔT_c — степень перегрева; ΔT_f — степень переохлаждения; A — равновесное значение температуры кристаллизации, т.е. теоретическое значение температуры критической точки; Ac, Ar — экспериментальное значение температуры критической точки при нагреве и охлаждении

аморфного вещества приводит к его постепенному загустеванию до исходного состояния, при этом температура аморфного вещества также монотонно снижается (кривая 1').

В случае нагревания кристаллического вещества (кривая 2) при определенной температуре, которую обозначают Ac, повышение его температуры прекращается, хотя внешние условия теплопередачи не изменились, о чем свидетельствует продолжающееся повышение температуры нагреваемого рядом с ним в этой же печи аморфного вещества. Возникает предположение, что подводимая теплота расходуется на разрушение кристаллической решетки, т.е. на плавление. Данное предположение верно, и после завершения процесса плавления температура кристаллического вещества снова начинает повышаться.

В процессе охлаждения расплава того же кристаллического вещества (кривая 2') при температуре Ar также отмечается прекращение снижения температуры вещества, несмотря на неизменные условия теплоотвода. Это объясняется образованием кристаллической решетки с выделением теплоты кристаллизации, т.е. той тепловой энергии, которая была ранее (при нагреве) затрачена на ее разрушение.

Значения температур Ac и Ar не совпадают. Равновесная температура A кристаллизации, которая соответствует теоретическому значению температуры критической точки, находится как среднее реальных температур плавления Ac при нагревании и кристаллизации Ar при охлаждении. Разность равновесной и реальной температур кристаллизации называют *степенью переохлаждения* и

обозначают Δt_r , а разность реальной температуры плавления и равновесной температуры кристаллизации называют *степенью перегрева* и обозначают как Δt_c .

Как степень переохлаждения, так и степень перегрева зависят от скорости изменения температуры. Чем выше скорость повышения или понижения температуры, тем больше степени соответственно перегрева и переохлаждения. Уменьшая скорость изменения температуры, можно достичь практически равновесного состояния системы твердые кристаллы — жидкий расплав вещества, т. е. определить теоретическое значение температуры критической точки A . Так, например, если при минимальной скорости изменения температуры построить диаграмму железо—углерод, то она будет характеризовать равновесное состояние рассматриваемой системы. На диаграмму наносят в виде сплошных линий теоретические значения критической точки для набора сплавов системы железо—углерод с разным содержанием углерода. Эти линии разделяют области существования однородных частей сплавов, находящихся в равновесии при данной температуре.

Физически и химически однородные части сплава, разделенные поверхностью раздела, называют *фазами*, при этом свойства сплава при пересечении этой поверхности меняются скачкообразно, что удобно использовать при исследовании сплава. Например, если жидкий металл является однофазной системой, то смесь жидкого металла и твердых кристаллов — это уже двухфазная система, так как свойства жидкого металла значительно отличаются от свойств твердых кристаллов. Фазами могут быть отдельные металлы, их химические соединения, а также твердые и жидкие растворы на основе металлов.

Анализ состояния сплавов системы железо—углерод начинают с определения числа фаз и мест их компактного расположения в координатах температура—содержание углерода в сплаве. Фазовый состав сплавов системы железо—углерод представлен на рис. 3.10.

Для обозначения фаз используются квадратные скобки []. Структурными составляющими сплавов железо—углерод при разных температурах и содержании углерода могут быть разные сочетания фаз: [Ж], [Ф], [А], [Ц]. Рассмотрим каждую из этих фаз.

[Ж] — жидкий раствор углерода в железе. В жидком растворе атомы располагаются в определенном порядке, но это ближний порядок, когда определенная ориентировка распространяется не на весь объем, а лишь на небольшое число атомов, образующих устойчивые группировки (флуктуации). С некоторыми допущениями жидкий раствор углерода в железе можно считать состоящим из большого числа таких флуктуаций — хаотично ориентированных фрагментов зародышей будущих кристаллов. При пересечении в процессе охлаждения температуры линии ACD фраг-

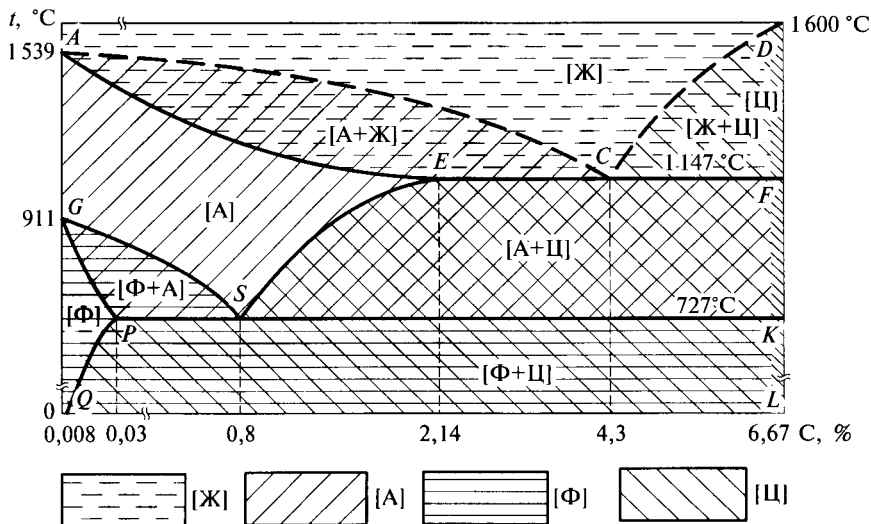


Рис. 3.10. Фазовый состав сплавов системы железо — углерод:

$A, C, D, E, F, G, P, S, K, Q$ — стандартные узловые точки; [Ж] — жидкий расплав; [А] — аустенит; [Ф] — феррит; [Ц] — цементит; [] — обозначение фазы

менты превращаются в зародыши, наиболее устойчивые из них затем развиваются до размера кристаллов.

Линию ACD называют линией *ликвидуса* (от лат. *liquor* — жидкость), она построена как геометрическое место критических точек кристаллизации жидкого раствора углерода в железе. Процесс выделения кристаллов из жидкости называют *первичной кристаллизацией*. Выше линии ликвидуса все сплавы находятся только в жидком состоянии.

Линия $AECF$ называется линией *солидуса* (от лат. *solidus* — твердый), она характеризует температуру окончания процесса первичной кристаллизации. Ниже линии солидуса все сплавы находятся в твердом состоянии, жидкая фаза в них отсутствует. Закристаллизовавшиеся сплавы состоят из трех фаз в разном их сочетании: [А], [Ф], [Ц].

[Ф] — феррит (от лат. *ferrum* — железо) — сплав с небольшим содержанием углерода, по свойствам наиболее близкий железу. Железо — серебристо-белый мягкий металл с температурой плавления 1539°C . Феррит представляет собой твердый раствор $\text{Fe}_\alpha(\text{C})$ внедрения атомов углерода в кристаллическую решетку α -железа. Максимальное содержание углерода в феррите составляет 0,03% при 727°C и 0,008% при комнатной температуре. Кристаллическая решетка α -железа — ОЦК. В феррите $\text{Fe}_\alpha(\text{C})$ атомы углерода располагаются в междоузлиях решетки α -железа. Внедрение присутствующего ферриту малого количества углерода несущественно изме-

няет свойства железа, и феррит, как и железо, магнитен и весьма пластичен. Твердость феррита около 1 000 НВ.

[А] — аустенит (по фамилии английского ученого Аустена) — представляет собой твердый раствор $Fe_\gamma(C)$ внедрения атомов углерода в кристаллическую решетку γ -железа. Максимальная растворимость углерода в решетке γ -железа наблюдается при 1 147 °С и составляет 2,14 %. Кристаллическая решетка γ -железа — ГЦК. В отличие от феррита аустенит немагнитен, что может служить диагностическим критерием при фазовом анализе сплава. В системе железо—углерод аустенит образуется только при температуре выше 727 °С. Твердость аустенита около 2 000 НВ.

[Ц] — цементит — химическое соединение с формулой Fe_3C , имеет сложную кристаллическую решетку ромбической системы симметрии. Среди других фаз цементит выделяется высокими твердостью и хрупкостью. Твердость цементита около 8 000 НВ.

Однофазные сплавы на диаграмме железо—углерод выделены штриховкой, они расположены: жидкий раствор [Ж] — выше линии ликвидуса ACD ; аустенит [А] — в области $AESG$; цементит [Ц] — по линии $DFKL$; феррит [Ф] — в области $OQPG$.

Фазовый состав других областей диаграммы определяется при помощи так называемого *правила концентраций*. Через каждую точку, заданную температурой и содержанием углерода в сплаве, проводят горизонтальную линию (коноду-изотерму) до пересечения со сплошными линиями диаграммы. Точки пересечения укажут фазовый состав сплава, а проекция этих точек на ось концентраций покажет содержание углерода в соответствующей фазе.

Для однофазных сплавов правило концентраций не работает, так как содержание углерода в фазе равно содержанию углерода в исходном сплаве.

Правило концентраций позволяет определить фазовый состав всех сплавов, за исключением отмеченных однофазных. На диаграмме железо—углерод показаны следующие двухфазные области: [А + Ж] — область ACE сосуществования аустенита и жидкого сплава; [Ж + Ц] — область CDF жидкого сплава и цементита; [Ф + А] — область GSP феррита и аустенита; [А + Ц] — область $SEFK$ аустенита и цементита; [Ф + Ц] — область $QPSKL$ конечных фаз твердого сплава.

Следующим этапом анализа является определение числа и местоположения на диаграмме железо—углерод вторичных образований выделившихся фаз, которые являются *структурными составляющими* сплава. Структурные составляющие могут быть однофазными и состоять из смеси двух фаз. Фаза может рассматриваться как структурная составляющая, если отмечают ее геометрические размеры и форму.

На рис. 3.11 представлен полный вариант диаграммы состояния системы железо—углерод, где наряду с фазовым составом

указаны структурные составляющие сплавов. Области существования сплавов с однородной структурой разделены на диаграмме вертикальными штриховыми линиями.

В частности, такая фаза как цементит [Ц] в зависимости от геометрических размеров и формы может образовывать следующие структурные составляющие — цементит первичный Ц_I , цементит вторичный Ц_{II} и цементит третичный Ц_{III} , а также двухфазные образования — ледебурит Л и перлит П. Рассмотрим каждую из этих структурных составляющих.

Ц_I — первичный цементит — выделяется в процессе охлаждения жидкого раствора в интервале температур $1600 \dots 1147^\circ\text{C}$ между линиями ликвидуса и солидуса. В таких условиях (жидкая среда и высокая температура) зародыши цементита вырастают в крупные иглообразные кристаллы. Однако до затвердевания сплава, т.е. выше линии солидуса, выделившийся цементит рассматривается только как фаза без учета размеров и формы его кристаллов. Это нашло отражение и на диаграмме железо — углерод: в области CDF отмечен только фазовый состав сплава [Ж + Ц].

Структурные особенности сплава можно наблюдать только после затвердевания сплава, т.е. ниже линии солидуса. Стандартная металлографическая техника позволяет исследовать структуру сплава

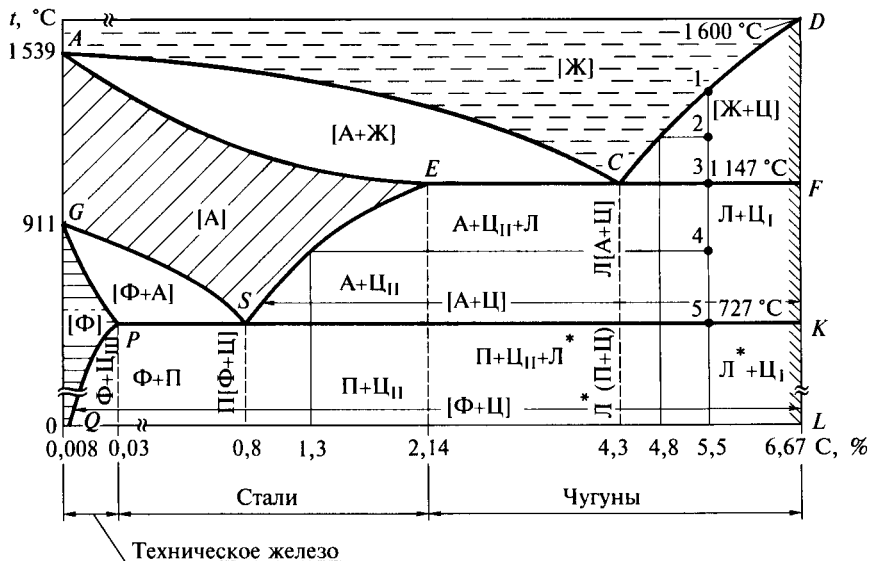


Рис. 3.11. Диаграмма состояния системы железо — углерод:

П — перлит; Л, Л* — ледебурит; $\text{Ц}_I, \text{Ц}_{II}, \text{Ц}_{III}$ — цементит первичный, вторичный, третичный; 1—5 — точки, характеризующие структурные превращения при охлаждении сплава, содержащего 5,5% С; остальные обозначения см. на рис. 3.10

ва только после его полного охлаждения до нормальной температуры. Образовавшийся при первичной кристаллизации сплава цементит первичный Ц_I в процессе дальнейшего охлаждения сплава изменений не претерпевает (рис. 3.12).

Ц_{II} — цементит вторичный — выделяется в процессе охлаждения аустенита в интервале температур 1 147 ... 727 °С. Образование цементита Ц_{II} происходит без плавления сплава (линия ES диаграммы находится ниже линии солидуса). Процесс кристаллизации вещества в твердой фазе без его плавления называют *вторичной кристаллизацией*. В этих условиях (твердая среда и относительно низкие температуры) цементит выделяется в виде прослойки между зернами аустенита. Образовавшуюся структуру обозначают как $A + \text{Ц}_{II}$ (см. рис. 3.11). В процессе охлаждения сплава до нормальной температуры данная цементитная составляющая структуры не видоизменяется (рис. 3.13).

Ц_{III} — третичный цементит — выделяется в процессе вторичной кристаллизации феррита в интервале температур 727 ... 20 °С. В этих условиях цементит Ц_{III} формируется на границах зерен феррита в виде мелких включений. Такую структуру обозначают как $F + \text{Ц}_{III}$.

L — ледебурит (назван по фамилии немецкого ученого-металлурга Ледебура) представляет собой смесь двух фаз — аустенита и цементита. На диаграмме ледебурит обозначен как $L[A + \text{C}]$, он образуется в процессе первичной кристаллизации жидкого раствора

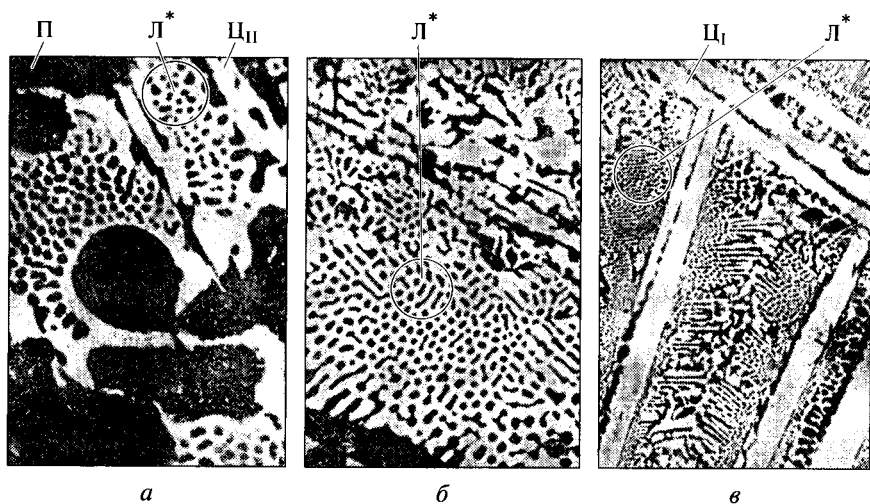


Рис. 3.12. Микроструктура чугунов ($\times 250$):

a — доэвтектического; b — эвтектического; v — заэвтектического; П, Л*, Ц_{II} , Ц_I — структурные составляющие — перлит, ледебурит превращенный, цементит вторичный и первичный

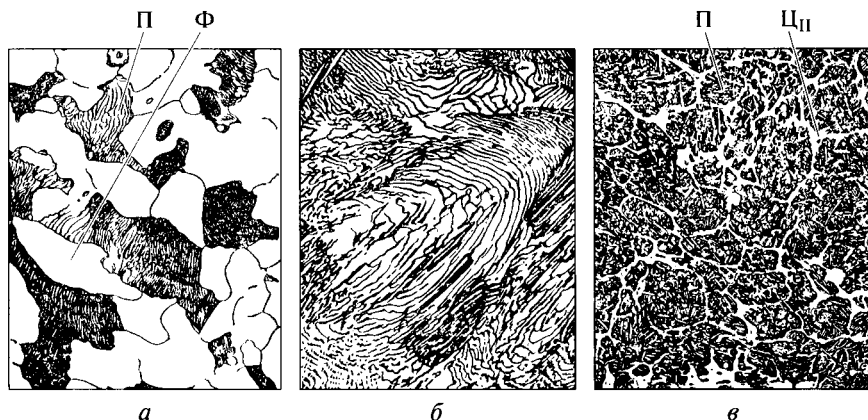
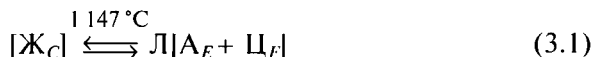


Рис. 3.13. Микроструктура углеродистой стали ($\times 250$):

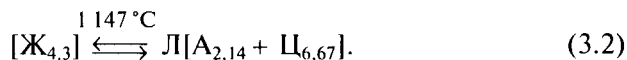
a — доэвтектоидной; *б* — эвтектоидной; *в* — заэвтектоидной; Ф, П, Ц_{II} — структурные составляющие — феррит, перлит, вторичный цементит

с содержанием углерода 4,3 % при постоянной температуре 1 147 °С. Образующаяся смесь называется *эвтектикой* (от греч. *eutēktos* — легкоплавкий), а приводящее к образованию смеси превращение — *эвтектическим*.

Схему образования эвтектики можно установить, используя правило концентраций. Для этого через эвтектическую точку *C*, заданную температурой 1 147 °С и содержанием углерода в сплаве 4,3 %, проведем изотерму до пересечения со сплошными линиями диаграммы, которые выделяют однофазные области. В данном случае изотерма уже проведена — это линия *ECF*. Точки пересечения укажут фазовый состав сплава: *A + Ц*. Проекция точек пересечения изотермы с границами однофазных областей укажут содержание углерода в фазах состава точек *E* и *F*, т.е. $A_E + Ц_F$ (аустенит состава точки *E* и цементит состава точки *F*). Содержание углерода в фазах записывают как $A_{2,14} + Ц_{6,67}$. Полная схема *эвтектического превращения* железоуглеродистых сплавов имеет вид



или



Индексы *C*, *E*, *F* при фазах — это соответствующие точки на диаграмме состояния железо—углерод, а 4,3; 2,14 и 6,67 — процентное содержание углерода в этих фазах. Содержание углерода определяют как проекцию точек *C*, *E*, *F* диаграммы на ось концентраций. Символ \rightleftharpoons означает, что при охлаждении жидкого ра-

створа образуется ледебурит Л, а при нагревании процесс идет в обратном направлении до образования жидкой фазы; 1 147 °С — температура, при которой происходит эвтектическое превращение. Структура превращенного ледебурита Л* показана на рис. 3.12, б.

Эвтектическое превращение характеризуется следующими особенностями:

- в равновесии находятся три фазы: [Ж], [А], [Ц] (см. рис. 3.11);
- одновременно кристаллизуются две фазы: [А] и [Ц];
- температура кристаллизации постоянна и составляет 1 147 °С;
- температура кристаллизации эвтектики (1 147 °С) меньше, чем температуры кристаллизации составляющих эвтектику фаз — феррита (1 539 °С) и цементита (1 600 °С).

На последней особенности эвтектического превращения основано использование разных солей для борьбы с обледенением тротуаров. Например, поваренная соль имеет температуру плавления около 800 °С, лед плавится при температуре около 0 °С, а их эвтектическая смесь имеет температуру плавления значительно ниже 0 °С, т.е. при отрицательных температурах эта смесь находится в жидком состоянии — кристаллизация сплава любого состава при пересечении линии *ECF* завершается эвтектическим превращением.

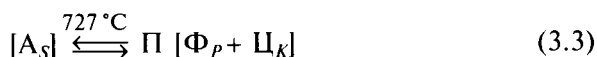
Последний вывод следует из рассмотрения процесса первичной кристаллизации сплавов с содержанием углерода в пределах проекции линии *ECF* на ось концентраций, т.е. в пределах 2,14...6,67 % С. В качестве примера рассмотрим сплав, содержащий 5,5 % С.

Выше точки 1, т.е. выше линии ликвидуса, сплав находится в жидком состоянии. Содержание углерода в жидкой фазе равно содержанию углерода в рассматриваемом сплаве, т.е. 5,5 %. В точке 1 содержание углерода в жидкой фазе также 5,5 %, и в этой точке начинается первичная кристаллизация сплава. Из жидкой фазы начинают выделяться кристаллы цементита, содержащие 6,67 % С, вследствие чего жидкая фаза по мере снижения температуры сплава будет постепенно обедняться углеродом. Для определения содержания углерода в жидкой фазе ниже точки 1 воспользуемся правилом концентраций.

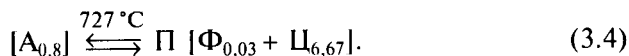
В точке 2 жидкая фаза содержит уже 4,8 % С. По мере дальнейшего снижения температуры сплава содержание углерода в жидкой фазе будет уменьшаться в соответствии с проекцией линии *DC* на ось концентраций и в точке 3 содержание углерода в жидкой фазе будет соответствовать составу эвтектической точки С, т.е. 4,3 % С. В точке 3 начнется эвтектическое превращение сплава в соответствии с реакцией (3.1) или (3.2). Это означает, что в точке 3 первичная кристаллизация сплава, содержащего 5,5 % С, завершается эвтектическим превращением.

В процессе первичной кристаллизации этого сплава содержание углерода в жидкой фазе уменьшается в соответствии с проекцией линии DC на ось концентраций от 5,5 % в точке 1 до 4,3 % в точке 3.

П — перлит (от фр. *perle* — переливчатая окраска перламутра) — является смесью двух фаз — феррита и цементита. Перлит $P[\Phi + \text{Ц}]$ образуется при медленном охлаждении в процессе вторичной кристаллизации аустенита $[A]$, содержащего 0,8 % С, при постоянной температуре 727 °С. Образующаяся смесь называется *эвтектоидом*, так как она является результатом *эвтектоидного превращения*. Реакция (схема) эвтектоидного превращения железоуглеродистых сплавов имеет вид



или



Индексы S, P, K при фазах обозначают соответствующие точки на диаграмме состояния железо — углерод, а 0,8; 0,03; 2,14 — соответственно процентное содержание углерода в этих точках. Из схемы следует, что при медленном охлаждении аустенит превращается в феррит, т.е. кристаллическая решетка γ -железа (ГЦК) трансформируется в кристаллическую решетку α -железа (ОЦК). Поскольку растворимость углерода в кристаллической решетке α -железа существенно меньше, чем в γ -железе, избыток углерода выделяется в виде химического соединения с железом — цементита. Структура перлита представлена на рис. 3.13, б.

Физико-механические свойства фазовых и структурных составляющих железоуглеродистых сплавов представлены в табл. 3.1.

Эвтектоидное превращение имеет те же особенности, что и эвтектическое, в том числе и аналогичный для эвтектического превращения вывод, что кристаллизация сплава любого состава при пересечении линии PSK завершается эвтектоидным превращением. Для обоснования этого вывода продолжим рассмотрение процесса дальнейшего охлаждения сплава, содержащего 5,5 % С.

В точке 3 эвтектическим превращением завершилась первичная кристаллизация сплава и началась его вторичная кристаллизация. Содержание углерода в аустените составляет 2,14 %. С понижением температуры содержание углерода в аустените начинает уменьшаться в соответствии с проекцией линии ES на ось концентраций. Избыток углерода выделяется в виде цементита, поэтому ES называют линией *критических точек* A_{cm} (индекс *cm* — от фр. *cimentit* — цементит).

В точке 4 концентрация углерода в аустените составляет 1,3 %. При дальнейшем снижении температуры содержание углерода в

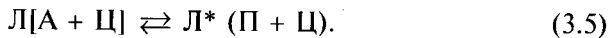
**Физико-механические свойства фазовых и структурных составляющих
железоуглеродистых сплавов**

Фазовые и структурные составляющие	HV, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Феррит	1 000	250	50
Аустенит	2 000	800	40
Цементит	10 000	30	0
Перлит	2 000	800	10
Ледебурит	4 000	—	0

аустените будет уменьшаться в соответствии с проекцией критической точки A_{cm} на ось концентраций и в точке 5 будет соответствовать составу эвтектоидной точки S , т.е. 0,8 %. Аустенит, содержащий 0,8 % углерода при температуре точки 5 (727 °С), претерпевает эвтектоидное превращение в соответствии с реакцией (3.3) или (3.4). Это означает, что в точке 5 вторичная кристаллизация сплава, содержащего 5,5 % углерода, завершается эвтектоидным превращением.

Линия PSK соответствует температуре *критической точки* A_1 , в нашем случае (при охлаждении сплава) Ar_1 . Критическая точка Ar_1 соответствует превращению аустенита в перлит $A \rightarrow П$. При температуре точки Ar_1 происходит эвтектоидное превращение в соответствии с реакцией (3.3) или (3.4). В случае нагревания в критической точке Ac_1 произойдет обратное эвтектоидное превращение: перлит превратится в аустенит $П \rightarrow A$.

В критической точке Ar_1 изменяется также строение ледебурита вследствие эвтектоидного превращения аустенита, входящего в его состав. Полученную в результате эвтектоидного превращения аустенита структуру ледебурита называют ледебурит превращенный и обозначают L^* :



Обратим внимание, что входящие в состав превращенного ледебурита перлит и цементит заключены не в квадратные, а в круглые скобки. В противном случае это означало бы, что перлит — фаза, в то время как перлит, являясь структурной составляющей, представляет собой смесь двух фаз — феррита и цементита.

Линия GS соответствует температурам *критической точки* A_3 . В процессе охлаждения в критической точке Ar_3 из аустенита выделяется феррит, а при нагревании в точке Ac_3 феррит растворяется в аустените.

Железоуглеродистые сплавы, содержащие до 0,03 % С, называют *техническим железом*.

Сплавы, содержащие менее 0,008 % С, являются однофазными и имеют структуру феррита (рис. 3.14), а сплавы, содержащие 0,008...0,03 % С, состоят из феррита и цементита третичного $\Phi + \text{Ц}_{III}$ (см. рис. 3.11).

Стальями называют железоуглеродистые сплавы, содержание углерода в которых не превышает 2,14 %. Стали с содержанием углерода до 0,8 % называются доэвтектоидными, 0,8 % — эвтектоидными, больше 0,8 % — заэвтектоидными.

Чугунами называют сплавы железа с углеродом, содержащие углерода более 2,14 %. Чугуны, содержащие менее 4,3 % С, называются доэвтектическими, содержащие 4,3 % С — эвтектическими и содержащие более 4,3 % С — заэвтектическими.

Для определения структуры сталей и чугунов, как и для определения их фазового состава, используют первую часть правила концентраций. В данном случае изотермы проводят до пересечения как со сплошными линиями диаграммы, разделяющими однофазные области, так и с тонкими штриховыми линиями, выделяющими структурные составляющие. Точки пересечения укажут структуру сплава.

Рассмотрим структуру сталей и чугунов в температурной области выше критической точки A_{c1} (выше линии PSK).

В доэвтектоидных сталях структура соответствует их фазовому составу $[\Phi + A]$. Заэвтектоидные стали имеют структуру $A + \text{Ц}_{II}$, фазовый состав их $[A + \text{Ц}]$.

Доэвтектические чугуны имеют структуру $A + \text{Ц}_{II} + L$, эвтектические — $L[A + \text{Ц}]$, заэвтектические — $L + \text{Ц}_I$. Фазовый состав чугунов такой же, как и у сталей, — $[A + \text{Ц}]$.

Структуры сталей и чугунов ниже критической точки A_{r1} отличаются от рассмотренных только тем, что в них произошло эвтектоидное превращение аустенита в перлит $A \rightarrow П$ в соответствии с реакцией (3.5).

Доэвтектоидные стали имеют структуру $\Phi + П$ (см. рис. 3.13, а), эвтектоидные — $П[\Phi + \text{Ц}]$ (см. рис. 3.13, б), структура заэвтектоидных сталей — $П + \text{Ц}_{II}$ (см. рис. 3.13, в). Фазовый состав сталей — $[\Phi + \text{Ц}]$.

Доэвтектические чугуны имеют структуру $П + \text{Ц}_{II} + L^*$ (см. рис. 3.12, а), эвтектические — $L^*(П + \text{Ц})$ (см. рис. 3.12, б), заэвтекти-



Рис. 3.14. Микроструктура технического железа ($\times 250$)

ческие — $L^* + C_1$ (см. рис. 3.12, *в*). Фазовый состав чугунов такой же, как и у сталей — $[Ф + Ц]$.

В заключение отметим особенности рассматриваемого варианта диаграммы железо — углерод (см. рис. 3.11):

- область малых концентраций для наглядности построена не в масштабе. Эта особенность построения отмечена вырывом на оси концентраций;

- область низких температур ввиду малой информативности также сокращена. Это подчеркнуто вырывом на оси температур;

- в районе температуры $1\ 539\ ^\circ\text{C}$ диаграмма упрощена. Тут происходит перитектическое превращение железоуглеродистых сплавов, которое, однако, не оказывает влияния на свойства закристаллизовавшегося сплава и практического интереса не представляет.

3.3. Углеродистые стали

В настоящее время сталь является основным видом продукции предприятий черной металлургии. Номенклатура стальной продукции весьма обширна: известны не менее 2 000 марок сталей. Из общего количества выплавляемой стали около 80 % составляет углеродистая сталь. Оставшиеся 20 % приходятся на долю легированных сталей со специальными свойствами. С развитием современной техники к свойствам сталей предъявляются новые повышенные требования, в связи с чем объем производства легированных сталей в дальнейшем будет возрастать.

Углеродистая сталь относится к самым дешевым металлическим материалам промышленного производства и обладает оптимальным соотношением цена — уровень потребительских свойств.

К главному техническому достоинству углеродистых сталей следует отнести их высокий модуль упругости ($E = 210\ \text{ГПа}$), что позволяет использовать углеродистые стали в таких силовых элементах конструкции, где жесткость материала определяет работоспособность крупногабаритной конструкции. Примером являются несущие фермы мостов, цилиндрические оболочки различного назначения и др. Необходимо также отметить, что модуль упругости относится к структурно нечувствительным характеристикам материала. Величина модуля упругости определяется, главным образом, свойствами вещества на атомарном и кристаллическом уровнях структуры, а различные методы повышения уровня потребительских свойств стали практически не влияют на модуль упругости. Например, такой наиболее широко используемый способ воздействия, как термическая обработка, повышает твердость и прочность стали до 5 раз, но изменение модуля упругости при этом

составляет не более 5 %. Это позволяет использовать углеродистые стали для изготовления крупногабаритных деталей без их последующей термической обработки, удорожающей производство. Механические свойства термически не упрочненной углеродистой стали в большинстве случаев обеспечивают прочность детали, площадь и форма поперечного сечения которой выбраны по критерию необходимой жесткости детали.

К несомненным достоинствам углеродистой стали относятся и ее технологические свойства: хорошие литейные свойства, легко поддается обработке давлением, резанием, хорошо сваривается, что позволяет изготавливать детали из углеродистой стали наиболее производительными способами массового производства. Все это усиливает технико-экономическую конкурентоспособность углеродистой стали.

Сталями считают железуглеродистые сплавы, содержащие до 2,14 % углерода, однако, практическое применение нашли только стали, содержащие углерода до 1,3 %. Это вызвано тем, что пропорциональный содержанию углерода рост прочности стали приостанавливается по достижении его содержания 0,8 %, и дальнейшее повышение содержания углерода приводит к падению прочности (рис. 3.15). Продолжающееся с увеличением содержания углерода падение пластичности δ и вязкости стали резко ухудшает ее потребительские свойства, а продолжающийся рост твердости не компенсирует отрицательного влияния содержания углерода на прочность и вязкость стали.

Рассмотренное влияние содержания углерода на механические свойства стали находит объяснение в пропорциональном содер-

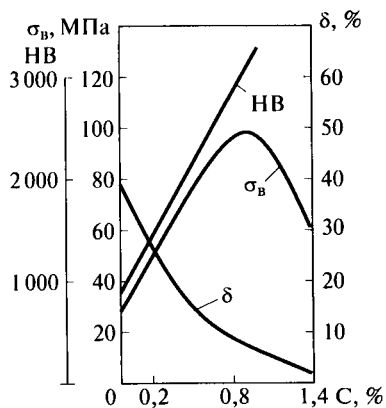


Рис. 3.15. Влияние содержания углерода в стали на ее механические свойства:

НВ, σ_v , δ — соответственно твердость, временное сопротивление (предел прочности при растяжении), относительное удлинение при растяжении (пластичность)

жанию углерода изменении структуры стали. В доэвтектоидной стали увеличение содержания углерода от 0,03 до 0,8 % приводит к изменению структуры стали от феррита до перлита с соответствующим изменением свойств: твердость и прочность возрастают, а пластичность уменьшается (см. табл. 3.1). В заэвтектоидной стали в структуре появляется цементит, с увеличением содержания углерода в стали доля цементита в структуре также возрастает. Это приводит к снижению прочности, что сопровождается уменьшением пластичности, и дальнейшему росту твердости.

В стали кроме углерода всегда присутствуют неизбежные примеси, которые попадают в сталь в процессе ее выплавки из исходного сырья (железная руда, каменноугольный кокс и др.), воздушной атмосферы, а также в виде частиц футеровки металлургических агрегатов и разливочных устройств. Неизбежные примеси или продукты их взаимодействия с железом уменьшают полезное («живое») сечение стальных деталей, снижая их прочность.

Такие примеси, как сера и фосфор, являются вредными.

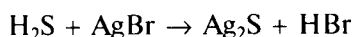
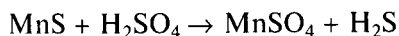
Сера образует с железом химическое соединение — сульфид железа FeS . В процессе первичной кристаллизации стали образуется эвтектика состава $Fe-FeS$ с температурой плавления около $1\ 000\ ^\circ C$, причем кристаллизация сульфидной эвтектики как легкоплавкой массы происходит в последнюю очередь, т. е. располагается она по границам зерен. В процессе последующей горячей обработки слитка давлением (прокат, ковка), проводимой при температуре свыше $1\ 000\ ^\circ C$, границы зерен оплавляются, а при деформации в слитке появляются трещины. Для устранения этого дефекта, называемого *красноломкостью*, в состав стали вводят марганец, который связывает серу в сульфид марганца MnS . С железом сульфид марганца не образует легкоплавкую эвтектику, температура его плавления (около $1\ 600\ ^\circ C$) выше температур обработки слитка давлением и при этих температурах сульфид марганца пластичен, не хрупок, т. е. явление красноломкости предотвращается.

Фосфор, растворяясь до 1,2 % в феррите, приводит к хладноломкости стали, которую характеризуют температурой охрупчивания стали t_{50} . Считают, что каждые 0,01 % фосфора в составе стали приводят к повышению порога хладноломкости на $25\ ^\circ C$. Борьба с данным дефектом стали крайне затруднительна и основана на устранении загрязнения фосфором исходного сырья на стадии подготовки ее к металлургическому производству.

Вредные примеси склонны к ликвации, поэтому даже при их содержании в стали в пределах регламентированных норм возможно наличие зон, обогащенных фосфором или серой. Это приводит к необходимости выявления ликвации вредных примесей в стали. Методика визуального наблюдения ликвации основана на травлении макрошлифа соответствующими реактивами.

Для выявления ликвации серы используют *реактив Баумана*. Засвеченную бромосеребряную фотобумагу смачивают 5%-ным раствором серной кислоты и накладывают на поверхность макрошлифа. После выдержки в течение 1 мин фотобумагу снимают, промывают водой, фиксируют изображение и сушат. На отпечатке макрошлифа скопления серы выделяются темной окраской.

Ликвация серы выявляется в результате следующих химических реакций:



В результате этих реакций в местах скопления серы образуется сернистое серебро Ag_2S , которое имеет темный цвет.

Для выявления ликвации фосфора используют *реактив Гейна*. Макрошлиф на 3 мин помещают в водный раствор хлорной меди CuCl_2 и хлористого аммония NH_4Cl . В результате реакции $\text{CuCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{FeCl}_2$ медь осаждается на поверхности макрошлифа неравномерно, на участках с большим содержанием фосфора осаждается меньше меди. Эти участки травятся хлористым аммонием сильнее в отличие от свободных от фосфора участков, экранированных более толстым слоем меди. После травления медь удаляют ватным тампоном. Травленные участки, отмечающие скопления фосфора, имеют более темный цвет.

Кислород по влиянию на свойства стали также является вредной примесью. Взаимодействуя с железом, кислород окисляет его до монооксида железа FeO , наличие которого вызывает проявление дефектов стали. Монооксид железа придает стали и красноломкость, действуя как сера, и хладноломкость по аналогии с фосфором. Поэтому кислород из стали удаляют, проводя технологическую операцию *раскисления*. Сталь, прошедшая такую обработку, называется раскисленной. Для раскисления стали используются марганец, кремний и алюминий, т.е. элементы, имеющие большее сродство к кислороду, чем железо. Марганец и кремний вводят в сталь в виде ферросплавов — сплавов железа с соответствующими химическими элементами (ферромарганец и ферросилиций). Алюминий вводят в виде его сплава с кремнием (силикоалюминий). Расход наиболее распространенного ферросплава — ферромарганца — составляет более 1% массы производимой стали.

При введении в расплав стали ферромарганца в результате реакции $\text{FeO} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{Fe}$ часть кислорода связывается в комплексы $x\text{MnO} \cdot y\text{FeO}$, которые благодаря меньшей плотности всплывают на поверхность ванны металла и удаляются со шлаком. Часть кислорода при взаимодействии с углеродом стали связывается либо в монооксид углерода CO , либо в диоксид углерода CO_2 .

Образующиеся CO и CO_2 выделяются из жидкого металла в виде множественных пузырьков, создавая эффект кипения стали. Те газовые включения, которые остаются в теле затвердевшего слитка (рис. 3.16), в процессе последующей горячей прокатки затвердевшего слитка завариваются, в частности, прокат кипящей стали не имеет брака по несплошности. Раскисленную марганцем сталь называют кипящей и обозначают в маркировке стали буквами «кп». Кипящая сталь наиболее дешевая. Благодаря низкому содержанию кремния она обладает высокими вязкостью и пластичностью. Поэтому кипящую сталь используют преимущественно в виде листового проката для изготовления деталей методом холодной штамповки. Самое массовое применение кипящая сталь находит в производстве кузовных деталей транспортных средств, в частности, автомобиля.

Для максимального удаления кислорода сталь раскисляют последовательно такими раскислителями, как марганец, кремний и алюминий, связывая кислород в силикатный шлак сложного состава $k(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot m(\text{SiO}_2) \cdot n(\text{MnO}) \cdot p(\text{FeO})$, который удаляют. После введения всех раскислителей активность кислорода снижается до определенных пределов в результате раскисления, бурное выделение CO и CO_2 прекращается, разлитая в изложницы сталь ведет себя спокойно, газы из нее почти не выделяются. Такую сталь называют спокойной и обозначают в маркировке буквами «сп».

Спокойная сталь обладает лучшими потребительскими свойствами, чем кипящая. Слиток такой стали плотный и однородный.

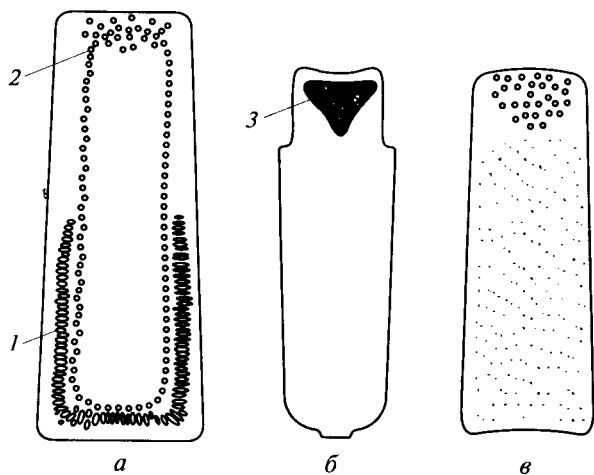


Рис. 3.16. Газовые включения в слитках стали:

a — кипящей; *б* — спокойной; *в* — полуспокойной; 1 — первичные пузыри; 2 — вторичные пузыри; 3 — усадочная раковина

Спокойная сталь предназначена для изготовления ответственных деталей машин и оборудования, она более дорогая, чем кипящая сталь. Удорожание вызвано как введением дополнительных раскислителей (ферросилиций и силикоалюминий), так и образованием усадочной раковины в верхней части слитка, которую отрезают и пускают в переплав. Это значительно снижает выход годного металла. Иногда при раскислении марганцем и кремнием из стали удаляется не весь кислород. Оставшийся растворенный кислород вызывает кратковременное кипение металла. Такую сталь называют полуспокойной. Она занимает промежуточное положение между кипящей и спокойной сталью по стоимости и потребительским свойствам. Полуспокойную сталь маркируют буквами «пс».

Марганец и кремний, вводимые в сталь в качестве технологической добавки, помимо технологического влияния оказывают непосредственное влияние на свойства стали, как примеси они повышают прочность стали.

Кислород оказывает отрицательное влияние на свойства стали, так как он образует оксиды Me_xO_y , которые вместе с нитридами Me_xN_y — продуктами химического взаимодействия атмосферного азота с металлом — входят в состав неметаллических включений. В процессе прокатки слитка хрупкие оксиды располагаются в направлении прокатки в виде строчечных включений (рис. 3.17). *Неметаллические включения* снижают прочность стали, поэтому их содержание в стали регламентируют. Для контроля литой (слитки) и деформированной (прокат) стали применяют метод сравнения микрошлифа с эталонными шкалами. Используется пятибалльная шкала неметаллических включений, согласно которой с увеличением номера балла загрязненность стали неметаллическими включениями возрастает (рис. 3.18).

Неметаллические включения имеют темный цвет. Чтобы не спутать их с темными границами зерен, которые выявляются при травлении микрошлифа (см. рис. 2.2), для определения неметаллических включений используют нетравленные микрошлифы. Анализ проводят при стандартном увеличении $\times 100$, которое соответствует увеличению эталонных образцов.

Мелкозернистые материалы имеют наиболее благоприятное сочетание физико-механических свойств. Поэтому *величина зерна* является одной из важнейших характеристик стали. Величину зер-

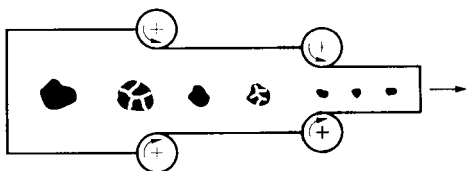


Рис. 3.17. Схема измельчения оксидов в процессе пластической деформации стали

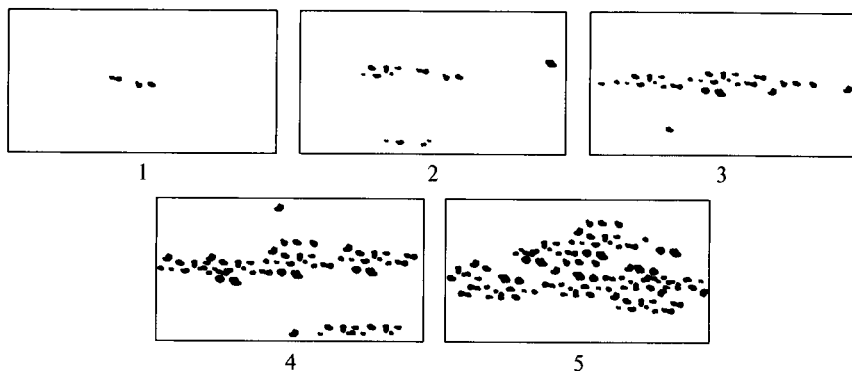


Рис. 3.18. Эталонная шкала неметаллических включений:

1—5 — баллы загрязненности металла неметаллическими включениями

на оценивают при помощи эталонной шкалы зернистости стали (рис. 3.19). Зерна исследуемого образца стали выявляют путем травления поверхности микрошлифа химическими реактивами. Шкала эталонных размеров зерен десятибалльная. Увеличение номера шкалы соответствует уменьшению величины зерна. Для определений, используют увеличение $\times 100$.

Углеродистые стали классифицируют по назначению и качеству.

По назначению углеродистые стали разделяют на конструкционные (рис. 3.20) и инструментальные. Стали конструкционного

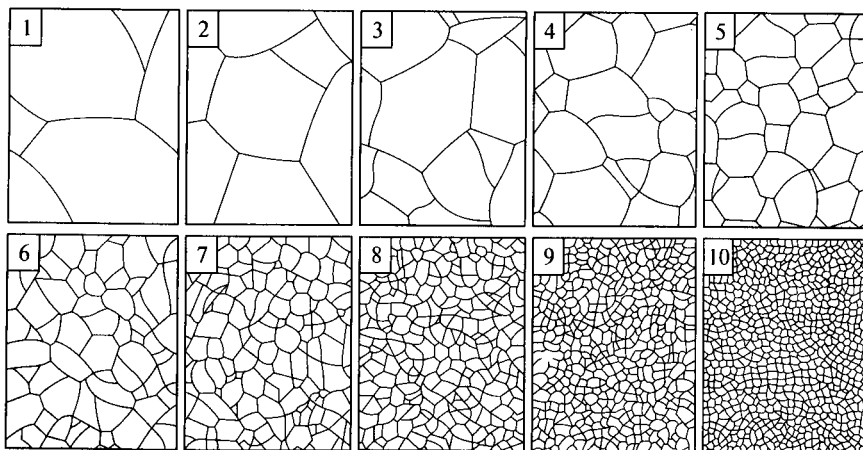


Рис. 3.19. Эталонная шкала зернистости стали:

1—10 — баллы размера зерна



Рис. 3.20. Классификация углеродистых сталей по назначению и качеству (указаны допустимые содержания каждой из примесей — S и P)

назначения используют для изготовления деталей машин и оборудования, строительных и других конструкций. Из сталей инструментального назначения изготавливают режущий и штамповый инструмент для обработки материалов, а также измерительный инструмент.

Назначение сталей определяется содержанием в них углерода, которое влияет на структуру и свойства сталей. Стали с содержанием углерода до 0,7 % называют *конструкционными*. По содержанию углерода они относятся к доэвтектоидным сталям. Их структура представлена зернами феррита Ф и перлита П (см. рис. 3.13), обеспечивающими достаточную для конструкционного применения пластичность. Стали, содержащие 0,7... 1,3 % углерода, называют *инструментальными*. Это стали эвтектоидного и заэвтектоидного состава. Структура их состоит из перлита и цементита. С повышением содержания углерода прочность и пластичность заэвтектоидной стали падают (см. рис. 3.15), что затрудняет возможность использования их в качестве конструкционного материала. Но при этом возрастает твердость, которая является основной характеристикой инструмента.

В основе классификации сталей *по качеству* лежит содержание вредных примесей — серы и фосфора. По *допустимому содержанию* серы и фосфора углеродистые стали подразделяют на стали *обыкновенного качества* (до 0,05 % каждой из примесей), *качественные* (до 0,04 % каждой) и *высококачественные* (до 0,03 % каждой).

Наиболее широкое применение получили углеродистые стали обыкновенного качества как самый дешевый материал конструкционного назначения. Объем производства этой группы сталей составляет около 50 % суммарного выпуска всех углеродистых сталей. В основном конструкционные углеродистые стали обыкновенного качества используют в строительстве, широко применя-

ют в сельскохозяйственном машиностроении и в путевом хозяйстве железнодорожного транспорта. Качественные и высококачественные конструкционные углеродистые стали также нашли многостороннее применение в технике.

В обозначение марки углеродистой конструкционной стали обыкновенного качества входят буквы Ст, цифры 0—6 (условный номер марки в зависимости от химического состава стали, с увеличением номера содержание углерода в стали возрастает) и буквы, определяющие степень раскисления стали (кп — кипящая, пс — полуспокойная, сп — спокойная). Например, марки Ст1кп; Ст2пс; Ст3сп.

Качественные углеродистые конструкционные стали маркируют двузначным числом, указывающим среднее содержание углерода в сотых долях процента, например 08; 10; 55. Если стали полностью не раскислены, в обозначение добавляют буквы кп, пс. Например, сталь 15кп, 20 пс. (Для спокойной стали буквы не добавляют.)

Инструментальные стали обыкновенного качества не производятся.

Инструментальные углеродистые качественные стали маркируют буквой У (углеродистая), и числом, указывающим среднее содержание углерода в десятых долях процента. Например, У7, У8 — У13. В обозначении высококачественных сталей любой группы в конце марки указывается буква А. Например, У10А 45А.

Таким образом, маркировка металлопродукции содержит определенную информацию. Примеры расшифровки некоторых марок сталей представлены далее:

Ст3кп — углеродистая сталь конструкционного назначения, обыкновенного качества, т.е. содержит серы около 0,05 % и фосфора около 0,05 %, а следовательно, указаны значения временного сопротивления (предела прочности при растяжении) σ_b и относительного удлинения при растяжении δ ; кипящая, т.е. раскислена марганцем; обладает высокими вязкостью и пластичностью, поэтому рекомендована для холодной обработки давлением; цифра 3 — номер марки стали;

сталь 45 — углеродистая сталь конструкционного назначения с содержанием углерода 0,45 %, т.е. она доэвтектоидная, имеет структуру в равновесном состоянии $\Phi + \Pi$ (феррит и перлит); качественная, т.е. содержит серы не более 0,04 % и фосфора не более 0,04 %; спокойная (в марках качественных конструкционных сталей буквы сп не указывают);

У12А — углеродистая сталь инструментального назначения с содержанием углерода 1,2 %, т.е. она заэвтектоидная, имеет структуру в равновесном состоянии $\Pi + \text{Ц}_{II}$ (перлит и цементит вторичный); высококачественная (буква А в конце марки), т.е. содержит серы не более 0,03 % и фосфора не более 0,03 %.

Некоторые виды углеродистых сталей маркируются внесистемно, например, *автоматные* стали, применяемые для изготовления болтов, гаек, винтов и других крепежных деталей на станках-автоматах, содержат повышенное количество серы (до 0,3 %), фосфора (до 0,15 %). Автоматные стали маркируют буквой А в начале марки и числом, указывающим содержание углерода в сотых долях процента. Например, А12, А20 и т.д. *Литейные* стали используют для фасонного литья, особенно в транспортном машиностроении. Их маркируют двузначным числом, указывающим среднее содержание углерода в сотых долях процента, и буквой Л — литея, например 15Л, 40Л.

3.4. Чугуны

3.4.1. Виды чугунов

Сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14 % углерода, называют *чугунами*. Представленные на диаграмме железо—углерод чугуны называют белыми по виду излома. Белый цвет излома объясняется тем, что в белых чугунах весь углерод находится в связанном состоянии. В соответствии с фазовым составом белых чугунов [Ф + Ц] атомы углерода находятся в связанном состоянии — часть в виде твердого раствора внедрения $Fe_{\alpha}(C)$ с объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой феррита, и часть в виде химического соединения с железом — цемента Fe_3C .

Белые чугуны в качестве конструкционного материала не используют вследствие их хрупкости. Это вызвано наличием в структуре белых чугунов ледобурита $L^*(P + Ц)$, который обладает высокой твердостью 4 000 МПа и нулевым значением относительного удлинения при растяжении (см. табл. 3.1).

Около 80 % белых чугунов используют в качестве полуфабриката для выплавки стали. Оставшиеся 20 % перерабатывают в так называемые графитизированные чугуны, в которых часть углерода переводят в свободное состояние в виде самостоятельной фазы графита. Графитизированные чугуны широко применяют в машиностроении в качестве дешевого конструкционного материала литейной технологии.

Графит является одной из аллотропных модификаций углерода с гексагональной кристаллической решеткой. Атомы углерода в кристаллической решетке графита расположены в виде параллельных слоев (рис. 3.21). Связь между атомами в слое осуществляется сильными ковалентными связями, а между слоями действуют более слабые молекулярные связи. Кристаллит графита можно представить в виде многослойной стопки огромных

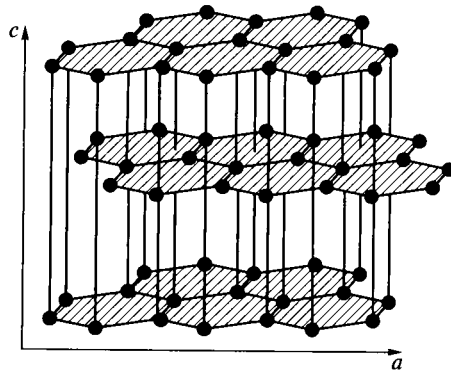
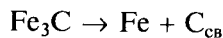


Рис. 3.21. Кристаллическая решетка графита:
 a , c — кристаллографические оси

плоских двухмерных молекул со слабыми связями между слоями. Размеры атомных плоскостей графита могут достигать $1 \cdot 10^4$ нм. Вследствие малой межслоевой прочности механические свойства графита низкие. При рассмотрении структуры графитизированных чугунов графит считают фазой, имеющей практически нулевую прочность. Графитовые включения рассматривают как пустоты в структуре чугуна. Вместе с тем наличие в структуре свободного графита определяет ряд преимуществ графитизированного чугуна перед сталью:

- хорошее стружкообразование: стружка при обработке чугуна сыпучая, а не непрерывная как у стали;
- хорошие антифрикционные свойства благодаря смазывающему действию графита;
- высокие демпфирующие свойства (гашение вибраций);
- практически полное отсутствие чувствительности к поверхностным дефектам и концентраторам напряжений в виде надрезов, отверстий и других нарушений целостности детали.

На диаграмме железо—углерод, полученной в условиях естественного очень медленного охлаждения железоуглеродистых сплавов, графит отсутствует. Образование графита в чугунах является результатом искусственного вмешательства в процесс первичной кристаллизации жидкого раствора углерода в железе или создания условий для выделения свободного углерода $C_{св}$ в виде графита в процессе распада цементита при вторичной кристаллизации чугуна:



Форма графитных включений во многом определяет механические свойства графитизированных чугунов и зависит от условий кристаллизации.

Графитизированные чугуны классифицируют по двум критериям: по форме включений графита и структуре металлической основы чугуна.

Серыми называют чугуны, в которых включения графита в плоскости шлифа имеют пластинчатую форму (рис. 3.22, *а*). Название чугуны получили по темно-серому цвету излома.

Серые чугуны обладают наименьшей прочностью. Пластинки графита в сером чугуне можно рассматривать как трещины, нарушающие целостность металла. Они уменьшают прочность чугуна при растяжении. Чем крупнее пластинки графита и менее равномерно их распределение по объему, тем меньше прочность чугуна. Включения графита не оказывают практического влияния на прочность при сжатии, так как при таком нагружении трещины закрываются. Предел прочности чугуна при сжатии в 3—5 раз

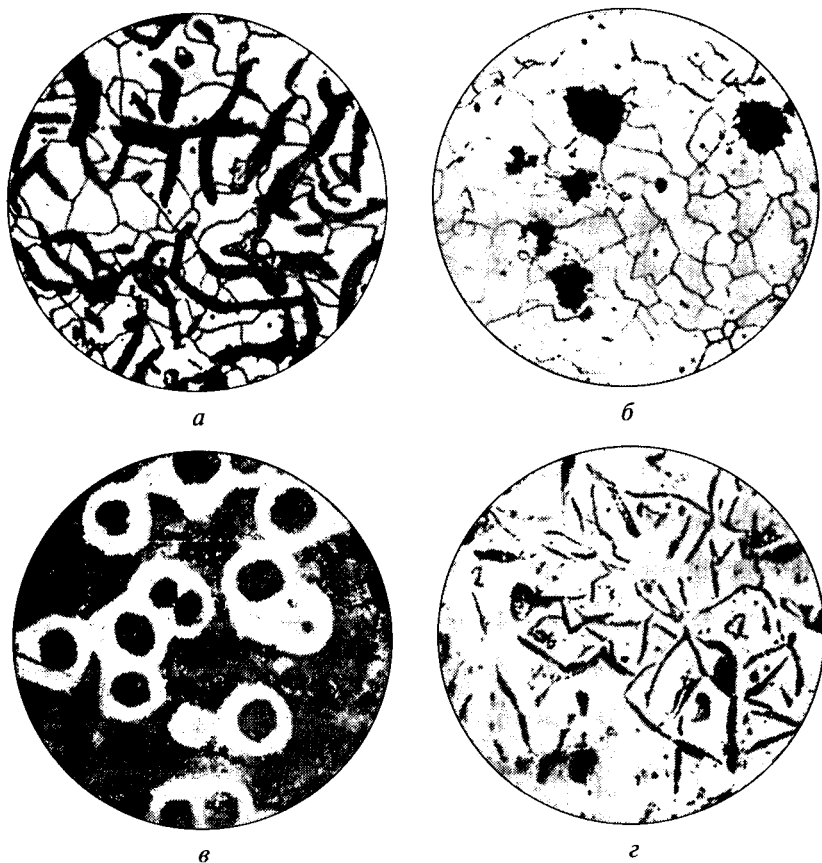


Рис. 3.22. Микроструктура графитизированных чугунов ($\times 250$):
а — серый; *б* — ковкий; *в* — высокопрочный; *г* — с вермикулярным графитом

больше, чем при растяжении. Нарушение сплошности включениями графита заметно снижают модуль упругости чугуна.

Ковкий чугун имеет хлопьевидные включения графита (рис. 3.22, б). Название достаточно условное, так как ковкие чугуны ковать нельзя, их механические свойства не позволяют осуществить пластическую деформацию. Они названы ковкими вследствие их относительно высокой пластичности по сравнению с серыми чугунами. Относительное удлинение при растяжении δ у серого чугуна настолько мало, что не входит в контрольные показатели свойств, а у ковкого чугуна может превышать 10 %.

В *высокопрочных* чугунах графит имеет шаровидную форму (рис. 3.22, в). Название отражает высокие механические свойства таких чугунов. Шаровидные нарушения сплошности металлической основы оказывают меньшее влияние на механические свойства высокопрочного чугуна, чем пластинчатые надрезы в сером чугуне. Разновидностью серого чугуна является чугун с вермикулярным графитом (рис. 3.22, г).

В графитизированных чугунах углерод содержится как в связанном, так и в свободном состояниях:

$$C_{\text{общ}} = C_{\text{связ}} + C_{\text{св}}$$

Долю свободного углерода $C_{\text{св}}$ в общем содержании углерода $C_{\text{общ}}$ называют степенью графитизации. Структура металлической основы чугуна определяется содержанием в ней связанного углерода $C_{\text{связ}}$.

Таблица 3.2

Классификация графитизированных чугунов

Характеристика металлической основы		Серый чугун	Ковкий чугун	Высокопрочный чугун
		Форма графита		
Содержание $C_{\text{связ}}, \%$	Структура	пластинчатая	хлопьевидная	шаровидная
0,8	Перлит (П)			
0,033 ... 0,8	Феррит и перлит (Ф + П)			
До 0,03	Феррит (Ф)			

↑ Твёрдость
↑ Износостойкость

→ Прочность, пластичность

Содержание связанного углерода в графитизированных чугунах не превышает 0,8 %, т. е. их можно рассматривать как металлическую основу из конструкционной стали, в которой находятся пустоты, заполненные графитом. Соответственно графитизированный чугун может иметь структуру металлической основы: ферритную — при содержании связанного углерода до 0,03 %, ферритно-перлитную — при 0,03...0,8 % $C_{\text{связ}}$ и перлитную — при 0,8 % $C_{\text{связ}}$.

Твердость и прочность перлита выше, чем феррита (см. табл. 3.1), поэтому при одинаковой форме графита наибольшими твердостью и износостойкостью будут обладать графитизированные чугуны с перлитной структурой металлической основы, наименьшими — с ферритной основой. Чугуны, имеющие ферритно-перлитную основу, будут иметь промежуточные значения этих критериев работоспособности материала. Структурой металлической основы чугуна можно управлять путем изменения степени графитизации углерода.

В табл. 3.2 наглядно представлена классификация графитизированных чугунов по структуре металлической основы и форме графита. Направление повышения прочности, пластичности, твердости и износостойкости чугунов показано стрелками.

3.4.2. Маркировка и применение

Графитизированные чугуны маркируют сочетанием букв и групп чисел. Буквами обозначают название чугуна: СЧ — серый чугун, КЧ — ковкий чугун, ВЧ — высокопрочный чугун. Следующая за буквами группа чисел характеризует прочность чугуна и означает предел прочности при растяжении в килограмм-силы на квадратный миллиметр ($1 \text{ кгс/мм}^2 \approx 10 \text{ МПа}$). Вторая группа чисел, которую отделяют от первой дефисом, характеризует пластичность чугуна и означает относительное удлинение при растяжении в процентах. Для серого и высокопрочного чугунов относительное удлинение не указывают.

Например, для чугуна СЧ15 $\sigma_b = 150 \text{ МПа}$; для чугуна КЧ 45-7 $\sigma_b = 450 \text{ МПа}$, $\delta = 7\%$, а для чугуна ВЧ 100 $\sigma_b = 1000 \text{ МПа}$.

Главным технологическим преимуществом чугуна следует считать его хорошие литейные свойства. Это позволяет использовать графитизированные чугуны в массовом производстве, изготавливая детали наиболее дешевым и технологически конкурентоспособным методом.

В машиностроении доля чугуна составляет около 50 % массы машин и технологического оборудования, а в станкостроении — достигает 80 %. Номенклатура деталей весьма разнообразна и по форме, и по массе. Масса деталей колеблется от нескольких граммов (например поршневые кольца) до десятков тонн (станины

крупногабаритных станков). Из чугуна отливают детали как простой, так и очень сложной формы, которую трудно получить другими способами формообразования (обработкой давлением или резанием).

Серые и высокопрочные чугуны, не требующие последующей технологической доработки, находят более широкое применение, чем ковкие чугуны. Для получения деталей из ковкого чугуна вначале их отливают из белого чугуна, а затем подвергают длительной (до 3 сут) и достаточно сложной термической обработке. Усложнение технологии приводит к удорожанию продукции. Поэтому в объеме производства деталей машин из графитизированных чугунов доля ковкого чугуна не превышает 10 %, тогда как 90 % приходится на долю изделий из серого и высокопрочного чугунов, причем преобладает выпуск продукции из серого чугуна. Детали из серого чугуна в литейном производстве являются наиболее востребованным видом продукции.

Серые чугуны, имеющие пластинчатые включения графита, которые можно рассматривать как острые надрезы в теле металлической основы чугуна, имеют низкие показатели прочности и пластичности в условиях растягивающих нагрузок. Они лучше сопротивляются воздействию изгибающих нагрузок и еще лучше работают на сжатие. Считают, что прочность серых чугунов при изгибе почти 2 раза, а при сжатии в 4 раза выше, чем при растяжении. Конкретные области технического применения серых чугунов установлены с учетом особенностей их структуры и определяемых структурой механических свойств в рабочих условиях разных видов силового воздействия.

Наиболее рационально применение серого чугуна для изготовления деталей, испытывающих преимущественно сжимающие нагрузки. Прочность на сжатие, а также твердость, от которой зависит износостойкость детали, предопределены структурой металлической основы чугуна. Эти критерии выбора чугунов имеют максимальное значение для перлитной и минимальное для ферритной структуры металлической основы чугуна.

Ферритные серые чугуны, например, СЧ15, предназначены для деталей, эксплуатируемых в условиях относительно низких нагрузок. Из них изготавливают корпусные детали (корпуса редукторов и др.), в автомобилестроении тормозные барабаны, диски сцепления, а также всевозможные крышки, фланцы, маховики и другие слабонагруженные детали.

Ферритно-перлитные серые чугуны, например, СЧ25, могут выдерживать повышенные статические и динамические нагрузки. Они рекомендованы для изготовления станин станков, в автомобилестроении их используют в производстве зубчатых колес, блока цилиндров, картера, поршней, барабанов сцепления и другой продукции массового производства.

Перлитные серые чугуны, например, СЧ35, рекомендуют для изготовления деталей, испытывающих воздействие высоких или фрикционных нагрузок. В автостроении из них изготавливают гильзы блока цилиндров, распределительные валы.

Кроме высоких механических свойств перлитные серые чугуны обладают также высокой герметичностью. Этим их свойством обосновано широкое применение перлитных серых чугунов для корпусов насосов, компрессоров и деталей гидро- и пневмоаппаратуры.

Высокопрочные чугуны эффективно заменяют сталь во многих изделиях разных отраслей техники. Из них изготавливают детали кузнечно-прессового оборудования, в двигателестроении — коленчатые валы, высококачественные поршни и другие ответственные детали, в турбостроении — корпусные детали.

Ковкий чугун по механическим свойствам занимает промежуточное положение между серым и высокопрочным чугунами. Максимальные значения прочности и пластичности графитизированных чугунов составляют соответственно: серый чугун $\sigma_b = 350$ МПа, $\delta = 0,5\%$; ковкий чугун $\sigma_b = 800$ МПа, $\delta = 12\%$; высокопрочный чугун $\sigma_b = 1000$ МПа.

Ковкий чугун целесообразно использовать для производства деталей сложной геометрической формы с тонкими сечениями конструктивных элементов. Производить детали с такими конструктивными особенностями из стали по литейной технологии достаточно сложно. Другие способы получения тонкостенных деталей сложной формы, например, обработкой слитка давлением или обработкой проката резанием, также весьма нетехнологичны и крайне дороги. Серый чугун при неоспоримых преимуществах литейной технологии не подходит вследствие низкой прочности в условиях растягивающих и ударных нагрузок. Поэтому ковкие чугуны нашли широкое применение практически во всех отраслях машиностроения для изготовления тонкостенных деталей сложной геометрической формы.

При циклических механических и тепловых нагрузках с ковкими чугунами успешно конкурируют чугуны с вермикулярным графитом (см. рис. 3.22, з). Их используют в двигателестроении для изготовления блоков и крышек цилиндров, гильз и поршней двигателей внутреннего сгорания, а также металлических деталей литейных форм (изложницы и кокилы).

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

4.1. Классификация

Термической обработке подвергают около 50 % всей металлопродукции, поступающей на машиностроительные предприятия. Технологический процесс термической обработки обозначают буквами ТО.

Термической обработкой называют процесс нагрева, выдержки и охлаждения по заданному режиму заготовки или детали из сплава заданного состава с целью получения заданной структуры и определяемых структурой свойств.

Выдержка при температуре нагрева необходима для завершения процессов структурных превращений по всему объему деталей, а также для выравнивания температуры по объему одновременно нагреваемых деталей, которые называют *садкой*.

Скорость охлаждения регулируется средой, в которой происходит охлаждение. Так, при охлаждении деталей вместе с печью скорость охлаждения составляет 20... 30 °С/ч, а скорость охлаждения в воде — свыше 300 °С/с. При охлаждении на воздухе скорость охлаждения выше, чем при охлаждении с печью.

Любой вид термической обработки может быть представлен в координатах температура — время. Различают следующие основные виды термической обработки: отжиг I рода, отжиг II рода, закалка и отпуск (рис. 4.1, *а—г*), технология проведения которых имеет определенные особенности.

Отжиг I рода имеет ту отличительную особенность, что температура нагрева назначается вне зависимости от температуры критической точки термообрабатываемого сплава. Цель отжига I рода — приближение сплава к более равновесному состоянию путем повышения подвижности атомов, что достигается при повышенной температуре металла. Это увеличивает коэффициент диффузии и, как следствие, способствует частичному или полному устранению химической неоднородности сплава, уменьшению внутренних напряжений обрабатываемой детали или заготовки, устранению нарушений структуры и свойств металлопродукции, внесенных на предыдущих технологических операциях.

Основное значение для данного вида термической обработки имеет температура нагрева и время выдержки при заданной температуре. Скорости нагрева и охлаждения не имеют существенного значения и ограничиваются только условиями сохранения це-

лостности термообрабатываемой металлопродукции. Отжигу I рода можно подвергать любые металлы и сплавы.

Отжиг II рода основан на фазовых превращениях сплава, т.е. нагрев и охлаждение сплава осуществляются относительно критической точки A . Нагрев выше температуры критической точки A_c вызывает изменение структуры сплава, кристаллическая решетка сплава аллотропной модификации α при температуре критической точки A_c начинает перестраиваться в кристаллическую решетку аллотропной модификации γ . Последующее охлаждение сплава приведет к обратному превращению при температурах ниже критической точки A_c . При охлаждении сплава с минимальной скоростью, т.е. при минимальной степени переохлаждения ΔT_c , фазовый состав и структура сплава будут соответствовать равновесному состоянию. Определяющее значение для отжига II рода имеют наличие фазового превращения и контролируемая низкая скорость охлаждения. Обычно приемлемая для технических целей низкая скорость охлаждения обеспечивается путем охлаждения металлопродукции вместе с печью. Отжиг II рода может быть использован только для таких сплавов, которые в процессе термической обработки испытывают фазовые превращения.

Закалка — термическая обработка сплава с целью повышения его твердости или прочности. Нагрев под закалку осуществляется по технологическому режиму, аналогичному для отжига II рода. Отличие состоит в режиме охлаждения. Нагретый сплав охлаждают с высокой скоростью. Вследствие высокой скорости охлаждения кристаллическая решетка металла аллотропной модификации γ не успевает превратиться в кристаллическую решетку аллотропной модификации металла α и остается в неравновесном метастабильном состоянии с искаженной кристаллической решеткой α' .

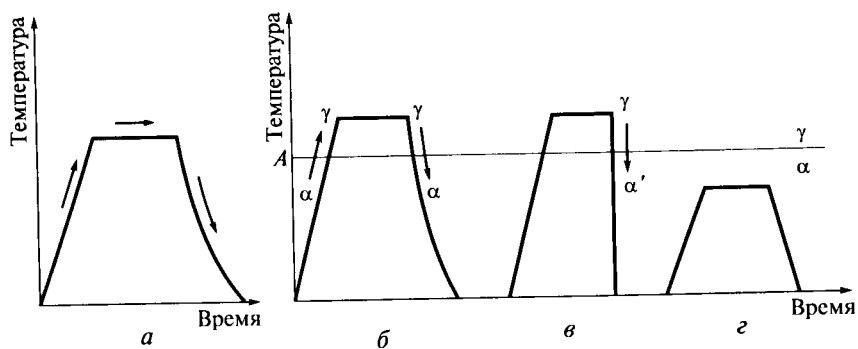


Рис. 4.1. Классификация основных видов термической обработки сплава: а — отжиг I рода; б — отжиг II рода; в — закалка; г — отпуск; A — температура критической точки; α , γ , α' — аллотропные модификации кристаллической решетки сплава

Основными параметрами закалки являются температура нагрева, время выдержки и скорость охлаждения.

Отпуск — термическая обработка закаленного сплава с целью улучшения его структуры и свойств. Отличительной особенностью данного вида термической обработки является нагрев ниже температуры критической точки A_1 . Отпуску подвергают только закаленные сплавы с целью уменьшения или устранения внутренних напряжений и получения более равновесного состояния структуры. В процессе отпуска контролируют температуру нагрева и время выдержки.

4.2. Отжиг и нормализация

4.2.1. Отжиг I рода

Отжиг — разупрочняющая обработка. Основные цели отжига: снятие внутренних напряжений и снижение твердости для улучшения обрабатываемости и перекристаллизации стали для измельчения зерна.

В большинстве случаев отжиг является подготовительной термической обработкой. Отжигу подвергают отливки, поковки, прокат, которые после механической обработки подвергаются дополнительной термической обработке в виде готовых деталей. В некоторых случаях отжиг является конечной термической обработкой, например, для крупных литых деталей.

При медленном охлаждении стали приближаются к фазовому и структурному равновесию. Структуры, полученные после отжига, прослеживаются на диаграмме железо — углерод. После отжига сталь имеет низкие твердость и прочность, это облегчает ее обработку методом давления или резания. Рассмотрим отжиг I рода.

Различают следующие разновидности отжига I рода: диффузионный, или гомогенизирующий отжиг, низкий отжиг и рекристаллизационный отжиг.

Диффузионный отжиг проводят для выравнивания химического состава. Этому виду отжига подвергают отливки и слитки из легированных сталей для устранения дендритной ликвации. Металл нагревают до температуры $t = 200^\circ\text{C}$ для повышения скорости диффузионных процессов, необходимых для выравнивания химического состава в отдельных объемах зерна. Нагрев осуществляется со скоростью до $150^\circ\text{C}/\text{ч}$, а продолжительность выдержки при температуре нагрева зависит от состава стали и массы садки. Охлаждение после диффузионного отжига медленное.

Чрезмерно длительные выдержки при гомогенизации нецелесообразны, так как они снижают производительность процесса и приводят к излишнему расходу тепловой энергии. Повышение тем-

пературы отжига дает бóльший эффект, чем увеличение времени выдержки. Время выдержки при диффузионном отжиге колеблется от нескольких до десятков часов, не считая времени прогрева. Повышением температуры отжига можно сократить длительность процесса.

После отжига гомогенизации сталь имеет крупное зерно, которое измельчается путем последующей обработки давлением или разновидностью отжига II рода — полным отжигом.

Низкий отжиг проводят для снятия внутренних напряжений, возникших в заготовках или деталях в процессе их изготовления (литье) и последующей обработки методамиковки, сварки, обработки резанием и др. Его осуществляют для сталей при температурах нагрева до 700 °С, для чугунов — до 650 °С (такое ограничение для чугуна необходимо с целью предупреждения изменения степени его графитизации). Особенностью низкого отжига являются малые скорости нагрева и охлаждения (последнее особенно важно). Это необходимо для предупреждения появления новых внутренних напряжений от данного (низкого) отжига.

Рекристаллизационному отжигу подвергают деформированный металл с целью снятия наклепа.

Наклеп — повышение твердости и снижение пластичности металла в процессе его холодной пластической деформации. Производственный персонал часто использует старое традиционное название данного явления — *нагартовка* (увеличенная твердость). Деформирование металла приводит к искажению его кристаллической решетки, т.е. увеличению концентрации дефектов кристаллического строения. Большая плотность дефектов затрудняет реализацию дислокационного механизма деформации металла (см. подразд. 1.4), что на практике означает увеличение его прочности с соответствующим повышением твердости и снижением пластичности.

Наклеп затрудняет дальнейшую обработку металла давлением и методами резания. Поэтому вызванное наклепом изменение свойств металла необходимо устранить (требуется «снятие наклепа»), для чего и служит рекристаллизационный отжиг.

Температуру рекристаллизационного отжига определяют по формуле А. А. Бочвара:

$$T_p = \alpha T_{пл}, \quad (4.1)$$

где T_p — температура рекристаллизации, К; $T_{пл}$ — температура плавления, К; α — эмпирический коэффициент, значения которого составляют соответственно 0,2 для химически чистых металлов, 0,4 для металлов технической чистоты, 0,6 для сплавов и 0,8 для сложных сплавов.

Обратим внимание, что в уравнении (4.1) используется термодинамическая температура, которая должна выражаться в гра-

дусах Кельвина. Для вычисления температуры рекристаллизации T_p необходимо температуру плавления металла $t_{пл}$, °С, перевести в термодинамическую температуру $T_{пл}$, К, используя соотношение

$$T_{пл} = t_{пл} + 273. \quad (4.2)$$

Переведя полученную при вычислении по выражению (4.1) величину T_p в градусах Кельвина с помощью соотношения, аналогичного уравнению (4.2), в градусы Цельсия, получим искомое значение температуры рекристалляционного отжига t_p , °С.

4.2.2. Отжиг II рода

Существуют следующие виды отжига II рода: полный 1 (рис. 4.2), неполный 2, сфероидизирующий 3 для заэвтектоидных сталей.

Полный отжиг проводится для получения мелкозернистой структуры. При полном отжиге доэвтектоидную сталь нагревают выше температуры A_{c3} на 30...50 °С, выдерживают при этой температуре до равномерного нагрева стального изделия и далее медленно охлаждают вместе с печью. В процессе нагрева и выдержки ферритно-перлитная структура переходит в аустенитную, которая при последующем медленном охлаждении превращается обратно в ферритно-перлитную. Происходит полная перекристаллизация стали, этот процесс всегда сопровождается измельчением зерна.

Уменьшение величины зерен при полном отжиге основано на особенностях физико-химических превращений в процессах вторичной кристаллизации железоуглеродистых сплавов.

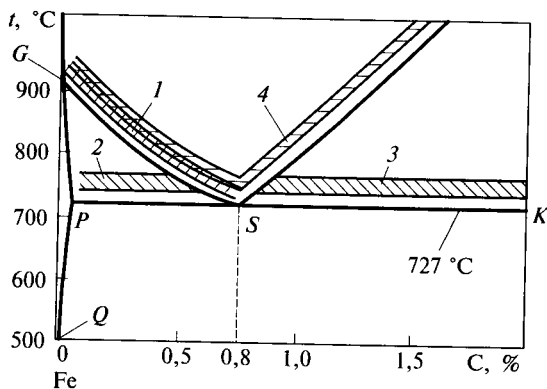


Рис. 4.2. Классификация основных видов отжига II рода в зависимости от температурного интервала его проведения для углеродистых сталей:

1 — полный; 2 — неполный; 3 — сфероидизирующий; 4 — нормализация

Дефекты кристаллического строения, которые служат центрами физико-химических превращений, локализованы по границам раздела фаз (см. подразд. 1.4). Поэтому в случае нагрева стали при температуре A_{c1} и выше в результате процесса, обратного эвтектоидному превращению в соответствии с реакцией (3.3) или (3.4), из одного зерна перлита образуются несколько зерен аустенита (на рис. 4.3, *a* этот процесс показан в виде этапов 1—4). В процессе последующего охлаждения стали при температуре A_{r1} и ниже каждое новое зерно аустенита превратится в зерно перлита (на рис. 4.3, *б* этот процесс показан в виде этапов 1—3). В итоге достигается измельчение зерна исходной структуры.

На практике обычно применяют скорость нагрева около $100\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$, а продолжительность выдержки — 1 ч на 1 т нагреваемого металла. Медленное охлаждение должно обеспечить распад аустенита. Легированные стали вследствие их более низкой теплопроводности охлаждаются значительно медленнее (до $100\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$), чем углеродистые ($200\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$).

Основные цели полного отжига: измельчение зерна, устранение пороков структуры, возникших при предыдущей обработке металла методами литья, горячей деформации, сварки и термической обработки; разупрочнение стали перед обработкой резанием и снятие внутренних напряжений.

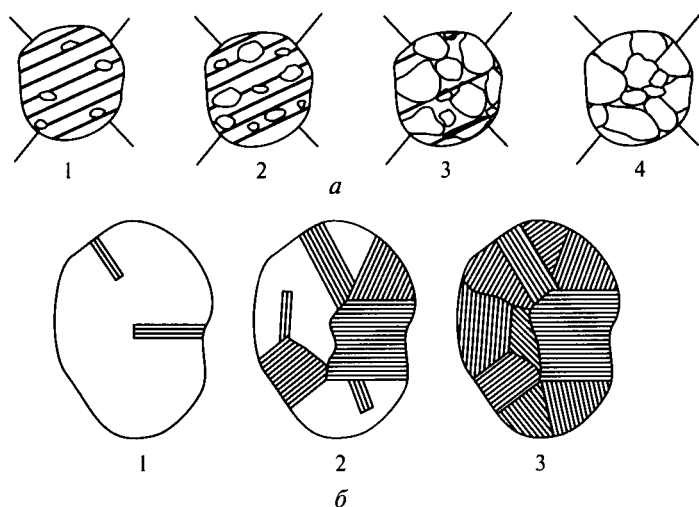


Рис. 4.3. Схема измельчения зерна при нагреве стали до температуры критической точки A_{c1} :

a — этапы 1—4 образования аустенитных зерен в зерне перлита в процессе нагрева; *б* — этапы 1—3 образования перлитных зерен в зерне аустенита в процессе охлаждения

Неполный отжиг для доэвтектоидных сталей заключается в нагреве выше A_{c1} , но ниже A_{c3} и медленном охлаждении. При этом происходит перекристаллизация аустенитной составляющей структуры нагретой стали в перлит.

Доэвтектоидные стали подвергают неполному отжигу с целью снятия внутренних напряжений и улучшения обрабатываемости резанием в том случае, если предварительная горячая механическая обработка не привела к образованию крупного зерна, иначе необходим полный отжиг для измельчения структуры.

Неполный отжиг заэвтектоидных сталей, называемый **сфероидизирующим**, проводят для получения структуры зернистого перлита (рис. 4.4, а), в отличие от пластинчатого (рис. 4.4, б). Охлаждение при сфероидизации должно быть медленным, чтобы обеспечить распад аустенита на ферритно-цементитную смесь и коагуляцию образовавшегося цементита.

Неполный отжиг может проводиться также путем нагревания с периодическим изменением температуры относительно температуры нижней критической точки A_1 (рис. 4.5). Такой отжиг называется **маятниковым**.

Стали со структурой зернистого перлита менее склонны к перегреву, образованию трещин и деформации при последующей закалке, а также хорошо обрабатываются резанием.

Изотермический отжиг проводят обычно с целью экономии времени. Его выполняют следующим образом. Садку нагревают до температуры выше температуры A_{c3} , затем быстро переносят ее в другую печь с температурой ниже температуры A_1 на величину до 100°C и выдерживают при этой температуре до полного превра-

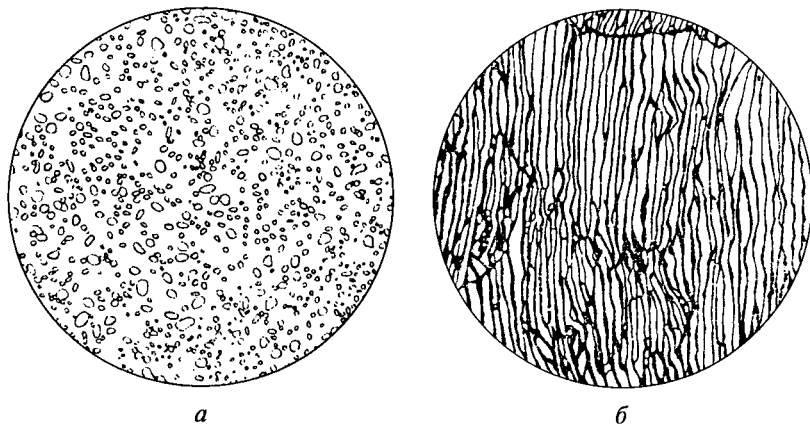


Рис. 4.4. Микроструктура перлита ($\times 1000$):
а — зернистого; б — пластинчатого

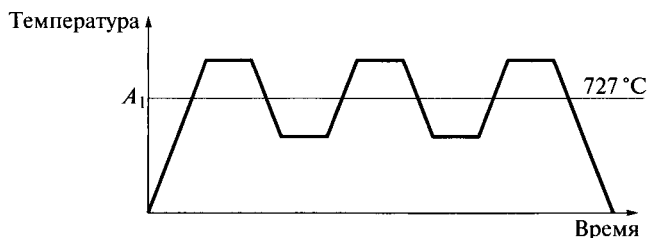


Рис. 4.5. Схема изменения температуры в процессе маятникового отжига:
 A_1 — температура нижней критической точки

щения аустенита в перлит. Окончательное охлаждение садки ведут на воздухе.

Выигрыш во времени достигается за счет того, что суммарное время ускоренного охлаждения в интервале температур $A_3 \dots A_1$ и изотермической выдержки существенно меньше времени медленного охлаждения садки вместе с печью. Особенно заметна временная разница при отжиге легированных сталей, поэтому легированные стали подвергают именно такому виду отжига, достигая экономии времени до 4 раз по сравнению с традиционным ведением отжига.

Однако следует учитывать, что для крупногабаритных деталей и их заготовок быстрое и равномерное охлаждение до температуры изотермической выдержки невозможно, т.е. изотермический отжиг применим только для изделий небольших размеров.

В процессе изотермического отжига удается снять внутренние напряжения, уменьшить твердость стали, т.е. улучшить ее обрабатываемость на металлорежущих станках, а также получить однородную структуру металла вследствие выравнивания температуры нагрева детали по ее сечению в процессе изотермической выдержки.

4.2.3. Нормализация

Нормализация также позволяет экономить машинное время эксплуатации термических печей, так как охлаждение нагретого металла осуществляется не вместе с печью, как принято в технологии большинства видов отжига, а на воздухе. Время, в течение которого выгруженный из печи металл охлаждается на воздухе, используют для нагрева следующей садки металла.

Для осуществления нормализации нагревают доэвтектоидную сталь до температуры выше $A_{с3}$, а заэвтектоидную сталь — выше A_{cm} на 50°C с последующим охлаждением на воздухе. При норма-

лизации происходит перекристаллизация стали, устраняющая крупнозернистую структуру, полученную при литье или ковке.

На воздухе нагретая сталь охлаждается с большей скоростью, чем при охлаждении вместе с печью. Это приводит к образованию соответственно большего числа центров кристаллизации, в результате формируется более дисперсная структура стали с соответствующим изменением свойств. Твердость нормализованной стали выше твердости отожженной стали.

Цель и результаты нормализации зависят от состава стали. Низкоуглеродистые стали подвергают нормализации вместо отжига. Твердость при этом получают более высокую, чем при отжиге, хотя для низкоуглеродистых сталей ее значения достаточно низкие. При этом по сравнению с отжигом улучшается качество поверхности для резания.

Для среднеуглеродистых сталей нормализацию применяют вместо закалки и высокого отпуска (такое сочетание видов термической обработки называется *улучшением*). Механические свойства при этом понижаются, но уменьшается деформация изделий по сравнению с получаемой при улучшении.

Высокоуглеродистые заэвтектоидные стали подвергают нормализации с целью устранения цементитной сетки.

Нормализацию с последующим высоким отпуском часто применяют для исправления структуры легированных сталей вместо отжига.

4.2.4. Дефекты отжига и нормализации

Дефекты отжига и нормализации могут возникать вследствие несоблюдения режимов нагрева и охлаждения, применения слишком высоких или слишком низких температур, чрезмерной продолжительности нагрева, а также в результате неподходящей газовой среды в печи.

При быстром нагреве, особенно изделий крупных размеров, происходит ускоренное тепловое расширение наружных слоев, и в середине изделия могут возникнуть большие растягивающие напряжения, приводящие к образованию трещин. На опасность возникновения трещин необходимо обращать особое внимание при нагреве легированных сталей, так как для них характерны низкая теплопроводность и высокий температурный коэффициент линейного расширения.

В процессе отжига необходимо обеспечивать выравнивание температуры нагрева по сечению детали, особенно это важно для крупных изделий. Неравномерный нагрев приводит к формированию неравномерной структуры, т. е. к получению различия механических свойств по сечению изделия.

При слишком высоких температурах отжига и чрезмерно длительных выдержках происходит образование крупнозернистой структуры, т.е. формируется *структура перегрева*. Опасность перегрева стали существует при нагреве слитков и заготовок для горячей деформации. Перегрев диагностируется по крупнокристаллическому блестящему излому. Для устранения данного дефекта применяют отжиг с фазовой перекристаллизацией, нормализацию или улучшение.

Очень большой перегрев кроме сильного роста зерна может вызвать повреждения по границам зерен, т.е. дефект, называемый пережогом. *Пережог* — дефект, характеризуемый оплавлением и в связи с этим окислением металла по границам зерен. Пережог является неисправимым браком, т.е. структуру металла при пережог исправить термической обработкой невозможно.

Большое значение имеет газовая среда в печи. Избыток окислительных газов в газовой фазе (кислорода, водяного пара, диоксида углерода и др.) вызывает *окалинообразование* и *обезуглероживание поверхности*. Наличие таких газов, как монооксид углерода, углеводороды и др., напротив, вызывает *науглероживание поверхности*.

На практике печная атмосфера всегда более или менее окислительная. Наблюдаемое в этих случаях обезуглероживание наружных слоев оказывает иногда более вредное воздействие на свойства детали, чем окалинообразование. Обезуглероживание связано с тем, что углерод в силу большого сродства к кислороду окисляется быстрее, чем железо. Однако если скорость окисления железа оказывается больше, чем скорость диффузии углерода из внутренних объемов металла, то окалинообразование также получает развитие.

Существенное влияние на обезуглероживание оказывает содержание водорода в газовой печной среде. В то время как в отсутствие паров воды водород практически не вызывает обезуглероживания, во влажной среде водород приводит к очень сильному обезуглероживанию.

Обезуглероживание поверхности металла обуславливает неравномерную и неполную восприимчивость к закалке, например, инструментальных сталей. Кроме того, обезуглероживание способствует снижению предела выносливости, ухудшению химических свойств поверхности.

С целью защиты изделия от обезуглероживания и окалинообразования при отсутствии печей с защитной атмосферой отжиг осуществляют в ящиках или трубах, замазанных глиной, а также в ящиках с засыпкой древесным углем или чугушной стружкой. Если окисление и обезуглероживание поверхностных слоев металла технологически недопустимы, то назначают так называемый *светлый отжиг* (он может быть I и II рода), который осуществляется в печах с защитной атмосферой или в вакуумных печах.

4.3. Закалка и отпуск

4.3.1. Теория

Цель закалки стали — повышение ее твердости и прочности за счет образования неравновесной метастабильной структуры, называемой мартенситом закалки M_3 . **Мартенсит закалки** можно получить только из аустенита и только при определенной скорости его охлаждения. На рис. 4.6 влияние скорости охлаждения на превращение аустенита показано на примере закалки эвтектоидной стали У8.

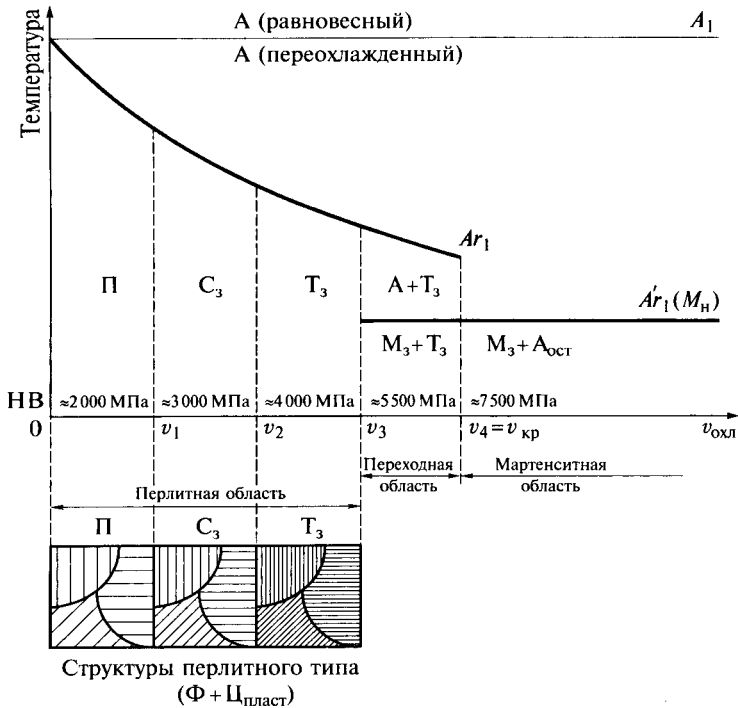


Рис. 4.6. Влияние скорости охлаждения v_{ohl} на превращение аустенита при закалке эвтектоидной стали У8:

A — аустенит; $A_{\text{ост}}$ — остаточный аустенит; P — перлит; C_3 , T_3 , M_3 — сорбит, тростит и мартенсит закалки; Φ — феррит; $\text{Ц}_{\text{пласт}}$ — пластинчатый цементит; v_1 , ..., v_4 , $v_{\text{кр}}$ — четыре варианта скорости охлаждения и критическая скорость охлаждения при закалке; A_1 — теоретическая температура нижней критической точки; Ar_1 — экспериментальное значение температуры критической точки A_1 в процессе охлаждения стали; M_H — критическая точка Ar'_1 начала мартенситного превращения

При скорости охлаждения от минимального значения до некоторой величины v_1 аустенит в соответствии с реакцией (3.3) или (3.4) превращается в равновесную стабильную структуру перлита — смеси двух фаз — феррита и цементита — П[Ф + Ц]. Скорости охлаждения v_1 соответствует минимальная степень переохлаждения ΔT_{r1} , при которой в аустените образуется минимальное число центров кристаллизации аустенита. В среднем толщина пластинок феррита и цементита составляет около 0,6 мкм.

Напомним, что степень переохлаждения определяется как разность между теоретическим значением температуры критической точки A_1 и экспериментальным значением A_{r1} , полученным при охлаждении сплава. Таким образом, аустенит при этих температурах, т. е., как показано на рис. 4.6, в интервале температур между A_1 и A_{r1} , находится в переохлажденном состоянии.

С увеличением скорости охлаждения сплава степень переохлаждения также увеличивается. Экспериментально установлено, что число центров кристаллизации сплава пропорционально степени переохлаждения. Чем выше степень переохлаждения, тем больше число центров кристаллизации, что приводит к формированию более тонкой структуры сплава. В свою очередь, с увеличением скорости охлаждения возрастает и степень переохлаждения аустенита с соответствующим увеличением числа центров кристаллизации. Толщина пластинок фазовых составляющих перлита уменьшается. При их средней толщине 0,3 мкм (в интервале скоростей охлаждения $v_1 - v_2$) перлит называют *сорбитом закалки* S_3 . При средней толщине пластинок 0,1 мкм (формируются в интервале скоростей охлаждения от v_2 до v_3) перлит называют *троститом закалки* T_3 .

В интервале скоростей охлаждения аустенита от 0 до v_3 в результате его превращения образуются структуры перлитного типа, поэтому данный интервал называют перлитной областью превращения аустенита.

Твердость и соответственно прочность механической смеси феррита и цементита при измельчении ее структуры от перлита к сорбиту закалки и троскиту закалки возрастают, однако требуемых от закалки высоких значений не достигают. Структуры перлитного типа являются браком процесса закалки. Их изучают для того, чтобы не допустить брака в производственной деятельности при осуществлении процесса закалки.

Цель закалки — получение структуры мартенсита закалки M_3 , которая достигается при скорости охлаждения аустенита, которая на рис. 4.6 условно обозначена как v_4 . Это значение соответствует критической скорости закалки ($v_4 = v_{кр}$).

Критическая скорость закалки $v_{кр}$ — это та минимальная скорость охлаждения аустенита, при которой образуется мартенсит закалки без структур перлитного типа.

Образование мартенсита закалки происходит, когда температура критической точки Ar_1 резко понижается до значения $A'r_1$, которое обозначают M_n и называют *критической точкой начала мартенситного превращения*.

Интервал скоростей охлаждения аустенита от v_3 до v_4 называют переходной областью, а область, в которой скорости охлаждения выше $v_{кр}$, — мартенситной.

Мартенсит закалки — это пересыщенный твердый раствор углерода в кристаллической решетке α -железа. Напомним, что равновесный твердый раствор углерода в α -железе называется ферритом. Кристаллическая решетка α -железа является объемно-центрированной кубической (см. рис. 3.1, а), феррит содержит не более 0,03 % углерода.

При образовании мартенсита происходит перестройка решетки ГЦК аустенита в ОЦК α -железа. Избыточное число атомов углерода, находящихся в кристаллической решетке α -железа, приводит к искажению этой решетки, превращает ее в тетрагональную (от греч. *tetra* — четыре и *gōnia* — угол), в которой отношение периодов c/a больше единицы. В элементарной ячейке кристаллической решетки мартенсита (рис. 4.7) располагается столько атомов углерода С, сколько их содержалось в элементарной ячейке решетки аустенита (ГЦК). Степень искажения кристаллической решетки характеризуется отношением периодов решетки c/a .

Пропорциональное содержанию углерода в стали искажение кристаллической решетки мартенсита закалки приводит к соответствующему росту его прочности и твердости HRC (рис. 4.8).

Отметим следующие особенности мартенситного превращения:

- мартенсит закалки образуется бездиффузионным путем;
- механизмом формирования структуры мартенсита закалки является мгновенный сдвиг атомных плоскостей кристаллической решетки аустенита;

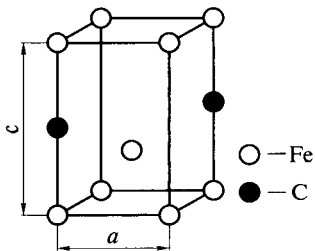


Рис. 4.7. Элементарная ячейка кристаллической решетки мартенсита ($c/a > 1$)

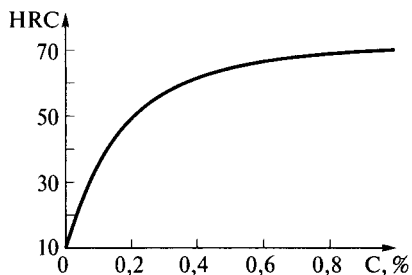


Рис. 4.8. Влияние содержания углерода в стали на твердость HRC мартенсита

- мартенсит закалки образуется с огромной скоростью (скорость роста его кристаллов около 1 000 м/с, т.е. приблизительно со скоростью пули на вылете из канала ствола);

- при образовании мартенсита закалки объем стали увеличивается примерно на 1,15 %;

- кристаллические решетки аустенита и мартенсита закалки имеют общие атомные плоскости кристаллической решетки.

Из рассмотренных представленных особенностей мартенситного превращения следуют важные для технологии процесса закалки выводы:

- мгновенное возрастание объема стали в процессе образования мартенсита закалки приводит к большим внутренним напряжениям в объеме закаливаемой детали. Если их величина превысит прочностные свойства стали, то деталь необратимо деформируется;

- с учетом общности атомных плоскостей кристаллических решеток аустенита и образующегося из него мартенсита закалки для формирования мартенсита закалки с мелкими структурными фрагментами, который обладает лучшим комплексом физико-механических свойств, необходимо иметь мелкозернистый аустенит.

Первые кристаллы мартенсита, представляющие собой пластины, обычно ориентированы один относительно другого под углом 60 или 120° (рис. 4.9). Последующие кристаллы располагаются или параллельно первым, или под углом к ним. Размеры пластин мартенсита определяются величиной исходного зерна аустенита: чем оно больше, тем крупнее пластины мартенсита. В плоскости шлифа пластины имеют вид игл, и в микроскопе видна игольчатая структура (см. рис. 4.9, стадия 4).

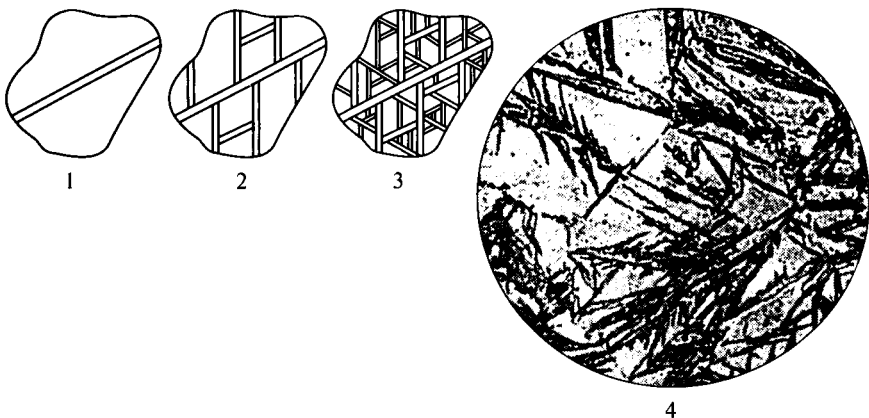


Рис. 4.9. Схема образования пластин мартенсита в зерне аустенита:

1—4 — последовательные стадии процесса

В низкоуглеродистых сталях формируется так называемый *речный мартенсит*: кристаллы в форме тонких реек, скомпонованных в массивный пакет. Для высокоуглеродистых сталей характерно образование *пластинчатого мартенсита*: кристаллы в виде обособленных пластин, в промежутках между которыми сохраняется аустенит.

Наиболее полное представление о превращениях аустенита при разных степенях переохлаждения дает диаграмма его изотермического превращения, которую строят в координатах температура — время. Чтобы отразить большой интервал времени, например от 1 с до 1 сут, используют логарифмическую шкалу ($\lg \tau$).

На рис. 4.10 приведена диаграмма изотермического превращения аустенита стали У8. Левая С-образная кривая диаграммы характеризует начало перлитного превращения аустенита, а правая — его окончание. Используя данную диаграмму, можно определить время, необходимое для полного завершения перлитного превращения.

До начала перлитного превращения аустенит находится в переохлажденном состоянии (см. на диаграмме область левее первой (левой) С-образной кривой).

Устойчивость аустенита в значительной мере зависит от степени переохлаждения. Наименьшую устойчивость аустенит имеет при температуре около 550°C . Для углеродистой эвтектоидной стали продолжительность устойчивости переохлажденного аустенита при

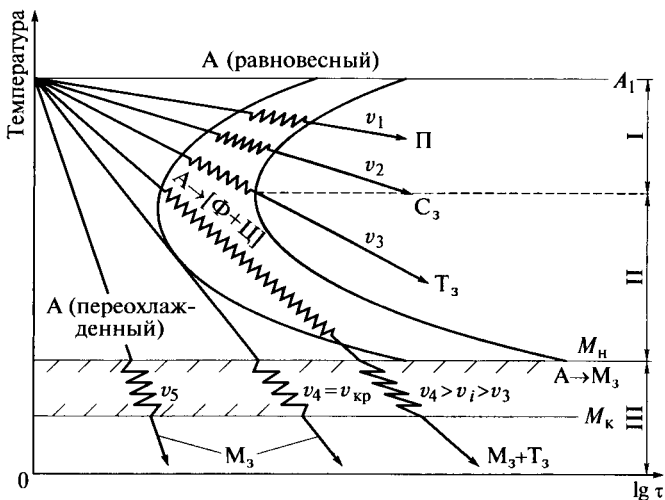


Рис. 4.10. Диаграмма изотермического превращения аустенита стали У8: v_i — промежуточная скорость охлаждения, $v_4 > v_i > v_3$; I — перлитная область; II — переходная область; III — мартенситная область; остальные обозначения см. на рис. 4.6

такой температуре составляет 1...2 с. Для сравнения, при 700 °С время устойчивости 10 с, а при 300 °С — около 1 мин.

Преобразование аустенита в мартенсит начинается при определенной температуре начала мартенситного превращения M_n . Для того чтобы мартенситное превращение завершилось, необходимо непрерывное охлаждение аустенита при температурах ниже точки M_n . Если охлаждение не проводить, то превращение аустенита в мартенсит прекратится.

По достижении определенной температуры M_k дальнейшее превращение аустенита в мартенсит заканчивается (эта температура называется *критической точкой конца мартенситного превращения*). Если теоретическая температура M_k ниже температуры, реально достигаемой в процессе охлаждения при проведении закалки (обычно это около 20 °С), то после закалки в структуре сохраняется остаточный аустенит $A_{ост}$ (см. рис. 4.6).

Наклонные нисходящие линии на диаграмме (рис. 4.10) характеризуют режим процесса охлаждения аустенита, угол их наклона указывает на скорость охлаждения. Чем круче угол наклона линии, тем выше скорость охлаждения аустенита. При охлаждении аустенита с минимальной скоростью v_1 он превращается в перлит П, при скорости v_2 получают сорбит закалки S_3 , а при скорости v_3 — тростит закалки T_3 . В месте пересечения скорости охлаждения v_3 с С-образной кривой окончания процесса перлитного превращения заканчивается перлитная область.

Когда скорость охлаждения выше, чем при образовании тростита, но недостаточна для получения мартенсита (интервал скорости охлаждения $v_3 - v_4$), происходит промежуточное превращение, для которого характерны особенности как перлитного, так и мартенситного превращений. В результате промежуточного превращения образуется структура, состоящая из смеси α -фазы и цементита, которая называется *бейнит* или игольчатый тростит.

В зависимости от температур образования различают два вида бейнита: верхний, который образуется в верхнем интервале температур промежуточного превращения, и нижний. По строению верхний бейнит напоминает тростит, а нижний — мартенсит. Прочность и пластичность нижнего бейнита выше, чем верхнего.

Критическая скорость закалки $v_{кр}$ на диаграмме изотермического превращения аустенита соответствует касательной к С-образной кривой начала перлитного превращения.

Диаграмма изотермического превращения аустенита является теоретической основой процессов термической обработки. Однако на этой диаграмме приведены превращения аустенита в условиях изотермической выдержки, т. е. для режима, который в практике термической обработки стали применяется достаточно редко. Поэтому для практических целей используют видоизмененную диаграмму изотермического превращения аустенита с нанесен-

ными линиями равных скоростей охлаждения, называемую *термокинетической диаграммой* (рис. 4.11).

Положение критических точек M_H и M_K (температур начала и конца мартенситного превращения) не зависит от скорости охлаждения и определяется химическим составом стали. Чем больше углерода в аустените, тем ниже располагаются эти температуры (рис. 4.12).

При содержании углерода свыше 0,6% в закаленной стали наряду с мартенситом закалки будет присутствовать остаточный аустенит $A_{ост}$, его кристаллы располагаются между кристаллами мартенсита закалки. Наличие остаточного аустенита снижает твердость закаленной стали, т.е. его присутствие является нежелательным. Поэтому высокоуглеродистую сталь после закалки подвергают разным видам обработки с целью уменьшения содержания остаточного аустенита.

Цель отпуска — устранение хрупкости закаленной стали. Несмотря на высокие твердость и прочность мартенсита закалки, закаленную сталь без дополнительной термической обработки нельзя использовать ни в качестве конструкционного материала, ни как инструментальный материал. Причина заключается в хрупкости мартенсита закалки. Поэтому закаленную сталь всегда подвергают отпуску с целью снижения хрупкости. В зависимости от

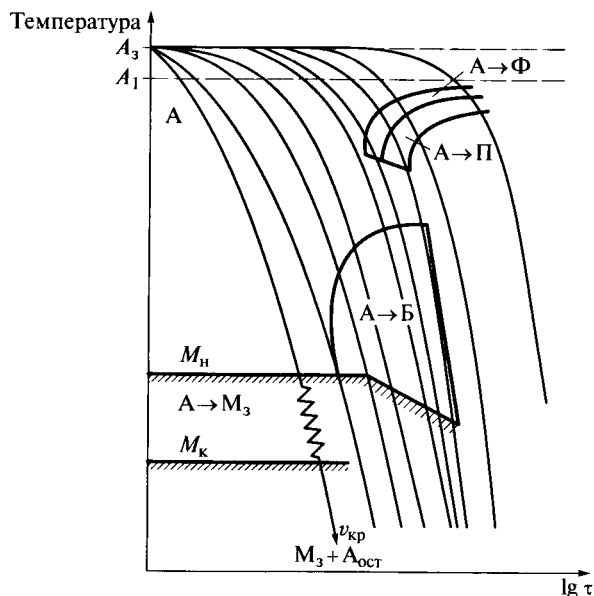


Рис. 4.11. Термокинетическая диаграмма:
Б — бейнит; остальные обозначения см. на рис. 4.6

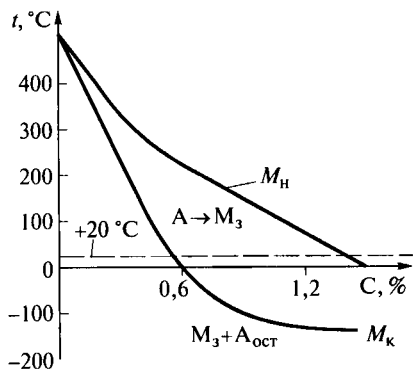


Рис. 4.12. Влияние содержания углерода в сплаве на температуру критических точек M_H и M_K :

A , $A_{ост}$ — аустенит и остаточный аустенит; M_3 — мартенсит закалки

температуры нагрева различают три вида отпуска: низкий, средний и высокий.

Низкий отпуск проводят путем нагрева в интервале температур 100...200 °С. В процессе выдержки при этих температурах атомы углерода из твердого раствора переходят в химическое соединение с железом, называемое ϵ -карбидом, которое отличается от цементита Fe_3C (тоже химическое соединение железа с углеродом) наличием общих атомных плоскостей кристаллических решеток с мартенситом, т.е. ϵ -карбид не имеет границ раздела с мартенситом. Поэтому низкий отпуск закаленной стали не вызывает видимых изменений структуры, наблюдаемой в оптическом микроскопе. Изменения происходят на кристаллическом уровне структуры. Выход атомов углерода из твердого раствора приводит к уменьшению степени искажения кристаллической решетки α -железа. Тетрагональная кристаллическая решетка мартенсита закалки превращается в близкую к кубической кристаллическую решетку *мартенсита отпуска* M_o , для кристаллической решетки которого отношение параметров $c/a \rightarrow 1$.

Изменение кристаллической структуры приводит к соответствующему изменению свойств. Твердость закаленной стали после низкого отпуска остается практически неизменной, однако внутренние напряжения стали снижаются, что позволяет использовать ее для изготовления режущего инструмента. Низкому отпуску подвергают также трущиеся поверхности деталей машин.

Средний отпуск проводят в интервале температур 350...500 °С. Выдержка при этих температурах приводит к обособлению ϵ -карбидов, они выделяются из кристаллической решетки α -железа в самостоятельные кристаллы цементита, которые уже можно наблюдать с помощью оптического микроскопа. Кристаллы выде-

лившегося цементита имеют округлую форму, размер их около 0,3 мкм. Мелкодисперсную двухфазную структуру ($\Phi + \Psi$) называют *троститом отпуска* T_0 . Появление в структуре закаленной стали мягкого феррита приводит к заметному снижению ее твердости (рис. 4.13). Структура троспита отпуска обеспечивает высокую упругость стали.

Средний отпуск рекомендуют для упругих элементов, например, для пружин, рессор и др.

Высокий отпуск проводят при температурах 500...650 °С. Выдержка при этих температурах приводит к укрупнению частиц цементита за счет растворения мелких частиц в более крупных. Образовавшаяся в процессе выдержки закаленной стали в данном интервале температур крупнозернистую структуру ($\Phi + \Psi$) называют *сорбитом отпуска* C_0 . Твердость стали с такой структурой снижается по сравнению с закаленным состоянием. Сорбит отпуска обеспечивает максимальное значение ударной вязкости разрушения. Сочетание закалки с последующим высоким отпускком называют *улучшением*.

Улучшению подвергают детали, испытывающие в процессе работы машины ударные нагрузки, например, несущие оси автомобилей.

Обратим внимание, что структуры, полученные в процессе охлаждения аустенита (тростит закалки и сорбит закалки) и полученные в процессе термической обработки мартенсита закалки (тростит отпуска и сорбит отпуска) при одном и том же фазовом составе [$\Phi + \Psi$] различаются структурой. Цементит в структурах перлитного типа (T_3 и C_3) имеет пластинчатую форму (рис. 4.14), а в структурах отпуска (T_0 и C_0) — зернистую. Структурные особенности определяют различие свойств структур перлитного типа и структур отпуска. Если структуры отпуска обладают комплексом ценных потребительских свойств, то наличие структур перлитного типа в закаленной стали является браком. Сорбит за-

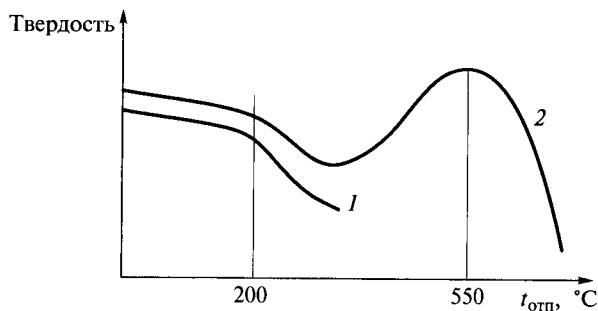


Рис. 4.13. Влияние температуры отпуска на твердость закаленных сталей:
1 — углеродистых; 2 — легированных

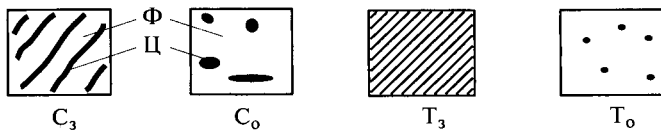


Рис. 4.14. Схема структур сорбита и тростита закалки (C_3 , T_3) и отпуска (C_0 , T_0):

Φ — феррит; Ψ — цементит

калки и тростит закалки имеют низкие показатели ударной вязкости и пластичности.

Прямой переход структур перлитного типа в структуры отпуска невозможен, как и обратный переход структур отпуска в структуры перлитного типа. Для исправления допущенного брака необходимо повторно нагреть деталь до аустенитного состояния, охладить полученную структуру со скоростью выше критической скорости закалки и получить мартенсит закалки. И только высокий и средний отпуск полученного мартенсита закалки позволит получить соответственно сорбит отпуска и тростит отпуска.

Отпускная хрупкость стали прослеживается на зависимости ударной вязкости закаленной стали от температуры отпуска (рис. 4.15). Эта зависимость имеет сложный характер, нулевая точка на графике характеризует практически нулевое значение ударной вязкости КСУ закаленной стали. С повышением температуры отпуска $t_{\text{отп}}$ до 200 °С вязкость стали растет, после чего вязкость резко снижается и при дальнейшем повышении $t_{\text{отп}}$ вновь возрастает до ожидаемого по ходу кривой значения. Провал значений ударной вязкости в этом интервале температур называют *отпускной хрупкостью I рода*. Этому дефекту подвержены как углеродистые, так

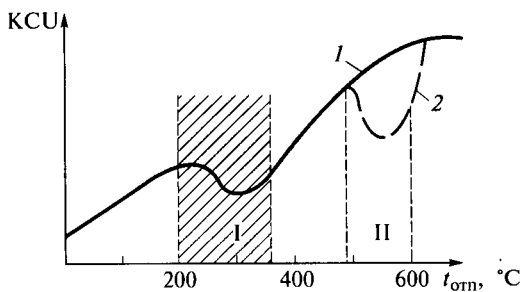


Рис. 4.15. Зависимость ударной вязкости КСУ закаленной стали от температуры отпуска $t_{\text{отп}}$:

1 — быстрое охлаждение; 2 — медленное охлаждение; I, II — отпускная хрупкость соответственно I и II рода

и легированные стали. Интервал температур 200... 350 °С считают запрещенным для проведения отпуска. Для устранения обнаруженной отпускной хрупкости I рода достаточно нагреть стальную деталь до температуры выше 350 °С и далее вести охлаждение с любой скоростью — дефект отпускной хрупкости I рода больше не проявится. Поэтому отпускную хрупкость I рода называют *необратимой*.

Проявление отпускной хрупкости I рода объясняют неравномерным по сечению зерна превращением однофазной структуры мартенсита в двухфазную структуру тростита отпуска. Превращение сопровождается уменьшением объема стали. Дефекты кристаллического строения, которые служат центрами кристаллизации, сконцентрированы по границам зерен. В интервале температур 200... 350 °С превращение мартенсита в тростит отпуска с соответствующей усадкой происходит только по границам зерен, а внутренняя часть зерна сохраняет структуру мартенсита. Это вызывает внутренние напряжения, которые и проявляются в падении ударной вязкости стали.

Следующее снижение ударной вязкости происходит при температуре около 550 °С. Это снижение вязкости стали, называемое *отпускной хрупкостью II рода*, проявляется при отпуске только легированных сталей. Для устранения выявленной отпускной хрупкости II рода стальную деталь нагревают до 650 °С и охлаждают. При высокой скорости охлаждения отпускная хрупкость не проявляется, а при медленном охлаждении она возникает вновь. Поэтому отпускную хрупкость II рода называют *обратимой*.

Причиной отпускной хрупкости II рода считают диффузию к границам зерен фосфора, который всегда присутствует в стали. Скопление фосфора на границах зерен приводит к охрупчиванию стали. При медленном охлаждении нагретой до 650 °С закаленной легированной стали фосфор успевает сконцентрироваться на границах зерен, и сталь охрупчивается. При быстром охлаждении фосфор не успевает достичь границ зерен, и отпускной хрупкости II рода для стали удастся избежать.

4.3.2. Технология

Температура закалки. Результаты закалки во многом зависят от правильного выбора температуры нагрева стали для закалки (рис. 4.16).

Доэвтектоидные стали, нагретые до температуры выше температуры A_{c3} , и заэвтектоидные стали, нагретые до температуры выше температуры A_{cm} , имеют аустенитную структуру, т. е. полностью состоят из аустенита А. Поэтому закалку сталей с температур нагрева выше температур A_{c3} или A_{cm} называют *полной*.

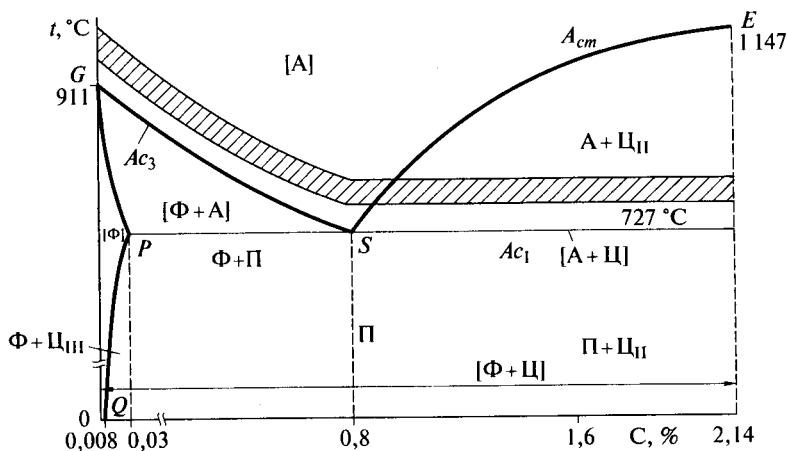


Рис. 4.16. Левый нижний угол диаграммы состояния Fe—C для выбора температуры нагрева для полной и неполной закалки стали:

G, S, E, P, Q — стандартные узловые точки диаграммы; $[A], [\Phi], [\Phi + A], [\Phi + Ц]$ — однофазные (аустенит, феррит) и двухфазные (феррит + аустенит и феррит + цементит) области диаграммы; $A + Ц_{II}, П + Ц_{II}, П, \Phi + П, \Phi + Ц_{III}$ — структурные составляющие двухфазных областей; A_{c3}, A_{cm} — верхние критические точки соответственно доэвтектоидных и заэвтектоидных сталей при нагревании; A_{c1} — нижняя критическая точка при нагревании всех сталей (727°C)

В доэвтектоидных сталях при температурах нагрева $A_{c1} < t < A_{c3}$ наряду с аустенитом присутствует феррит, т. е. их структура $\Phi + A$. В заэвтектоидных сталях при температурах нагрева $A_{c1} < t < A_{cm}$ наряду с аустенитом присутствует вторичный цементит, т. е. структура стали $(A + Ц_{II})$ также не полностью аустенитная. Поэтому закалку сталей с температур нагрева $A_{c1} < t < A_{c3}$ или A_{cm} называют *неполной*.

В структуре доэвтектоидной стали после неполной закалки наряду с мартенситом будут также присутствовать участки мягкого феррита, что снижает твердость закаленной стали. Поэтому доэвтектоидные стали подвергают полной закалке.

Если для закалки заэвтектоидной стали выбрать температуру нагрева выше температуры A_{cm} , то по ряду причин это приведет к снижению потребительских свойств изделий из такой закаленной стали.

Во-первых, вторичный цементит растворится в аустените, что несколько уменьшит твердость закаленной стали, так как твердость цементита (10 000 МПа) больше твердости мартенсита (7 000 МПа). Во-вторых, содержание углерода в аустените вследствие растворения в нем цементита увеличится, что приведет к значительному снижению температуры конца мартенситного превращения (критической точки M_k (см. рис. 4.12)). Вследствие этого

содержание в закаленной стали остаточного аустенита резко возрастает и соответственно снизится ее твердость, так как твердость аустенита (см. табл. 3.1) гораздо ниже твердости мартенсита.

Кроме того, нагрев выше температуры A_{cm} приводит к росту зерна аустенита и, как следствие, формированию крупноиглочатой структуры мартенсита, что отрицательно влияет на физико-механические свойства закаленной стали. Поэтому заэвтектоидные стали подвергают неполной закалке.

Допустимый интервал температуры, выбранный для нагрева стали, предназначенной к закалке, устанавливают исходя из необходимости обеспечить минимальный размер зерна аустенита. В противном случае крупное зерно аустенита приведет к формированию мартенсита с крупными фрагментами структуры, т.е. к снижению пластичности стали.

Склонность стали к росту зерна аустенита при нагревании до температуры выше температуры критической точки A_{c1} характеризует так называемое *наследственное зерно*. При этом в наследственно мелкозернистой стали зерно аустенита при ее нагревании не растет (рис. 4.17). Росту зерна препятствуют дисперсные карбиды и нитриды специально вводимых в сталь легирующих элементов, локализованные по границам раздела зерен. При достижении температуры около $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ карбиды начинают растворяться в аустените, после чего зерно аустенита начинает быстро расти, так как устраняются факторы, препятствующие росту зерна.

У наследственно крупнозернистой стали ничто не препятствует росту зерна, поэтому рост начинается вскоре после перехода через критическую точку. Наследственно мелкозернистая сталь не склонна к перегреву, так как интенсивный рост зерна начинается при значительно более высокой температуре, чем у наследственно крупнозернистой. Поэтому интервал закалочных температур у наследственно мелкозернистых сталей шире, чем у наследственно крупнозернистых.

Наследственную зернистость стали определяют по эталонной шкале зернистости (см. рис. 3.19). Предварительно сталь нагревают до таких температур, при которых у наследственно мелкозер-

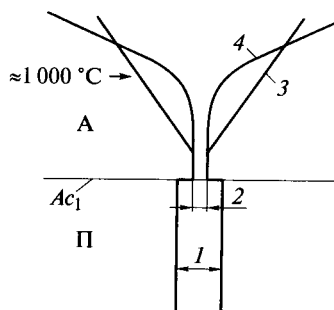


Рис. 4.17. Наследственное зерно стали при ее нагревании:

1 — размер исходного зерна перлита П; 2 — размер начального зерна аустенита А; 3 — рост зерна наследственно крупнозернистой стали; 4 — то же, наследственно мелкозернистой; A_{c1} — нижняя критическая точка при нагревании стали ($727\ ^\circ\text{C}$)

нистой стали зерно еще не растет, а у крупнозернистой уже выросло.

Стали, у которых при таких температурах зернистость соответствует баллам 1—4, считают наследственно крупнозернистыми, а стали с зернистостью 5—10 баллов — наследственно мелкозернистыми.

Время нагрева деталей зависит от нагревающей среды. При нагреве в электрических воздушных печах скорость нагрева составляет 1 мин/мм сечения изделия. Скорость нагрева в соляной ванне в 2 раза выше, чем в электрической печи, а в расплавленном металле, в качестве которого обычно используют свинец, скорость нагрева может быть выше в 4 раза.

По достижении заданной температуры нагрева проводят выдержку для полного прогрева деталей по сечению и для завершения всех фазовых превращений и выравнивания состава аустенита по объему. Чем выше температура нагрева, тем продолжительность выдержки должна быть меньше. Обычно время выдержки принимают равным 20 % времени нагрева садки до заданной температуры печи.

Закалочные среды. Охлаждающая среда должна обеспечивать высокую скорость охлаждения закаливаемого изделия при температурах наименьшей устойчивости переохлажденного аустенита (около 550 °С), чтобы предупредить его превращение в структуры перлитного типа.

В интервале температур M_n — M_k начала и конца мартенситного превращения, напротив, целесообразно более медленное охлаждение с целью уменьшения внутренних напряжений.

В качестве закалочных сред для углеродистых сталей, имеющих высокую критическую скорость закалки, применяют воду и разные водные растворы, а для легированных сталей, имеющих небольшую критическую скорость закалки, используют масло и охлаждение на воздухе.

Вода как закалочная среда обеспечивает большую скорость охлаждения, но обладает существенным недостатком: температурная зависимость охлаждающей способности воды противоположна оптимальной для закалки. В области высоких температур, когда необходима высокая скорость охлаждения, охлаждающая способность воды минимальна, а при температурах образования мартенсита закалки вода имеет высокую скорость охлаждения.

Для исправления ситуации используют добавки к воде разных химикатов (соли, кислоты, щелочи, полимеры и др.) с целью снизить скорость охлаждения аустенита в интервале температур M_n — M_k и уменьшить чувствительность охлаждающей способности полученных растворов к колебаниям температуры.

Охлаждение в минеральном масле происходит медленнее и более равномерное, чем в воде и водных растворах. Кроме того, охлажда-

ющая способность масла не изменяется с повышением температуры в пределах 20... 150 °С.

К недостаткам масла относятся его огнеопасность и загущение с течением времени, что ухудшает его закаливающую способность. Кроме того, масло пригорает к поверхности детали и образует налет, который называют *пригар*.

Способы закали. Оптимальный способ закали выбирают в зависимости от состава стали, формы и размеров детали. Чем выше содержание углерода в стали, тем больше ее объемные изменения и вероятность образования трещин, т.е. тем тщательнее нужно выбирать способ охлаждения.

Существующие способы закали реализуют с разными режимами охлаждения.

Простая заковка в одном охладителе (рис. 4.18, I) как самая несложная в исполнении получила наиболее широкое применение. Нагретую до определенной температуры деталь погружают в закалочную среду и оставляют в ней до полного охлаждения. Этот способ применяют для мелких деталей простой геометрической формы из углеродистых и легированных сталей.

Детали из углеродистых сталей диаметром более 5 мм охлаждают в воде, а для деталей меньшего диаметра используют масло. Легированные стали охлаждают также в масле. Иногда детали перед погружением в закалочную жидкость некоторое время охлаждают на воздухе (подстуживают) с целью уменьшения внутренних напряжений. При таком способе закали, называемом *закалкой с подстуживанием*, необходимо следить, чтобы температура

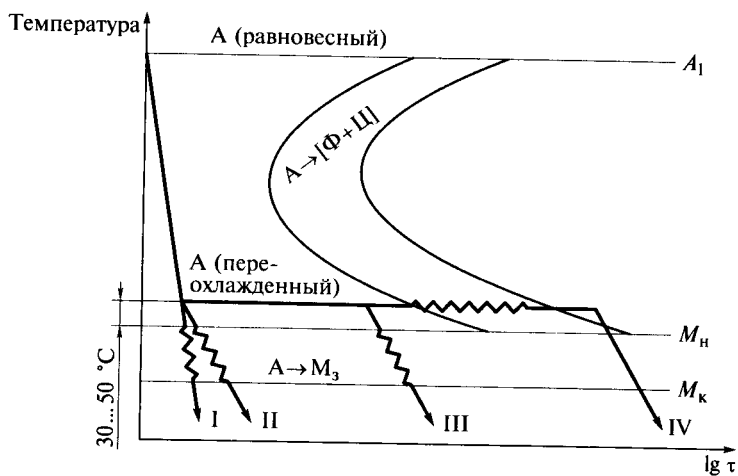


Рис. 4.18. Способы закали:

I — простая в одном охладителе; II — прерывистая; III — ступенчатая; IV — изотермическая; остальные обозначения см. на рис. 4.10

детали не опустилась ниже температуры критической точки A_{r3} для доэвтектоидных сталей и A_{r1} для заэвтектоидных.

Прерывистая закалка (рис. 4.18, II) проводится в двух средах. Нагретую деталь сначала охлаждают в воде до температуры несколько выше температуры начала мартенситного превращения M_n , а затем быстро переносят в другую среду (в масло, расплавленную селитру или на воздух), где охлаждение протекает медленнее, чем в воде. При этом достигается уменьшение внутренних напряжений, связанных с превращением аустенита в мартенсит.

Данный способ применяют при закалке высокоуглеродистых сталей, его проведение требует от термиста высокой квалификации, так как трудно установить и отрегулировать время выдержки детали в воде. Обычно оно очень мало и исчисляется секундами.

Ступенчатая закалка (рис. 4.18, III) также обеспечивает медленное прохождение мартенситного интервала. Нагретая деталь сначала охлаждается в закалочной среде, имеющей температуру несколько выше температуры M_n , и выдерживается в ней до выравнивания температуры по всему сечению.

Время выдержки ограничено временем начала перлитного превращения аустенита, чтобы не вызвать превращения аустенита в бейнит.

Затем следует окончательное охлаждение на воздухе, во время которого происходит превращение аустенита в мартенсит заковки ($A \rightarrow M_3$). При ступенчатой закалке уменьшаются объемные изменения, коробление и опасность возникновения трещин. В период охлаждения на воздухе ведут правку изделий, склонных к короблению.

Для углеродистых сталей ступенчатая закалка применима лишь для изделий диаметром не более 10 мм, а для легированных сталей — до 30 мм. Ограничение связано с тем, что продолжительность периода, необходимого для выравнивания температурного поля более крупных изделий, больше интервала времени до начала перлитного превращения аустенита, т.е. в закаленной стали могут появиться структуры перлитного типа.

Изотермическая закалка (рис. 4.18, IV) проводится по такой же схеме, как и ступенчатая, но с более продолжительной выдержкой в закалочной среде. При такой выдержке происходит изотермический распад аустенита с образованием бейнита. Продолжительность выдержки в закалочной среде зависит от устойчивости переохлажденного аустенита при температурах выше температуры M_n и определяется по диаграмме изотермического превращения аустенита для каждой марки стали. Изотермической закалке подвергают легированные стали. Отпуск после изотермической закалки не проводят.

В качестве охлаждающих сред при ступенчатой и изотермической закалке применяют расплавленные соли (например, 55 % KNO_3

и 45 % NaNO_2) или расплавленные щелочи (20 % NaOH и 80 % KOH). Добавление воды в расплав щелочей и солей увеличивает скорость охлаждения.

При *закалке с самоотпуском* нагретую деталь рабочей частью погружают в воду и вынимают после кратковременной выдержки. За счет теплоты той части детали, которая не погружалась в воду, рабочая часть изделия нагревается до температуры, необходимой для осуществления отпуска.

К достоинствам данного способа следует отнести минимальную потребность в технологическом оборудовании: нагревательные устройства для проведения отпуска не используются.

Технологической особенностью закалки с самоотпуском является необходимость экспериментального определения параметров процесса для каждого вида закаливаемой детали. Отработка технологического процесса и последующее ведение процесса требует больших затрат ручного труда, причем все технологические операции должен выполнять технический персонал высокой квалификации.

Поверхностную закалку применяют с целью получения высокой твердости поверхностного слоя детали при сохранении вязкой сердцевины.

Суть способов поверхностной закалки состоит в том, что поверхностные слои детали необходимо быстро нагреть до температур в интервале выше температуры нижней A_{c1} и верхней A_{c3} критических точек, обеспечив неравномерное распределение температуры в сечении детали (рис. 4.19), и далее провести быстрое охлаждение. При этом слой металла, нагретый выше температуры A_{c3} (зона I), получит полную закалку; слой, нагретый до температуры в интервале $A_{c1} - A_{c3}$ (зона II), получит неполную закалку, а материал сердцевины детали, нагретый до температуры ниже температуры A_{c1} (зона III), не претерпит никаких превращений при охлаждении.

При поверхностной закалке поверхностные слои металла нагреваются значительно выше температуры A_{c3} (обычно $A_{c3} + 150 \dots 200$ °C), однако это не приводит к перегреву, так как скорость нагрева очень велика, а выдержка при температуре нагрева практически отсутствует.

Наиболее распространенными методами поверхностного нагрева являются индукционный нагрев токами высокой и промышленной частоты и нагрев пламенем ацетиленокислородной или газовой горелки.

Закалка при нагреве токами высокой частоты (ТВЧ) применяется для конструкционных сталей с содержанием углерода 0,3...0,5 %. Нагрев достигается за счет теплового действия электрического тока, индуцируемого в детали, помещенной в переменное магнитное поле. Для нагрева деталь 1 (рис. 4.20) помеща-

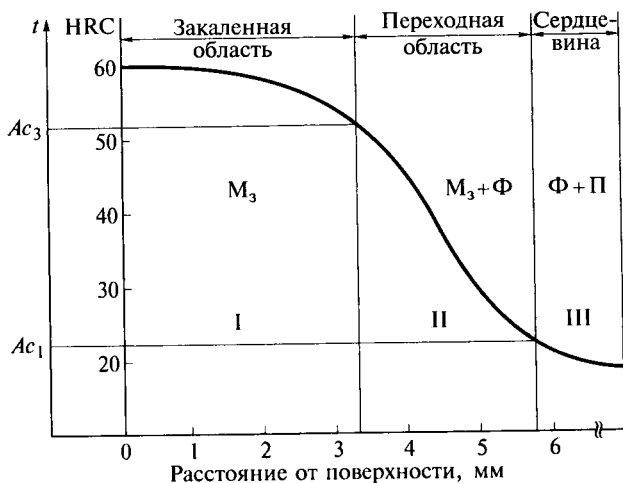


Рис. 4.19. Структура и твердость по сечению детали после поверхностной закалки:

A_{c1} , A_{c3} — температуры соответственно нижней и верхней критических точек при нагревании; M_3 , Φ , P — структурные составляющие (мартенсит, феррит, перлит); I—III — структурные зоны в сечении закаленной детали

ют в индуктор 2, представляющий собой один или несколько витков медной водоохлаждаемой трубки. При протекании по индуктору электрического тока высокой частоты создается переменное магнитное поле, силовые линии 3 которого пронизывают установленную в индуктор деталь. В результате в поверхностном слое детали возникают вихревые токи, вызывающие нагрев этого слоя до высоких температур. Для закалки нагретая деталь перемещается в зону охлаждения водой.

Скорость нагрева ТВЧ во много раз превышает скорость нагрева в печах. Чем больше скорость нагрева в области фазовых превращений, тем выше должна быть температура нагрева для закалки с целью получения оптимальной структуры и максимальной твердости. Например, при печном нагреве температура закалки стали, содержащей 0,4 % С, составляет около 850 °С. При нагре-

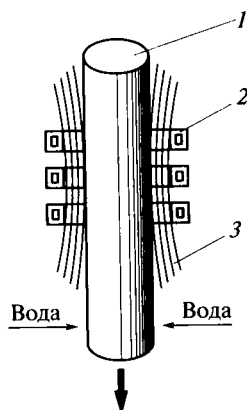


Рис. 4.20. Схема индукционного нагрева:

1 — деталь; 2 — индуктор; 3 — силовые линии магнитного поля; \rightarrow — направление перемещения детали при закалке ТВЧ

ве ТВЧ со скоростью $250\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ — около $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при скорости нагрева $500\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ — около $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Несмотря на более высокие температуры закалки, размер зерна аустенита меньше, чем при объемной закалке. Это объясняется высокой скоростью нагрева и отсутствием выдержки при температуре нагрева.

Из мелкозернистого аустенита образуется мелкоигольчатый мартенсит, который обладает большей твердостью, чем крупноигольчатый. Например, сталь, содержащая $0,4\%$ С, после объемной закалки имеет твердость около 55 HRC, после закалки ТВЧ — около 60 HRC. При этом повышается предел выносливости.

Микроструктура стали по сечению детали, закаленной с нагревом ТВЧ, представлена мелкоигольчатым мартенситом на рабочей поверхности детали, ниже переходный слой состоит из мартенсита и феррита, а сердцевина детали имеет исходную структуру стали.

Толщина закаленного слоя зависит от глубины проникновения тока, которая определяется частотой переменного тока: чем больше частота тока, тем толщина слоя меньше. Для получения слоя толщиной 1 мм оптимальная частота тока должна составлять около 60 000 Гц, для слоя 2 мм — около 15 000 Гц, а для слоя 4 мм — 4 000 Гц.

Токи высокой частоты получают с помощью машинных (до 10 000 Гц) или ламповых (свыше 10 000 Гц) генераторов.

Закалка индукционным нагревом имеет ряд преимуществ по сравнению с термической обработкой при обычном нагреве. При ее использовании улучшается качество изделий (уменьшается деформация, практически полностью устраняются окисление и обезуглероживание) и значительно повышается производительность процесса закалки.

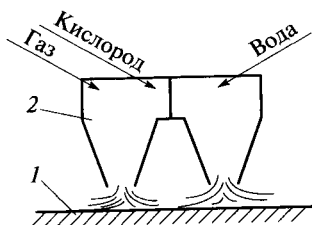
Наиболее рационально использовать индукционный нагрев для закалки однотипных деталей в условиях серийного производства, так как технология ТВЧ позволяет механизировать и автоматизировать процесс закалки и практически устранить затраты ручного труда.

Недостатком способа индукционного нагрева является необходимость изготовления нового индуктора для каждого вида деталей. Кроме того, его сложно использовать для закалки крупногабаритных деталей, так как их индукционный нагрев требует несоизмеримо большой установочной мощности генератора высокочастотного тока, что экономически не выгодно. Для поверхностной закалки крупногабаритных деталей рекомендуют использовать газопламенный нагрев.

При **закалке с газопламенным нагревом** поверхность 1 (рис. 4.21) детали нагревают равномерно газовой горелкой 2 (например, температура ацетиленокислородного пламени достигает $3\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$). В ре-

Рис. 4.21. Схема поверхностной закалки с газопламенным нагревом:

1 — поверхность детали; 2 — газовая горелка



в результате подвода большого количества теплоты поверхность детали быстро нагревается до температуры, необходимой для проведения закалки, тогда как сердцевина детали нагреться не успевает. Последующее быстрое охлаждение водой обеспечивает закалку поверхностного слоя.

В качестве горючего в этом способе нагрева используют, главным образом, ацетилен, а также природный газ, керосин и др.

Достигаются толщина закаленного слоя в пределах 2...4 мм и твердость 50...56 HRC.

В тонком поверхностном слое образуется мартенсит, а в нижележащих слоях структура состоит из мартенсита и тростита.

Основными факторами, влияющими на толщину закаленного слоя, являются скорость передвижения закалочной горелки по поверхности закаливаемой детали, а также расход горючего и кислорода.

В результате газопламенной закалки получается чистая, без следов окисления и обезуглероживания поверхность, деформация изделий в процессе закалки небольшая.

Для получения высокого качества закалки необходимо изделия перед газопламенной закалкой подвергать отжигу или нормализации.

Газопламенная закалка широко применяется в мелкосерийном и индивидуальном производстве.

Обработка холодом. Для многих промышленных сталей температура окончания мартенситного превращения (точка M_k) находится ниже 0°C , следовательно, после закалки в структуре имеется остаточный аустенит $A_{\text{ост}}$. Чем ниже в зоне отрицательных температур расположена точка M_k , тем больше содержание $A_{\text{ост}}$ в структуре закаленной стали.

Чтобы уменьшить содержание остаточного аустенита в структуре стали после закалки, ее подвергают воздействию холодом, т.е. охлаждают до отрицательных температур. При этом в металле происходит возобновление мартенситного превращения.

Температура охлаждения в области отрицательных температур зависит от положения точки M_k . Охлаждение до температур, лежащих значительно ниже точки M_k , увеличения количества мартенсита не вызывает.

Увеличение количества мартенсита за счет превращения остаточного аустенита вызывает повышение твердости, стабилизацию размеров, увеличение объема, повышение ферромагнитных характеристик.

Эффект обработки холодом определяется количеством превращенного при отрицательных температурах аустенита. Чем ниже лежит точка M_k , тем больше остаточного аустенита превращается в мартенсит, тем больший эффект от обработки.

Обработка холодом целесообразна для сталей, у которых температура конца мартенситного превращения лежит ниже комнатной температуры. Сюда относятся углеродистые стали, содержащие свыше 0,6 % С, и легированные стали, содержащие свыше 0,4 % С.

На практике обработка холодом применяется в следующих случаях: для стабилизации размеров калибров, колец шарикоподшипников и других особо точных изделий; для повышения магнитных характеристик стальных магнитов. Технологически режим термической обработки в данном случае складывается из закалки, обработки холодом и последующего отпуска.

Дефекты закалки. К наиболее распространенным дефектам закалки относятся деформация, коробление и появление трещин. Причиной таких дефектов являются внутренние закалочные напряжения. Коробление происходит в том случае, если величина закалочных напряжений выше предела текучести, а трещины или полное разрушение детали — если закалочные напряжения превышают предел прочности.

Внутренние напряжения, возникающие при закалке, делят на тепловые и структурные.

Тепловые напряжения возникают вследствие неравномерного охлаждения поверхности и сердцевины изделия, т. е. они вызваны перепадом температур по сечению изделия.

Структурные напряжения связаны с процессом превращения аустенита в мартенсит.

Тепловые и структурные напряжения возникают и проявляются в процессе закалки одновременно, т. е. действие их необходимо суммировать. В зависимости от соотношения тепловых и структурных напряжений поверхность закаленного изделия испытывает действие остаточных растягивающих или сжимающих напряжений. Наиболее опасны растягивающие напряжения, которые возникают в основном за счет структурных напряжений. Величина структурных напряжений тем больше, чем выше температура нагрева для закалки и больше скорость охлаждения в интервале температур $M_n - M_k$.

Для уменьшения структурных напряжений необходимо не допускать перегрева стали и уменьшать скорость охлаждения при температурах ниже температуры M_n . Склонность к образованию

трещин возрастает с увеличением содержания углерода в стали, а также при наличии концентраторов напряжений, которыми являются места резкого изменения сопряженных сечений изделия, острые кромки и др.

Для предупреждения образования трещин рекомендуется при конструировании изделий избегать резких переходов от сечения к сечению и других возможных концентраторов напряжений.

Коробление наблюдается при неравномерном и высоком нагреве для закалки, неправильном положении детали при охлаждении в процессе закалки, высокой скорости охлаждения в интервале температур мартенситного превращения. Особенно сильно коробятся длинные и тонкие детали. Для уменьшения коробления детали используют способ охлаждения в штампах и приспособлениях.

Окисление и обезуглероживание поверхности происходят при нагреве в пламенных или электрических печах без контролируемых газовых сред. Изменение химического состава поверхностного слоя детали приводит к необходимости увеличивать припуск на шлифование, что удорожает и усложняет технологию изготовления деталей.

Для предотвращения окисления или обезуглероживания необходимо применять защитные контролируемые газовые среды.

Нагрев в соляных ваннах или расплавленном металле также предохраняет поверхность детали от окисления и обезуглероживания.

Перегрев проявляется в укрупнении зерна аустенита, а следовательно, в укрупнении после закалки игл мартенсита и получении крупнозернистого излома. Это приводит к хрупкости закаленных деталей, и в них при закалке могут образоваться трещины. При обработке мелких деталей нужно обращать особое внимание на предотвращение перегрева, особенно опасна загрузка печи большими партиями мелких закаливаемых деталей, так как при этом неизбежны неодинаковые условия нагрева. Перегрев устраняется повторной закалкой.

Недостаточная твердость поверхности изделий из закаленной стали может быть вызвана низкой температурой закалки или недостаточно интенсивным охлаждением, т.е. охлаждением со скоростью, меньшей критической.

При нагреве до температуры ниже A_{c1} в структуре отсутствует аустенит, вследствие чего при любой скорости охлаждения в структуре стали мартенсит закалки будет отсутствовать.

При нагреве до температур $A_{c1} < t < A_{c3}$ в структуре стали наряду с аустенитом будет присутствовать феррит, который не закаливается. Наличие в закаленной стали мягкого феррита также снижает ее твердость.

При скорости охлаждения аустенита менее критической скорости закалки $v_{кр}$ структура закаленной стали состоит из нежела-

тельных продуктов перлитного типа: сорбита и тростита закалки, которые также снижают твердость. Для устранения такого дефекта необходимо повысить температуру нагрева печи, а также применить более интенсивное охлаждение, т. е. энергично перемещать деталь в закалочной жидкости или заменить закалочную жидкость.

Образование мягких пятен вызвано неравномерным охлаждением детали из-за образования в отдельных местах пузырьков пара, сохранением приставшей окалины, кроме того оно связано с местами захвата закалочными клещами и т. д. Для предотвращения этого дефекта необходимо закалочную жидкость подводить к деталям под давлением или энергично перемещать деталь в закалочной жидкости; следует удалять окалину перед охлаждением; закалочные клещи должны иметь острые губки, чтобы не быть препятствием охлаждению в местах захвата изделия.

4.4. Закаливаемость и прокаливаемость

Закаливаемость — способность стали приобретать высокую твердость в результате закалки. Закаливаемость зависит в основном от содержания углерода в стали. Чем выше содержание углерода в стали, тем больше ее твердость после закалки за счет высокой твердости мартенсита (см. рис. 4.8).

Прокаливаемость — способность стали закаливаться на определенную глубину от рабочей поверхности детали.

Прокаливаемость оказывает наиболее существенное влияние на физико-механические свойства детали. Большинство ответственных деталей машин подвергают закалке с последующим высоким или средним отпуском. После закалки деталь из стали с высокой прокаливаемостью будет по всему сечению иметь структуру мартенсита закалки. Если деталь изготовлена из стали с меньшей прокаливаемостью, мартенситная структура сформируется только на определенном расстоянии от поверхности детали, а в сердцевине детали образуются структуры перлитного типа, например сорбит закалки S_3 (рис. 4.22). Сорбит закалки является работоспособной структурой, он заметно прочнее перлита и лучше сопротивляется износу при достаточной вязкости.

После высокого отпуска мартенсит закалки преобразуется в сорбит отпуска S_0 , а структуры перлитного типа останутся неизменными. Значения твердости НВ и временного сопротивления (предела прочности при растяжении) σ_B у сорбита закалки, имеющего пластинчатую форму цементита, близки к характеристикам сорбита отпуска, имеющего зернистую форму цементита. Однако критерии пластичности (относительное удлинение при растяжении δ) и вязкости (ударная вязкость КСЧ) для сорбита отпуска значительно выше, чем у сорбита закалки. Это означает,

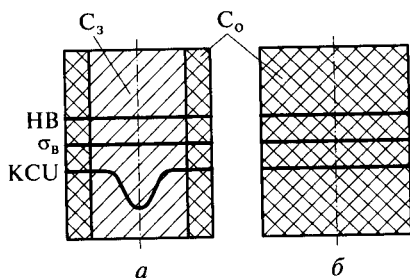


Рис. 4.22. Влияние прокаливаемости на механические свойства стали:
a — сталь с низкой прокаливаемостью; *b* — сталь со сквозной прокаливаемостью; C_3 , C_0 — сорбит закалки и отпуска; HV , σ_B , KCU — показатели физико-механических свойств стали

что в стали с меньшей прокаливаемостью потенциальные возможности материала не в полной мере реализованы в потребительских свойствах детали из этой стали.

Поэтому прокаливаемость является одним из основных критериев при выборе марки стали для ответственных деталей машин и технологического процесса их термической обработки.

Применение сталей с контролируемой прокаливаемостью позволяет более полно использовать их свойства, снизить массу конструкции и обеспечить однородность качества продукции. В настоящее время показатели прокаливаемости включены в число наиболее важных характеристик для сталей ответственного назначения.

Микроанализом трудно определить с требуемой точностью глубину зоны, закаленной на мартенсит, так как по микроструктуре мартенсит мало отличается от бейнита. Поэтому за *глубину закаленного слоя* принимают расстояние от поверхности до участка со структурой 50 % мартенсита закалки и 50 % тростита закалки, которую называют *полумартенситной структурой*. Данное допущение основано на том, что сталь с полумартенситной структурой по физико-механическим свойствам после отпуска близка к стали, структура которой состоит полностью из мартенсита закалки. Это позволяет с приемлемой для практических целей точностью оценивать глубину закаленного слоя по расстоянию от поверхности до полумартенситной зоны. В качестве критерия идентификации полумартенситной структуры принята ее твердость, которая зависит от содержания углерода в стали (табл. 4.1). Для измерения прокаливаемости используют характеристику, называемую *критическим диаметром* $D_{кр}$, — это максимальный диаметр детали (в миллиметрах), в центре которой после закалки получают полумартенситную зону.

Для определения прокаливаемости применяют метод торцевой закалки. Стандартный образец диаметром 25 и длиной 100 мм,

**Влияние содержания углерода в стали
на твердость полумартенситной зоны**

Содержание углерода, %	Твердость HRC полумартенситной зоны	Содержание углерода, %	Твердость HRC полумартенситной зоны
0,18...0,22	25	0,33...0,42	40
0,23...0,27	30	0,43...0,52	45
0,28...0,32	35	0,53...0,62	50

нагретый до заданной температуры, охлаждают с торца водой на специальной установке (рис. 4.23, а). Так как скорость охлаждения уменьшается по мере увеличения расстояния от торца на несколько порядков величины (например, около $3^{\circ}\text{C}/\text{с}$ на середине длины образца и около $300^{\circ}\text{C}/\text{с}$ на торце), структура и твердость по длине образца также изменяются. Изменение твердости по длине образца показывают на кривых прокаливаемости, построенных в координатах твердость—расстояние от охлажденного торца. Так как прокаливаемость одной и той же стали может колебаться в широких пределах в зависимости от колебаний химического состава и величины зерна, прокаливаемость каждой марки стали характеризуется не кривой 1 (рис. 4.23, б), а полосой 2 прокаливаемости. Определив по показаниям твердости расстояние от торца до полумартенситной зоны данной марки стали, по номограмме (рис. 4.23, в) определяют критический диаметр.

Для углеродистых сталей, закаливаемых в воде, критический диаметр $D_{\text{кр}}$ до 25 мм. Легированные стали при закалке в масле могут прокаливаться насквозь до критического диаметра 500 мм.

Прокаливаемость стали зависит от устойчивости переохлажденного аустенита. Чем выше устойчивость переохлажденного аустенита, тем больше прокаливаемость. Устойчивость переохлажденного аустенита и критическая скорость закалки взаимосвязаны. Чем больше устойчивость переохлажденного аустенита, тем меньше критическая скорость закалки. Следовательно, прокаливаемость тем выше, чем меньше критическая скорость охлаждения.

К основным факторам, влияющим на устойчивость переохлажденного аустенита, относятся химический состав стали, размер наследственного зерна и наличие не растворимых в аустените включений. Рассмотрим влияние этих факторов.

Химический состав стали. Все растворимые в аустените примеси повышают прокаливаемость стали. К ним относятся углерод и большинство легирующих элементов. Углерод увеличивает прокаливаемость только доэвтектоидных сталей, а по степени влияния на прокаливаемость значительно уступает легирующим элемен-

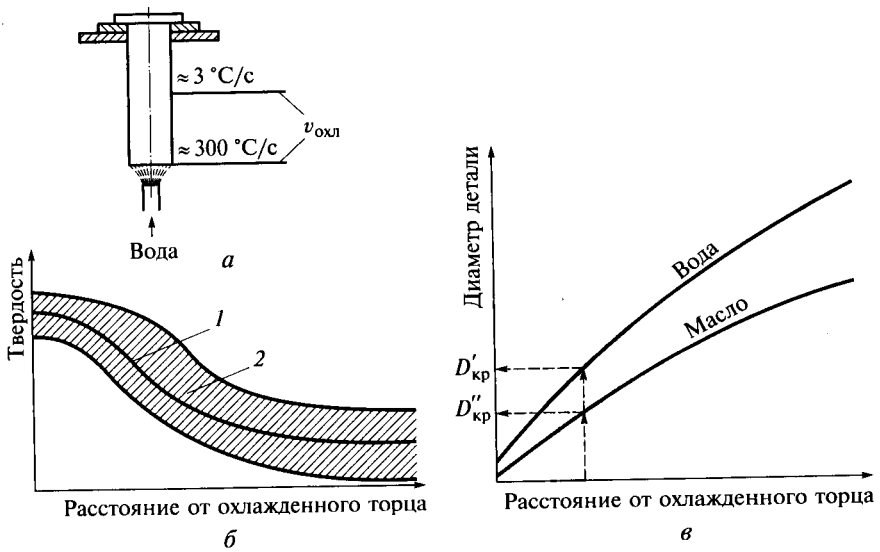


Рис. 4.23. Определение прокаливаемости стали методом торцевой заделки: *a* — схема торцевой заделки ($v_{\text{охл}}$ — скорость охлаждения); *б* — кривая 1 и полоса 2 прокаливаемости стали; *в* — номограмма для определения критического диаметра деталей из углеродистых ($D'_{кр}$) и легированных ($D''_{кр}$) сталей

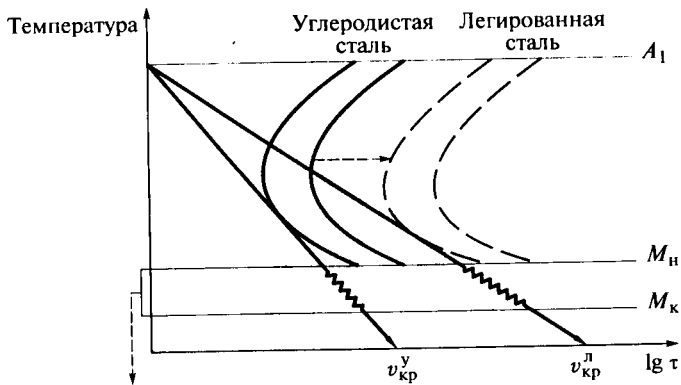


Рис. 4.24. Влияние легирования стали на диаграмму изотермического превращения аустенита:

A_1 , M_n , M_k — температуры соответственно нижней критической точки, а также начала и конца мартенситного превращения; $v_{кр}^y$, $v_{кр}^л$ — критические скорости заделки углеродистой и легированной стали; τ — время; \dashrightarrow — направление смещения С-образной диаграммы изотермического превращения аустенита при легировании стали

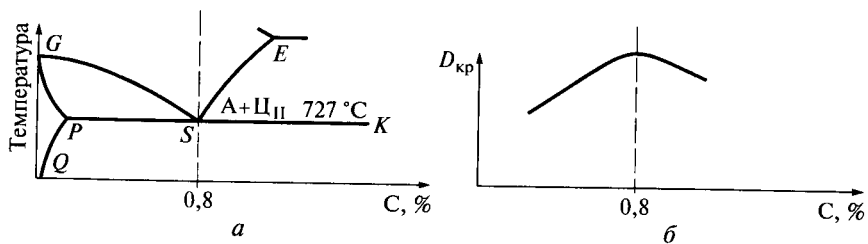


Рис. 4.25. Влияние содержания углерода в стали на ее прокаливаемость: *а* — нижний угол диаграммы состояния Fe—C; *б* — характер изменения критического диаметра $D_{кр}$ прокаливаемости стали в зависимости от содержания углерода в ней; *G*, *S*, *E*, *P*, *K*, *Q* — узловые точки диаграммы состояния Fe—C; *A + ЦII* — структурные составляющие заэвтектоидной стали, нагретой до температур заковки

там. Все легирующие элементы, растворимые в аустените (за исключением кобальта), повышают устойчивость переохлажденного аустенита, а следовательно, и прокаливаемость. Поэтому все легированные стали обладают более высокой прокаливаемостью, чем углеродистые (рис. 4.24).

Размер наследственного зерна. Аустенит в нагретой стали может иметь крупное или мелкое зерно. Дефекты кристаллического строения, которые могут служить центрами кристаллизации аустенита, локализованы на поверхности раздела зерен. Суммарная протяженность границ зерен на единицу объема в крупнозернистой стали меньше, чем в мелкозернистой, поэтому центров распада аустенита крупнозернистой стали будет меньше, а устойчивость аустенита выше. Вследствие этого прокаливаемость крупнозернистой стали выше, чем мелкозернистой.

На практике для ответственных деталей применяют наследственно мелкозернистые стали, обладающие более высокой ударной вязкостью. Для повышения прокаливаемости в них вводят хром, марганец, кремний, а также до 0,005 % бора.

Нерастворимые в аустените включения. К таким включениям относятся карбиды, оксиды, неметаллические включения и интерметаллиды. Так как названные включения представляют собой дополнительные центры превращения аустенита, то при значительном количестве они способствуют понижению устойчивости переохлажденного аустенита, а следовательно, и прокаливаемости стали.

В связи с тем, что заэвтектоидные стали для заковки нагревают до температур выше температуры A_{c1} (727 °C), когда в структуре появляется цементит вторичный C_{II} (рис. 4.25), прокаливаемость их ниже, чем эвтектоидной стали, содержащей 0,8 % C.

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА**5.1. Основы химико-термической обработки**

Химико-термической обработкой (ХТО) называют насыщение рабочей поверхности сплава атомами разных элементов — как металлов, так и неметаллов. Насыщение рабочей поверхности сплава атомами других металлов называют также *диффузионной металлизацией*.

Цель химико-термической обработки — поверхностное упрочнение сплавов и повышение их стойкости против воздействия внешних агрессивных сред при нормальной и повышенных температурах.

Процесс ХТО состоит из ряда стадий, в числе которых:

- диссоциация — распад молекул насыщающего элемента с образованием активных атомов;
- адсорбция — осаждение образовавшихся атомов на поверхности металла;
- диффузия — проникновение атомов насыщающего элемента с поверхности в глубь металла;
- абсорбция — поглощение атомов насыщающего элемента объемом металла.

Диссоциация является обязательной стадией процесса ХТО. Без образования насыщающего элемента в активированном атомном состоянии процесс ХТО невозможен. Активация атомов насыщающего элемента происходит в момент разложения вещества, в котором данный элемент находится в химически связанном состоянии.

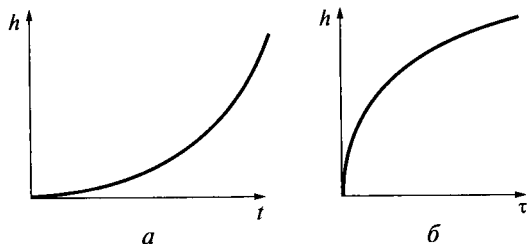


Рис. 5.1. Зависимость толщины h диффузионного слоя от температуры t обработки (а) и продолжительности τ насыщения (б) в процессах ХТО

Лимитирующей стадией ХТО является диффузия, т.е. продолжительность процесса зависит от того, насколько интенсивно протекает диффузия. Интенсивность диффузии характеризуется коэффициентом диффузии, который резко увеличивается при повышении температуры и пропорционально которому увеличивается толщина диффузионного слоя (рис. 5.1, *a*). Поэтому большинство процессов ХТО проводят при высоких температурах.

Диффузионный слой, образующийся на поверхности металла в результате ХТО, отличается по химическому составу, структуре и свойствам от сердцевины.

Скорость роста толщины h диффузионного слоя при постоянной температуре насыщения с течением времени τ замедляется (рис. 5.1, *b*), причем скорость роста толщины h диффузионного слоя будет выше, если при взаимодействии атомов насыщающего элемента с кристаллической решеткой металла образуются твердые растворы внедрения (атомы неметаллов) и значительно ниже в случае образования твердых растворов замещения (атомы металлов).

Границы зерен являются участками, где диффузионные процессы облегчаются из-за наличия большого числа дефектов кристаллического строения. Если растворимость диффундирующего элемента в металле мала, то часто наблюдается преимущественная диффузия по границам зерен. При значительной растворимости диффундирующего элемента в металле и при высоких температурах ХТО разница скоростей диффузии по границам зерен и в теле зерен сокращается. В момент фазовых превращений диффузия протекает быстрее.

В отраслях массового машиностроения наиболее широко применяют такие методы ХТО, как цементация, нитроцементация и азотирование.

5.2. Цементация

Цементация — процесс насыщения поверхностного слоя стальных изделий углеродом с последующими закалкой и низким отпуском. Цементация осуществляется с целью получения высокой твердости поверхности изделия при сохранении вязкой сердцевины, что способствует повышению износостойкости и предела выносливости.

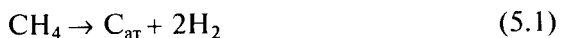
Цементации подвергают детали из низкоуглеродистых сталей (до 0,25 % углерода), работающих в условиях контактного износа и знакопеременных нагрузок, таких как втулки, поршневые пальцы, кулачки и др.

На цементацию детали поступают после механической обработки с припуском на шлифование. Участки, не подлежащие це-

ментации, защищают тонким слоем меди, наносимым электролитическим способом, или специальными обмазками, состоящими из смеси огнеупорной глины, песка и асбеста, замешанных на жидком стекле, и др.

Цементация осуществляется при температурах выше температуры A_{c3} .

Так как температура критической точки A_{c3} тем выше, чем ниже содержание углерода в стали, необходимо использовать наследственно мелкозернистые стали, в которых размер аустенитных зерен практически не изменяется в процессе нагрева до температур порядка 1000 °С. Атомарный углерод, образующийся при диссоциации углеводородов, например метана



или углеродсодержащих газов, например монооксида углерода



адсорбируется на поверхности стали и диффундирует в глубь металла. В результате цементации содержание углерода в поверхностном слое возрастает до 1,0 %. Более высокая концентрация углерода нецелесообразна, так как приводит к повышению хрупкости цементированного слоя.

Цементированный слой имеет переменную концентрацию углерода по толщине, уменьшающуюся от поверхности к сердцевине детали. В связи с этим после медленного охлаждения в структуре цементированного слоя можно различить три зоны: заэвтектоидную, состоящую из перлита П и цементита вторичного C_{II} ; эвтектоидную, состоящую из перлита П; доэвтектоидную, состоящую из перлита П и феррита Ф.

За толщину цементированного слоя обычно принимают общую толщину заэвтектоидной, эвтектоидной и половины доэвтектоидной зон. Для большинства сталей толщина слоя составляет около 2 мм.

Различают два вида цементации: в твердой и газовой среде. Материал, который является источником углерода — среды для проведения цементации, называется *карбюризатором*.

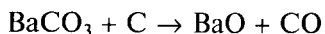
Цементация в твердой среде проводится с карбюризатором в виде измельченного древесного угля, который иногда заменяют нефтяным коксом или торфяным полукоксом. Для ускорения процесса к древесному углю добавляют активаторы — углекислый барий $BaCO_3$, кальцинированную соду Na_2CO_3 и карбонат калия (поташ) K_2CO_3 в количестве до 40 % массы угля.

Широко применяемый карбюризатор содержит до 25 % $BaCO_3$, 3,5 % $CaCO_3$, остальное — древесный уголь. Углекислый кальций добавляют для предотвращения спекания частиц карбюризатора.

Обычно рабочая смесь, применяемая для цементации, содержит около 30 % свежего карбюризатора и около 70 % отработанного.

Подготовленные для цементации изделия укладывают в металлический ящик на предварительно насыпанный слой карбюризатора. Детали укладывают слоями не вплотную, а на некотором расстоянии одну от другой. Каждый слой деталей засыпают карбюризатором и на него укладывают следующий слой деталей и т. д. Последний слой засыпают карбюризатором и ящик накрывают крышкой, края которой обмазывают огнеупорной глиной или смесью глины с песком. Иногда вместо крышки кладут лист асбеста и сверху обмазывают глиной. После этого ящик помещают в печь, нагретую до температуры 950 °С, продолжительность нагрева до этой температуры определяют из расчета около 10 мин/см минимального размера ящика.

В ящике между частицами карбюризатора имеется воздух, кислород которого взаимодействует с углеродом карбюризатора, в результате образуется монооксид углерода СО. Соприкасаясь с поверхностью деталей, монооксид углерода диссоциирует по реакции (5.2). Выделяющийся атомарный углерод диффундирует в глубь металла. Добавление углекислых солей активизирует процесс цементации, так как при этом протекают реакции следующего типа:



Продолжительность выдержки в печи при температуре цементации зависит от требуемой толщины цементированного слоя. На практике время выдержки принимают из расчета роста слоя со скоростью 0,1 мм/ч. Например, слой толщиной 1 мм получают приблизительно за 10 ч.

Для контроля результатов процесса и определения толщины цементированного слоя в ящик вместе с деталями закладывают «свидетели» — круглые образцы диаметром около 10 мм, изготовленные из стали той же марки, что и деталь.

Повышение температуры цементации до уровня около 1 000 °С позволяет значительно ускорить процесс, но такой режим применим лишь для наследственно мелкозернистых сталей.

Ящики после цементации охлаждают на воздухе и потом разбирают. Детали после цементации подвергают нормализации для измельчения зерна, закалке и низкотемпературному отпуску. В результате такой термической обработки поверхностный слой детали приобретает структуру мартенсита отпуска с включениями избыточного цементита, твердость поверхностного слоя около 60 HRC.

Структура сердцевины зависит от состава стали и режима закалки. У углеродистых сталей она состоит из феррита и сорбита

или тростита отпуска, а у легированных — из низкоуглеродистого мартенсита отпуска.

Цементация твердым карбюризатором известна давно. К ее достоинствам следует отнести доступность оборудования и простоту технологии. Однако процесс имеет существенные недостатки: большая трудоемкость и продолжительность процесса, его трудно контролировать, а также механизировать и автоматизировать, большой объем ручного труда и плохие санитарно-гигиенические условия труда. Поэтому цементация твердым карбюризатором в настоящее время применяется только в мелкосерийном производстве.

Газовая цементация является основным процессом цементации на заводах массового производства. При газовой цементации сокращается длительность процесса, так как отпадает необходимость прогрева и последующего охлаждения ящиков, появляется возможность более полной механизации и автоматизации процесса, упрощается последующая термическая обработка и, самое главное, обеспечивается возможность гарантированного получения заданной концентрации углерода в слое.

Цементацию выполняют в шахтных и муфельных печах или в туннельных установках непрерывного действия.

При цементации в шахтных печах в качестве карбюризатора используют газообразные углеводороды (метан (см. уравнение (5.1), пропан-бутан и др.). Также науглероживающую атмосферу получают из жидких углеводородов (керосин, бензол и др.), которые при введении в печное пространство испаряются, создавая активную углеродсодержащую газовую среду. Атомарный углерод образуется в процессе диссоциации газообразных углеводородов или паров жидких углеводородов.

В печах непрерывного действия применяют газовые среды с регулируемым углеродным потенциалом — эндотермические газовые среды, называемые *эндогаз*.

Углеродный потенциал насыщающей среды обеспечивает равновесную концентрацию углерода на поверхности цементированного слоя. Если содержание углерода в поверхностном слое детали ниже углеродного потенциала, то сталь будет науглероживаться до значения углеродного потенциала среды. Если в стали содержание углерода выше углеродного потенциала газовой среды, то избыток углерода диффундирует из толщи металла на поверхность детали и, химически взаимодействуя с насыщающей газовой средой, поглощается ею.

Превышение заданного углеродным потенциалом содержания углерода в стали не происходит. Это очень удобно технологически, так как исключает вероятность брака деталей вследствие несоблюдения параметров технологического процесса газовой цементации.

После газовой цементации проводят закалку непосредственно из цементационной печи, предварительно проведя подстуживание до температуры около 850 °С. Заключительной операцией является низкий отпуск.

Газовой цементации подвергают детали разных размеров — как мелкие, так и крупногабаритные (зубчатые колеса, кольца и ролики шарикоподшипников, валы, оси, кулачки и другие детали, которые должны иметь износостойкую рабочую поверхность и вязкую сердцевину детали).

Детали, предназначенные для газовой цементации, изготавливают преимущественно из наследственно мелкозернистых сталей. Рекомендуется использовать стали, разработанные специально для цементации, например сталь марки 25ХГТ.

5.3. Нитроцементация

Нитроцементация — процесс совместного насыщения рабочей поверхности стальной детали углеродом и азотом при нагреве в газовой среде с последующими закалкой и низким отпуском.

Процесс совместного насыщения стали углеродом и азотом в жидкой среде расплавленных солей называют *цианированием*. Существенным недостатком цианирования является токсичность цианистых солей, поэтому данный процесс проводят в специально выделенных помещениях при строжайшем соблюдении особых мер предосторожности. Именно по этой причине, несмотря на высокие технико-экономические показатели, цианирование не получило широкого распространения.

Нитроцементации подвергают стали с содержанием углерода до 0,4 %. Для нитроцементации используют эндогаз, в который добавляют до 15 % природного газа и до 5 % аммиака, являющегося источником атомарного азота $N_{ат}$ по реакции диссоциации



Рекомендуемая толщина нитроцементированного слоя — до 1 мм. Средняя скорость насыщения при нитроцементации на глубину до 1 мм составляет около 0,1 мм/ч.

Процесс нитроцементации завершается закалкой с последующим низким отпуском. Нитроцементированная деталь по механическим свойствам не уступает детали после цементации, превосходя ее по износостойкости и коррозионной стойкости. Твердость поверхностного слоя нитроцементированной детали около 60 HRC, т. е. такая же, как после цементации.

Нитроцементация проводится на том же оборудовании, что и цементация, но является более экономичным процессом, так как для него требуется меньший расход электроэнергии. Более низкая

температура нитроцементации обеспечивает возможность проведения закалки без подстуживания, что упрощает технологию и уменьшает вероятность деформации и коробления детали в процессе закалки. Проведение процесса при этих температурах позволяет использовать для нитроцементации более дешевые наследственно крупнозернистые стали в отличие от цементации, где высокая температура процесса вынуждает применять относительно дорогие наследственно мелкозернистые стали.

5.4. Азотирование

Азотирование — процесс насыщения поверхности стальной детали азотом. В печь подают аммиак, при термической диссоциации которого по реакции (5.3) выделяется атомарный азот $N_{ат}$, необходимый для осуществления процесса азотирования. Атомарный азот адсорбируется поверхностью детали, а затем диффундирует в глубь ее.

Механизм взаимодействия азота с материалом детали зависит от химического состава стали.

С железом азот образует твердые растворы различного состава, формируя на поверхности монолитное покрытие в виде так называемой ϵ -фазы, которая хорошо защищает сталь от коррозии во влажной атмосфере, воде и в среде водяного пара. Однако твердость ϵ -фазы невысока — около 4 500 НВ.

В сталях с легирующими элементами механизм взаимодействия азота с материалом изменяется. Азот образует с легирующими элементами химические соединения, называемые *нитридами*, типа Me_xN_y (где Me — легирующий элемент, который является металлом; x, y — стехиометрические коэффициенты). Нитриды легирующих элементов выделяются в виде дисперсной (очень мелкой) фазы, геометрический размер частиц которой сопоставим с размерами дислокации. Наличие в структуре дисперсных нитридов препятствует продвижению дислокаций под воздействием нагрузки, что проявляется в виде резкого повышения твердости стали. Твердость азотированного слоя легированных сталей (12 000 НВ) намного выше твердости цементованных сталей.

Превышение оптимальной температуры выделения нитридов легирующих элементов при азотировании или при последующей термической обработке азотированной детали приводит к укрупнению дисперсных нитридов. Образованные в результате этого процесса, называемого *коагуляцией*, крупные включения нитридов не являются препятствием для продвижения дислокаций, так как они эти включения легко огибают. Твердость азотированного слоя падает. Поэтому азотированные детали не закалывают и не подвергают другим видам термической обработки.

Перед азотированием детали подвергают улучшению (закалка + высокий отпуск) для получения структуры сорбита отпуска, который имеет максимальное сопротивление ударным нагрузкам. Это обеспечивает высокую вязкость сердцевины детали.

В соответствии с рассмотренным механизмом взаимодействия азота со сталью различают два вида азотирования: антикоррозионное азотирование и азотирование для повышения твердости и усталостной прочности.

Антикоррозионному азотированию подвергают как углеродистые 1 (рис. 5.2), так и легированные 2 стали. Для повышения коррозионной стойкости азотирование проводят при температурах до 700 °С. Высокая температура резко повышает скорость образования ϵ -фазы: повышение коррозионной стойкости достигается при насыщении детали азотом в течение короткого времени, которое составляет от 30 мин до 6 ч. Твердость при этом возрастает незначительно.

Антикоррозионное азотирование применяют для обработки болтов, гаек и других крепежных деталей, а также некоторых конструктивных деталей, например, коленчатых валов двигателей внутреннего сгорания.

Азотирование для повышения твердости проводят при оптимальной температуре процесса около 500 °С. Скорость формирования азотированного слоя при этом составляет около 0,01 мм/ч, а достигаемая толщина упрочненного слоя не превышает 0,5 мм. Вследствие низкой скорости процесса данную разновидность процесса азотирования целесообразно применять только для ответственных деталей машин и оборудования. Для повышения твердости посредством азотирования используют только легированные стали. Рекомендуется использовать стали, разработанные специально для азотирования, например сталь марки 38Х2МЮА (кривая 3).

Размеры деталей в процессе азотирования изменяются за счет увеличения объема поверхностного слоя. Чем выше температура

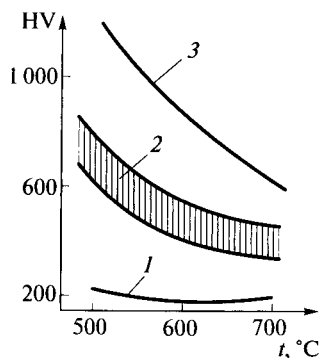


Рис. 5.2. Влияние легирования и температуры t процесса на твердость HV азотированной поверхности сталей:

1 — углеродистых; 2 — легированных; 3 — разработанных специально для азотирования (38Х2МЮА)

процесса и больше толщина азотированного слоя, тем больше изменение размеров деталей.

Размерные детали после азотирования подвергают окончательному шлифованию, как, например, шейки коленчатых валов.

Для повышения износостойкости, которое обеспечивается высокой твердостью азотированного слоя, азотированию подвергают цилиндры двигателей и насосов, зубчатые колеса, штамповый инструмент и др.

Основным препятствием к широкому использованию в машиностроении азотированных деталей, выгодно отличающихся от полученных по другим технологиям, наличием вязкой сердцевины при очень твердой рабочей поверхности, является низкая скорость процесса азотирования. Традиционные приемы химической технологии, например, повышение температуры процесса, для увеличения скорости роста азотированного слоя неприменимы, так как при повышении температуры процесса твердость азотированного слоя снижается.

Значительное сокращение времени процесса достигается при *ионном азотировании*. Данный процесс основан на создании в реакционной камере, где происходит азотирование, тлеющего разряда. Поступающий в камеру азот ионизируется и насыщает поверхность обрабатываемой детали. Ионное азотирование получает широкое применение. По сравнению с газовым азотированием оно имеет ряд преимуществ: меньшую продолжительность процесса, более высокое качество азотированного слоя, пониженную хрупкость слоя.

ЛЕГИРОВАННЫЕ СТАЛИ

6.1. Преимущества легированных сталей

Техническое применение углеродистой стали ограничивается присущими ей особенностями. Существенным недостатком углеродистой стали является ее низкая прокаливаемость. Это не позволяет реализовать потенциальные возможности стали в крупногабаритных конструкциях. При закалке массивной детали термическому упрочнению подвергается только поверхностный слой детали толщиной в половину критического диаметра, который для углеродистых сталей не превышает 25 мм. Сердцевина детали сохраняет структуру, а следовательно, и низкие механические свойства незакаленной стали.

Не менее важное ограничение на технические возможности углеродистой стали накладывает резкое уменьшение ее пластичности и вязкости с увеличением содержания углерода. Это ограничение особенно наглядно выявляется в свойствах заэвтектоидной стали: инструмент из углеродистой стали хрупок, он не выдерживает ударных нагрузок. Приемлемую для режущего инструмента вязкость углеродистая сталь сохраняет только до содержания углерода 1,3%. При большем содержании углерода низкий уровень пластичных свойств не позволяет использовать углеродистые стали в качестве инструментального материала.

Для устранения отмеченных недостатков в состав углеродистой стали вводят дополнительные химические элементы, т.е. ее легируют, а получаемые при этом стали называют *легированными*.

Наряду с устранением путем легирования присущих углеродистой стали недостатков можно также достигать нужных свойств, т.е. получать стали со специальными свойствами, например коррозионно-стойкие, жаропрочные, немагнитные и др.

Однако строго разграничить углеродистую сталь и легированную сталь достаточно сложно. В процессе выплавки в сталь неизбежно попадают разные химические элементы и из исходного сырья, и в виде технологических добавок, и из окружающей газовой среды, и в результате взаимодействия жидкого металла с футеровкой металлургических агрегатов.

В самой железной руде в некоторых количествах могут присутствовать такие элементы, как хром, никель, титан и ванадий, которые находят широкое применение в производстве легированных сталей, когда их специально вводят в сталь в качестве легиру-

ющих добавок. В некоторых рудах содержатся также медь, цинк, олово, свинец и другие элементы. Кроме того, в состав шихты вводят металлолом, содержание которого в наиболее перспективном в настоящее время конвертерном способе сталеварения достигает 30 %. Так как металлолом не разделяют по химическому составу, в любой стали, в которую не вводили специально добавок других химических элементов и которую технологи считают углеродистой, теоретически может присутствовать любой элемент Периодической системы Д. И. Менделеева.

Легированной считают сталь, в которой содержание определенных химических элементов не ниже заданных величин: не менее 0,001 % бора; 0,1 % титана, циркония, ниобия, ванадия и молибдена; 0,5 % кремния и 1,0 % всех других элементов.

По суммарному содержанию легирующих элементов различают низко- (менее 5 %), средне- (5... 10 %) и высоколегированные (более 10 %) стали.

Наряду с положительными свойствами легированные стали обладают рядом недостатков, которые практически не свойственны углеродистым сталям.

6.2. Дефекты

Легированные стали подвержены следующим видам дефектов.

Дендритная ликвация (см. рис. 3.5) формируется в процессе первичной кристаллизации как углеродистых, так и легированных сталей. Однако в процессе естественного охлаждения слитка дендритная ликвация в углеродистых сталях практически исчезает, так как соотношение компонентов стали в объеме зерна выравнивается в результате диффузии углерода. Коэффициент диффузии легирующих элементов в кристаллической решетке железа значительно ниже, чем углерода. Поэтому дендритная ликвация в легированных сталях после их охлаждения сохраняется, что снижает их свойства. Для устранения данного дефекта необходимо повысить коэффициент диффузии легирующих элементов. Это достигается в процессе диффузионного отжига, который рекомендован для устранения дендритной ликвации.

Карбидная ликвация возникает вследствие разной плотности железа и карбидов легирующих элементов, которые называют *специальными карбидами*. Плотность большинства специальных карбидов ниже плотности железа, поэтому они образуют в стали местные скопления. Данный дефект очень опасен, так как скопления карбидов приводят к резкому колебанию свойств легированной стали по сечению детали.

Устранить карбидную ликвацию термической обработкой легированной стали невозможно. Карбидные скопления разбивают

и относительно равномерно распределяют по сечению заготовки методами обработки давлением. Данный вид дефекта наблюдается только в сталях, легированных карбидообразующими элементами, такими как титан, цирконий, ниобий, ванадий, вольфрам, молибден, хром, марганец (приведены в порядке уменьшения карбидообразующей способности).

Практическое значение представленного ряда карбидообразующих элементов заключается в возможности прогнозировать карбидообразующее поведение вводимых в сталь легирующих элементов. Если сталь легировать несколькими карбидообразующими элементами, то следует ожидать образования карбида только того химического элемента, который находится в ряду карбидообразующих элементов левее.

Общими дефектами легированных сталей с повышенным содержанием хрома являются отпускная хрупкость II рода и флокены.

Отпускная хрупкость II рода проявляется в легированных сталях при медленном охлаждении в области температур около 550 °С (см. рис. 4.15). Отпускную хрупкость II рода называют обратимой.

Предупредить отпускную хрупкость II рода быстрым охлаждением стальной детали в рабочих условиях действующей тепловой машины не всегда возможно. Уменьшить содержание фосфора до уровня менее 0,001 %, необходимого для предупреждения отпускной хрупкости, для сталей массового применения также не представляется возможным, учитывая, что допустимое содержание фосфора даже в особовысококачественных сталях удается обеспечить на уровне 0,025 %. Наиболее реальным и широко практикуемым способом предупреждения отпускной хрупкости II рода является введение в сталь молибдена в количестве около 0,5 %. Образующие им карбиды препятствуют диффузии фосфора к границам зерен и предупреждают появление отпускной хрупкости.

Флокенами (от нем. *flocke* — хлопья) называют трещины в металле. На травленной поверхности шлифа они имеют вид мелких трещин, а в изломе выглядят, как белые хлопьевидные пятна.

Флокены возникают в процессе быстрого охлаждения пластически деформированных хромистых сталей в интервале температур 200...20 °С. Причиной образования флокенов является содержащийся в металле водород, который при высокой скорости охлаждения не успевает продиффундировать к поверхности слитка и, выделяясь в толще металла, образует поры. Флокены редко образуются в литой стали, так как литой металл рыхлый и пористый, что облегчает удаление водорода из стали. Флокены практически не встречаются в деталях сечением меньше 25 мм.

Наличие флокенов резко ухудшает свойства стали и делает ее непригодной для конструкционного применения.

Предупредить образование флокенов можно путем уменьшения скорости охлаждения ниже 200 °С, т. е. созданием условий для удаления водорода из стали путем диффузии. При вакуумной плавке или вакуумной разливке стали водород удаляется из расплава, что также предупреждает формирование флокенов. Устранить образовавшиеся флокены в некоторых случаях позволяет последующая пластическая деформация, в процессе которой возможно заваривание трещин. Флокены устраняются ковкой или прокаткой на меньший размер заготовки.

Шиферный излом наблюдается только после горячей деформации и вызывается неравномерным распределением соединений серы, фосфора, кислорода и других примесей. Усадочные раковины и газовые пузыри при прокатке вытягиваются, образуя слои загрязненного металла. При разрушении по такому слою излом получается слоистым, с острыми зазубринами и выступами. Термической обработкой шиферный излом не исправляется. Полностью устранить его иногда удается только перековкой стали. Сталь с таким дефектом чаще направляют в переплав.

6.3. Взаимодействие легирующих элементов с компонентами стали

Основными компонентами стали являются железо и углерод. Большинство легирующих элементов с железом образуют твердые растворы замещения. Исключением является бор, который образует с железом твердый раствор внедрения. Многие легирующие элементы, растворяющиеся в железе, образуют также химические соединения с углеродом — специальные карбиды. Кроме того, легирующие элементы могут образовывать и другие химические соединения: с кислородом — оксиды, с азотом — нитриды. Некоторые легирующие элементы не взаимодействуют с компонентами стали и находятся в свободном состоянии, образуя самостоятельную фазу. К таким элементам относятся серебро и свинец. Медь приблизительно до 1 % растворяется в железе, а при большем содержании находится в свободном состоянии в виде отдельной фазы. Химические соединения легирующих элементов с углеродом и другими элементами стали также присутствуют в виде отдельной фазы. Химические соединения легирующих элементов с железом и между собой называют *интерметаллидами*.

Растворяясь в α -железе, легирующие элементы оказывают значительное влияние на свойства стали, поскольку феррит, который является твердым раствором углерода в α -железе, занимает до 90 % в структуре сталей.

Внедрение в кристаллическую решетку феррита атомов других элементов, например, бора, искажает его кристаллическую

решетку. Образование твердого раствора замещения также создает напряжения в кристаллической решетке феррита, так как размеры атомов железа и легирующего элемента различаются. Если атомный радиус легирующего элемента меньше, чем у железа, то параметр кристаллической решетки феррита уменьшается, тогда как элементы с большим атомным радиусом увеличивают период решетки железа. Искажение кристаллической решетки α -железа вызывает соответствующее изменение свойств феррита. Большинство химических элементов, используемых в качестве легирующих, повышает прочность и снижает пластичность стали.

Однако, повышая твердость и прочность феррита, легирующие элементы (за исключением никеля) снижают его пластичность и ударную вязкость.

Наиболее широко для легирования сталей используют марганец, кремний, хром, никель, вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, титан и бор.

Марганец, в небольших количествах содержащийся во всех сталях — как углеродистых, так и легированных, используется в качестве технологической добавки для раскисления стали и устранения вредного действия серы — красноломкости. В железе марганец растворяется в любых соотношениях, образуя твердый раствор. Легирующим элементом марганец считается при содержании в стали более 1%. По сравнению с другими легирующими элементами он наиболее значительно повышает прокаливаемость стали. Также марганец значительно повышает твердость стали, но при содержании его свыше 1,5% сталь резко теряет пластичность, поэтому это содержание марганца в стали в большинстве случаев является предельным. Однако при его содержании около 13%, что является исключением из общего правила, сталь приобретает высокую износостойкость.

Введение марганца приводит к сильному росту зерен аустенита при перегреве стали. Поэтому обычно вместе с марганцем в сталь вводят карбидообразующие элементы, которые способствуют измельчению зерна.

Кремний — один из самых распространенных в природе элементов. Это легкоокисляющийся элемент, обычно он находится в виде оксидов и его восстановление из окисленной формы требует значительных затрат энергии. В производстве стали кремний применяется в качестве раскислителя. При содержании в стали выше 0,5% кремний считается легирующим элементом. В железе кремний растворяется в любых соотношениях. Его влияние на прочность и пластичность стали аналогично действию марганца. Содержание его в легированных сталях ограничивают пределом 2%, превышение которого приводит к резкому снижению пластичности стали.

Хром растворяется в цементите и образует с углеродом карбиды, поэтому его широко используют для легирования сталей конструкционного назначения. Заметно упрочняя сталь, хром мало влияет на ее пластичность, существенно увеличивает прокаливаемость стали. Благодаря образованию карбидов повышает износостойкость стали. При содержании более 13 % придает стали коррозионную стойкость.

Никель — один из наиболее ценных, но дефицитных легирующих элементов. Никель оказывает наиболее благоприятное влияние на свойства стали: повышает прочность, практически не уменьшая ее пластичности. В сталь никель вводят в количестве до 10 %.

Вольфрам и молибден — самые дорогие и остродефицитные легирующие элементы. В сталь их вводят в незначительных количествах: обычно в десятых долях процента. Как вольфрам, так и молибден сильно повышают прокаливаемость стали и, являясь сильными карбидообразователями, измельчают зерно. Их введение устраняет отпускную хрупкость II рода, присущую хромсодержащим легированным сталям.

Ванадий, ниобий, титан — сильные карбидообразователи. Их вводят для измельчения зерна в количестве не более 0,3 %, так как при большем содержании они снижают прокаливаемость стали и приводят к ее охрупчиванию.

Бор вводят в микродозах до 0,005 % с целью повышения прокаливаемости стали. Этот элемент является наиболее эффективной добавкой для увеличения прокаливаемости. Такой же эффект может быть достигнут при введении 0,2 % молибдена или 1 % никеля.

6.4. Особенности термической обработки

Термическая обработка легированных сталей имеет свои особенности, отличающие ее от термической обработки углеродистых сталей.

Критические точки. Вследствие более низкого, чем у углерода, коэффициента диффузии легирующих элементов в кристаллической решетке железа все процессы вторичной кристаллизации в легированных сталях происходят с меньшей скоростью, чем у углеродистых сталей. Для выравнивания скоростей вторичной кристаллизации легированных сталей необходимо сблизить коэффициенты диффузии легирующих элементов и углерода. Это достигается повышением температуры обработки легированной стали. Значения температур критических точек A_1 , A_3 и A_{cm} для легированных сталей на 30...50 °С выше соответствующих температур для углеродистых сталей при одинаковом с ними содержании углерода.

Скорости нагрева и охлаждения. Все легированные стали менее теплопроводны по сравнению с углеродистыми сталями. Поэтому нагревать и охлаждать легированные стали следует с меньшей скоростью, чем углеродистые стали. В противном случае в легированных сталях из-за неравномерного прогрева по сечению детали могут возникнуть внутренние напряжения. Если их величина превысит прочностные характеристики стали, то деталь подвергнется необратимому формоизменению: она может деформироваться или произойдет трещинообразование.

В процессе охлаждения при закалке легированной стали на термические напряжения, возникающие вследствие ее низкой теплопроводности, накладываются напряжения из-за изменения объема стали в результате образования мартенсита закалки. Поэтому для более плавного охлаждения легированной стали в процессе закалки используют не воду, а другие среды с меньшей охлаждающей способностью, т.е. с меньшей теплоемкостью, например, масло. Некоторые марки легированных сталей закаливаются при охлаждении на воздухе. Введение легирующих элементов уменьшает критическую скорость закалки стали. Использование в качестве охлаждающих сред при закалке легированных сталей масла или воздуха обусловлено именно тем, что критическая скорость их закалки меньше скорости охлаждения стали в этих средах.

Влияние легирующих элементов на диаграмму изотермического превращения аустенита. Растворяясь в железе, легирующие элементы приводят к тому, что диаграмма изотермического превращения аустенита видоизменяется (см. рис. 4.24). Область перлитного превращения смещается вправо. Следовательно, критическая скорость закалки легированной стали, которую определяют как касательную к кривой начала перлитного превращения аустенита, уменьшается. Значения критических точек M_n и M_k под влиянием добавок легирующих элементов уменьшаются. Исключением является кобальт, введение которого в сталь не сказывается на положении M_n и M_k . Снижение критических точек M_n и M_k приводит к тому, что содержание остаточного аустенита в закаленной легированной стали больше, чем в углеродистой стали равного содержания углерода (см. рис. 4.12).

Влияние легирующих элементов на отпуск. Изменение твердости закаленной легированной стали в процессе отпуска при температуре приблизительно до 350°C подчиняется тем же закономерностям, которые имеют место в случае отпуска углеродистых сталей (см. рис. 4.13). До 200°C твердость как углеродистых, так и легированных сталей изменяется незначительно, так как сталь сохраняет однофазную структуру: мартенсит закалки постепенно превращается в мартенсит отпуска. При более высоких температурах отпуска сталь приобретает двухфазную структуру, состоящую

из феррита и цементита, который имеет зернистую форму. Эти двухфазные структуры классифицируют по величине зерен цементита: мелкозернистая структура называется троститом отпуска, а крупнозернистая — сорбитом отпуска. Появление в структуре мягкого феррита приводит к резкому падению твердости как углеродистой, так и легированной стали.

В отличие от продолжающегося падения твердости углеродистой стали при температуре отпуска свыше 350 °С твердость стали, легированной карбидообразующими элементами, начинает возрастать. При температуре около 550 °С твердость легированной стали достигает максимального значения, в ряде случаев превосходя твердость закаленной стали до отпуска. При дальнейшем повышении температуры отпуска твердость легированной стали вновь начинает уменьшаться.

Повышение твердости легированной стали в результате высокого отпуска называют *вторичной твердостью*.

Восходящую ветвь кривой вторичной твердости объясняют образованием дисперсных, т. е. очень мелких включений карбидов легирующих элементов — специальных карбидов (спецкарбидов). Имея размеры, сопоставимые с размерами дислокаций, частицы спецкарбидов тормозят продвижение дислокаций под воздействием внешнего усилия, т. е. упрочняют сталь. При температурах около 550 °С спецкарбиды начинают укрупняться путем слияния включений. Процесс укрупнения карбидов легирующих элементов называют *коагуляцией*. Относительно крупные включения карбидов не являются препятствием на пути перемещения дислокаций под воздействием внешней нагрузки: дислокации их просто огибают, не тормозя своего движения, вследствие чего при температурах отпуска выше 550 °С сталь разупрочняется. Одним из проявлений процесса разупрочнения стали является падение ее твердости: ранее (см. выражение (2.1)) была приведена эмпирическая зависимость между твердостью и прочностью стали.

6.5. Маркировка

Легированные стали маркируют сочетанием цифр и букв, обозначающих химические элементы в составе стали. Цифры, расположенные перед буквенной частью маркировки, показывают содержание углерода в стали. Первые две цифры показывают содержание углерода в сотых долях процента, однозначное число — в десятых долях процента. При содержании углерода около 1 % цифру перед буквенными обозначениями опускают.

Содержание углерода в легированной стали, как и в случае углеродистой стали, характеризует ее назначение (инструментальная сталь или конструкционная).

Обратим внимание, что по числу цифр или по их отсутствию перед буквенной частью маркировки можно определить назначение легированной стали. Однозначное число и его отсутствие указывает, что данная марка стали рекомендуется для изготовления инструмента. Неоднозначные числа в начале маркировки показывают, что сталь имеет конструкционное назначение.

Для маркировки используют обозначение введенных в состав стали легирующих элементов буквами русского алфавита: Н — никель; Х — хром; К — кобальт; М — молибден; Г — марганец; Д — медь; Р — бор; Б — ниобий; Ц — цирконий; С — кремний; П — фосфор; Ч — редкоземельные металлы; В — вольфрам; Т — титан; Ф — ванадий; Ю — алюминий.

Первые цифры в маркировке сталей указывают среднее содержание углерода: в сотых долях процента в конструкционных сталях; в десятых долях процента в инструментальных сталях.

Цифры, стоящие после буквы, указывают содержание данного химического элемента в процентах. Отсутствие цифры после буквы означает, что содержание данного элемента в стали около 1 %. Исключения составляют те химические элементы, содержание которых в стали, при отсутствии стоящих за буквенными обозначениями элемента цифр, составляет соответственно десятые (титан Т, цирконий Ц, ниобий Б, ванадий Ф, молибден М) и тысячные (бор Р) доли процента.

Маркировка сложнелегированных сталей несколько отличается от маркировки легированных сталей конструкционного и инструментального назначения.

Например, шарикоподшипниковые стали обозначают буквой Ш, быстрорежущие — буквой Р (от англ. *rapid* — быстрый), автоматные — буквой А, которые ставят в начале буквенной части маркировки.

Легированные стали обыкновенного качества не выпускают. Высококачественные и особовысококачественные легированные стали обозначают соответственно буквами А и Ш в конце маркировки. Буква А, находящаяся в начале маркировки, обозначает автоматную сталь.

Особовысококачественные стали (содержание вредных примесей — менее 0,015 % серы и менее 0,025 % фосфора) получают в процессе электрошлакового переплава стали, что нашло отражение в маркировке сталей этой группы в виде буквы Ш, после дефиса в конце марки. Остальные легированные стали относятся к группе качественных сталей.

При описании легированных сталей вместо текстового названия химических элементов используют их символы, которые приведены в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. На примере маркировки ряда легированных сталей рассмотрим, какую информацию она содержит.

12X18H9T — 0,12 % С, т.е. сталь имеет конструкционное назначение; 18 % Cr; 9 % Ni; 0,1 % Ti; сталь качественная, т.е. содержание S и P не более 0,04 % каждого;

9XC — 0,9 % С, т.е. сталь инструментальная; 1 % Cr; 1 % Si; сталь качественная, т.е. S и P ≤ 0,04 % каждого;

XBG — 1 % С, т.е. сталь инструментальная; 1 % Cr; 1 % W; 1 % Mn; сталь качественная, т.е. S и P ≤ 0,04 % каждого;

38X2MЮA — 0,38 % С, т.е. сталь конструкционная; 2 % Cr; 0,1 % Mo; 1 % Al; сталь высококачественная, т.е. S и P ≤ 0,03 % каждого;

08X13-Ш — 0,08 % С, т.е. сталь конструкционная; 13 % Cr; сталь особовысококачественная, т.е. S и P ≤ 0,025 % каждого;

ШХ15 — 1 % С, шарикоподшипниковая сталь; 1,5 % Cr; сталь качественная, т.е. S и P ≤ 0,04 % каждого. Обратим внимание, что содержание хрома в марке ШХ15 не 15 %, как было бы при отсутствии буквы Ш в начале маркировки, а 1,5 %;

P18 — 1 % углерода, быстрорежущая сталь, 18 % W; сталь качественная, т.е. S и P ≤ 0,04 % каждого. Обратим внимание, что наличие вольфрама в маркировке не отражено буквенным обозначением. В быстрорежущей стали первые цифры всегда обозначают содержание вольфрама.

Экспериментальные марки сталей до накопления данных, необходимых для их включения в ГОСТ, маркируют сочетанием букв ЭИ или ЭП и цифр, означающих порядковый номер марки стали. Первая буква обозначает завод, выпускающий данную марку стали, вторая — характеризует уровень отработанности технологии производства данной марки: исследовательская или пробная. Информация о химическом составе стали в маркировке отсутствует. Например, ЭИ415 — исследовательская марка стали, выпускаемая заводом ОАО «Электросталь», порядковый номер марки 415.

6.6. Классификация

Легированные стали по структуре делят на пять классов: перлитный, ферритный, аустенитный, ледебуритный и мартенситный.

Стали перлитного класса. В равновесном состоянии, которое достигается путем отжига с последующим медленным охлаждением, структура низколегированных сталей соответствует диаграмме состояния железо—углерод. В зависимости от содержания углерода различают низколегированные доэвтектоидные стали со структурой Ф + П (на рис. 6.1, а показан левый нижний угол диаграммы состояния железо—углерод), эвтектоидные, имеющие структуру П [Ф + Ц], и заэвтектоидные со структурой П + Ц_{II}. Вследствие наличия перлита в структуре этих сталей при любом содержании углерода их относят к перлитному классу. Стали пер-

литного класса (или перлитные стали) содержат до 5 % легирующих элементов. Как наиболее дешевые они широко применяются в технике в качестве материалов конструкционного и инструментального назначения. Например, конструкционную сталь 10ХСНД широко применяют в судостроении и мостостроении, а также для изготовления несущих конструкций других инженерных сооружений, испытывающих переменные динамические нагрузки в условиях суточных и сезонных теплосмен. Из инструментальных сталей отметим сталь ХВСГ, которую широко используют для изготовления длинномерного режущего инструмента большого поперечного сечения.

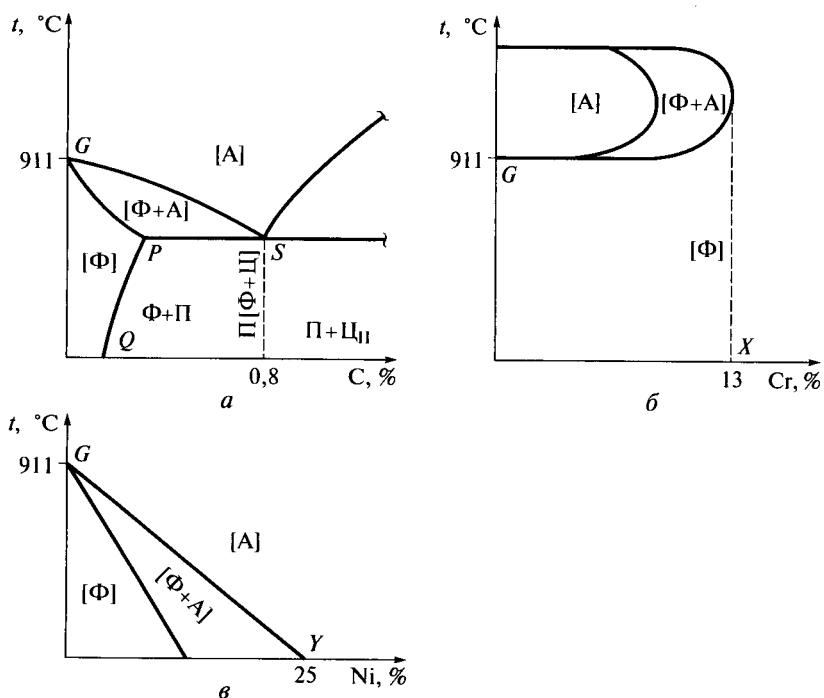


Рис. 6.1. Влияние легирующих элементов на полиморфное превращение железа с образованием легированных сталей перлитного (а), ферритного (б) и аустенитного (в) классов (показаны соответствующие области диаграммы состояния железо—углерод):

G, S, P, Q — стандартные точки диаграммы состояния железо—углерод; [A], [Ф], [Ф + А] — однофазные области аустенита (Fe_γ), феррита (Fe_α) и двухфазная область со структурой $\Phi + \text{A}$ (феррит Fe_α и аустенит Fe_γ); П[Ф + Ц] — перлит (эвтектоидная смесь феррита и цементита); Ф + П, П + ЦII — структурные составляющие доэвтектоидной и заэвтектоидной стали; X, Y — предельная концентрация легирующих элементов в стали ферритного и аустенитного класса соответственно

Стали ферритного класса. Под влиянием определенных легирующих элементов диаграмма состояния железо—углерод видоизменяется. Введение в состав стали таких легирующих элементов, как Cr, Mo, W, V, Si, Ti и др., в количестве выше определенного значения приводит к расширению однофазной области [Ф] (рис. 6.1, б). Данные легирующие элементы называют элементами, расширяющими область твердого раствора углерода в Fe_α (расширяющими ферритную область). Стали, легированные этими элементами в концентрации выше предельного значения X , называют сталями ферритного класса, или ферритными сталями.

Примером является сталь 08X13 — наиболее дешевая коррозионно-стойкая сталь, которую применяют для изготовления лопаток паровых турбин.

Стали аустенитного класса. Введением в состав стали легирующих компонентов Ni или Mn достигается расширение однофазной области [А] (рис. 6.1, в). Эти легирующие элементы называют элементами, расширяющими область Fe_γ , или область аустенитной фазы [А], так как твердый раствор углерода в γ -железе — это аустенит. При содержании данных легирующих элементов выше предельного значения Y легированные Ni и/или Mn стали относятся к сталям аустенитного класса и называются аустенитными. Примером может быть конструкционная сталь 12X18H10T, которую широко применяют для изготовления технологического оборудования химической, пищевой и других отраслей промышленности.

Аустенитные стали обладают всеми свойствами аустенита. Одной из особенностей аустенита является отсутствие у него магнитных свойств, он немагнитен. Стали аустенитного класса также немагнитны. Но в отличие от аустенита, который в углеродистых сталях существует только при температурах выше температуры критической точки A_{c1} , легированные стали аустенитного класса немагнитны и при нормальных температурах, так как содержат аустенит в структуре и при низких температурах.

Магнитные свойства могут служить простейшим диагностическим критерием для разделения легированных сталей ферритного и аустенитного классов: ферритные стали притягиваются магнитом, а аустенитные стали не притягиваются.

Особенностью высокотемпературного поведения сталей ферритного и аустенитного классов при содержании в них соответствующих легирующих элементов выше предельных значений X и Y соответственно является отсутствие полиморфного превращения $Fe_\alpha \rightleftharpoons Fe_\gamma$. Это означает, что такие стали в отличие от углеродистых в процессе термической обработки не могут образовывать пересыщенный твердый раствор углерода в Fe_α , т. е. не поддаются закалке с целью получить в структуре мартенсит закалки и соответствующее повышение твердости. Тем не менее стали феррит-

ного и аустенитного классов подвергают термической обработке в виде нагрева до температур 1 050... 1 200 °С и быстрого охлаждения в воде, масле или на воздухе. Такая термическая обработка сталей ферритного и аустенитного классов также носит название закалки, но в отличие от термической обработки углеродистых сталей в данном случае упрочнения стали добиваются выделением мелкодисперсных включений.

Высокотемпературный нагрев этих сталей проводят с целью максимального растворения легирующих элементов в феррите или аустените, а при быстром охлаждении образовавшуюся структуру успевают зафиксировать. Отпуск или старение в таком случае проводят путем повторного нагрева быстро охлажденной стали до температур 600... 800 °С с последующей длительной выдержкой при конечной температуре повторного нагрева с целью приблизить структуру стали к равновесному состоянию, что сопровождается выделением дисперсных включений упрочняющей фазы.

Стали ледебуритного класса. В железоуглеродистых сплавах ледебурит является характерной структурной составляющей белых чугунов (см. рис. 3.11). Однако под влиянием добавок некоторых легирующих элементов, таких как вольфрам W и другие карбидообразующие элементы, диаграмма состояния железо — углерод деформируется: точки *E* и *S* смещаются влево (рис. 6.2) и, таким

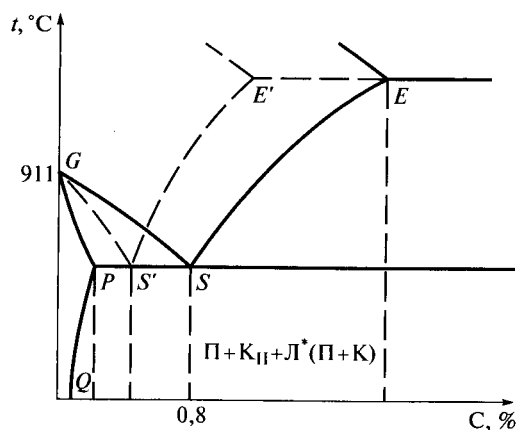


Рис. 6.2. Влияние легирующих элементов на диаграмму состояния железо—углерод при образовании легированных сталей ледебуритного класса (показана соответствующая область диаграммы):

G, S, E, P, Q — стандартные точки диаграммы; *S', E'* — смещенные положения точек *S* и *E* в результате легирования вольфрамом и другими карбидообразующими элементами; *П, К_{II}, Л** (*П + К*) — перлит, вторичные спецкарбиды и ледебурит превращенный, в составе которого также спецкарбиды

образом, ледебурит, присутствующий в железоуглеродистых сплавах только в структуре чугунов, появляется в структуре легированной стали. К сталям ледебуритного класса относятся быстрорежущие стали, например, сталь Р18.

Обычно в структуре превращенного ледебурита при нормальной температуре присутствует цементит (см. на рис. 3.11 структурную составляющую $L^*(П + Ц)$). Цементит выходит также и в состав перлита $П[Ф + Ц]$. Цементит обладает высокой твердостью, но весьма хрупок. Низкая пластичность ледебурита является основным препятствием для применения белых чугунов в технике.

В сталях ледебуритного класса структура ледебурита видоизменяется. Вследствие наличия в стали карбидообразующих элементов вместо цементита в составе как превращенного ледебурита, так и перлита образуются спецкарбиды, т. е. структурной составляющей сталей ледебуритного класса является $L^*(П + К)$, содержащий спецкарбиды. Поэтому в отличие от ковкого чугуна легированные стали ледебуритного класса могут подвергаться обработке давлением. Так, ковка слитка ледебуритной стали является обязательной технологической операцией в процессе изготовления из нее инструмента.

Стали мартенситного класса. Данные стали являются модификацией легированных сталей ферритного класса. Повышение содержания углерода расширяет аустенитную область на диаграмме состояния сталей ферритного класса. При равном содержании легирующих элементов, например 13% Cr (рис. 6.3), при соответствующем содержании углерода в стали оказывается возможным нагреть ее до аустенитного состояния. Аустенит при охлаждении со скоростью выше критической скорости закалки превращается в мартенсит закалки.

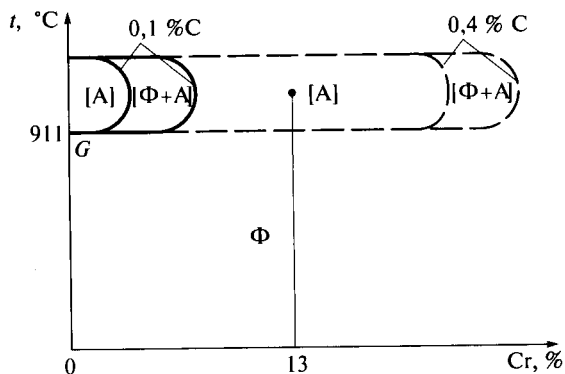


Рис. 6.3. Границы аустенитной области в легированных хромом сталях мартенситного класса в зависимости от содержания углерода

Примером таких сталей мартенситного класса является сталь 40X13, которую используют для изготовления промышленных ножей, хирургического инструмента, деталей топливной аппаратуры и др.

6.7. Стали конструкционного назначения

В зависимости от областей применения легированных конструкционных сталей различают строительные и машиностроительные стали.

Строительные стали. Для изготовления несущих конструкций промышленных зданий и сооружений, периодического профиля, для армирования железобетонных конструкций, для изготовления сварных труб большого диаметра, предназначенных для магистральных нефте- и газопроводов, для создания тяжелонагруженных сварных конструкций, для строительства мостов и других сооружений используют строительные стали.

Детали строительных конструкций соединяют преимущественно термической сваркой, поэтому основным требованием к строительным сталям является их хорошая свариваемость. Это требование обеспечивается низким содержанием углерода в стали. Низколегированные строительные стали содержат до 0,25 % углерода.

Для целостности и прочности сварного соединения прежде всего опасны трещины, которые могут возникнуть при сварке.

Не менее важны требования к строительным сталям, связанные с экономическими показателями — строительная сталь должна быть дешевой. Данное требование приобретает очень большое значение в связи с постоянно растущими производством и потреблением строительных сталей. Оно обеспечивается введением недефицитных легирующих элементов в суммарном количестве до 3 %. Основными легирующими элементами строительных сталей являются марганец и кремний, с микродобавками ванадия, ниобия, титана, алюминия и азота. В результате легирования прочность строительных сталей повышается, т.е. использование низколегированных относительно дешевых строительных сталей позволяет экономить до 30 % металла, что определяет в большой степени преимущества их применения. Кроме того, низколегированные строительные стали обладают низким значением порога хладноломкости. Например, строительная сталь марки 10ХСНД обеспечивает работоспособность изготовленных из нее конструкций при температуре до -60°C . Данная сталь обладает также атмосферостойкостью, т.е. она может эксплуатироваться в атмосферных условиях без защитного окрашивания. Наличие в стали малых добавок кремния, никеля и меди модифицирует образующуюся на ее поверхности ржавчину. Модифицированная ржавчи-

на имеет хорошую адгезию с поверхностью стали и достаточно высокую плотность, чтобы предотвратить дальнейшее проникновение химически активных компонентов воздушной среды (кислорода и паров воды) в толщу металла. Модифицирование ржавчины развивается постепенно в течение нескольких (до трех) лет, после этого срока процесс коррозии (ржавления) стальной конструкции приостанавливается.

Строительные стали обладают высокой пластичностью, т.е. могут обрабатываться давлением и резанием.

Высокие технологические и прочностные свойства низколегированных строительных сталей достигаются в результате дисперсионного упрочнения карбонитридами легирующих элементов. Дисперсионное упрочнение проводится на стадии производства металлопродукции.

Достоинства легированных сталей наиболее полно проявляются после их термической обработки. Строительные стали подвергают нормализации или закалке с последующим низким отпускком.

Машиностроительные стали. Машиностроительные стали применяют преимущественно для изготовления деталей машин и технологического оборудования ответственного назначения.

В зависимости от вида упрочняющей термической обработки конструкционные стали делят на две группы: цементуемые и улучшаемые.

Цементуемые стали — это низкоуглеродистые стали с содержанием углерода до 0,25 %. К этой группе относятся углеродистые, а также низко- и среднелегированные стали.

Цементуемые стали предназначены для изготовления деталей, работающих в условиях интенсивного изнашивания рабочей поверхности в результате ее взаимодействия с контактирующей деталью, т.е. испытывающих высокие динамические и статические нагрузки.

Для повышения износостойкости поверхностного слоя детали ее подвергают насыщению углеродом с последующими закалкой и низким отпуском. Наиболее распространенным способом для выполнения данной технологической операции является цементация, что и послужило основанием для названия сталей этой группы цементуемыми.

Высокие механические свойства сердцевины детали могут быть обеспечены только в процессе термической обработки. Поэтому для цементуемых сталей прокаливаемость определяет возможность использовать ее для изготовления деталей ответственного назначения.

Для деталей простой формы и небольших размеров используют углеродистые стали. Детали больших сечений изготавливают из легированных сталей, причем, чем больше размер детали, тем

более легированную сталь следует назначать для обеспечения более высокой прокаливаемости.

Хромистые стали типа 20Х наиболее дешевые из сталей данной группы. Прокаливаемость их невелика, поэтому хромистые стали применяют для изготовления мелких деталей сечением до 25 мм, испытывающих в процессе эксплуатации средние нагрузки.

Отметим, что одинаковое с углеродистыми сталями значение критического диаметра (25 мм) получено в данном случае при охлаждении в масле, а не в воде, как принято для углеродистых сталей. Это дает заниженные результаты (см. рис. 4.23, в). Использование масла в качестве охлаждающей среды при закалке хромистых сталей позволяет применять их для изготовления мелких деталей более сложной конфигурации, чем при использовании углеродистых сталей.

Хромоникелевые стали, например 12ХН3А, применяют для изготовления крупных деталей сечением до 100 мм. Однако легирование никелем повышает стоимость стали, поэтому хромоникелевые стали рекомендуют только для деталей ответственного назначения. Для снижения стоимости стали никель в ряде случаев заменяют более дешевым марганцем.

Хромомарганцевые стали, например 18ХГТ и 25ХГТ, нашли широкое применение в отраслях массового машиностроения, таких как автомобилестроение, станкостроение для изготовления зубчатых колес и шестерен.

Улучшаемые стали содержат 0,3...0,5 % углерода и разное количество легирующих элементов. После отжига структура их состоит из феррита и перлита, содержание которого тем выше, чем больше углерода и легирующих элементов в стали. Из названия сталей следует, что они подвергаются термической обработке улучшением, которая состоит из закалки и высокого отпуска.

После улучшения стали приобретают структуру сорбита отпуска, который хорошо воспринимает ударные нагрузки. Поэтому улучшаемые стали рекомендуют использовать для изготовления деталей, работающих в условиях динамических нагрузок. Кроме того, они имеют низкий порог хладноломкости и могут быть рекомендованы для изготовления машин в северном исполнении.

Стали для деталей выбирают по прокаливаемости, так как механические свойства сталей разных марок после улучшения в случае сквозной прокаливаемости практически одинаковы. Чем больше в стали легирующих элементов, тем больше прокаливаемость и, следовательно, чем больше сечение детали, тем более легированную сталь нужно выбирать.

Углеродистые улучшаемые стали характеризуются небольшим критическим диаметром при закалке, поэтому их применяют для деталей небольших сечений, работающих при невысоких нагрузках.

Хромистые стали типа 40Х получили широкое применение. При закалке в масле они прокаливаются в сечении до 30 мм. Хромистые стали применяют для машиностроительных деталей небольших сечений.

Хромоникелевые стали, например 40ХН, обеспечивают высокий уровень механических свойств в деталях сечением до 70 мм. В сочетании с хромом никель обеспечивает высокую прокаливаемость стали и хорошую ее закаливаемость. Такие стали применяют для высоконагруженных деталей, испытывающих ударные и знакопеременные нагрузки, например, для изготовления коленчатых валов. Основным недостатком хромоникелевых сталей — их высокая стоимость.

Хромансилы — это стали, которые наряду с хромом легированы более дешевыми легирующими элементами — марганцем и кремнием, как например, сталь 35ХГСА. Хромансилы сочетают высокие механические свойства и хорошие технологические свойства с экономической конкурентоспособностью, заменяют более дорогие хромоникелевые стали в деталях малого сечения. Они хорошо свариваются, обрабатываются давлением и резанием. Хромансилы применяют в автомобилестроении для изготовления ответственных деталей сечением до 40 мм (валы, детали рулевого управления) и в самолетостроении в виде листов и труб для сварных конструкций.

Основным недостатком сталей, легированных хромом, является их склонность к отпускной хрупкости II рода, поэтому практикуемое обычно для относительно мелких деталей быстрое охлаждение в случае крупногабаритных деталей неприменимо. Для радикального устранения отпускной хрупкости II рода данные стали легируют молибденом и только такие стали используют для ответственных крупногабаритных деталей сечением до и более 100 мм. Примером является сталь 40ХН2МА.

Если рабочими условиями эксплуатации детали из улучшаемой легированной стали предусмотрен фрикционный износ рабочей поверхности, то ее подвергают азотированию. Сталь 38Х2МЮА специально разработана для осуществления процесса азотирования.

Мартенситно-стареющие стали характеризуются сочетанием высоких прочностных свойств с хорошей пластичностью и высокой вязкостью разрушения. Другие стали, как углеродистые, так и легированные, таким сочетанием свойств не обладают: повышение прочности обычно сопровождается снижением пластичных свойств (см. рис. 3.15).

Необычное сочетание свойств достигнуто в результате подбора определенных легирующих элементов и специальной термической обработки. Термическая обработка состоит в последовательном осуществлении таких технологических операций, как закалка

и старение (последнее послужило основанием для названия рассматриваемых сталей).

Мартенситно-стареющие стали содержат менее 0,03 % углерода, в качестве основного легирующего элемента использован никель наряду с дополнительным легированием кобальтом, молибденом, титаном и иногда алюминием.

В процессе термической обработки сталь такого состава нагревают до температуры около 850 °С, выдерживают при температуре нагрева и далее ведут охлаждение на воздухе. В результате получают структуру пересыщенного твердого раствора легирующих элементов в кристаллической решетке α -железа, т. е. *безуглеродистый мартенсит закалки*.

Полученная структура обладает высокой пластичностью при достаточно высоком уровне прочности: относительное удлинение при растяжении достигает 20 %, а предел прочности при растяжении находится на уровне около 1 000 МПа. Это позволяет использовать для изготовления деталей из закаленной мартенситно-стареющей стали методы обработки давлением. Кроме того, она хорошо обрабатывается резанием, хорошо сваривается.

Однако рекордные значения механических характеристик достигаются в процессе старения, которое осуществляется путем выдержки закаленной стали при температуре около 500 °С. В процессе выдержки образуются дисперсные интерметаллиды типа Ni_xTi_y и Fe_mMo_n , где x , y , m и n — стехиометрические коэффициенты. Дисперсные интерметаллиды препятствуют продвижению дислокаций под нагрузкой, упрочняя сталь. Предел прочности при растяжении лучших марок мартенситно-стареющих сталей достигает 2 500 МПа при сохранении высокой пластичности на уровне относительного удлинения при растяжении около 10 %. Наибольшее применение получила мартенситно-стареющая сталь марки 03Н18К9М5Т.

Мартенситно-стареющие стали обладают оптимальным комплексом конструктивных свойств: при высокой прочности имеют высокую ударную вязкость разрушения, которая к тому же сохраняется при отрицательных температурах.

Основным недостатком мартенситно-стареющих сталей является их высокая стоимость из-за большого числа дорогих легирующих элементов и относительно сложная технология термической обработки. Поэтому мартенситно-стареющие стали практически не используют в отраслях массового машиностроения, их применяют в авиационной, ракетной технике, криогенном машиностроении и в приборостроении в качестве упругого элемента.

По соотношению прочность — пластичность мартенситно-стареющие стали уступают только так называемым *трип-сталлям*. В отличие от мартенситно-стареющих сталей технология трип-ста-

лей предусматривает наряду с подбором определенного состава стали и режима термической обработки проведение пластической деформации с высокой (до 80 %) степенью обжатия при температурах ниже температуры рекристаллизации.

Осуществление такой сложной технологии требует соответствующего оборудования и поэтому оправдана только для специальных областей применения, например, для получения броневых листов.

6.8. Стали с особыми свойствами

Большинство рассмотренных конструкционных легированных сталей являются универсальными. Достоинства этих сталей позволяют использовать их для изготовления деталей и конструкций самого разнообразного назначения.

Наряду с конструкционными сталями универсального применения созданы также конструкционные стали с определенными функциональными свойствами, которые определяют область их рационального применения, как, например, коррозионно-стойкие, жаропрочные, износостойкие и обладающие другими специфическими свойствами стали. Их относят к сталям с особыми свойствами.

Рессорно-пружинные стали. Данные стали должны обладать свойствами, обеспечивающими работу упругих элементов машин, которые предназначены для смягчения толчков и ударов по функциональным деталям машин и оборудования.

Для обеспечения работоспособности упругих элементов сталь должна иметь высокие значения предела упругости, остаточная деформация для такой стали не допускается. Поскольку упругие элементы подвержены многократным нагрузкам, сталь должна обладать также высоким пределом выносливости. Кроме того, сталь должна иметь высокую прокаливаемость, чтобы получить требуемую структуру и соответствующие свойства по всему сечению упругого элемента.

Для изготовления рессор и пружин используют стали с содержанием углерода в интервале 0,5...0,7 %. Высокие упругие свойства достигаются в результате закалки с последующим средним отпуском. Образующаяся при среднем отпуске структура — тростит отпуска — обеспечивает высокое значение модуля упругости стали.

Углеродистые стали применяют для изготовления пружин и рессор небольшого сечения. Для повышения прокаливаемости стали легируют. Поскольку упругие элементы широко применяются в машиностроении, для легирования используют дешевые элементы: марганец и кремний. Для изготовления пружин ответ-

ственного назначения стали легируют хромом, никелем и ванадием.

На качество и работоспособность пружин большое влияние оказывает состояние поверхности. При наличии трещин и других дефектов на поверхности пружины срок ее службы уменьшается. Разрушение происходит вследствие развития усталостных трещин в местах концентрации напряжений вокруг этих дефектов.

Рабочий ресурс упругих элементов можно значительно увеличить путем их дробеструйной обработки, приводящей к наклепу поверхностного слоя. В результате наклепа предел выносливости может увеличиться вдвое.

Для изготовления автомобильных рессор широко применяют сталь 50ХГА. Завершающей технологической операцией изготовления рессор является дробеструйная обработка.

Иногда для исполнения пружин применяют шлифованную холоднотянутую проволоку, которую называют *серебрянкой*. Серебрянку изготавливают из углеродистых сталей. Наклеп при холодном прокате вызывает повышение прочности и упругости стали.

Подшипниковые стали. Для изготовления шариков, роликов, колец подшипников качения и других деталей (плунжеров, втулок, нагнетательных клапанов и др.) используются подшипниковые стали, которые должны обладать высокой твердостью, износостойкостью и высоким пределом выносливости, так как в процессе эксплуатации они воспринимают значительные знакопеременные нагрузки (примером могут быть детали подшипника). Поэтому в подшипниковых сталях недопустимы наличие неметаллических включений, неравномерное распределение карбидов, наличие газовых пузырей и пор. Эти дефекты являются концентраторами напряжений, вызывающими образование трещин и выкрашивание металла, что приводит к преждевременному выходу подшипника из строя.

В рабочем состоянии подшипников качения элементы качения — шарики или ролики — движутся по наружному и внутреннему кольцам подшипника. Стали для изготовления колец, роликов и шариков имеют конструкционное назначение, однако по составу, структуре и свойствам относятся к инструментальным сталям.

Получившая наибольшее применение как подшипниковая высокоуглеродистая сталь марки ШХ15 является заэвтектоидной сталью, легированной хромом. Большое содержание углерода (1 %) и наличие хрома (1,5 %) обеспечивают после термической обработки высокую твердость стали. Ее применяют для деталей небольших сечений.

Для повышения прокаливаемости сталь дополнительно легируют. Учитывая массовое производство подшипников, использу-

ют дешевые легирующие элементы: марганец и кремний. Это позволяет применять ее для изготовления более крупных деталей, чем при использовании высокоуглеродистой стали.

Термическая обработка сталей заключается в закалке с последующим низким отпуском. Особенностью термической обработки заэвтектоидных сталей является наличие в структуре закаленной стали остаточного аустенита. Превращение его в процессе хранения или эксплуатации в мартенсит может вызвать изменение размеров деталей подшипника. Для предотвращения этого необходимо удалить из структуры остаточный аустенит, что достигается путем обработки закаленной стали холодом. Такой обработке, например, подвергают прецизионные подшипники.

Для изготовления высокоскоростных подшипников используют особовысококачественную сталь, которую получают путем электрошлакового переплава, например, сталь ШХ15-Ш.

Для изготовления крупногабаритных роликовых подшипников диаметром до 2 м используют цементуемые стали, например, марки 12ХНЗА. Их подвергают газовой цементации на глубину около 5 мм, затем закаливают и проводят низкий отпуск.

Автоматные стали. Данные стали высокой обрабатываемости резанием используют для массового производства крепежных деталей на станках-автоматах. Они допускают механическую обработку резанием с высокими скоростями резания при высоком качестве обработанной поверхности. Достигается это технологическое преимущество автоматных сталей увеличением содержания в них серы и фосфора.

Сера находится в автоматных сталях в виде сульфида марганца, который, обладая смазывающим действием, облегчает процесс резания. *Фосфор*, растворяясь в феррите, повышает его хрупкость, что способствует измельчению стружки и получению гладкой блестящей поверхности стали при резании.

Однако большие добавки серы и фосфора снижают пластичность и вязкость стали. Кроме того, сера и фосфор сохраняют свое отрицательное влияние на свойства стали как вредные примеси: сера приводит к красноломкости, а фосфор придает сталям хладноломкость. Для уменьшения негативного влияния серы в автоматные стали вводят повышенное количество марганца (до 1,5 %), который связывает серу и сульфид марганца.

Введение *свинца* приводит к дальнейшему улучшению обрабатываемости автоматных сталей, скорость резания возрастает до 40 % без снижения стойкости инструмента. Свинец не растворяется в стали, а находится в структуре в виде мелких частиц, что также способствует измельчению стружки. Кроме того, в процессе нагрева зоны фрикционного контакта режущего инструмента со сталью свинец плавится, что уменьшает коэффициент трения кромки резца с деталью.

Автоматные стали, легированные свинцом, находят широкое применение в отраслях массового машиностроения, например, потребителями стали АС40 являются автозаводы.

Обратим внимание, что в маркировке АС40 буква С обозначает не кремний, а свинец, что является исключением из общего правила маркировки легированных сталей. Цифра — содержание углерода, а не свинца, в стали. Свинец в автоматных сталях содержится в пределах 0,15...0,35 %, его содержание в маркировке автоматных сталей не указывают.

Использование добавок свинца позволяет перевести в разряд автоматных и сложнолегированные стали, например, автоматную сталь АС40ХГНМ. По обрабатываемости они превосходят углеродистые автоматные стали с повышенным содержанием серы и фосфора. Однако легирование углеродистых автоматных сталей не устраняет их основной недостаток, связанный с повышенной склонностью к коррозии. Это ограничивает применение легированных автоматных сталей для изготовления ответственных деталей машин.

Коррозионно-стойкие стали. Коррозия наносит огромный ущерб производственной деятельности. Коррозионное разрушение одной небольшой детали может вывести из строя машину огромной стоимости. При аварийной остановке технологического оборудования сумма ущерба возрастает многократно, так как в современных условиях каждая единица оборудования является частью высокопроизводительной технологической линии. При выходе из строя одной единицы оборудования вся линия вынужденно простаивает.

Пропорционально причиняемому ущербу на борьбу с коррозией затрачиваются огромные материальные и трудовые ресурсы. Разработано большое число методов борьбы с коррозионным разрушением металла. Из большого арсенала этих методов здесь рассмотрен наиболее рациональный, основанный на изменении состава металлического материала путем введения хрома, никеля, алюминия или кремния. В этом направлении деятельности борьбы с коррозией создана группа коррозионно-стойких сталей.

При введении в состав стали хрома в количестве не менее 13 % достигается коррозионная стойкость стали в атмосфере, морской воде, ряде кислот, щелочей, солей. В процессе взаимодействия стали с кислородом воздуха на ее поверхности образуется защитная пленка сложного оксида $(Cr,Fe)_2O_3$. Наличие хрома в структуре оксида придает защитной пленке новые свойства, отличающиеся от свойств оксида железа в виде ржавчины. Хромсодержащий оксид железа газоплотен, т. е. является препятствием для поступления новых порций кислорода к взаимодействию со сталью, он изолирует металл от воздействия внешней среды. Кроме того, защитная пленка имеет высокую адгезию

(сцепляемость) к поверхности стали и не отделяется от поверхности металла.

Защитные свойства образующийся на поверхности слой оксидов приобретает только по достижении содержания хрома в стали 13 %, при этом изменение скорости коррозии происходит не постепенно, а скачкообразно (рис. 6.4). Если в легированной стали содержание хрома менее 13 %, то по коррозионной стойкости она не имеет преимуществ перед углеродистыми сталями. Такая сталь, как и углеродистая, подвержена коррозии.

Коррозионно-стойкие (нержавеющие) стали делят на хромистые и хромоникелевые. Хромистые являются сталями ферритного и мартенситного класса, а хромоникелевые относятся к сталям аустенитного класса.

Дадим сравнительную оценку коррозионной стойкости коррозионно-стойких сталей ферритного и аустенитного классов, исходя из механизма коррозии.

Установлено, что скорость взаимодействия металлов с химически активными средами возрастает под влиянием происходящих на рабочей поверхности электрохимических процессов.

Фазовый состав всех углеродистых, а также большинства низко- и среднелегированных сталей неоднороден. Различие электрофизических свойств фаз приводит к появлению множества микророгов, а возникающие при наличии влажной среды токи зарядов ускоряют коррозию сталей. Поэтому минимальное влияние электрохимических процессов и, следовательно, максимальную коррозионную стойкость будут иметь стали однофазной структуры — хромистые стали ферритного класса и хромоникелевые стали аустенитного класса.

Однако неизбежные примеси, содержащиеся в коррозионно-стойких сталях ферритного и аустенитного классов, также могут образовывать микророговые пары и таким образом повышать интенсивность коррозионных процессов. Для максимального растворения этих примесей, а также избыточных спецкарбидов в однофазной структуре такие стали подвергают термической обработке. При этом аустенит, который имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку, может растворить около 2 % углерода, а объемно-центрированная кубическая кристалличес-

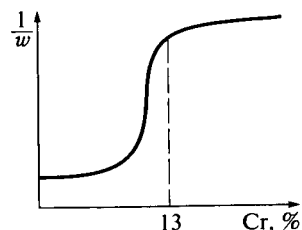


Рис. 6.4. Влияние содержания хрома на коррозионную стойкость стали:

w — скорость коррозии

кая решетка феррита допускает растворение только менее 0,03 % углерода. Поэтому по коррозионной стойкости хромоникелевые стали примерно в 10 раз превосходят хромистые коррозионно-стойкие стали.

Хромистые стали в зависимости от содержания углерода могут относиться к ферритному и мартенситному классам.

Хромистые стали ферритного класса при низком содержании углерода имеют однофазную ферритную структуру, т. е. не претерпевают фазового превращения $Fe_{\alpha} \rightleftharpoons Fe_{\gamma}$ и не могут упрочняться термической обработкой, т. е. они не поддаются закалке.

Отсутствие фазовых превращений имеет ту негативную сторону, что возникшая при нагреве, например, в процессе сварки, крупнозернистая структура стали не может быть измельчена путем ее термической обработки. Из-за данного основного недостатка коррозионно-стойких сталей ферритного класса ее крупнозернистость может приводить к охрупчиванию, что ограничивает техническое применение хромистых сталей ферритного класса, несмотря на то что из коррозионно-стойких сталей они наиболее дешевы.

Предупредить рост зерен ферритных сталей при нагреве и устранить их охрупчивание помогает введение в их состав в качестве легирующих элементов титана и азота. Титан образует с углеродом, который содержится в стали, карбиды, а азот, взаимодействуя с хромом, образует нитриды хрома. Дисперсные карбиды и нитриды выделяются по границам зерен и служат барьером для их роста.

Наиболее распространенными коррозионно-стойкими сталями ферритного класса являются стали с содержанием 13 % хрома, например, сталь 08X13, которую используют в турбостроении для изготовления лопаток гидротурбин и паровых турбин.

Увеличение содержания хрома повышает коррозионную стойкость хромистых сталей. Сталь с содержанием 17 % хрома является коррозионно-стойкой в растворах слабых кислот и широко применяется для изготовления технологического оборудования заводов пищевой промышленности и изделий бытовой пищевой утвари, как, например, сталь 12X17.

При содержании в стали 25 % хрома ее коррозионная стойкость позволяет противостоять горячим газовым средам. Такую сталь, например, сталь 15X25, применяют для изготовления газовых реторт, чехлов термпар и других устройств нагревательных агрегатов.

Верхний предел содержания хрома в коррозионно-стойких сталях составляет 25 % (иногда 28 %), так как при большем содержании хрома снижается вязкость стали, наблюдается ее охрупчивание.

Хромистые стали мартенситного класса, как видно из рис. 6.3, отличаются от ферритной стали повышенным содержанием угле-

рода. В процессе термической обработки они испытывают фазовое превращение, их можно подвергать закалке, в результате которой они приобретают структуру и свойства мартенсита закалки.

Коррозионно-стойкие стали мартенситного класса, например, сталь 40Х13, используют для изготовления хирургического инструмента, промышленных ножей, деталей топливной аппаратуры и др. После закалки их подвергают низкому отпуску.

Хромоникелевые стали имеют однофазную аустенитную структуру, вследствие чего так же, как и стали ферритного класса, не претерпевают фазового превращения $Fe_{\alpha} \rightleftharpoons Fe_{\gamma}$ и поэтому не могут упрочняться термической обработкой, т. е. они не принимают закалки. В то же время для них разработан режим термической обработки, аналогичный закалке, в результате которой сталь не приобретает структуру мартенсита.

Отливка хромоникелевой стали содержит дисперсные карбиды хрома, которые могут образовывать микрогальванопары и тем самым снижать коррозионную стойкость. Для растворения карбидов хрома в аустените сталь нагревают до $1\ 100^{\circ}C$ и далее охлаждают в воде, фиксируя образовавшуюся структуру, не допуская выделения избыточных карбидов.

Полученная в результате такой термической обработки однофазная аустенитная структура придает хромоникелевой коррозионно-стойкой стали высокую коррозионную стойкость.

По уровню физико-механических свойств и по коррозионной стойкости хромоникелевые коррозионно-стойкие стали превосходят хромистые. Хромоникелевые стали обладают высокой вязкостью разрушения, которая сохраняется и при отрицательных температурах. Кроме того, они технологичны: хорошо свариваются, допускают обработку давлением как в холодном, так и в нагретом состоянии, имеют хорошие литейные свойства. В процессе обработки давлением они упрочняются в результате наклепа. Поэтому хромоникелевые коррозионно-стойкие стали часто используют в виде проката.

К недостаткам хромоникелевых сталей можно отнести их плохую обрабатываемость резанием. Кроме того, хромоникелевые стали достаточно дороги вследствие наличия в них большого количества дефицитного никеля. Для снижения стоимости хромоникелевых сталей используют замену никеля марганцем.

Наибольшее распространение в промышленности получила коррозионно-стойкая хромоникелевая сталь 12Х18Н9. Основным недостатком этой и других марок хромоникелевых сталей является возможность *межкристаллитной коррозии* (МКК), т. е. возможность коррозии по границам зерен.

Проявляется МКК при нагреве хромоникелевой стали в интервале температур $500\text{...}700^{\circ}C$. Отметим, что до таких температур металл может нагреваться в зоне термического влияния при

ведении процесса сварки. При таких температурах нагрева по границам зерен выделяются дисперсные карбиды хрома состава Cr_{23}C_6 . Вследствие низкого коэффициента диффузии легирующих элементов в образовании карбида участвуют только те атомы хрома, которые расположены в приграничных участках зерен. В результате развития такого процесса приграничные участки постепенно обедняются хромом и, когда содержание хрома становится менее 13 %, зерна перестают быть коррозионно-стойкими (рис. 6.5).

При контакте с химически активной средой такая сталь начинает корродировать по границам зерен, связь между ними нарушается и материал теряет свою прочность. Данный вид дефекта опасен тем, что внешне деталь, прокорродировавшая насквозь по границам зерен, сохраняет свою форму и габариты, хотя практически не имеет прочности, т.е. достаточно небольшого усилия, чтобы она рассыпалась. В частности, на этом принципе основан один из способов получения порошка коррозионно-стойкой стали для нужд порошковой металлургии.

Для предупреждения межкристаллитной коррозии необходимо устранить возможность образования карбидов хрома. Этого можно достичь двумя путями — уменьшением содержания углерода в стали и введением в сталь более сильных, чем хром, карбидообразующих элементов.

Получение стали с низким содержанием углерода возможно, хотя техническое исполнение данного решения достаточно сложно. Однако пропорционально уменьшению содержания углерода в стали снижаются также и прочностные ее характеристики (см. рис. 3.15). Кроме того, снижение содержания углерода, хотя и может уменьшить вероятность МКК, но не устраняет ее первопричину, так как любая сталь — это сплав железа с углеродом, т.е. без углерода не будет и стали.

Радикальным решением проблемы МКК является использование более сильных, чем хром, карбидообразователей, в числе которых титан, реже — ниобий. Данные элементы в силу большего, чем у хрома, сродства к углероду связывают избыточный угле-

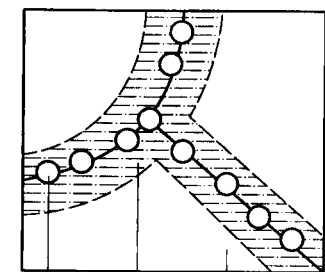


Рис. 6.5. Схема межкристаллитной коррозии хромоникелевых коррозионно-стойких сталей:

штриховыми линиями показаны пограничные зоны зерен с пониженным (менее 13 %) содержанием хрома

род, образуя соответствующие специальные карбиды, и тем самым предотвращают образование карбида хрома. Так, например, хромоникелевые коррозионно-стойкие стали 12Х18Н10Т и 12Х18Н9Б не подвержены МКК в отличие от стали 12Х18Н9.

Благодаря данному решению были сняты ограничения на применение хромоникелевых коррозионно-стойких сталей в конструкциях, связанных с нагревом. Это позволило использовать данные стали в авиации, ракетостроении и других областях специального машиностроения.

Жаропрочные и жаростойкие стали. Работоспособность материалов в конструкциях, испытывающих воздействие высоких температур, определяется жаропрочностью и жаростойкостью стали. *Жаропрочность* — способность нагретого до определенной температуры материала противостоять воздействию силовых нагрузок, а *жаростойкость* — сопротивление материала воздействию химически активной среды, обычно также нагретой до рабочей температуры агрегата или до более высокой температуры. В последнем случае деталь нагревается от контакта с высокотемпературным газовым потоком.

Рабочий ресурс детали высокотемпературной конструкции зависит от сопротивления материала одновременному воздействию всех трех факторов: температуры, силового и химического воздействия. Не всякий материал обладает требуемым сочетанием жаропрочности и жаростойкости. Жаропрочный при данной температуре материал может не обладать жаростойкостью, а жаростойкий в этих условиях материал может иметь низкую механическую прочность.

Жаропрочные стали, рекомендуемые к использованию в разных температурных условиях, могут относиться к сталям разных классов.

Углеродистые стали применяют в конструкциях, нагреваемых не выше 350 °С. Возможность высокотемпературного применения углеродистых сталей основана на температурной зависимости их прочности. Как видно из рис. 6.6, до 350 °С сталь не подвержена ползучести, т.е. геометрические размеры стальной детали под нагрузкой не будут претерпевать изменений. Видно также, что до этой температуры прочность σ стали сохраняется на уровне исходного значения при нормальных температурах.

Для работы в условиях нагрева свыше 350 °С применяют только легированные стали и сплавы. При температуре нагрева до 500 °С используют *легированные стали перлитного класса*. При низком содержании углерода данные стали хорошо свариваются, кроме того, они дешевы. Из легированных сталей перлитного класса изготавливают сварные конструкции котельных агрегатов, паропроводы, детали паровых турбин и корпусные детали газовых турбин. Лучшей для этих целей считают сталь 12Х1МФ.

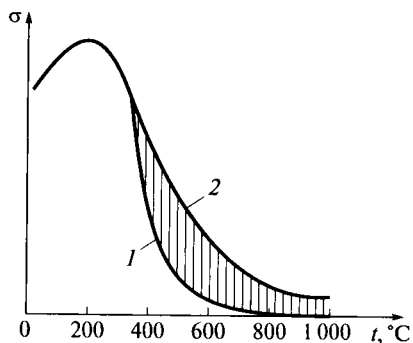


Рис. 6.6. Прочность углеродистой стали при разных температурах:
1 — медленное испытание; 2 — быстрое испытание

Для работы при температуре до 600 °C используют *стали мартенситного класса*, в которых содержится больше углерода и которые, следовательно, хуже свариваются, однако могут в процессе закалки приобрести высокую твердость. Поэтому стали мартенситного класса используют для деталей, предназначенных к работе при данных температурах, но при изготовлении которых не требуется применять сварку. Примером могут быть детали паровых турбин.

Наибольшее применение из сталей этого класса получили так называемые *сильхромы*, т.е. стали, легированные хромом и кремнием. Самое массовое применение получила легированная сталь мартенситного класса — *сильхром Х9С2* для изготовления впускных и выпускных клапанов автомобильных и тракторных двигателей внутреннего сгорания.

Основным недостатком сильхромов является склонность к отпусковой хрупкости II рода. Этот дефект устраняется путем дополнительного легирования сильхрома молибденом. В частности, для изготовления деталей клапанной группы авиационных двигателей применяют сильхром Х9С2М.

Таким образом, стали мартенситного класса используют для изготовления деталей, нагреваемых при эксплуатации до 600 °C.

Для деталей, нагреваемых выше 600 °C, рекомендуют *стали аустенитного класса*. Данные стали хорошо свариваются, легко обрабатываются давлением, но плохо обрабатываются резанием. Из них изготавливают сварные конструкции выхлопных систем продуктов сгорания энергоустановок, двигателей внутреннего сгорания, а также их применяют в качестве лопаток газовых турбин. Наиболее известной и широко используемой сталью аустенитного класса является сталь 12Х18Н10Т, не подверженная межкристаллитной коррозии.

Стали аустенитного класса обеспечивают работоспособность деталей при рабочих температурах до 700 °C.

Жаростойкие стали необходимы в большинстве технологических процессов, так как на нагретую сталь в виде изделий воздействует атмосфера, основным химически активным компонентом которой является кислород воздуха. Иногда нагретая сталь контактирует с кислородсодержащими техническими средами.

Кислород, химически взаимодействуя с железом, образует на рабочей поверхности детали оксиды железа разной степени окисления с общей формулой Fe_xO_y , где x, y — стехиометрические коэффициенты. Так как с повышением температуры скорость химического взаимодействия возрастает, изменяется и состав оксидов. Оксиды, образующиеся при температуре выше 570°C , называют *окалиной*. Общим для этих оксидов является их рыхлая структура, в которой атомы кислорода легко диффундируют в направлении к находящейся под слоем окалины поверхности здорового металла.

Для повышения жаростойкости сталь легируют элементами, благоприятно влияющими на состав и строение оксидной пленки. Повышение жаростойкости сталей основано на использовании в качестве легирующих трех элементов: хрома, кремния и алюминия, которые в процессе высокотемпературного контакта окислительных агентов с железом образуют на рабочей поверхности детали тонкие защитные пленки *сложных оксидов*. Сложными они являются в силу того, что в их составе наряду с атомами железа находятся и атомы соответствующего легирующего элемента. Сложные оксиды прочно связаны с поверхностью металла и газоплотны, поэтому являются преградой, предупреждающей контакт агрессивной среды с поверхностью стали.

Жаростойкость пропорциональна содержанию отмеченных легирующих элементов в стали. В качестве примера на рис. 6.7 представлено влияние на жаростойкость стали, оцениваемую по окалиностойкости в окислительной среде, содержания хрома. Видно, что с увеличением его содержания повышается допустимая рабо-

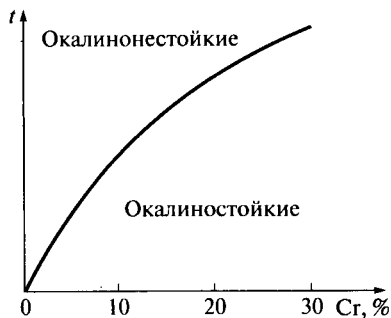


Рис. 6.7. Влияние содержания хрома в стали на ее жаростойкость

чая температура применения стали в окислительных средах. Содержание хрома в стали ограничивается отрицательным влиянием хрома на пластичность стали. Обычно содержание хрома в стали ограничивают уровнем 25 %, иногда допускается 28 % хрома.

Для разных температурных областей рекомендуют определенные классы легированных сталей.

При температуре до 500 °С используют хромистую коррозионно-стойкую сталь 12Х13. Из нее изготавливают детали паровых турбин, паропроводы, паровые котлы.

При температуре эксплуатации до 650 °С в качестве жаростойкой стали может быть рекомендован силхром 40Х9С2, однако при этой температуре он недостаточно жаропрочен. Поэтому из него изготавливают детали, не испытывающие в нагретом состоянии силовых нагрузок: выпускные клапаны двигателей внутреннего сгорания, теплообменники, колосники. Для придания силхром жаропрочности их дополнительно легируют молибденом, например силхром 40Х10С2М при этих температурах одновременно и жаростоек, и жаропрочен.

Для рабочих температур 800 °С рекомендуют хромоникелевые коррозионно-стойкие стали, например сталь 12Х18Н10Т. Из них изготавливают детали печной арматуры, муфели и реторты печей, детали выхлопных систем.

Коррозионно-стойкие стали с большим содержанием хрома предназначены для рабочих температур выше 800 °С. Разработаны коррозионно-стойкие стали с температурой начала окалинообразования 1 150 °С, как, например, сталь 15Х28, которую рекомендуют для изготовления арматуры, труб и разных деталей высокотемпературных пиролизных установок.

Особо следует отметить, что коррозионно-стойкие стали, являясь жаростойкими, обладают при этих же температурах и жаропрочностью.

Более высокий уровень жаростойкости достигается при использовании специальных сплавов.

Износостойкие стали. Традиционным методом обеспечения износостойкости служит повышение твердости рабочей поверхности детали, что достигается соответствующей термической или химико-термической обработкой. Этой меры вполне достаточно в случае абразивного изнашивания деталей, а также изнашивания в результате фрикционного воздействия контртела при умеренных нагрузках. Однако в условиях воздействия больших статических и особенно динамических нагрузок происходит повышенное изнашивание твердой рабочей поверхности вследствие ее хрупкости. В качестве решения проблемы повышенного изнашивания деталей машин и технологического оборудования в условиях трения при высоких статических и динамических нагрузках используется легирование стали большим количеством марганца.

Наиболее известной сталью с такими потребительскими свойствами является сталь Гадфильда (названа по фамилии создавшего ее английского инженера). Современная маркировка стали Гадфильда — сталь 110Г13Л (1,1 % С, 13 % Мн, сталь литейной технологии). Вследствие высокого содержания марганца сталь имеет аустенитную структуру при нормальных температурах, т.е. относится к сталям аустенитного класса.

Отливка стали содержит специальные карбиды сложного состава, которые находятся в виде дисперсных включений по границам зерен. Это снижает прочность и пластичность стали.

Аустенитную структуру без избыточных карбидов получают путем нагрева стали до 1 100 °С с последующим охлаждением в воде. Данную обработку традиционно называют закалкой, хотя она ею не является (в результате такой обработки сталь не приобретает структуры мартенсита).

Нагрев до высокой температуры преследует цель растворить специальные карбиды в аустените, а быстрым охлаждением в воде образовавшаяся структура фиксируется, выделения избыточных карбидов не происходит.

После термической обработки сталь имеет достаточно высокую прочность ($\sigma_b \approx 1\,000$ МПа) при высокой пластичности ($\delta = 50\%$). Закаленная сталь имеет низкую твердость (на уровне твердости перлита — 2 500 НВ). Однако в результате наклепа в процессе пластической деформации под действием статических и динамических нагрузок твердость возрастает свыше 5 000 НВ (рис. 6.8) (именно поэтому сталь Гадфильда трудно обрабатывать резанием). По этой же причине возрастает износостойкость стали под воздействием высоких нагрузок.

Необходимо отметить, что в условиях абразивного изнашивания при отсутствии силового воздействия сталь Гадфильда по износостойкости не имеет преимуществ перед углеродистыми и

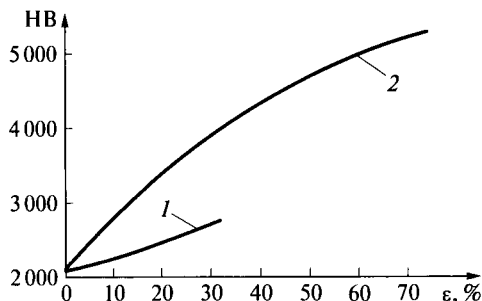


Рис. 6.8. Влияние наклепа на твердость НВ:

1 — углеродистой стали 40; 2 — износостойкой стали аустенитного класса 110Г13Л;
ε — степень деформации

легированными сталями с высокой твердостью рабочей поверхности.

Из стали Гадфильда изготавливают гусеницы тракторов, траки танков, стрелочные переводы и крестовины железнодорожных и трамвайных путей, зубья землеройных машин, корпуса шаровых мельниц и др.

Разработаны также износостойкие стали для эксплуатации в условиях кавитации, что также сопровождается ударными нагрузками (детали испытывают гидравлические удары). В таких условиях работают гребные винты судов, лопасти гидротурбин и др. Общим для разных износостойких сталей является то, что все они относятся к аустенитному классу и под воздействием эксплуатационной нагрузки подвергаются наклепу.

Магнитные стали. Основой классификации сталей по магнитным свойствам является величина коэрцитивной силы. При значении коэрцитивной силы H_c более 4 кА/м стали относят к магнитотвердым материалам, а при H_c менее 4 кА/м — к магнитомягким.

Величина коэрцитивной силы стали зависит от состояния кристаллической решетки. Минимальное значение коэрцитивной силы соответствует равновесному состоянию сплава железо—углерод, которым и является сталь. Равновесная структура достигается в процессе отжига стали.

Любое искажение кристаллической решетки увеличивает коэрцитивную силу. Кристаллическая решетка железа искажается при образовании мартенсита закалки, т.е. в процессе закалки стали, а также в результате взаимодействия кристаллической решетки с атомами легирующих элементов. Наклеп стали также искажает кристаллическую решетку железа. Поэтому магнитомягкие стали для снятия напряжений и тех искажений структуры, которые появились на стадии изготовления из них деталей, подвергают рекристаллизационному отжигу. В то же время для повышения коэрцитивной силы магнитотвердые стали легируют и подвергают закалке.

Магнитотвердые стали применяют для изготовления постоянных магнитов. Применение углеродистых сталей ограничено изготовлением магнитов небольших размеров, что связано с их низкой прокаливаемостью. Критический диаметр при закалке углеродистых заэвтектоидных сталей У10, У12, которые применяют для изготовления постоянных магнитов, до 25 мм. При изготовлении из них магнитов большего сечения максимальное значение коэрцитивной силы достигается только в поверхностном слое детали толщиной не более половины критического диаметра. Внутренняя часть магнита не испытывает закалки и кристаллическая решетка железа здесь не искажается, т.е. в сердцевине детали сохраняется низкое значение коэрцитивной силы. Это привело к

вытеснению углеродистых сталей легированными в производстве магнитотвердых материалов.

Для повышения прокаливаемости сталь легируют хромом. Это позволяет изготавливать постоянные магниты больших размеров. Однако хром практически не влияет на магнитные свойства стали. Значение коэрцитивной силы хромосодержащей стали находится на уровне углеродистой стали и составляет около 5 кА/м, как, например, в стали ЕХ3, в которой буква Е — маркировка магнитной стали; в данной стали содержание хрома 3 %.

Для улучшения магнитных свойств сталь наряду с хромом легируют кобальтом. Коэрцитивная сила хромосодержащих сталей, легированных кобальтом, достигает 8 кА/м, как, например, для стали ЕХ5К5 (5 % Cr, 5 % Co).

Для получения высоких магнитных свойств стали подвергают сложной термической обработке, состоящей из нормализации, закалки в масле или в воде. Однако стали как углеродистые, так и легированные имеют относительно низкие значения коэрцитивной силы, поэтому в качестве магнитотвердых материалов преимущественное применение получили сплавы.

Магнитомягкие стали с низким значением коэрцитивной силы известны под названием *электротехническая сталь*.

Электротехническая сталь содержит не более 0,04 % углерода и имеет коэрцитивную силу не выше 100 А/м.

Электротехнические стали используют в электротехнических устройствах, подвергающихся в процессе работы частому перемагничиванию. В таких условиях работают, например, роторы электрических двигателей, сердечники силовых трансформаторов. К материалу таких устройств предъявляются определенные требования, из которых основными являются низкое значение коэрцитивной силы и малые энергопотери на перемагничивание.

Углеродистую электротехническую сталь применяют для изготовления сердечников маломощных трансформаторов, реле, электромагнитов, а также магнитопроводов постоянного тока. Расширению областей применения углеродистой электротехнической стали препятствует ее высокая электропроводность. Низкое удельное электрическое сопротивление увеличивает тепловые потери при перемагничивании. Это приводит к значительным потерям мощности электротехнического устройства и вынуждает создавать специальную систему охлаждения для отвода избыточной теплоты.

Конструктивным способом снижения вихревых токов является использование наборной электротехнической детали в виде пакета тонких пластин толщиной до 1 мм. Это уменьшает тепловые потери мощности, но не решает проблему радикально. Резкое уменьшение тепловых потерь возможно путем повышения элект-

рического сопротивления материала, из которого изготовлена деталь.

Для повышения электрического сопротивления электротехническую сталь легируют недефицитным кремнием (до 5%). Повышение электрического сопротивления позволяет дополнительно сократить потери мощности за счет уменьшения вихревых токов.

Однако введение кремния снижает пластичность стали. Поэтому по содержанию кремния различают электротехнические стали динамные и трансформаторные.

Динамные стали содержат до 2% кремния и обладают повышенной пластичностью. Из динамной стали набирают пакеты роторов и статоров электрических машин.

Трансформаторные стали, содержащие более 2% кремния, более хрупки, чем динамные, и поэтому используются для сборки пакетов сердечников трансформаторов.

Предельным случаем магнитомягких сталей являются немагнитные стали. Потребность в них обусловлена необходимостью изготовления некоторых деталей машин и приборов из немагнитного материала. Применяемые для этих целей сплавы цветных металлов часто неконкуренспособны либо вследствие дефицитности, либо из-за низких механических свойств. Немагнитные стали являются легированными сталями аустенитного класса, так как аустенит немагнитен. Аустенитную структуру сталей обеспечивают путем легирования их никелем или марганцем.

Износостойкие аустенитные стали в качестве немагнитных обычно не используются вследствие их плохой обрабатываемости режущим инструментом.

Хромоникелевые коррозионно-стойкие стали аустенитного класса часто не могут быть использованы по причинам экономического характера, особенно при изготовлении немагнитных деталей большой массы. В таких случаях используют стали, аустенитная структура которых получена путем легирования марганцем, например, сталь 45Г17ЮЗ.

6.9. Инструментальные стали

Материалы конструкционного назначения получают из природного сырья в виде полуфабриката, для металлических материалов традиционной технологии — это слиток. Для изготовления из слитка деталей машин и технологического оборудования, а также элементов конструкций различного назначения необходимо использовать инструмент. Процесс механической обработки полуфабриката для придания ему формы детали заданных размеров многостадийный и включает в себя ряд последовательных технологических операций. Для выполнения каждой из стадий меха-

нической обработки заготовки детали методами пластического деформирования и резания необходим свой инструмент.

По назначению инструмент делят на режущий, штамповый и измерительный. Соответственно к инструментальным материалам, предназначенным для изготовления каждого вида инструмента, предъявляются определенные требования.

Стали для режущего инструмента. В процессе резания фрикционный контакт режущей кромки инструмента с обрабатываемым материалом вызывает очень большие контактные напряжения, которые приводят к обратимому или необратимому деформированию инструмента и обрабатываемого им материала. Очевидно, что твердость инструмента должна быть выше твердости обрабатываемого материала. Твердость является основным свойством инструментального материала. Именно высокая твердость определяет принципиальную возможность использования материала в качестве режущего инструмента.

В результате фрикционного контакта при резании режущая кромка инструмента нагревается. Способность материала сохранять режущие свойства инструмента при нагреве называют *теплостойкостью*. Данная характеристика инструментального материала определяет производительность процесса механической обработки резанием. Способность материала сохранять твердость материала при нагреве называют *красностойкостью*. Показатель теплостойкости является более общей суммарной характеристикой работоспособности инструментальных материалов.

Углеродистые стали имеют определенные ограничения для применения в качестве режущего инструмента. Углеродистые стали инструментального назначения не обладают теплостойкостью, поскольку они сохраняют высокую твердость, достигнутую в результате закалки и низкого отпуска, при нагреве режущей кромки лишь до температуры около 200 °С. Низкая красностойкость закаленной углеродистой стали согласуется с рассмотренной ранее зависимостью твердости от температуры отпуска (см. рис. 4.13). При температурах выше 200 °С однофазная структура мартенсита отпуска начинает видоизменяться, превращаясь в двухфазную структуру T_0 . Появление в структуре стали мягкого феррита приводит к снижению ее твердости. Низкая красностойкость углеродистых сталей ограничивает скорость резания изготовленного из этих сталей инструмента.

Углеродистые стали имеют низкую прокаливаемость. Критический диаметр при закалке заэвтектоидных углеродистых сталей не превышает 25 мм. Это ограничивает применение углеродистых сталей для изготовления крупногабаритного режущего инструмента.

Углеродистые стали имеют высокое значение критической скорости закалки. Для получения мартенситной структуры стали аус-

тенин должен охлаждаться также с высокой скоростью, не меньшей критической скорости закалки. Поэтому в качестве охлаждающей среды при закалке углеродистых сталей используют воду, которая обладает высокой охлаждающей способностью. Однако высокая скорость охлаждения определяет высокую вероятность коробления и появления трещин в закаливаемом инструменте. Это ограничивает применение углеродистых сталей изготовлением режущего инструмента только простой геометрической формы.

Для устранения присущих углеродистым сталям недостатков в сталь вводят легирующие элементы.

Легируемые стали обладают повышенной по сравнению с углеродистой сталью прокаливаемостью, что позволяет использовать легируемые стали для изготовления крупногабаритного инструмента. Легируемые стали характеризуются меньшим значением критической скорости закалки, вследствие чего их можно охлаждать при закалке менее интенсивно, чем углеродистые. Для охлаждения при закалке легируемых сталей используют масло, которое обладает меньшей охлаждающей способностью, чем вода. Поэтому из легируемых сталей можно изготавливать крупногабаритный инструмент сложной геометрической формы. Например, сложнолегируемая сталь ХВСГ рекомендуется для изготовления длинномерного инструмента с поперечным сечением до 100 мм (сверла, развертки, протяжки и др.).

Отметим, что легирование сталей традиционными легирующими элементами в количествах, принятых для низко- и среднелегированных сталей, не влияет на теплостойкость. Теплостойкость их сохраняется на уровне 200 °С.

Для повышения теплостойкости сталь легируют элементами в количествах, относящихся ее к высоколегируемым сталям. Высокой теплостойкостью обладают так называемые быстрорежущие стали.

Быстрорежущая сталь относится к легируемым сталям ледебуритного класса. Маркируется буквой Р, за которой следует цифра, обозначающая содержание вольфрама, например, быстрорежущая сталь Р18. Кроме вольфрама быстрорежущая сталь содержит около 4 % хрома и до 2 % ванадия, которые в маркировке не указывают. При содержании ванадия более 2 % его наличие и количество отражается в маркировке буквой Ф и следующей за ней цифрой, как, например, в быстрорежущей стали Р9Ф5.

Красностойкость быстрорежущей 2 (рис. 6.9) стали при температуре около 600 °С означает, что сталь сохраняет твердость до этой температуры. В структуре литой быстрорежущей стали присутствует ледебурит, выделения которого располагаются по границам зерен в виде ледебуритной сетки. Поэтому литую быстрорежущую сталь подвергают ковке, чтобы раздробить леде-

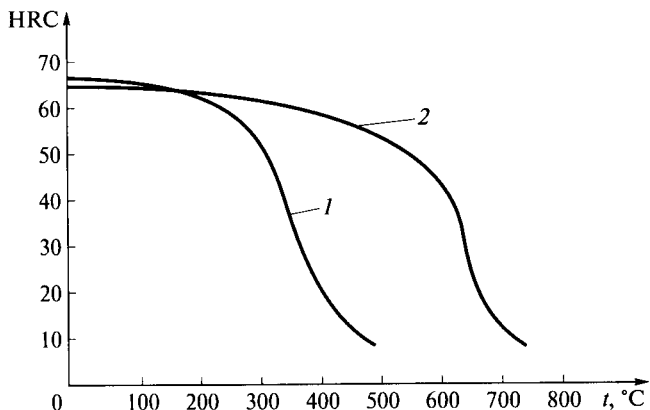


Рис. 6.9. Изменение твердости углеродистой (1) и быстрорежущей (2) стали при разных температурах эксплуатации

буритную сетку и добиться равномерного распределения ее фрагментов в структуре стали.

Полученную поковку затем подвергают отжигу для снятия внутренних напряжений, возникших в процессе деформирования, и уменьшения твердости стали. Достижимое при отжиге снижение твердости стали необходимо для облегчения условий обработки поковки резанием в процессе изготовления из нее инструмента. Дальнейшей технологической обработке подвергается не сама поковка, а изготовленный из нее инструмент. В противном случае возникли бы проблемы с изготовлением инструмента из поковки, получившей в результате термической обработки твердость на уровне 65 HRC. Для сравнения на рис. 6.9 приведена кривая 1 для углеродистой стали.

Термическая обработка быстрорежущей стали имеет особенности (рис. 6.10).

Температура закалки быстрорежущей стали (около 1250 °C) гораздо выше температуры закалки углеродистой стали (около 750 °C) с равным содержанием углерода. Цель нагрева стали до таких высоких температур — максимальное растворение легирующих элементов в аустените.

Количество избыточных спецкарбидов при нагревании снижается с 30 до 15 % в результате их растворения в аустените.

Вследствие низкой теплопроводности легированных сталей их быстрый нагрев, особенно до таких высоких температур (около 1250 °C), приведет к возникновению внутренних напряжений, которые могут вызвать образование трещин. Чтобы предупредить возможный брак, для быстрорежущей стали применяют ступенчатый нагрев.

Температуры выдержки выбирают с учетом температуры критической точки A_{c1} при нагревании. Первое выравнивание температуры инструмента проводится при $450\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. ниже температуры фазовых превращений, а вторую выдержку делают после осуществления фазового превращения $P \rightarrow A$ (около $850\text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 6.10, *a*).

Для выравнивания температуры инструмента используют соляные ванны, что предупреждает обезуглероживание поверхностных слоев инструмента, ведущее к потере твердости.

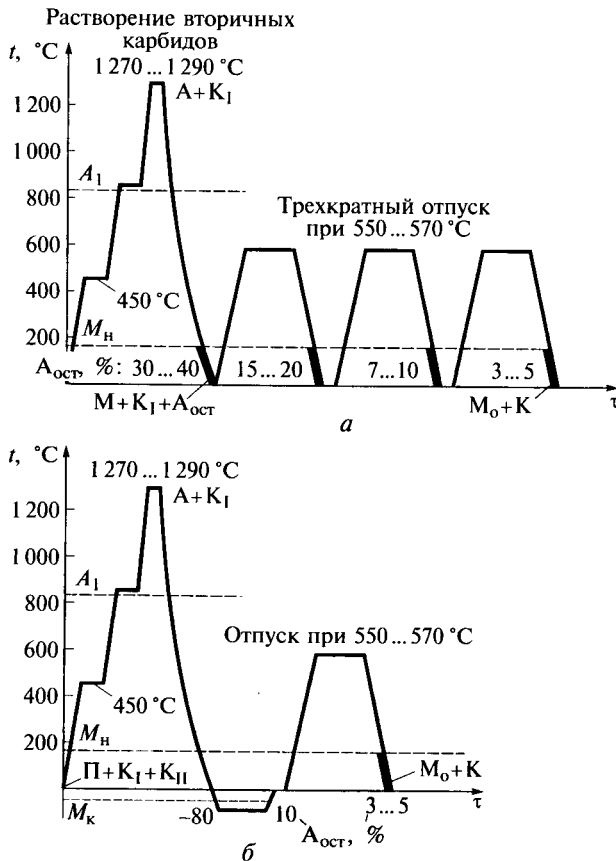


Рис. 6.10. Термическая обработка быстрорежущей стали:

a — традиционная технология; *б* — обработка закаленной стали холодом; A_1 , M_H , M_K — температуры соответственно нижней критической точки, а также начала и конца мартенситного превращения; A , $A_{ост}$, K_I , K_{II} , K , M , M_o , P — структурные составляющие (соответственно аустенит и остаточный аустенит, карбиды первичный, вторичный, спецкарбид, мартенсит и мартенсит отпуска, перлит)

Охлаждают нагретую быстрорежущую сталь в масле также с учетом низкой теплопроводности легированных сталей. Низкие значения критической скорости заковки $v_{кр}$ легированных сталей позволяют получить мартенситную структуру.

Однако резкое снижение температур критических точек M_n и M_k под влиянием легирующих элементов приводит также к резкому повышению содержания в закаленной стали остаточного аустенита, содержание которого в быстрорежущей стали доходит до 30 %. Сталь с таким содержанием остаточного аустенита неработоспособна в качестве режущего инструмента.

Для уменьшения содержания остаточного аустенита $A_{ост}$ закаленную сталь подвергают трехкратному отпуску при температуре около 560 °С. В процессе выдержки при этой температуре из аустенита выделяются легирующие элементы, он становится менее легированным, что приводит к повышению температур начала M_n и конца M_k мартенситного превращения. Поэтому при охлаждении происходит мартенситное превращение аустенита $A \rightarrow M_s$. В результате трехкратного отпуска содержание остаточного аустенита в стали уменьшается до уровня около 2 %, такое количество аустенита несущественно влияет на теплостойкость быстрорежущей стали.

Другой способ устранения остаточного аустенита заключается в обработке закаленной стали холодом, который предложил автор популярного учебника по металловедению советский ученый проф. А. П. Гуляев. Суть предложения заключается в охлаждении закаленной стали до температуры ниже температуры конца мартенситного превращения M_k . В этих условиях происходит мартенситное превращение остаточного аустенита. Для превращения образовавшегося мартенсита заковки в мартенсит отпуска сталь, обработанную холодом, подвергают однократному высокому отпуску (рис. 6.10, б).

В процессах однократного и многократного высокого отпуска реализуется эффект вторичной твердости (см. рис. 4.13). Твердость большинства быстрорежущих сталей после завершения полного цикла технологической обработки достигает уровня 65 HRC.

Основным препятствием для более широкого применения быстрорежущей стали является дефицитность вольфрама. Решением этой проблемы является замена части вольфрама в быстрорежущей стали менее дефицитным молибденом. Наиболее известной маркой быстрорежущей стали с пониженным содержанием вольфрама является сталь Р6М5, которая во многих случаях заменяет самую популярную быстрорежущую сталь Р18.

Стали для штампового инструмента. Для изготовления инструментов, рассчитанных на выполнение деформаций металлических материалов, предназначены специальные стали для деформирования. Штамповые стали делятся на две группы: стали для

холодного деформирования и стали для горячего деформирования.

Штамповые стали для холодного деформирования должны иметь высокие твердость и прочность, высокую износостойкость, удовлетворительную вязкость и высокую прокаливаемость. Вместе с тем эти стали должны давать минимальные объемные изменения при закалке, что особенно важно для штампов сложной формы.

Для штампов простой формы и небольших размеров диаметром до 25 мм применяют углеродистые стали У10—У12. Ввиду небольшой прокаливаемости их следует применять для относительно легких условий работы: малые степени деформации и незначительная твердость штампуемого материала. Для изготовления штампового инструмента больших размеров с более жесткими условиями работы применяют легированные стали. Условия работы прессового и штампового инструмента различаются. *Прессовый инструмент* работает в условиях высоких удельных нагрузок на рабочую поверхность инструмента при незначительном динамическом воздействии. Для прессового инструмента основным требованием является высокая износостойкость.

Для изготовления крупногабаритного прессового инструмента широко используют низколегированные стали, например, сталь ХВСГ, из которой изготавливают также и режущие инструменты. Термическая обработка прессового инструмента состоит в закалке с последующим низким отпуском.

Штамповый инструмент испытывает высокие динамические нагрузки. Для противостояния им материал штампа должен обладать высокой ударной вязкостью. Наиболее широкое применение в качестве штампового инструмента получили высоколегированные хромистые стали типа Х12М. Хром образует в стали карбиды хрома, большое содержание которых обеспечивает высокую износостойкость высоколегированных хромистых сталей. Это является их основным эксплуатационным преимуществом.

В большинстве случаев высокохромистые стали закалывают на первичную твердость, т. е. подвергают закалке с последующим низким отпуском. Таким режимом термической обработки достигается высокая прочность стали при теплостойкости на уровне углеродистой стали около 200 °С.

Однако в процессе деформирования металла скоростные штампы разогреваются свыше 200 °С, температура рабочей поверхности штампа может достигать до 350 °С. Обратим внимание, что хотя обработка давлением является холодной, так как обрабатываемый металл подается под пресс и деформируется ненагретым, инструмент нагревается.

При изготовлении скоростных штампов высокохромистые стали закалывают на вторичную твердость, т. е. подвергают закалке с последующим высоким отпуском. По структуре они относятся к

сталей ледебуритного класса. Технология термической обработки ледебуритных сталей рассмотрена на примере быстрорежущей стали. В результате такой обработки теплостойкость высокохромистых сталей возрастает до 500 °С, однако при этом прочность и ударная вязкость снижаются. Это ограничивает эксплуатационные возможности штампов из высоколегированных хромистых сталей, закаленных на вторичную твердость: их высокая теплостойкость позволяет повышать скорость обработки металла давлением, однако низкая вязкость стали препятствует повышению удельных нагрузок на штамп.

Штамповые стали для горячего деформирования, так же, как и стали для холодного деформирования, должны иметь высокие показатели твердости, прочности, износостойкости, прокаливаемости. Дополнительные требования учитывают специфику условий эксплуатации, а именно контакт штампового инструмента с нагретым металлом.

Сталь для горячей штамповки должна обладать высокой теплопроводностью для лучшего отвода теплоты от рабочей поверхности штампа.

Кроме того, сталь должна сохранять постоянство геометрических размеров в интервале рабочих температур эксплуатации штампа. Этому может препятствовать явление образования окалины на рабочей поверхности штампа. Следовательно, сталь должна иметь высокую окалинотойкость. Очевидно также, что сталь должна обладать минимальным значением температурного коэффициента линейного расширения. Иначе в начале работы пресса, когда штамп имеет цеховую температуру, и в установившемся режиме работы, когда штамп прогрелся до постоянной температуры, размеры штампованных деталей будут различаться.

Рабочая поверхность штампа не должна иметь дефектов. Одним из дефектов является сетка термических трещин, которая образуется на поверхности штампа в результате его многократного нагревания и охлаждения. Это явление, называемое *разгаром*, впервые обнаружено и исследовано основателем металловедения А. К. Черновым на внутренней поверхности стволов артиллерийских орудий. Сталь для горячей штамповки должна иметь высокую разгаростойкость.

Различают молотовые штампы и прессовый инструмент. *Молотовые штампы* обычно имеют большие размеры и испытывают высокие динамические нагрузки, но вследствие периодичности контакта с нагретым металлом нагреваются обычно не выше 500 °С.

Прессовый инструмент подвергается высоким статическим нагрузкам при минимальном значении динамических нагрузок, но имеет более длительный контакт с нагретым металлом и поэтому нагревается до более высоких температур, которые достигают 700 °С.

Для изготовления молотовых штампов наиболее широко используют сталь 5ХНМ, которая является низколегированной сталью перлитного класса. Состав, структура и свойства этой стали необычны для инструментальной стали.

Сталь содержит 0,5 % углерода, т.е. по составу и структуре является доэвтектоидной. Как правило, такие стали имеют конструкционное назначение. Кроме того, она содержит 1 % никеля, которым обычно легируют конструкционные стали. Однако, являясь по составу и структуре сталью конструкционного назначения, она применяется в качестве инструментальной.

В отличие от других инструментальных сталей сталь 5ХНМ подвергается не низкому отпуску, как при закалке на первичную твердость, и не высокому отпуску, как при закалке на вторичную твердость, а среднему отпуску с получением твердости на уровне 40 HRC.

Сталь 5ХНМ имеет высокую прокаливаемость, она прокаливается в деталях сечением до 500 мм и поэтому рекомендуется для крупногабаритных молотовых штампов.

Прессовый инструмент часто изготавливают из сталей типа 3Х2В8Ф. Они, как и сталь 5ХНМ, содержат мало углерода (0,3 %), но ввиду высокого содержания вольфрама (8 %) и ванадия (1 %) относятся к сталям ледебуритного класса. Технология их упрочнения аналогична технологии термической обработки быстрорежущей стали.

Инструмент из этих сталей сохраняет свои свойства при разогреве его рабочей поверхности до 700 °С.

Стали для измерительного инструмента. Геометрические размеры измерительного инструмента должны сохранять свою точность в течение всего срока службы. Однако геометрические размеры инструмента могут изменяться в результате механического изнашивания в процессе измерения. Для сохранения исходных размеров рабочих поверхностей измерительного инструмента постоянными сталь должна обладать высокой износостойкостью, которая обеспечивается высокой твердостью стали. В свою очередь, твердость достигается термической или химико-термической обработкой инструмента.

Кроме механического изнашивания в процессе измерения размеры инструмента могут претерпевать изменения в результате структурных изменений стали. Закаленная сталь со временем подвергается естественному старению. В процессе старения происходит перераспределение напряжений, уменьшается степень тетрагональности мартенсита, остаточный аустенит самопроизвольно превращается в мартенсит закалки и др.

Основное влияние на размер стали из приведенных факторов оказывает образование мартенсита закалки из остаточного аустенита — процесс, который сопровождается увеличением объема

стали. Для уменьшения содержания остаточного аустенита в стали проводят длительный (свыше 2 сут) отпуск на нижнем пределе температурного интервала низкого отпуска. Высокоточный инструмент подвергают обработке холодом. Иногда чередуют обработку холодом и низкий отпуск.

Для изготовления измерительного инструмента наиболее часто применяют низколегированные высокоуглеродистые стали ХВГ, 9ХС, ШХ15. Для изготовления коррозионно-стойкого измерительного инструмента используют хромистую коррозионно-стойкую сталь 40Х13 мартенситного класса.

Линейки и другие длинномерные плоские инструменты изготовляют из листовых сталей 15 и 15Х.

Для особо ответственного измерительного инструмента применяют легированную сталь 38Х2МЮА, изготовленный из нее инструмент подвергают азотированию.

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

7.1. Медь и ее сплавы

Цветные металлы используют в технике преимущественно в виде сплавов с другими элементами.

В отраслях массового машиностроения наиболее широкое применение получили сплавы на основе меди и алюминия.

Медь. Плотность меди $8,9 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1083°C . По проводимости электричества и теплоты медь находится на втором месте после серебра. По причине дефицитности серебра медь принято считать эталоном электрической проводимости (далее по тексту — электропроводность) и теплопроводности. Характеристики этих свойств меди принимаются за 100 %, в то время как у алюминия, магния и железа они составляют соответственно около 60; 40 и 17 % эталонного значения.

Высокая электропроводность меди обеспечивает ей широкое применение в электротехнической промышленности. Около половины производимой меди идет на изготовление токопроводящих деталей приборов, машин и технологического оборудования.

Наряду с высокой электропроводностью медь обладает также высокой вакуумной плотностью, поэтому медь широко применяется и в электровакуумной промышленности.

Высокую теплопроводность меди используют в конструкциях водоохлаждаемых деталей технических устройств.

Примеси ухудшают свойства меди. Поэтому маркировку меди¹ выполняют по содержанию в ней примесей. Например, медь М00 (99,99 % Cu), М0 (99,97 % Cu), М1 (99,1 % Cu), М2 (99,7 % Cu), М3 (99,95 % Cu). Вредными примесями меди являются свинец, висмут, кислород, сера и некоторые редкоземельные элементы. Свойства меди весьма чувствительны к содержанию вредных примесей, поэтому оно регламентируется тысячными долями процента.

Медь не корродирует в пресной и морской воде и обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях. В су-

¹ Маркировочные обозначения некоторых химических элементов, вводимых в сплавы на основе меди и других цветных металлов: алюминий — А (Al), бериллий — Б, вольфрам — В, железо — Ж, кобальт — К (Co), кремний — Кр (K), магний — Mg, марганец — Мц (Mn), медь — М, мышьяк — Мш, никель — Н, олово — О, платина — Пл, рений — Ре, свинец — Св, серебро — Ср, сурьма — Су, титан — Ти, фосфор — Ф, хром — Х, цинк — Ц, цирконий — Цр и др.

хом воздухе медь покрывается тончайшей пленкой оксидов темного цвета, которая служит надежной защитой меди от дальнейшего окисления. Во влажном воздухе медь покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди (патиной), т. е. медь в присутствии влаги и углекислого газа взаимодействует с кислородом воздуха. Однако, несмотря на рыхлость пленки карбоната меди, последствия химического взаимодействия меди с кислородом не столь катастрофичны, как в случае коррозии железа с образованием ржавчины. Скорость реакции меди с кислородом низка и зеленоватый налет на медных памятниках, а иногда крышах западных городов лишь придает им благородный оттенок старины, практически не влияя на прочностные характеристики металла. Образующийся на поверхности меди во влажной атмосфере основной карбонат меди в природе встречается в виде минерала красивого изумрудно-зеленого цвета, называемого малахитом.

Медь проявляет стойкость в едких щелочах и органических кислотах, но взаимодействует с аммиаком и сильными неорганическими кислотами: серной, соляной, азотной.

Конструкционное применение меди сдерживается ее низкой механической прочностью.

Для повышения прочности медь легируют разными химическими элементами. В машиностроении для конструкционных целей используют сплавы меди. Промышленные сплавы меди делят на латуни и бронзы.

Латуни — двойные или многокомпонентные сплавы на основе меди, в которых основным легирующим элементом является цинк.

Бронзы — сплавы меди с оловом и другими, кроме цинка, металлами (цинк в бронзе может присутствовать, но не в количестве основных легирующих элементов).

Латуни. Практическое применение имеют латуни с содержанием цинка до 45 %, так как дальнейшее увеличение содержания цинка приводит к резкому падению предела прочности σ_b (рис. 7.1) сплава.

Латуни делят на простые и специальные. Простые латуни состоят только из двух компонентов — меди и цинка.

Специальные латуни кроме меди и цинка содержат дополнительные легирующие элементы, вводимые в сплав для придания латуням специальных свойств.

Простые латуни маркируются буквой Л (латунь), цифры за которой указывают содержание в ней меди. Например, латунь Л68 содержит 68 % Cu и 32 % Zn.

В зависимости от содержания цинка латуни делят на однофазные α -латуни (содержание цинка до 40 %) и двухфазные ($\alpha + \beta$)-латуни (содержание цинка больше 40 %). Однофазные α -латуни имеют более высокую пластичность, чем двухфазные, но мень-

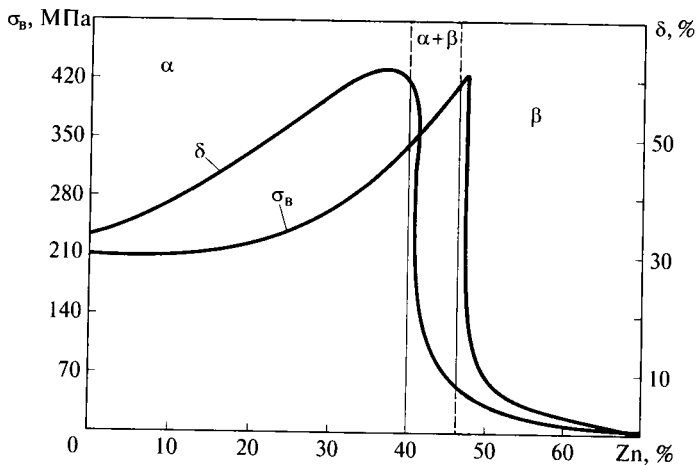


Рис. 7.1. Предел прочности (σ_B) и пластичность (δ) латуни в зависимости от содержания цинка:

α , β — фазы латуни

шую прочность. Однофазные α -латуни хорошо обрабатываются давлением в холодном состоянии.

Латунь Л68 является однофазной α -латунью, обладает максимальной пластичностью и издавна применяется для изготовления гильз снарядов и патронов. Поэтому ее называют *патронной*. В настоящее время латунь Л68 широко применяется в машиностроении для изготовления штампованных деталей разного назначения.

Двухфазные ($\alpha + \beta$)-латуни вследствие хрупкости β -фазы не могут быть обработаны в холодном состоянии. Они хорошо деформируются только при температуре 500 °С.

Двухфазные ($\alpha + \beta$)-латуни выпускают в виде полуфабриката в форме листов, прутков и труб. Детали из них изготавливают путем обработки резанием.

Специальные латуни маркируют буквой Л, после которой следуют буквы, обозначающие легирующие элементы. Их маркируют, как правило, первыми буквами русского названия химического элемента¹ в отличие от маркировки легированных сталей. Первые две цифры, стоящие за буквами, указывают среднее содержание меди, последующие цифры, которые отделяют дефисом, показывают содержание легирующих элементов. Содержание цинка в сплаве определяется по разности (от 100 %). В специальные латуни вводят свинец (для улучшения обрабатываемости резанием), олово (для повышения сопротивления коррозии в мор-

¹ См. сноску на с. 166.

ской воде), алюминий, железо (для повышения механических свойств) и другие легирующие элементы.

Например, специальная латунь марки ЛО70-1 (70 % Cu, 1 % Sn, 29 % Zn) обладает повышенной стойкостью к морским средам и поэтому называется *морской*. Применяют ее преимущественно в судостроении для изготовления коррозионно-стойких конденсаторных труб.

Бронзы. В маркировке этого сплава за буквами Бр (бронза) следуют буквы обозначений легирующих элементов, входящих в состав бронзы, далее цифрами, разделенными дефисом, указывается их содержание (деформируемые бронзы), либо за каждым из обозначений указывается их содержание (литейные бронзы).

Для всех бронз характерно наличие предельной концентрации второго компонента, легирующего медь, так как при содержании легирующих элементов выше критического значения пластичность бронз резко снижается, они становятся хрупкими.

Бронзы делят на оловянные и безоловянные. Такая классификация сложилась исторически. Первые бронзы представляли собой сплав меди с оловом. Из-за дефицитности олова медь начали сплавлять с другими металлами, получая бронзы с новыми свойствами. Классификация подчеркивает различие между дефицитными оловянными бронзами и безоловянными, в которых в качестве компонентов сплава использованы менее дефицитные вещества.

Оловянные бронзы характеризуются критическим содержанием олова 10 %. Общим свойством оловянных бронз является высокая коррозионная стойкость в атмосферных условиях, в пресной и морской воде. По обрабатываемости оловянные бронзы подразделяются на деформируемые и литейные.

Бронзы с содержанием до 8 % олова имеют однофазную структуру и хорошо деформируются в холодном состоянии, т.е. относятся к деформируемым бронзам. Деформируемые бронзы имеют высокий предел выносливости и обладают упругими свойствами. Их используют для изготовления пружин и других упругих элементов машин. Примером может быть деформируемая бронза БрОФ6,5-0,15 (6,5 % Sn, 0,15 % P, остальное Cu).

Литейные бронзы обладают низкой усадкой на уровне 1 % и применяются поэтому для изготовления фасонных отливок сложной формы, а также в художественном литье. Основные литейные бронзы нашли в производстве пароводяной арматуры и деталей ответственных узлов трения.

С целью удешевления содержание олова в литейных бронзах может быть снижено до 5 % и менее. Снижение жидкотекучести бронзы компенсировано введением в ее состав до 15 % цинка и свинца, а также до 5 % фосфора. Например, литейная бронза БрОЗЦ12С5 (3 % Sn, 12 % Zn, 5 % Pb, остальное Cu).

Кроме положительного влияния на жидкотекучесть легирующие бронзу вещества оказывают влияние и на физико-механические, технологические и эксплуатационные ее свойства. Цинк увеличивает плотность отливок, т.е. повышает механические свойства бронзы. Свинец облегчает механическую обработку бронзы резанием и улучшает антифрикционные свойства. Фосфор также повышает механические свойства и улучшает износостойкость бронзы.

Обратим внимание, что для легирования бронзы используется такое вещество, как фосфор, который в отличие от сталей в бронзе не является вредной примесью. Фосфор служит раскислителем оловянных бронз. Прочность и износостойкость бронз повышаются в результате образования дисперсных включений фосфида меди Cu_3P , обладающего высокой твердостью.

Безоловянные бронзы в качестве второго основного компонента медного сплава вместо олова содержат другие металлы. Техническое применение получили сплавы меди с алюминием, кремнием, бериллием и свинцом, при этом сплавы получили название именно по названию второго компонента — алюминиевые, кремнистые, бериллиевые, свинцовые бронзы.

Алюминиевые бронзы — это сплав меди с алюминием, критическое содержание которого около 10 %. По механическим свойствам алюминиевые бронзы превосходят оловянные, они также хорошо сопротивляются коррозии, не содержат дефицитных компонентов, обладают хорошими технологическими свойствами и рекомендуются для изготовления мелких ответственных деталей.

Алюминиевые бронзы при содержании алюминия до 5 % имеют однофазную структуру и относятся к деформируемым бронзам, характеризуясь сочетанием высокой прочности с большой упругостью. Детали из них изготавливают наиболее экономичным методом холодной пластической деформации. Например, бронза БрА5 (5 % Al, остальное медь), которая кроме основного технического назначения используется для изготовления разменных монет и бронзовых медалей, характеризуется пределом прочности $\sigma_b = 400$ МПа и пластичностью $\delta = 60$ %.

При содержании алюминия более 5 % структура бронз становится двухфазной, и они могут деформироваться только при горячей обработке давлением. Двухфазные бронзы могут упрочняться термической обработкой.

Алюминиевые двухфазные бронзы обычно легируют железом для повышения ее прочности, твердости и улучшения антифрикционных свойств. Пример такой бронзы — БрАЖ9-4 (9 % Al, 4 % Fe, остальное Cu).

Легирование алюминиевых бронз никелем приводит к повышению предела прочности до $\sigma_b = 600$ МПа. В ряде случаев никель заменяют более дешевым марганцем.

Алюминиевые бронзы применяют для изготовления шестерен, гаск, червячных передач, втулок и других деталей узлов трения.

К недостатку алюминиевых бронз следует отнести их плохую работоспособность в среде перегретого пара.

Кремнистые бронзы получают сплавлением меди с кремнием, критическое содержание кремния в бронзах 3%.

По механической прочности кремнистые бронзы превосходят оловянные, предел прочности кремнистых бронз $\sigma_b = 700$ МПа.

Кремнистые бронзы являются однофазными, поэтому обладают высокой пластичностью и хорошо обрабатываются давлением. Другие технологические свойства бронз также можно считать хорошими: они подвергаются пайке и сварке, обрабатываются резанием, обладают коррозионной стойкостью.

Отличительной эксплуатационной особенностью кремнистых бронз является их высокая упругость. Из них изготавливают упругие элементы и такие детали машин и приборов, как мембраны, пружины, сильфоны и др. Благодаря хорошей коррозионной стойкости кремнистых бронз их используют для узлов технических устройств, работающих в контакте с пресной и морской водой.

Свинцовые бронзы имеют особую структуру, обеспечивающую ее высокие антифрикционные свойства. Свинец практически нерастворим в меди, и после затвердевания структура сплава представляет собой механическую смесь двух фаз. Поэтому предельное содержание свинца в бронзе устанавливают исходя из эксплуатационных свойств сплава.

Свинец в структуре свинцовых бронз располагается по границам кристаллов меди, заполняя междендритное пространство. Именно благодаря такой структуре сплав имеет хорошие антифрикционные свойства.

Твердая сетка дендритных кристаллов меди обеспечивает высокую износостойкость сплава, сохранение геометрических размеров детали в процессе трения, например, в подшипниках скольжения. Более мягкий свинец в процессе фрикционного контакта с контртелом переносится на его поверхность, образуя тонкую пленку. Впадины микрорельефа на поверхности бронзового подшипника, образующиеся из-за преимущественного уноса свинца, заполняются техническим маслом, используемым для смазывания узла трения. Образующаяся пленка мягкого свинца на поверхности контртела и масло на поверхности подшипника обеспечивают низкий коэффициент трения пары свинцовая бронза — сталь.

Свинцовые бронзы находят применение преимущественно в качестве антифрикционных деталей узлов трения скольжения машин.

По сравнению с оловянными бронзами, которые тоже предназначены к антифрикционному применению, свинцовые брон-

зы имеют преимущества по экономическим и эксплуатационным показателям: свинец менее дефицитен, чем олово, а теплопроводность свинцовых бронз в 4 раза выше теплопроводности оловянных бронз, т. е. свинцовые бронзы обеспечивают лучшие условия теплоотвода от поверхности трения.

Основным недостатком свинцовых бронз является их низкая механическая прочность.

Для повышения несущей способности детали узла трения с рабочим элементом из свинцовой бронзы ее наплавляют на стальную основу, которая обеспечивает высокую прочность и жесткость конструкции детали. Такая конструкция работоспособна в узлах трения, работающих с большими скоростями скольжения при повышенном давлении на поверхность трения. Например, вкладыши такой конструкции широко используются в автомобильных двигателях внутреннего сгорания.

Наиболее распространенной маркой свинцовых бронз является бронза БрС30 (30 % Pb, 70 % Cu).

Бериллиевые бронзы обладают наряду с высокой прочностью и износостойкостью еще и другими замечательными свойствами. Критическое содержание бериллия в бронзе 2,5 %.

Эти бронзы упрочняются термической обработкой: закалкой и старением. Упрочнение достигается за счет выделения в структуре в процессе старения дисперсных частиц новой фазы, т. е. бериллиевые бронзы относятся к дисперсионно-твердеющим сплавам. После термического упрочнения бериллиевые бронзы приобретают высокую прочность (предел прочности $\sigma_b = 1\,250$ МПа).

Бериллиевая бронза может подвергаться обработке давлением в закаленном состоянии в отличие от рассмотренных бронз. В результате наклепа удаётся повысить прочность бериллиевой бронзы до $\sigma_b = 1\,400$ МПа.

Кроме высокой прочности бериллиевые бронзы обладают высокими тепло- и электропроводностью, а также высокой упругостью. Как все медные сплавы бериллиевые бронзы коррозионно-стойки.

Уникальным свойством бериллиевых бронз является то, что они не искрят при ударе о металлический предмет и при разрыве электрической цепи, т. е. из них изготавливают неискрящие инструменты.

Бериллиевые бронзы имеют хорошие технологические свойства: могут обрабатываться давлением, резанием, хорошо свариваются.

Основным недостатком бериллиевых бронз является высокая стоимость бериллия. Для удешевления в состав бронз вводят магний, никель, титан, кобальт, снижая содержание бериллия до 1,7 % без заметного снижения технических характеристик бериллиевой бронзы.

Другим недостатком является токсичность бериллия, что также служит препятствием для использования бериллиевых бронз в отраслях массового машиностроения.

Отмеченные достоинства и недостатки бериллиевых бронз определили области их преимущественного использования. Бериллиевые бронзы применяются в качестве электроконтактов и упругих элементов машин в передовых отраслях специального машиностроения. Упомянутое во многих печатных изданиях применение бериллиевых бронз для изготовления безыскрового слесарного инструмента для работы во взрывоопасных помещениях в России отсутствует.

Наиболее известной является бериллиевая бронза БрБ2 (2 % Be, 98 % Cu).

7.2. Алюминий и его сплавы

По объему производства и потребления алюминий и его сплавы занимают второе место после железа и сплавов на его основе, хотя по содержанию в земной коре алюминий (7,57 %) опережает железо (4,7 %).

Алюминий. Плотность данного металла 2,7 г/см³, температура плавления 660 °С. Наиболее важным свойством алюминия, которое во многом определяет его широкое применение, является низкая плотность. Алюминий более чем в 3 раза легче меди и почти в 3 раза легче железа.

Не менее важным свойством алюминия является его высокая коррозионная стойкость, хотя он весьма химически активный элемент. Это противоречие объясняется тем, что на воздухе алюминий очень быстро окисляется, образуя на реакционной поверхности тонкую газоплотную пленку оксида алюминия Al₂O₃, которая обладает химической стойкостью. Плотная пленка оксида является хорошей защитой металла и препятствует взаимодействию химически активных сред с находящимся под пленкой алюминием.

Алюминий не корродирует в среде органических кислот, что предопределило его широкое применение для изготовления бытовой посуды.

Другим важным свойством алюминия является его высокая электропроводность, которая составляет около 60 % электропроводности меди. По объему потребления в электротехнической промышленности алюминий занимает второе место после меди.

Алюминий практически полностью вытеснил более дефицитную медь по использованию в линиях электропередач. Соотношение электропроводности и плотности для алюминия и меди обеспечивает технико-экономические преимущества от использова-

ния алюминия в воздушных высоковольтных линиях электропередач. Алюминиевый провод равной длины и одинаковой электропроводности легче медного в 2 раза.

Реальный провод линии электропередачи представляет собой сердечник, свитый из стальных жил, который обвит снаружи алюминиевой проволокой.

Прочность провода определяется в основном механическими свойствами стального сердечника, а проводимость — электрическим сопротивлением алюминия.

Алюминий обладает также высокой теплопроводностью, что находит применение в конструкции теплообменников. В настоящее время алюминиевые радиаторы используются в автомобилях.

Высокая пластичность алюминия ($\delta = 40\%$) позволяет использовать его кроме технических целей для бытовых нужд, в пищевой промышленности в виде алюминиевой фольги и различной тары.

Благодаря высокой светоотражательной способности алюминий находит применение в производстве зеркальных поверхностей рефлекторов и прожекторов.

Основным недостатком алюминия, препятствующим конструктивному использованию его в машиностроении, является низкая механическая прочность (его предел прочности σ_v менее 100 МПа). Для решения этой проблемы используют легирование алюминия другими элементами, в машиностроении алюминий применяют преимущественно в виде сплавов.

Основной классификации сплавов алюминия является диаграмма состояния алюминий — легирующий элемент, нижний левый угол которой приведен на рис. 7.2.

Алюминиевые сплавы делят на деформируемые и литейные. Деформации можно подвергнуть алюминиевые сплавы только в однофазном состоянии.

Деформируемые сплавы алюминия должны иметь однофазную структуру α -твердого раствора легирующих элементов в алюминии при нормальной температуре либо их переводят в однофазное состояние нагревом сплава до температуры эвтектического превращения. Высокая пластичность α -фазы облегчает деформацию сплавов и позволяет относить их к деформируемым.

Деформируемые сплавы алюминия, в свою очередь, делят на термически не обрабатываемые, т.е. неупрочняемые термической обработкой (ТО), и термически обрабатываемые, т.е. упрочняемые ТО.

Сплавы, содержащие кроме α -фазы эвтектику, плохо обрабатываются давлением, но имеют высокую жидкотекучесть вследствие наличия в структуре легкоплавкой эвтектики, поэтому их относят к литейным сплавам.

Деформируемые термически не обрабатываемые сплавы алюминия характеризуются невысокой прочностью, высокой пластич-

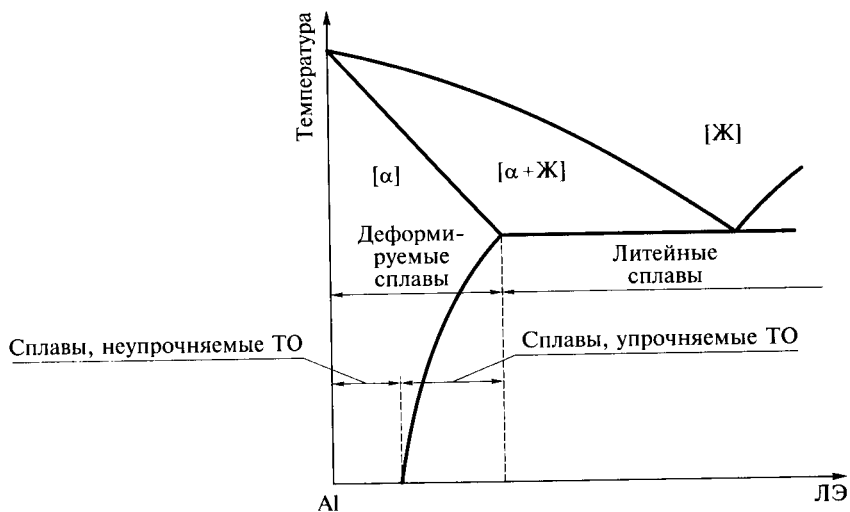


Рис. 7.2. Нижний левый угол диаграммы состояния алюминий — легирующий элемент (Al—ЛЭ):

ТО — термическая обработка; Ж, α — жидкая фаза и α -фаза

ностью и высокой коррозионной стойкостью. К ним относятся сплавы алюминий — марганец (АМц) и алюминий — магний (АМг). Указанные сплавы являются однофазными и применяются для изготовления малонагруженных деталей, изготовляемых холодной штамповкой, для сварных деталей и деталей, работающих в агрессивных средах.

Для изготовления из них деталей и конструкций используют обработку давлением и сварку, резанием они обрабатываются хуже. Холодная пластическая деформация приводит к их упрочнению в результате наклепа.

Из этих сплавов изготавливают емкости для хранения нефтепродуктов, опалубку речных и морских судов, применяют в строительстве для изготовления несилевых конструкций, таких, например, как окна, двери и др.

Деформируемые термически обрабатываемые сплавы алюминия можно рассмотреть на примере наиболее широко применяемого сплава Al—Cu—Mn—Mg под названием *дюралюминий*. Маркируют его буквой Д, за которой следует условный номер.

Упрочняется дюралюминий путем закалки с последующим старением. Закалку дюралюминия проводят путем охлаждения в воде. После закалки структура дюралюминия представляет собой пересыщенный α -твердый раствор легирующих элементов в алюминии. Он обладает пластичностью, поэтому закаленный дюралюминий можно подвергать обработке давлением.

В процессе старения, которое может происходить при нормальной температуре воздуха (естественное старение) и при повышенных температурах, прочность закаленного дюралюминия возрастает (рис. 7.3) с соответствующим снижением пластичности. Интервал времени, в течение которого закаленный дюралюминий сохраняет высокую пластичность и низкую твердость, называют *индукционным периодом*. В течение этого периода закаленную деталь можно подвергать операциям обработки давлением, например, устанавливать дюралюминиевые заклепки. В качестве заклепок используют дюралюминий Д18, который имеет большой индукционный период.

Изменение свойств дюралюминия в процессе старения вызвано выделением из твердого раствора легирующих элементов в виде дисперсных интерметаллидов, которые в условиях нагружения препятствуют продвижению дислокаций. Внешним проявлением данного явления служит повышение прочности и снижение пластичности дюралюминия.

В отличие от большинства сплавов алюминия дюралюминий подвержен коррозии. Для устранения этого недостатка дюралюминий покрывают слоем алюминия. Эта технологическая операция, называемая *плакированием*, осуществляется путем совместной горячей прокатки слитка дюралюминия, обложенного листами алюминия.

Дюралюминий широко применяется в промышленности. В авиации из него изготавливают лопасти воздушных винтов, шпангоуты, тяги управления, в автомобилестроении — кузова грузовых автомобилей. Используют дюралюминий и в строительных конструкциях.

К деформируемому термически обрабатываемым сплавам алюминия относятся также *ковочные сплавы*. Их маркируют буквами АК, за которыми следует условный номер.

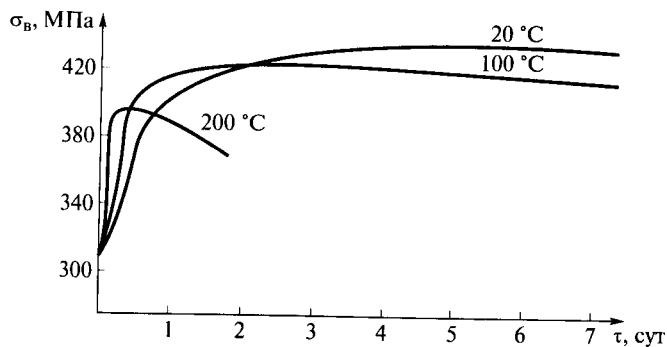


Рис. 7.3. Упрочнение закаленного дюралюминия в процессе старения:
 σ_b — предел прочности при растяжении; τ — время

Ковочные сплавы по составу соответствуют дюралюминию, дополнительно легированному кремнием. Детали из них изготовляют методом горячей пластической деформации, после чего подвергают закалке и искусственному старению. Ковочные сплавы алюминия применяют как для изготовления единичных деталей сложной формы (несущие винты летательных аппаратов), так и для массового производства крепежных деталей (винты, гайки).

Литейные сплавы алюминия составляют большую группу сплавов (рафинированных и нерафинированных), предназначенных для изготовления фасонного литья и подшихтовки. Наиболее распространены из них сплавы Al—Si, которые называют *силуминами*. Их маркируют буквами АЛ, за которыми следуют условные цифры. Силумины по составу близки к эвтектическим сплавам. Критическое содержание кремния в алюминии 13 %, при большем содержании кремний выделяется в виде крупных кристаллов игольчатой формы, которые снижают прочность и пластичность силумина, играя роль внутренних надразов.

Двойные сплавы Al—Si не упрочняются термической обработкой. Для их упрочнения используют модифицирование. В качестве модификатора используют смесь солей ($2/3 \text{ NaF} + 1/3 \text{ NaCl}$), которую вводят в расплав силумина в количестве до 3 %. В процессе затвердевания сплава под влиянием модификаторов эвтектика приобретает более тонкое строение. Свойства силумина улучшаются, его прочность и пластичность повышаются на 25 %.

Для дальнейшего повышения прочности силумины легируют магнием, марганцем и медью. Легированные силумины подвергают термическому упрочнению путем закалки и старения. Прочность силумина повышается еще на 45 % и достигает $\sigma_b = 250 \text{ МПа}$. Силумины хорошо обрабатываются резанием.

Широкое применение силумины нашли в автомобилестроении, из них изготовляют блоки цилиндров двигателей, корпусные детали.

Литейные сплавы Al—Cu и Al—Mg имеют высокие механические, но низкие литейные свойства, поэтому их применение не связано с отраслями массового машиностроения. Данные сплавы производятся для нужд судо-, авиа- и ракетостроения.

Кроме рассмотренных сплавов следует отметить некоторые сплавы алюминия, имеющие специальные свойства. Так, созданы *высокопрочные сплавы алюминия*, предел прочности которых достигает $\sigma_b = 700 \text{ МПа}$. Маркируются высокопрочные сплавы алюминия буквой В, за которой следуют условные цифры. Например, высокопрочный алюминиевый сплав В95.

В некоторых областях применения алюминиевые детали работают в условиях, где они подвергаются нагреву. Лучшие жаропрочные алюминиевые сплавы обеспечивают работоспособность деталей при рабочих температурах до 300 °С.

7.3. Баббиты

Баббиты — антифрикционные сплавы на основе легкоплавких пластичных металлов — олова или свинца, — не оставляющие надиров на поверхностях сопрягаемых деталей. В качестве антифрикционного материала они широко применяются для заливки вкладышей подшипников скольжения.

Низкая температура плавления баббита обеспечивает его технологичность. Легкоплавкий сплав можно расплавить и подготовить к заливке практически в бытовых условиях, не используя сложные технические устройства.

Исторически первыми были получены сплавы на основе олова (температура плавления около 230 °С). Баббиты маркируют буквой Б, за которой следует цифра, соответствующая содержанию олова в сплаве. Из баббитов на основе олова наиболее известен сплав Б83, который содержит 83 % олова и в качестве легирующих элементов 11 % сурьмы и 6 % меди.

Кроме низкой температуры плавления металл вкладыша должен обладать малым коэффициентом трения, достаточной износостойкостью и хорошей прирабатываемостью. Второе и третье требования противоречат одно другому. Высокая износостойкость обеспечивается высокой твердостью, тогда как прирабатываемость достигается при низкой твердости. Однако эти требования выполняются, если в структуре имеются твердая и мягкая фазы. В этом случае после непродолжительной приработки происходит изнашивание мягкой фазы (основы), и на поверхность трения выступают твердые частицы второй фазы, обеспечивая износостойкость. При этом между валом и вкладышем образуются пустоты, в которых удерживается смазывающая среда.

Структура баббита сочетает мягкую основу и твердые включения. Мягкая составляющая состоит из твердого раствора сурьмы и меди в олове, а твердые включения представлены химическими соединениями этих же элементов. Медь выполняет еще одну функцию. Имея более высокую, чем у остальных компонентов, температуру плавления, она кристаллизуется первой, образуя сетку из кристаллов меди, которая препятствует ликвации сплава по плотности.

Баббиты на основе олова применяют для изготовления высоконагруженных вкладышей турбин, мощных дизелей и других машин.

В массовом машиностроении используют более дешевые баббиты, в которых содержание олова резко уменьшено за счет добавок недефицитного свинца. Их применяют в автотракторных двигателях, станкостроении, прокатных станах. Наибольшее применение получил баббит на свинцовой основе марки Б16 (16 % олова, 16 % сурьмы, 2 % меди, остальное свинец).

7.4. Магний и его сплавы

Магний. Плотность магния $1,7 \text{ г/см}^3$, температура плавления 650°C . Это самый легкий из металлов, имеющих промышленное производство, он на 60 % легче алюминия. Поэтому магний представляет особый интерес для транспортного машиностроения.

Однако магний обладает низкой прочностью ($\sigma_b = 120 \text{ МПа}$) и малой пластичностью ($\delta = 8 \%$), вследствие чего в машиностроении магний используют только в виде сплавов. Кроме того, магний имеет низкую коррозионную стойкость, особенно во влажной среде.

При температурах, близких к температуре плавления, порошкообразный магний самовозгорается и горит ослепительно ярким пламенем. Высокая химическая активность магния сохраняется и в составе сплавов, что усложняет технологию обработки и ограничивает условия эксплуатации сплавов на основе магния.

Магниевые сплавы. Промышленное применение нашли сплавы магния с алюминием, цинком и марганцем, которые являются основными легирующими элементами магниевых сплавов.

Магниевые сплавы хорошо обрабатываются резанием, шлифуются и полируются. Они также легко свариваются, однако вследствие высокой химической активности магния сварку необходимо выполнять в среде инертных газов. По этой же причине плавку и разливку магниевых сплавов проводят под флюсом. Готовые изделия для придания коррозионной стойкости оксидируют, а затем покрывают защитными лакокрасочными материалами.

Магниевые сплавы делят на деформируемые и литейные. Деформируемые магниевые сплавы маркируют буквами МА, а литейные — буквами МЛ, за которыми следует условный номер сплава.

Обработку деформируемых магниевых сплавов давлением проводят при температурах выше температуры рекристаллизации, т. е. подвергают горячей деформации. В этих условиях они легко куются, прокатываются, прессуются.

Упрочняющей термической обработке деформируемые магниевые сплавы не подвергают.

В качестве литейных магниевых сплавов наиболее широко применяют сплавы системы $\text{Mg} - \text{Al} - \text{Zn}$. Литейные сплавы имеют крупнозернистую структуру, вследствие чего обладают меньшей прочностью по сравнению с деформируемыми магниевыми сплавами. Для измельчения зерна литейные магниевые сплавы в процессе производства модифицируют добавками циркония и дешевыми минералами — магнезитом и мелом. Дальнейшее повышение прочности достигается в результате закалки с последующим старением. Однако в целом прочность литейных магниевых сплавов составляет около 70 % прочности деформируемых магниевых

сплавов. Отличительной особенностью магниевых сплавов является низкая скорость диффузионных процессов, что приводит к резкому росту длительности процессов термической обработки.

Вследствие низкой плотности магниевые сплавы находят наиболее широкое применение в авиации и ракетостроении. В космонавтике стоимость вывода груза на космическую орбиту настолько высока, что экономически эффективно легирование магниевых сплавов серебром. Растворимость серебра в магнии составляет 15,5 %.

7.5. Титан и его сплавы

Титан. Плотность этого металла $4,5 \text{ г/см}^3$, температура плавления сильно зависит от наличия примесей и находится в пределах $(1665 \pm 5)^\circ\text{C}$. Свойства титана также сильно зависят от его чистоты. Этим объясняется почти столетняя задержка начала технического использования титана. Промышленное применение титана началось только в середине XX в., хотя как химический элемент он был известен еще в середине XIX в., но полученный тогда титан содержал много примесей и поэтому имел низкие механические свойства и был хрупок. Такие свойства не могли привлечь внимание исследователей промышленных сплавов. Только с появлением способа вакуумной плавки удалось в промышленных масштабах получить чистый титан, который в таком состоянии оказался весьма пластичным, что позволяло перерабатывать его в изделия заданной конфигурации. Исследования показали его высокую жаропрочность. В сочетании с низкой плотностью эти свойства позволили применить титан для облицовки передней кромки крыла самолетов зарождающейся тогда реактивной авиации. Используемые в авиации алюминиевые сплавы не выдерживали нагрева выше 300°C в сверхзвуковом потоке воздуха. Таким было начало промышленного производства титана.

В настоящее время титан применяется во многих отраслях техники, что обусловлено основными его свойствами. Высокая пластичность титана сохраняется и при отрицательных температурах, в том числе при температурах жидких газов. Благодаря этому свойству титан используют в криогенном и космическом машиностроении. Титан химически активный элемент, однако благодаря образованию на контактной поверхности газоплотной защитной оксидной пленки TiO_2 проявляет высокую коррозионную стойкость в большинстве агрессивных сред. Это свойство обусловило применение титана в химическом машиностроении. Титан абсолютно стоек в морской воде и широко применяется в морском судостроении.

По жаростойкости титан превосходит сплавы алюминия и магния, однако его жаростойкость ограничена 600°C , что является

следствием высокой химической активности титана. Титан активно поглощает газы из окружающей газовой среды, содержание их в титане растет пропорционально повышению температуры. Наличие поглощенных титаном азота, кислорода и особенно водорода в структуре приводит к снижению его пластичности и при температуре выше 600 °С титан становится хрупким.

Титановые сплавы. Легирование титана позволяет устранить или уменьшить некоторые присущие ему недостатки. При легировании титана необходимо учитывать полиморфное превращение титана $Ti_{\alpha} \rightleftharpoons Ti_{\beta}$. Температура аллотропного перехода, составляющая 882 °С, под влиянием легирующих элементов изменяется.

Элементы, вводимые в титан при легировании, делят на три группы по их влиянию на температуру полиморфного превращения. *Нейтральные* легирующие элементы — олово и цирконий — не влияют на температуру полиморфного превращения. *Повышающие* температуру полиморфного превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ легирующие элементы — алюминий, кислород и азот — называют α -стабилизаторами. Из них в технологии титановых сплавов в качестве α -стабилизаторов используют только алюминий как недефицитный легирующий элемент. Все промышленные титановые сплавы содержат алюминий. Кислород и азот хотя и являются α -стабилизаторами, но отрицательно влияют на пластичность титановых сплавов. Поэтому их содержание в титановых сплавах ограничивают сотыми и тысячными долями процента.

Понижающие температуру полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения легирующие элементы — молибден, ванадий, хром, марганец и железо — называют β -стабилизаторами. Указанные β -стабилизаторы относятся к наиболее широко используемым, так как они повышают механические свойства, хотя и снижают пластичность титановых сплавов. Наличие в структуре титанового α -сплава β -фазы позволяет осуществлять упрочняющую термическую обработку титанового сплава.

Титановые сплавы со структурой ($\alpha + \beta$) упрочняют путем закалки с последующим старением. Сплав нагревают выше температуры полиморфного превращения, затем охлаждают в воде. При быстром охлаждении β -фазы образуется пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в Ti_{α} мартенситного строения. Однако упрочняющий эффект данной обработки меньше, чем при закалке стали. Основной упрочняющий эффект достигается в процессе старения, когда из твердого раствора выделяется мелкодисперсная α -фаза, приводящая к повышению прочности и твердости титанового сплава.

Максимальное значение прочности закаленного титанового сплава со структурой ($\alpha + \beta$) составляет $\sigma_b = 1\ 450$ МПа, что почти в 2 раза выше прочности однофазных титановых сплавов. Кроме того, двухфазные титановые сплавы хорошо куются и штампуются.

Однофазные β -сплавы выделяются среди титановых сплавов максимальной пластичностью, однако промышленного применения не имеют вследствие низкой прочности, которую к тому же нельзя повысить термической обработкой.

Титановые сплавы можно применять в качестве литейных, так как они обладают хорошими литейными свойствами.

Отметим недостатки титана, которые следует учитывать при техническом применении сплавов на его основе.

Обработка титана резанием затруднена, так как инструмент быстро изнашивается. Механическая обработка титана требует применения металлорежущего инструмента из быстрорежущей стали или твердого сплава.

Титан и сплавы на его основе не могут работать в условиях трения, они быстро изнашиваются. Для повышения износостойкости титановые сплавы подвергают азотированию. Образующийся при этом слой нитрида титана толщиной до 0,2 мм обладает высокой твердостью до 12 000 HV, что обеспечивает высокую износостойкость рабочей поверхности детали.

Титан имеет низкую жаростойкость: уже при 500 °С он начинает активно взаимодействовать практически со всеми химически активными элементами, растворяя их или образуя с ними химические соединения. Для повышения жаростойкости титановые сплавы подвергают силицированию. Образующийся при этом слой силицидов титана обладает высокой жаростойкостью. Высокотемпературное взаимодействие силицированного титана с окислительной средой приводит к формированию на рабочей поверхности стекловидной пленки, предотвращающей дальнейшее окисление детали.

Титан имеет низкий модуль упругости, по жесткости он в 2 раза уступает стали. Данную особенность титана следует учитывать при использовании титановых сплавов в несущих конструкциях технических устройств.

Однако все отмеченные недостатки титана перекрываются его эксплуатационными достоинствами и поэтому титановые сплавы достаточно широко используются в разных областях промышленности.

Основным препятствием для дальнейшего расширения технического применения титана до масштабов, соответствующих уровню его потенциальных возможностей, является крайне сложная технология производства титана.

7.6. Никель и его сплавы

Никель. Данный металл не корродирует ни в атмосферных условиях, ни при нагреве до 500 °С, но при более высокой темпера-

туре на контактной поверхности формируется плотная пленка его оксида, препятствующая дальнейшему окислению детали. Фиксируемое инструментально взаимодействие никеля с кислородом начинается с температуры нагрева 800 °С. По жаростойкости при 900 °С никель в 2 раза превосходит хром. Никель стоек в морской воде, аммиаке, расплавах щелочей, органических кислотах, большинстве неорганических солей. Из неорганических кислот никель взаимодействует только с азотной кислотой и «царской водкой» (смесь азотной и соляной кислот).

Никель легко поддается дегазации, обладает редким для большинства металлов сочетанием высокой прочности и пластичности. Никель легко обрабатывается давлением даже в холодном состоянии, что позволяет получать из него прецизионные детали сложной геометрической формы.

Следует отметить, что никель широко используется для легирования железоуглеродистых сплавов. Его введение в состав стали повышает вязкость разрушения и механическую прочность стали, придает стали жаростойкость. При легировании никелем получают немагнитные стали.

Никель применяют в качестве катализатора для ускорения многих промышленных химических процессов. Особенно широкое применение никель получил в электровакуумной промышленности. Трудно найти электровакуумный прибор, в котором бы не было детали из никеля или его сплавов.

Важное техническое применение имеют не только никель, но и многочисленные сплавы на его основе.

Жаропрочные никелевые сплавы. На основе никеля созданы жаропрочные сплавы, которые позволили преодолеть температурные ограничения работоспособности деталей из жаропрочных сталей (лучшие жаропрочные стали сохраняют прочностные свойства на приемлемом уровне при рабочих температурах лишь до 700 °С).

К настоящему времени разработано много жаропрочных никелевых сплавов, называемых *нимониками*. Известны нимоники с разным уровнем жаропрочности, большинство из них находятся на стадиях пробного или исследовательского уровня освоения в производственных условиях. К наиболее известным относится нимоник ХН77ТЮР. В отличие от маркировки легированных сталей в марке нимоника указано только содержание основного компонента, а именно около 77 % Ni. Содержание остальных элементов в маркировке сплава не указывается, узнать эти данные можно по справочнику: 20 % Cr; 2,5 % Ti; 0,5 % Al; 0,01 % В.

Нимоник ХН77ТЮР обладает высокой пластичностью, хорошо обрабатывается давлением, допускает штамповку, прокатку, профилирование, хорошо сваривается. Высокая технологичность позволяет широко использовать сплав в разных областях высокотемпературной техники.

Никелевый сплав этого состава применяют для изготовления деталей, эксплуатируемых при рабочих температурах до 750 °С. Для более высоких температур используют другие нимоники. Изготовленные детали из нимоников лучших марок имеют нормальную работоспособность при температуре до 1 000 °С. Высокий уровень жаропрочности достигается за счет дополнительного легирования сплавов молибденом, вольфрамом, ванадием, кобальтом и другими элементами.

Термическая обработка нимоников состоит из закалки и старения. В результате закалки образуется твердый раствор легирующих элементов в никеле.

В процессе старения легирующие элементы выделяются из твердого раствора, образуя дисперсные частицы новой фазы, когерентно связанные с твердым раствором. Наличие этих частиц упрочняет сплав во всем температурном интервале существования такой структуры.

Нимоники широко используют в производстве как стационарных, так и транспортных газотурбинных двигателей.

Жаростойкие сплавы никеля. Наиболее известными жаростойкими сплавами на основе никеля являются сплавы никель—хром, называемые *нихромами*. Эти сплавы обладают также высоким электрическим сопротивлением и широко применяются в качестве нагревательных элементов бытовых приборов и промышленных электропечей. Нихромы жаростойки до 1 100 °С.

К недостаткам нихромов следует отнести их высокую стоимость и низкую жаропрочность: при высоких температурах нагреватели из нихрома деформируются под действием собственного веса. Для удешевления нихромов в них вводят до 25 % железа. Такой сплав называют *ферронихромом*.

7.7. Сплавы с особыми физическими свойствами

Магнитные сплавы. Сплавы железо—никель имеют низкое значение коэрцитивной силы H_c и могут использоваться в качестве магнитомягких материалов, допускающих частое перемагничивание. Электрическое сопротивление сплавов железо—никель выше электрического сопротивления его компонентов, т. е. железа и никеля в отдельности. Они могут перемагничиваться с минимальными потерями электроэнергии на нагрев технического устройства.

Кроме того, сплавы железо—никель обладают высокой магнитной проницаемостью, т. е. легко намагничиваются при воздействии даже слабого электромагнитного поля.

Удачное сочетание электрофизических свойств позволяет применять сплавы железо—никель в технических устройствах теле-

фонной связи и радиосвязи, в которых используются слабые токи высокой частоты.

Магнитомягкие сплавы никеля называют *пермаллоями*. Широкому применению пермаллоев в слаботочной технике способствует также их высокая пластичность, что облегчает технологию переработки пермаллоев в малоразмерные детали аппаратов средств связи. Пермаллои применяют для изготовления сердечников малогабаритных силовых трансформаторов, реле и других деталей магнитных цепей.

Для улучшения электрофизических и технологических свойств пермаллои легируют добавками молибдена, хрома, меди и других элементов.

Пермаллои являются прецизионными (точными) сплавами, т. е. содержание в них примесей и интервалы содержания легирующих элементов строго ограничены, так как любые искажения кристаллической решетки отрицательно влияют на электрофизические свойства пермаллоев. Поэтому заключительной технологической операцией изготовления деталей из этих сплавов является отжиг.

Магнитотвердые сплавы никеля — это сплавы системы алюминий — никель — железо. Легирование сплава кобальтом или кремнием повышает его магнитные свойства. Иногда вместо буквенной маркировки сплавов используют их названия, образованные по первым слогам русского названия легирующих элементов: ални (Al — Ni), алниси (Al — Ni — Si), алнико (Al — Ni — Co).

По коэрцитивной силе магнитотвердые сплавы значительно превосходят магнитные стали. Термическая обработка магнитотвердых сплавов состоит в закалке. Вызванное закалкой искажение кристаллической решетки компонентов сплава приводит к повышению коэрцитивной силы. Для ее дальнейшего повышения сплавы при закалке охлаждают в сильном магнитном поле. Обработанные по такой технологии магнитотвердые сплавы никеля при равной магнитной энергии в 22 раза легче магнитов из магнитотвердых сталей, поэтому магнитотвердые сплавы никеля используют для изготовления малогабаритных мощных магнитов.

Основным технологическим недостатком магнитотвердых сплавов никеля является их хрупкость и высокая твердость, что затрудняет их обработку резанием и исключает обработку давлением. Детали из этих сплавов изготавливают только по литейной технологии, что не всегда обеспечивает получение требуемой точности размеров детали.

Сплавы с заданным тепловым расширением. Температурный коэффициент α линейного расширения сплавов железо — никель имеет сложную зависимость от содержания никеля в системе (рис. 7.4). Эту зависимость широко используют в технике для создания сплавов с заданным тепловым расширением.

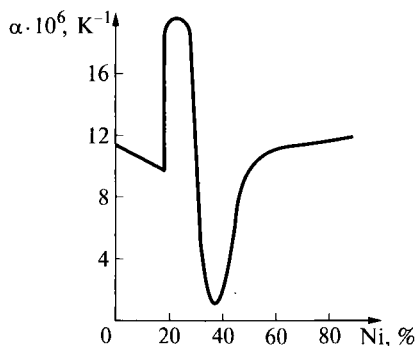


Рис. 7.4. Зависимость теплового расширения сплава железо—никель от содержания никеля:

α — температурный коэффициент линейного расширения

Сплав, содержащий 36 % никеля, имеет минимальное значение α и сохраняет его в широком интервале температур от -100 до $+100$ °С. Такой сплав почти не удлиняется при нагревании, он получил название *инвар* (от лат. *invariabilis* — неизменный). Сплавы инварного состава применяются для изготовления деталей приборов, предназначенных для работы в условиях перепада температур. Основным представителем сплавов с минимальным α является сплав 36Н.

При содержании 48 % никеля в сплаве значение его температурного коэффициента линейного расширения такое же, как у стекла. Сплав имеет маркировку 48Н, его применяют в приборостроении для соединения металла со стеклом. Так как раньше в сплае металл—стекло использовали платину, которая также имеет равный со стеклом температурный коэффициент линейного расширения, сплавы типа 48Н называли *платинитами*.

Сплавы с эффектом памяти формы. Некоторые сплавы системы никель—титан обладают эффектом памяти формы, в результате которой акт неупругой деформации осуществляется за счет структурного превращения. Такие сплавы называют никелидами титана или *нитинолами* по первым слогам русского названия основных компонентов сплава.

Детали из нитинола, подвергнутые холодной пластической деформации, после нагрева приобретают исходную конфигурацию и геометрические размеры. Например, если проволоке из нитинола при высокой температуре придать форму спирали, а при комнатной температуре эту спираль выпрямить, то при повторном нагреве проволока вновь приобретет форму спирали и сохранит эту форму при охлаждении. Эффект памяти формы может повторяться в течение многих тысяч циклов, что создает пред-

посылки для применения нитинола во многих технических устройствах.

Нитинол применяют в автоматических прерывателях тока, датчиках температуры, запоминающих устройствах и др.

В настоящее время создано большое число сплавов с эффектом памяти формы на основе других компонентов.

Аморфные сплавы. При использовании специальных методов достигаются такие сверхвысокие скорости охлаждения металлического расплава, что его атомы не успевают организовать в упорядоченные структуры и остаются в состоянии, характерном для жидкости, т.е. сплав затвердевает в аморфном состоянии, в котором он не имеет кристаллической структуры, атомы его системы оказываются «заморожены» при так называемой температуре стеклования и структура характеризуется отсутствием дальнего порядка.

Теоретически это было обосновано ранее, однако практически осуществить сверхвысокие скорости охлаждения в промышленных масштабах удалось только в конце 1960-х гг.

Технология основана на охлаждении плоской струи расплава на поверхности вращающегося с высокой скоростью медного барабана-холодильника 3 (рис. 7.5), охлаждаемого изнутри сжиженным газом. Установка обеспечивает скорость охлаждения расплава выше $1 \cdot 10^6$ °C/с, т.е. более одного миллиона градусов Цельсия в секунду (для сравнения, скорость охлаждения отливок в изложнице по традиционной литейной технологии составляет около 1 °C/с, т.е. разница в миллион раз). При непрерывной подаче жидкого металла при таком режиме охлаждения образуется металлическая лента с аморфной структурой. Иногда аморфные сплавы называют *металлическими стеклами*.

Маркировка аморфных сплавов отличается от принятой для сталей и сплавов. Они обозначаются аналогично химическим соединениям: цифры в индексах показывают содержание элемента в атомных процентах, например, аморфный сплав $Ni_{67}Si_7B_{26}$.

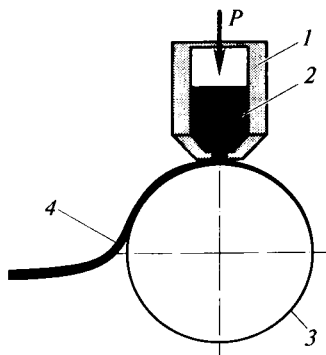


Рис. 7.5. Схема получения аморфных металлов:

1 — тигель; 2 — расплав; 3 — барабан-холодильник; 4 — аморфная лента; P — сила давления газа

Свойства металлических сплавов в аморфном и кристаллическом состояниях имеют существенные различия. Аморфные сплавы обладают сочетанием высоких механических, магнитных, антикоррозионных свойств.

Вследствие особенностей технологии сортамент аморфных металлов ограничен — это тонкие фольги, ленты, нити, так как в больших сечениях невозможно добиться сверхвысоких скоростей охлаждения. Основная область применения — микроэлектроника, радиоэлектроника, где используются фольги и тонкие пленки.

Перспективы технического применения аморфных металлов показывают результаты технико-экономических расчетов. В частности, использование аморфных металлов в качестве сердечников силовых трансформаторов на 80 % сократит потери электроэнергии в них, что соответствует экономии 35 т условного топлива на выработку теряемой в настоящее время электроэнергии только на одном трансформаторе мощностью 100 кВ·А за срок его службы.

7.8. Тугоплавкие металлы

К *тугоплавким* относят металлы, температура плавления которых выше, чем у железа (1 539 °С). Однако практическое применение в качестве тугоплавких имеют металлы с температурой плавления около 2 000 °С и выше. Среди них есть дефицитные и редкие металлы, которые не могут рассматриваться как промышленный ресурс тугоплавких материалов. Поэтому высокая температура плавления рассматривается как определяющее свойство для технического применения в промышленных масштабах только для вольфрама, тантала, молибдена, ниобия и хрома.

Высокая температура плавления предопределяет высокотемпературное применение тугоплавких металлов.

Максимальное значение температуры плавления относится к *вольфраму*, который плавится при 3 410 °С. Это позволяет использовать его для изготовления сопловых блоков твердотопливных ракетных двигателей, которые работают в среде сверхзвукового газового потока продуктов сгорания топлива с температурой 3 500 °С.

По критерию жаропрочности сплавы на основе *тантала* могут быть использованы при рабочих температурах до 2 000 °С, на основе *молибдена* — до 1 400 °С, на основе *ниобия* — до 1 300 °С и на основе *хрома* — до 1 100 °С.

Вольфрамовые и молибденовые нити широко применяются в лампах накаливания.

Сплавы ниобия благодаря высоким ядерно-техническим свойствам нашли применение в конструкции высокотемпературных

узлов атомных реакторов. Некоторые сплавы ниобия обладают сверхпроводящими свойствами.

Основным недостатком тугоплавких металлов является их низкая жаростойкость. Исключение составляют только сплавы на основе хрома, которые одновременно жаропрочны и жаростойки при температурах до 1 100 °С. Для повышения жаростойкости сплавы тугоплавких металлов подвергают силицированию. Образующиеся при этом силицидные покрытия резко повышают уровень жаростойкости тугоплавких металлов. В частности, сплавы молибдена окисляются уже при 400 °С, а силицированные сплавы молибдена сохраняют работоспособность в окислительных средах при 1 700 °С.

Тугоплавкие металлы малопластичны, для повышения пластичности их легируют титаном, цирконием и редкоземельными элементами. Для горячей обработки давлением тугоплавкие металлы требуется нагревать до более высоких, чем для стали, температур, пропорциональных температуре плавления. Кроме того, тугоплавкие металлы в нагретом состоянии активно поглощают газы, а это приводит к охрупчиванию металлов. Поэтому горячее деформирование тугоплавких металлов проводят на высокотемпературном, сложном в изготовлении и эксплуатации оборудовании в среде защитных газов или в вакууме. Все это влияет на экономические показатели технологии.

Основным препятствием для расширения масштабов применения тугоплавких металлов в транспортном машиностроении является их высокая плотность. Это снижает конкурентоспособность тугоплавких металлов по определяющему для транспортного машиностроения показателю — удельной прочности.

Максимальную плотность среди тугоплавких металлов имеет вольфрам (19,3 г/см³). Крайне высокая стоимость вывода на космическую орбиту полезной нагрузки привела ракетостроителей к необходимости поиска альтернативных вольфраму высокотемпературных материалов с большей удельной прочностью. Вещества для разработки таких материалов найдены, они являются неметаллами.

Глава 8

ПОЛИМЕРЫ**8.1. Классификация**

Неметаллические материалы находят все возрастающее применение в разных отраслях техники благодаря ряду свойств, которые делают такие материалы незаменимыми. В числе этих свойств химическая стойкость во многих агрессивных средах, достаточная прочность и жесткость при меньшей стоимости по сравнению с металлическими материалами, эластичность при низкой плотности и др.

По происхождению неметаллические материалы подразделяют на природные, искусственные и синтетические.

Полимеры — химические соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся структурных единиц, представляющих собой одинаковую группу атомов и связанных между собой химическими связями.

Природные полимеры представлены достаточно широко органическими веществами растительного (хлопок, шелк, натуральный каучук и др.) и животного (кожа, шерсть и др.) происхождения, а также минеральными веществами (слюда, асбест, естественный графит, природный алмаз и др.), составляющими группу неорганических природных материалов и являющихся природными полимерами неорганического происхождения, называемых неорганическими полимерами. Потребительские свойства природных полимеров издавна имеют техническое применение.

Однако в современной технике наиболее широко применяются *синтетические* полимеры, которые 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 (полимеризация или поликонденсация) полимеры делят на полимеризационные и поликонденсационные.

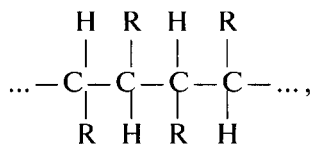
Полимеризация — процесс химического соединения большого числа молекул мономера в одну большую молекулу полимера без изменения элементарного состава мономера. В процессе полимеризации не происходит выделения побочных продуктов реакции. По элементному составу полимер и мономер идентичны.

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.

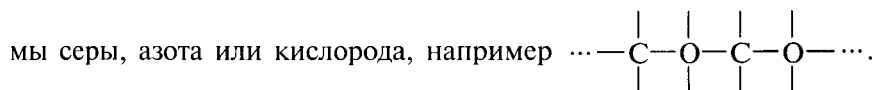
Схематически формулу полимера записывают в виде $[M]_n$, где M — химическое строение мономера; n — показатель, характеризующий *степень полимеризации*. Относительная молекулярная масса $[M]_M$ полимеров, равная произведению относительной молекулярной массы мономера M_M на степень полимеризации n , достигает $5 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^6$. Поэтому молекулу полимера называют *макромолекулой*.

По химическому составу структурных единиц в макромолекуле полимеры делят на органические, неорганические и элементоорганические.

Органические полимеры являются производными простейших углеводородов, т.е. обязательными компонентами органических полимеров являются углерод и водород. Углерод образует основное молекулярное звено полимера, которое имеет линейное строение



и в котором ненасыщенные связи атомов углерода соединяются с атомами водорода и химически активными группами R атомов, которые получили название *органические радикалы*. Кроме углерода в состав основного молекулярного звена могут входить также ато-



Наличие этих атомов существенно изменяет свойства полимеров.

Неорганические полимеры имеют основное молекулярное звено, состоящее из атомов бора, кремния, фосфора, алюминия и многих других элементов. Основное молекулярное звено может быть построено из атомов как только одного элемента, так и двух и более разных элементов. Органические радикалы в составе неорганических полимеров отсутствуют.

К неорганическим относятся и полимеры, основное молекулярное звено которых, как и в случае органических полимеров, состоит из атомов углерода, как, 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. Графит является единственным веществом, остающимся в твердом состоянии при температуре свыше 4 000 °С, а алмаз является самым твердым веществом.

Элементоорганические полимеры в отличие от органических и неорганических полимеров, представленных природными соединениями, в природе отсутствуют. Этот класс материалов полностью создан искусственно.

Основное молекулярное звено элементоорганических полимеров состоит из атомов титана, алюминия или кремния, напри-

мер, $\dots - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \dots$, и к основному звену присоединены бо-

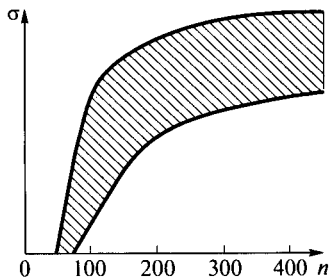
ковые органические радикалы.

Наряду с определяющим влиянием химического строения мономера свойства полимера зависят также от степени полимеризации мономера, формы макромолекулы, надмолекулярной структуры.

Влияние степени полимеризации n наиболее отчетливо проявляется на физико-механических свойствах полимеров, в частности на их прочности σ (рис. 8.1). До определенной степени полимеризации, которая для разных классов полимеров находится в пределах 40...80, полимер не обладает измеримой механической прочностью. При бóльшей степени полимеризации полимер приобретает прочность, и величина σ растет пропорционально степени полимеризации. Наибольшее влияние на σ степень полимеризации оказывает до значений около 250, далее оно ослабевает и по достижении степени полимеризации более 500, т.е. при дальнейшем увеличении относительной молекулярной массы макромолекулы, прочность полимера изменяется незначительно.

Характерной особенностью полимеров является наличие в их составе молекул с разной степенью полимеризации, т.е. разных

Рис. 8.1. Влияние степени полимеризации n на прочность полимеров:
заштрихованная область — диапазон прочности σ полимеров



размеров. Это свойство полимеров называют *полидисперсностью*. Вследствие полидисперсности макромолекул реальные полимеры в отличие от металлов не имеют резко выраженной температурной границы фазовых превращений. По этой же причине полимеры в отличие от металлов имеют бóльший разброс свойств, в том числе и прочностных. Для полимеров с большой молекулярной массой влияние полидисперсности макромолекул на прочность сказывается слабее. Влияние полидисперсности на свойства полимера резко увеличивается с уменьшением степени полимеризации.

По форме макромолекул различают линейные и пространственные полимеры.

Макромолекулы линейных полимеров (рис. 8.2, *а*, *б*) имеют форму цепочек нитей или цепей с боковыми ответвлениями. Отношение длины макромолекулы к ее поперечному размеру составляет обычно более $1 \cdot 10^3$. Макромолекулы многих полимеров

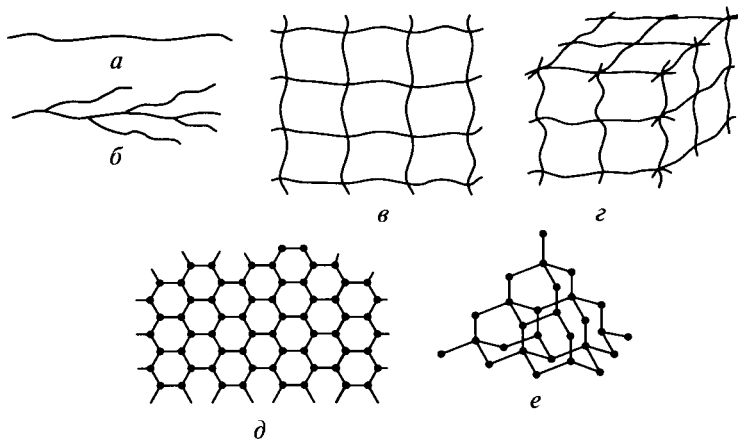


Рис. 8.2. Формы макромолекул полимеров:

а — линейная; *б* — линейно-разветвленная; *в*, *д* — пространственные двумерные (лестничная и сетчатая); *г*, *е* — пространственные трехмерные

могут иметь пространственное строение, которое формируется в результате образования химических связей между линейными участками макромолекул. Пространственные полимеры могут также иметь плоскую (рис. 8.2, *в*, *д*) или объемную (рис. 8.2, *з*, *е*) сетчатую структуру с разной плотностью сетки. Размер ячеек сетки влияет на свойства полимера. Уменьшение размеров ячейки сопровождается ростом прочности и термостойкости полимера.

Предельную плотность плоской сетки имеет гексагональная ячейка, в которой каждый атом макромолекулы полимера соединен с тремя другими. Такую структуру имеет графит. Он обладает максимальным значением теоретической прочности и максимально высокой среди элементов Периодической системы температурой фазового превращения.

Предельную плотность объемной сетки имеет тетрагональная ячейка, в которой каждый атом макромолекулы полимера связан с четырьмя другими. Такую структуру имеет алмаз, причем она придает алмазу максимальную для веществ твердость, принятую за эталон. Однако объемная сетка с тетрагональной ячейкой термодинамически неустойчива. Поэтому при нагреве в результате ускорения диффузионных процессов происходит аллотропное превращение алмаза в графит.

В зависимости от взаимной ориентации макромолекул полимеры могут находиться в аморфном или кристаллическом состоянии. 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.

В структуре реальных полимеров практически всегда содержатся как аморфная, так и кристаллическая части. По преобладанию той или иной структуры полимеры делят на аморфные и кристаллические.

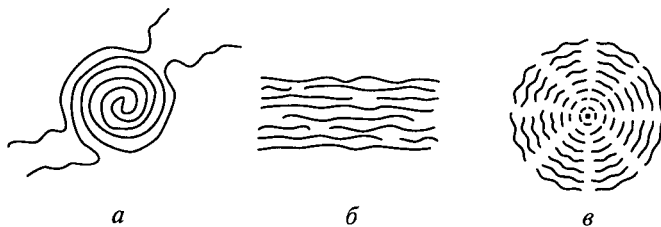


Рис. 8.3. Элементы надмолекулярной структуры полимеров:

а — глобула; *б* — пачка; *в* — сферолит

Характерными элементами надмолекулярной структуры полимеров являются *глобула* (рис. 8.3, *а*) для аморфных структур и *пачка* (рис. 8.3, *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.

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 анизотрией, поэтому энергетически выгодным является ее расположение параллельно поверхности кристаллизации. Взаимосогласованная ориентация макромолекул относительно поверхности кристаллизующихся полимеров определяет все многообразие надмолекулярных структур кристаллизующихся полимеров. Термодинамически наиболее устойчивой формой надмолекулярного образования является *сферолит* (рис. 8.3, *в*), сформированный тангенциально расположенными пачками макромолекул. Сферолитные структуры типичны для большинства кристаллизующихся полимеров.

На поверхностях раздела сферолитов условия контактного взаимодействия макромолекул различны. Экспериментально установлено, что прочность торцового контакта макромолекул более чем на порядок превышает прочность бокового контакта. Это открывает возможность управления прочностью кристаллизующихся полимеров.

Примером практической реализации влияния надмолекулярной структуры на прочность может служить ориентационное упрочнение полимеров. В процессе вытяжки полимеров при повышенных температурах макромолекулы ориентируются параллельно направлению приложения нагрузки. Полученная структура полимера затем фиксируется путем снижения температуры под силовой нагрузкой. Физико-механические свойства полимера в направлении ориентации увеличиваются примерно в 5 раз, а в перпендикулярном направлении уменьшаются до 2 раз по сравнению с исходным значением. Анизотропия прочности объясняется изменением соотношения торцового и бокового контактов макромолекул полимера. Ориентационное упрочнение полимеров наиболее широко применяется при получении искусственных волокон и пленок.

По отношению к температурному воздействию полимеры с линейной и пространственной формами макромолекул резко различаются. Некоторые полимеры при нагревании плавно переходят через вязкопластическое в жидкотекучее состояние. При ох-

лаждении отмечается также плавный переход 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. Такие структуры макромолекул образуют класс *термопластичных полимеров*.

Другие полимеры под действием теплоты, минуя жидкое состояние, необратимо переходят в твердое состояние и не могут использоваться повторно. Такое поведение полимеров при нагревании называют *термореактивным*, а сами полимеры относят к классу *термореактивных полимеров*.

Поведение полимера в качестве конструкционного материала определяется его деформируемостью (податливостью). Для характеристики деформируемости полимеров используют термомеханические кривые (рис. 8.4), которые получают для нагруженного образца полимера в процессе его нагревания с заданными скоростью нагревания и величиной нагрузки.

При низких температурах все полимеры деформируются упруго (см. рис. 8.4, область I стеклообразного состояния). Выше температуры стеклования t_c деформационное поведение полимеров иное, чем, например, у нагруженных металлов при их нагревании. Вид термомеханической кривой полимера зависит от его фазового и структурного состояния.

Аморфный полимер с линейной структурой (кривая 1) при температуре выше t_c переходит в высокоэластичное состояние (область II), и его деформация в стеклообразном и высокоэластич-

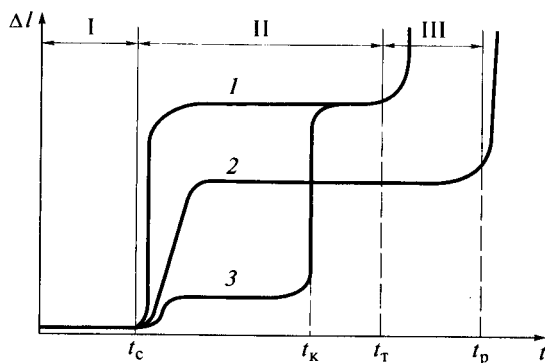


Рис. 8.4. Термомеханические кривые полимеров:

1 — аморфных с линейной структурой; 2 — аморфных с пространственной структурой; 3 — кристаллических; I — область стеклообразного состояния полимера; II — область высокоэластичного состояния полимера; III — область вязкотекучего состояния полимера; t_c — температура стеклования; t_k — температура кристаллизации; t_T — температура текучести; t_p — температура разложения; t — температура; Δl — деформация

ном состояниях обратима. Нагрев выше температуры текучести t_f переводит данный полимер в вязкотекучее состояние (область III). Деформация полимера в вязкотекучем состоянии необратима.

Аморфный полимер с пространственной структурой 2 (например, макросетчатой) в процессе нагревания не претерпевает вязкотекучего состояния. Для него температурная область высокоэластичного состояния полимера расширяется вплоть до температуры термического разложения полимера t_p . Такое поведение характерно для материалов типа резин.

Кристаллический полимер 3 вплоть до температур кристаллизации t_k деформируется практически упруго (при температуре нагревания выше t_c переход аморфной составляющей кристаллического полимера в высокоэластичное состояние уменьшает его жесткость, виден перелом на кривой 3). При t_k кристаллическая часть полимера 3 плавится и он переходит в высокоэластичное состояние. При нагревании выше t_f кристаллический полимер 3 так же, как и полимер 1, находится в вязкотекучем состоянии.

Другой особенностью механического поведения полимеров, отличающей их от металлов, является их пластическая деформация Δl (рис. 8.5, кривая 1) под воздействием больших напряжений, вызванных постоянной механической нагрузкой P . Напряжение, при котором полимер в упругой области деформации перестает воспринимать возрастающую нагрузку, называют *пределом вынужденной эластичности* и обозначают $\sigma_{в.э.}$. Величина его для конкретного полимера зависит от температуры и скорости приложения нагрузки P .

Металлы аналогично претерпевают изменение размеров под воздействием постоянной механической нагрузки P (рис. 8.5, кривая 2). Напряжение, при котором происходит пластическая деформация металла, обозначают σ_f и называют *пределом текучести*. Однако металл выдерживает дальнейшее повышение нагрузки, деформируясь пропорционально приложенной нагрузке вплоть до предела прочности металла. Полимер же более высокую нагрузку не воспринимает, а только эластично удлиняется со скоростью деформации, пропорциональной увеличению нагрузки.

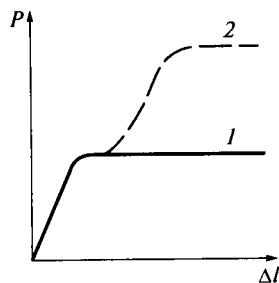


Рис. 8.5. Диаграммы деформации полимера (1) и металла (2):

P — нагрузка; Δl — деформация (удлинение)

С течением времени в процессе эксплуатации или при хранении происходит необратимое изменение строения полимеров, что приводит к ухудшению их потребительских свойств: снижается прочность и эластичность, повышается хрупкость. Изменение строения и свойств полимеров во времени называют *старением*. Отметим, что старение полимеров не повышает их прочностные характеристики, тогда как для металлов старение является одной из технологических операций упрочнения.

Отмеченные особенности физико-механического поведения полимеров следует учитывать при использовании их в качестве конструкционного материала.

Для улучшения конструкционных свойств в их состав вводят специальные добавки. Большинство синтетических полимеров в технике в чистом виде не применяются, а являются основой для производства пластмасс. Название «пластмассы» означает, что эти материалы под действием нагревания и давления способны формоваться и сохранять после охлаждения или отверждения заданную форму.

Процесс формования сопровождается переходом пластически деформируемого (вязкотекучего) состояния в стеклообразное. Кроме специальных добавок в полимерную основу пластмасс вводят до 70 % зернистого или волокнистого наполнителя, т. е. пластмассы следует рассматривать как композиционные материалы (для краткости — композиты).

8.2. Органические полимеры

8.2.1. Полимеризационные полимеры

Отличительным признаком органических полимеров является наличие атомов углерода в основной молекулярной цепи полимера.

Органические полимеры классифицируют по названию низкомолекулярных веществ, использованных для полимеризационного или поликонденсационного синтеза полимера.

Из большого ассортимента полимеризационных полимеров рассмотрим наиболее распространенные. Они относятся к термопластичным полимерам и применяются преимущественно в чистом виде без введения в их состав наполнителя.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена, который является газообразным химическим соединением. Различают полиэтилен низкой плотности ПЭВД, получаемый полимеризацией этилена при высоком давлении процесса, и полиэтилен высокой плотности ПЭНД, который получают полимеризацией этилена при низких давлениях.

Имея низкую плотность (легче воды), ПЭВД обладает низкой газопроницаемостью и слабо поглощает воду; он хороший диэлектрик, химически стоек в среде органических растворителей, отличается высокой морозостойкостью, работоспособен при температуре до -70°C .

В то же время ПЭНД более прочен, чем ПЭВД, и по механической прочности до 2 раз превосходит его.

Полиэтилен как самый дешевый из полимеров широко применяется в автомобилестроении для изготовления литых и прессованных деталей несилового назначения (бачки, трубы, шланги, пробки, уплотнения и др.). Его используют также как коррозионно-защитное покрытие металлических конструкций. Например, им покрывают магистральные трубопроводы для гидроизоляции и защиты от коррозии.

Основным недостатком полиэтилена является его недостаточная стойкость к ультрафиолетовому излучению, поэтому техническое применение полиэтилена ограничено требованием исключить его контакт в процессе эксплуатации с прямым солнечным светом. Для защиты от светового старения в полиэтилен добавляют около 2 % сажи.

Поливинилхлорид (ПВХ) получают полимеризацией газообразного хлорсодержащего этилена. Поливинилхлорид содержит до 60 % атомов хлора, что придает ему негорючесть. Плотность ПВХ превышает в 1,5 раза плотность полиэтилена. Это свидетельствует о высокой плотности упаковки макромолекул ПВХ, что обуславливает его более высокую прочность и низкую пластичность. Поэтому для облегчения переработки полимера в изделия в него вводят пластификаторы. Поливинилхлорид, смешанный с пластификатором, называют *пластикат ПВХ*.

Высокая пластичность пластиката ПВХ позволяет формировать из него детали интерьера автомобиля, получать искусственную кожу, использовать в производстве линолеума.

Пластикат ПВХ имеет хорошую морозостойкость и обладает высокой стойкостью к воздействию кислот, щелочей, спирта, бензина, смазочных масел и воды. Поэтому его широко применяют для изготовления труб, используемых в водоснабжении и канализации, а также технологических трубопроводов.

Основным недостатком пластиката ПВХ является резкое снижение его прочности при температуре свыше 60°C и необратимая деформация при длительном воздействии нагрузки.

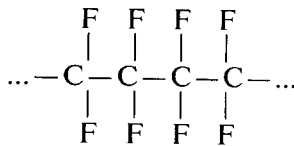
Полифторэтилен является продуктом полимеризации фторсодержащего полиэтилена и его производных. Иногда его называют *фторопласт* или *тефлон*.

Фторопласт представляет собой мягкий, скользкий на ощупь полупрозрачный полимер сероватого цвета, обладающий необычно высокой для органического полимера теплостойкостью. Изделия

из него выдерживают нагрев до 250 °С. Фторопласт обладает исключительно высокой химической стойкостью, на него не действуют любые кислоты и щелочи, он абсолютно негорюч, не смачивается и не поглощает воду и другие жидкости, является одним из лучших диэлектриков, что используется в электротехнической и электронной промышленности.

Фторопласт имеет низкий коэффициент трения, что служит основанием для машиностроительного применения фторопласта в конструкции узлов трения скольжения.

Наибольшее применение получил фторопласт на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), в макромолекуле которого атомы фтора замещают ненасыщенные связи углеродной цепочки:



Именно экранирующее действие атомов фтора придает полимеру отмеченные свойства. Однако некоторые из этих свойств служат препятствием более широкому использованию фторопласта в технике. В частности, плохая смачиваемость фторопласта затрудняет его клеевое соединение с другими элементами конструкции.

Вследствие химической инертности фторопласт физиологически безвреден и при нормальных условиях не оказывает никакого влияния на кожные покровы и внутренние органы человеческого организма. В то же время продукты его термического разложения являются высокотоксичными ядами.

При длительном воздействии нагрузки фторопласт деформируется, что затрудняет его использование в силовых конструкциях. При нормальной температуре остаточная деформация проявляется при нагрузках более 300 МПа, что исключает возможность применения фторопласта при одностороннем давлении выше этого значения. С повышением температуры остаточная деформация фторопласта возникает при меньших нагрузках.

Фторопласт относится к термопластичным полимерам, однако в отличие от других полимеров этого класса он переходит из твердого в пластическое состояние не постепенно, а скачкообразно при температуре 327 °С. При этом он не плавится, а переходит в состояние геля с увеличением объема на 25 %. Охлаждение полимера сопровождается его усадкой на ту же величину. Таким образом, существует температурный предел работоспособности деталей из фторопласта.

Плохая радиационная стойкость фторопласта ограничивает его применение в атомной промышленности.

Полистирол получают путем полимеризации стирола — органической жидкости, которая является продуктом химического взаимодействия этилена и бензола.

Полистирол представляет собой твердое прозрачное вещество с плотностью, близкой к плотности воды. Он хорошо растворяется во многих органических растворителях, но химически стоек в среде большинства кислот и щелочей. Высокая химическая стойкость позволяет использовать полистирол для облицовки стен химических лабораторий.

Полистирол физиологически безвреден, поэтому он широко применяется в строительстве в качестве внутренней облицовки жилых помещений и внешней облицовки бытовых приборов.

К основным недостаткам полистирола следует отнести его хрупкость и низкую теплостойкость, изделия из него работоспособны при нагреве только до 60 °С. Для устранения этих недостатков полистирол используют в процессе сополимеризации с другими полимерами (процесс совместной полимеризации мономеров). В частности, сополимеризация стирола с каучуком повышает коэффициент ударной вязкости полистирола до 5 раз.

Наиболее распространенным продуктом сополимеризации полистирола с другими полимерами являются *АБС сополимеры* (здесь АБС — аббревиатура труднопроизносимых для неспециалиста названий мономеров, участвующих в процессе сополимеризации, — акрилонитрилбутадиеновый каучук-стирол).

В отличие от стирола АБС сополимеры ударостойки, стойки к воздействию бензина и смазочных масел, допускают эксплуатацию при температуре свыше 80 °С. Они также обладают высокой пластичностью и хорошо перерабатываются в изделия методами обработки давлением. Изделия после формования без дополнительной обработки имеют хороший внешний вид. Поэтому АБС сополимеры широко используются в конструкции автомобиля для изготовления кожухов агрегатов, приборных панелей и облицовки салона.

К недостаткам АБС сополимеров следует отнести их более высокую стоимость по сравнению с другими полимерами.

Органическое стекло является продуктом полимеризации эфиров метакриловой кислоты. Наибольшее применение получило органическое стекло на основе полиметилметакрилата.

Органическое стекло представляет собой прозрачный бесцветный полимер, устойчивый к воздействию света и атмосферной среды. К его достоинствам следует отнести способность пропускать ультрафиолетовые лучи солнечного света. Органическое стекло пропускает свыше 70 % ультрафиолетовых лучей, а обычное силикатное стекло — менее 1 %. Следует однако отметить, что кварцевое стекло пропускает 100 % ультрафиолетовых лучей.

При температуре свыше 90°C полимер становится пластичным и легко поддается обработке методами обработки давлением. Это позволяет использовать органическое стекло для изготовления крупногабаритных прозрачных деталей, что находит применение в авиационной промышленности.

Детали из органического стекла легко склеиваются клеем, состоящим из его раствора в органическом растворителе, например, в дихлорэтане. Детали из органического стекла могут быть сварены одна с другой путем приложения давления на соединяемые поверхности, предварительно нагретые до 150°C . Эти свойства органического стекла открывают дополнительные возможности для изготовления из него крупногабаритных изделий и конструкций любой сложной формы.

Полимер хорошо обрабатывается резанием, легко шлифуется. Это позволяет широко использоваться органическое стекло в оптической промышленности.

При воздействии электрической дуги полимер выделяет большое количество газов, которые гасят электрический разряд. Это свойство органического стекла позволяет применять его в электротехнической промышленности в качестве дугогасящего материала.

К недостаткам органического стекла, ограничивающим его техническое применение, следует отнести недостаточную абразивостойкость и низкую теплостойкость. Изделия из органического стекла работоспособны лишь до 60°C , а при соприкосновении с огнем органическое стекло горит ярким пламенем.

Органическое стекло легко растворяется в органических растворителях и не обладает химической стойкостью в среде кислот и щелочей.

8.2.2. Поликонденсационные полимеры

При рассмотрении наиболее широко используемых в технике полимеров данного класса необходимо отметить, что многие поликонденсационные полимеры используются не самостоятельно, а в составе композитов, в которых они служат матрицей. Основное назначение матрицы композита состоит в связывании разрозненных частиц наполнителя в единый монолит.

Фенолформальдегидные полимеры получили широкое промышленное применение с начала XX в. и по настоящее время они остаются наиболее часто применяемой матрицей композитов. Первые наполненные порошками других веществ полимеры, которые назвали пластическими массами или сокращенно *пластмассами* (прообраз современных композитов), производили на основе фенолформальдегидных смол.

Необходимо отметить, что для некоторых поликонденсационных полимеров, особенно для известных задолго до появления науки о полимерах, сохранилось и широко используется прежнее название — *смола*.

Фенолформальдегидные полимеры получают поликонденсацией фенола и формальдегида. В зависимости от технологических параметров процесса поликонденсации могут быть получены как термопластичные, так и терморезистивные разновидности фенолформальдегидных полимеров. Терморезистивный фенолформальдегидный полимер называют *бакелитом*, он производится в жидком и твердом состояниях.

Порошок бакелита входит в состав так называемых *пресс-масс*, образуя после обработки пресс-массы давлением полимерную матрицу композиционного материала. Кроме бакелита в состав пресс-масс входят разные минеральные и органические наполнители зернистого или волокнистого строения. Композиционные материалы на фенолформальдегидном связующем называют *фенопластами*.

Фенолформальдегидные полимеры широко применяют в качестве связующего при изготовлении древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит, фанеры, стеклопластиков, абразивного инструмента, фрикционных изделий, литейных форм и др.

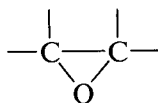
Бакелит хорошо растворяется в органических растворителях. Это его свойство используется для производства электроизоляционных лаков.

К недостаткам фенолформальдегидных полимеров следует отнести их хрупкость и недостаточную химическую стойкость в окислительных и щелочных средах.

Эпоксидные полимеры получают поликонденсацией фенола и продукта химического взаимодействия глицерина с пропиленом.

Промышленное производство эпоксидных полимеров организовано в середине XX в. Доля эпоксидных полимеров в общем объеме производства полимеров составляет около 1,5 %, в том числе до 90 % составляют эпоксидные полимеры, используемые в качестве связующего в технологии композиционных материалов конструкционного назначения. Это связано с повышенными механическими свойствами эпоксидных полимеров и хорошей их адгезией с наполнителем. По совокупности данные факторы обеспечивают высокую степень реализации механических свойств наполнителя в композите.

Высокая адгезия эпоксидных полимеров с разными веществами как органического, так и неорганического происхождения является следствием наличия в их макромолекуле эпоксигрупп



которые содержат два атома углерода с ненасыщенными связями. Реализация этих связей в химическом взаимодействии с веществом наполнителя обеспечивает высокий уровень прочности адгезионного контакта эпоксидных полимеров с наполнителем.

Молекулярную массу эпоксидных полимеров можно изменять в широких пределах. Консистенция получаемых при этом полимеров может изменяться от вязкой жидкости до твердого вещества. Они являются термопластичными веществами, могут растворяться в органических растворителях и не изменяют своих свойств при длительном хранении.

Добавление к эпоксидным смолам *отвердителя* приводит к формированию пространственной объемной сетки макромолекул полимера, вследствие чего термопластичный эпоксидный полимер превращается в термореактивный. Отверждение происходит по механизму полимеризации, т. е. без выделения каких-либо низкомолекулярных продуктов реакции. Поэтому полимеризационная смесь эпоксидная смола + отвердитель может равномерно отверждаться в толстом слое, образуя монолитную матрицу композита.

Вследствие повышенной реакционной способности эпоксидных смол в качестве отвердителя могут быть использованы самые разнообразные химические соединения. По этой же причине эпоксидные смолы могут отверждаться не только при нагревании, но и при нормальных условиях, что существенно упрощает технологию композиционных материалов. Усадка в процессе полимеризации эпоксидных смол не превышает 0,5 %, что значительно меньше усадки при полимеризации других синтетических смол. Это позволяет получать крупногабаритные детали без технологических дефектов, резко снижающих конструктивную прочность детали. Эпоксидные смолы хорошо совмещаются со смолами других классов.

В отвержденном состоянии эпоксидные смолы сочетают высокие прочностные характеристики с высокой химической стойкостью при высокой теплостойкости: в зависимости от вида отвердителя они работоспособны до 150 °С.

К конструкционному недостатку эпоксидных смол следует отнести их хрупкость. Данный недостаток успешно преодолевается путем модифицирования эпоксидных смол другими полимерами в сочетании с выбором оптимального для достижения данной цели типа отвердителя.

Полиэфиры (в основной цепи их макромолекул содержатся регулярно повторяющиеся сложноэфирные группы —CO—O—) получают путем поликонденсации спиртов и кислот. В зависимости от исходного сырья и технологических параметров процесса могут быть получены как термопластичные, так и термореактивные разновидности полиэфирных смол.

Наиболее широко используемый вид полимеров на основе полиэфирных смол известен под названием *лавсан*. Его применяют для производства синтетических волокон, гибких пленок, высокопрочной электроизоляции проводов и др.

Другие разновидности полиэфиров широко используют в качестве дешевого связующего для изготовления стеклопластиков, санитарно-технических изделий, клеев, фасадных красок и лаков.

В отвержденном состоянии полиэферы обладают высокой водостойкостью, хорошо противостоят воздействию масел, кислот и многих органических растворителей, но менее стойки в щелочной среде. Полиэферы являются хорошими диэлектриками.

Некоторые виды полиэфирных смол имеют высокую светопропускающую способность и могут окрашиваться в разные цвета.

По адгезионной прочности к стеклянному волокну и по теплоустойкости полиэферы уступают эпоксидным смолам. Рабочая температура эксплуатации полиэфиров не превышает 100 °С. Поэтому стеклопластики на полиэфирном связующем используются преимущественно в строительстве в качестве несилевых конструкций и для изготовления деталей электротехнического назначения, где определяющим показателем является не прочность, а хорошие диэлектрические свойства полиэфиров.

Технология отверждения полиэфирных смол достаточно сложна. Для их отверждения необходим инициатор отверждения, а также ускоритель процесса и другие добавки. В состав отвердителя могут входить до четырех химических соединений разных классов. Разработанные рецептуры связующих на основе полиэфирных смол позволяют осуществлять процесс отверждения как при повышенных температурах, так и при нормальных условиях.

Полиуретаны получают путем поликонденсации изоцианатов с многоатомными спиртами и с простыми или сложными полиэферами.

Полиуретаны отличаются большим разнообразием свойств. В зависимости от вида исходного сырья и технологических параметров процесса поликонденсации могут быть получены термопластичные и термореактивные разновидности полиуретанов. Свойства полиуретанов могут быть изменены от эластичных до жестких, они могут быть изготовлены мягкими и твердыми.

Общими свойствами для всех разновидностей полиуретанов являются стойкость к вибрации, хорошая демпфирующая способность, бензо- и маслостойкость, низкое водопоглощение. Полиуретаны могут эксплуатироваться в широком диапазоне температур $-60 \dots +150$ °С.

Изделия и конструкции из полиуретанов используют практически во всех отраслях промышленности. Одним из крупных по-

требителей полиуретанов является автомобильная промышленность. По использованию в конструкции легкового автомобиля полиуретан занимает первое место среди других полимеров. Особенно широкое применение получили *пенополиуретаны*.

Используя соответствующие порообразователи можно придать пористое строение любым полимерам. Однако пенополиуретаны имеют очевидное технологическое преимущество перед другими пористыми полимерами. Жидкий пенополиуретануретан может быть закачан в любые полости, где после затвердевания он обеспечивает хороший уровень тепло- и шумоизоляции. Его можно напылить на поверхности любой формы слоем практически любой толщины.

Другим крупным потребителем пенополиуретанов является строительная индустрия, где их используют для герметизации и теплоизоляции стыков строительных конструкций.

Полиамиды получают в процессе поликонденсации капролактама, который, в свою очередь, получают из фенола.

Наибольшую известность и широкое применение получили полиамиды под названием *капрон* и *нейлон*. Из них производят высокопрочные синтетические волокна, которые широко применяются для изготовления тканых изделий промышленного и бытового назначения. Полиамидные волокна используют в производстве шинного корда, буксирных канатов, рыболовецкой снасти и изделий широкого потребления.

Полиамиды имеют высокую прочность, хорошо противостоят ударным и вибрационным нагрузкам, имеют хорошие антифрикционные и диэлектрические свойства, химически стойки в щелочной среде, стойки к воздействию масел, бензина, спиртов, могут работать в тропических условиях.

Отмеченные свойства полиамидов используются в изделиях из них, таких как шестерни, приводные ремни, детали ткацких станков, масло- и бензопроводы, роторы насосов и турбобуров, детали узлов трения, детали электротехнического и медицинского назначения и др.

Эксплуатационные свойства полиамидов резко улучшаются при их использовании в составе композиционных материалов в качестве матрицы.

К недостаткам полиамидов следует отнести их подверженность старению.

8.3. Элементоорганические полимеры

Работоспособность органических полимеров ограничена их низкой теплостойкостью, которая редко превышает 150 °С. Температурный предел работоспособности органических полимеров

и материалов на их основе удается преодолеть при использовании полимеров, в основной цепи которых нет углеродных атомов. Их называют *элементоорганическими полимерами*. Название отражает наличие в макромолекуле полимера органических радикалов, которые замещают ненасыщенные связи неорганических атомов основной цепи. Основная цепь таких макромолекул состоит из чередующихся атомов неорганических элементов (Al, Ti, B, Si и др.) и кислорода.

Первые из известных элементоорганических полимеров синтезированы в 1935 г. К.А. Андриановым (советский химик, академик) с основной цепью макромолекулы из чередующихся атомов кремния и кислорода. Эти материалы получили название *кремнийорганические полимеры* или *полиорганосилоксаны*.

Кремнийорганические полимеры получают путем поликонденсации низкомолекулярных кремнийорганических соединений. В зависимости от вида исходного соединения и параметров технологического процесса кремнийорганические соединения могут быть получены в виде полимеров с термопластичными или терморезистивными свойствами. В зависимости от степени полимеризации макромолекулы они могут иметь различную консистенцию. При степени полимеризации до 30 кремнийорганические полимеры являются вязкими жидкостями, а при степени полимеризации до 30 000 представляют собой каучукоподобную высокоэластичную массу.

Основным достоинством кремнийорганических полимеров является широкий интервал теплостойкости. Они хорошие диэлектрики, их диэлектрические свойства мало изменяются в интервале температур $-100 \dots +350$ °С. Кремнийорганические полимеры инертны по отношению к органическим растворителям и маслам, они негигроскопичны, практически не смачиваются водой. На этом свойстве основано применение кремнийорганических полимеров в качестве водоотталкивающего средства. Нанесение кремнийорганических покрытий на монолитные материалы или пропитка пористых материалов кремнийорганическими жидкостями придает им водоотталкивающие свойства.

К недостаткам кремнийорганических полимеров следует отнести их низкую механическую прочность, вследствие чего композиты на кремнийорганическом связующем по прочности уступают композитам на фенолформальдегидных, полиэфирных и эпоксидных связующих. Поэтому их применение ограничивается областью производства электроизоляционных и теплозащитных материалов. К электротехническим преимуществам композитов на кремнийорганическом связующем относится их высокая стойкость в условиях электрического дугового разряда.

Кремнийорганические полимеры нашли широкое применение в качестве высокотемпературной эластичной электроизоляции,

теплостойких и химически стойких лаков и эмалей, теплостойких герметиков, каучуков и смазочных масел.

8.4. Природные неорганические полимеры

8.4.1. Углерод

Ранее отмечалось, что в группе природных неметаллических материалов большая доля приходится на неорганические природные материалы, имеющие своей основой полимеры и называемые неорганическими полимерами.

Неорганические полимеры являются самыми распространенными соединениями в природе. Наиболее распространены полимерные соединения кремния (диоксид кремния, разные силикаты и алюмосиликаты), из которых построена земная кора. Содержание кремния в доступной исследованию части земной оболочки достигает 26 мас. %. Полимерные оксиды кремния, алюминия и магния образуют около 80 мас. % всей земной коры.

Человек использует неорганические полимеры с незапамятных времен. Однако их полимерное строение установлено сравнительно недавно, что объясняется сложностью строения неорганических полимеров. Наряду с естественными природными неорганическими полимерами (алмаз, графит, слюда, асбест, тальк, кварц и др.) используют и искусственные (корунд, карборунд, нитрид бора, искусственные графит и алмаз и др.).

Углерод широко распространен в природе. Он содержится в земной коре как в свободном виде (естественные алмаз и графит), так и в виде химических соединений, которые входят в состав ископаемых топлив (уголь и нефть), а также разных горных пород. Углерод является важнейшим элементом растительного и животного мира Земли. В воздухе всегда присутствует такой продукт жизнедеятельности, как CO_2 — диоксид углерода (углекислый газ).

Углерод играл весьма заметную роль в истории цивилизации и сохраняет ее по настоящее время. С ним связано становление наиболее важных этапов развития человечества, получивших название железный век и век пластмасс.

Железо, с использования которого началась эпоха машинной цивилизации, резко улучшило свои конструкционные свойства с введением в его состав углерода. В настоящее время железоуглеродистые сплавы — сталь и чугун — широко применяются в технике: их доля в общем объеме конструкционных материалов для отраслей массового машиностроения составляет около 90 %. Пластмассы, состоящие из полимера и наполнителя, также широко применяются практически во всех отраслях современной техники.

Основным элементом химического строения имеющих наибольший объем промышленного производства органических полимеров служат атомы углерода, которые образуют углеродный каркас молекулы полимера.

В наши дни техническое применение углерода обеспечивает работоспособность наиболее смелых проектов человечества. Например, работоспособную в течение жизни пациента конструкцию искусственных клапанов сердца человека удалось создать только в результате разработки углеродного запирающего элемента клапана. Успехи в разработке углеродных материалов оказали решающее влияние на создание атомной энергетики, обеспечили работоспособность высокотемпературных узлов ракетной техники в условиях освоения космического пространства.

Свойства углерода и материалов на его основе определяются влиянием структуры. В отличие от традиционных металловедческих представлений состав не оказывает существенного влияния на конструкционные свойства углерода, поскольку он практически постоянен. В материаловедении углерода основное внимание уделяют изучению зависимости свойств материала от структуры на разных уровнях его организации (см. рис. 1.1).

Свойства углерода как химического элемента практически полностью определяются атомным уровнем структуры. Наиболее характерным свойством атомов углерода является способность соединяться между собой с образованием цепи атомов, составляющих углеродный каркас молекулы. Такие соединения углерода являются обязательной и главной составной частью животного и растительного мира Земли. Поэтому они получили название органических соединений. В настоящее время получено около пяти миллионов органических соединений, тогда как химических соединений всех остальных элементов Периодической системы насчитывается не более 200 тыс. Это свидетельствует о большой химической активности углерода на атомном уровне структуры.

Аллотропные модификации углерода. Потенциальные химические возможности атома углерода к формированию кристаллической решетки определяются особенностями его валентных состояний. Четырехвалентный атом углерода может образовывать одинарную, двойную и тройную связи углерод—углерод, характеристика которых представлена в табл. 8.1. Каждому типу связей углерод—углерод соответствует своя схема расположения атомов на кристаллическом уровне структуры (рис. 8.6).

Кристаллический уровень организации структуры углерода также обладает богатыми возможностями для получения материалов с большим разнообразием свойств. Отметим для сравнения, что все многообразие свойств металлов, составляющих подавляющее большинство конструкционных материалов, обеспечивается организацией их атомов в три типа кристаллической решетки

Характеристика связей углерод — углерод

Аллотропная модификация углерода	Связь углерод — углерод		
	Тип связи	Длина, нм	Энергия, кДж/моль
Алмаз	Одианрная С—С	0,1542	347
Графит	Двойная С=С	0,1415	611
Карбин	Тройная С≡С	0,1205	837

ки — объемно-центрированную кубическую, гранецентрированную кубическую и гексагональную плотноупакованную, а прочность кристаллической решетки металлов определяется только одним видом связи между атомами — металлической связью, для которой характерно наличие коллективизированных электронов.

Углерод в аллотропной модификации алмаза (рис. 8.6, *а*) имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с тетраэдрическим расположением атомов углерода. Большая прочность одинарных связей между атомами углерода обеспечивает уникально высокую твердость алмаза, принятую за эталон твердости материалов.

Кристаллы алмаза относятся к макромолекулярным кристаллам, решетка которых построена из атомов, образующих каркасные структуры, в которых каждый атом ковалентно связан с четырьмя другими атомами углерода.

Углерод в аллотропной модификации графита образует плоскую кристаллическую решетку с гексагональной ячейкой (рис. 8.6, *б*). Графит имеет сложную структуру, которая является характерной особенностью двумерных макромолекул. Каждый слой состоит из атомов углерода, ковалентно связанных (путем двойных связей)

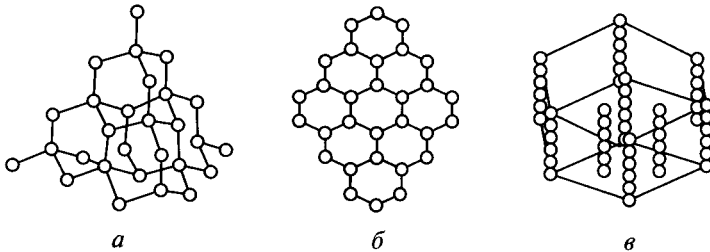


Рис. 8.6. Кристаллическая структура трех аллотропных модификаций углерода:

а — алмаз; *б* — графит; *в* — карбин

между собой в правильные шестиугольники (гексагоны). Свойства графита в результате такого строения неодинаковы в разных направлениях. Например, графит проводит электрический ток только вдоль своих слоев. С большой прочностью двойных связей в гексагональной ячейке кристаллической решетки связана уникально высокая температура фазового превращения графита. Однако низкая прочность связи между атомными плоскостями графита объясняется существенно менее прочной, чем ковалентная связь, молекулярной связью, которая не обеспечивает достаточной механической прочности связей атомных плоскостей в реальных материалах на основе графита.

Алмаз и графит встречаются в природе в естественном виде. Древесный уголь, кокс, газовая сажа — это тоже формы существования углерода, но они являются микрокристаллическим графитом. Организовано также промышленное производство искусственных алмазов и графита, которые по ряду показателей превосходят свои естественные аналоги. Например, тройные связи атомов углерода реализованы в кристаллической решетке, получившей название *карбин* (рис. 8.6, в). Аллотропная модификация углерода с такой кристаллической решеткой была научно предсказана в 1959 г. группой советских ученых во главе с акад. В. В. Коршаком. Позже карбин был синтезирован искусственно, а впоследствии обнаружен в природных алмазах и искусственных углеродных волокнах, а также в метеоритном графите и межзвездной пыли. О соотношении величин теоретической прочности аллотропных модификаций углерода можно судить по прочности связи атомов углерода в их кристаллической решетке, представленной в табл. 8.1. Предполагают, что при отсутствии дефектов на кристаллическом уровне карбин может иметь максимальную прочность среди всех известных материалов при твердости, сопоставимой с твердостью алмаза. Однако эти исследования еще не вышли из лабораторной стадии.

На диаграмме состояния углерода, приведенной на рис. 8.7, видно, что области существования аллотропных модификаций углерода определяются соотношением давления и температуры.

На диаграмме имеются две точки тройного равновесия: графит—жидкость—пар (точка А) и графит—алмаз—жидкость (точка Б). Графит при давлениях около 10 МПа и любых температурах до 3 500 °С не образует расплава. Для плавления графита необходимы экстремальные условия: давление выше 12 ГПа и высокие температуры. По расчетным и экспериментальным данным температура плавления графита находится в интервале 3 700...4 900 °С. Большой разброс данных вызван большими экспериментальными трудностями по высокотемпературному оформлению исследовательского оборудования. Обычно принято считать, что графит остается в твердом состоянии при температурах до 4 200 °С.

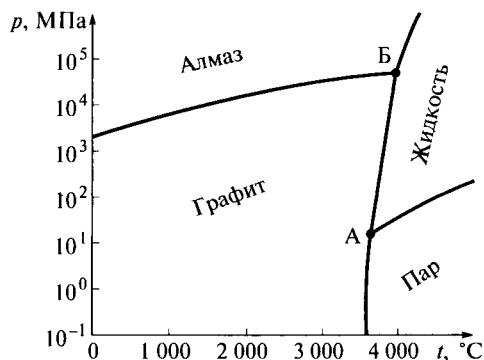


Рис. 8.7. Диаграмма состояния углерода:
 p — давление; t — температура

Положение тройной точки Б графит — алмаз — жидкость в связи с интенсивными работами по разработке технологии искусственных алмазов установлено точнее: давление 12 ГПа и температура 3 800 °С.

Местоположение третьей аллотропной модификации углерода — карбина — точно не установлено.

В последнее время открыто существование углерода в четвертой аллотропной модификации, где также реализованы тройные связи атомов углерода $C \equiv C$. Атомы углерода в этой аллотропной модификации образуют множество объемных кристаллических решеток сферической, цилиндрической и, возможно, других форм. Из-за их многообразия четвертая аллотропная модификация углерода получила название во множественном числе — *фуллерены*.

Алмаз. Метастабильной аллотропной формой углерода (т.е. менее устойчивой, чем графит) является алмаз, который с доисторических времен был известен в Индии, Древнем Египте и других странах Древнего мира. Более пяти тысяч лет он служит предметом украшения и преклонения, во все времена ему приписывались разные мистические свойства. Но уже в Древнем Египте алмаз применяли для обработки камней, используя его уникальную твердость, превосходящую твердость всех известных веществ и искусственных материалов. Поэтому сам алмаз обрабатывали с использованием только алмазного абразивного порошка. Такой способ обработки алмаза практиковался в странах Ближнего и Среднего Востока с глубокой древности. Долгое время он считался единственным.

В настоящее время алмазы обрабатывают без применения алмазного порошка на высокоскоростных шлифовальных кругах из агата, чугуна и других материалов. Обработка основана на том, что в точке фрикционного контакта алмаз нагревается и при тем-

пературах нагрева свыше 400 °С начинает взаимодействовать с кислородом воздуха, а начиная с 1 000 °С его структура трансформируется в решетку легко стирающегося при шлифовании графита. В последнее время предложено для точной размерной обработки алмаза нагревать его в месте контакта с шаблоном из железа. При этом атомы углерода диффундируют в железо, насыщая его до концентрации в соответствии с диаграммой железо — углерод. На алмазе остается отпечаток, полностью повторяющий рельеф стального шаблона.

Искусственно ограненные алмазы с приданием формы, максимально выявляющей естественный блеск камня, называют *бриллиантами*, которые используются исключительно в ювелирных целях в качестве украшений. Полная бриллиантовая огранка имеет 57 плоских граней. Единицей измерения массы бриллиантов, как и всей алмазной продукции, является карат (0,2 г).

Кристаллы алмаза обычно имеют форму октаэдра, ромбододекаэдра, куба, тетраэдра. Они могут быть бесцветными или окрашенными в желтый, коричневый, розовато-лиловый, зеленый, голубой, синий и черный цвет, прозрачными, полупрозрачными и непрозрачными, с плотностью 3,5 г/см³. Алмаз является самым твердым и наименее сжимаемым из известных веществ. Его твердость по шкале Мооса принята за эталон (равна 10) (см. табл. 2.1).

Алмаз считают хрупким веществом, не обладающим пластичностью. Однако при повышенных температурах он может пластически деформироваться.

Теплопроводность алмаза в 4 раза выше, чем у меди. Алмаз является отличным диэлектриком, обладает высокой химической инертностью, не взаимодействует ни с одной из известных кислот даже при повышенных температурах. Алмаз инертен практически ко всем химическим реактивам за исключением окислительных сред, карбидообразующих металлов и щелочей.

При нагреве алмаз взаимодействует с кислородом (хорошо горит), углекислым газом, водяными парами и другими окислителями. Наиболее сильным окислителем алмаза является кислород, примеси железа, титана, алюминия, кремния ускоряют окисление алмаза.

Алмаз взаимодействует с расплавами щелочей. В качестве реактива для травления алмазов обычно используют расплавы щелочей при температуре около 700 °С.

В 1950-х гг. было освоено алмазное бурение скважин в горных породах. До получения искусственных алмазов это было основным техническим применением естественных алмазов. В настоящее время на изготовление бурового инструмента расходуется около 10 % мировой добычи технических алмазов. Более половины добычи технических алмазов идет на изготовление инструмента для обрабатывающей промышленности. Обширной сферой при-

менения естественных алмазов является изготовление фильер — калибрующих приспособлений для получения сверхтонкой проволоки из разных металлов и сплавов.

Графит. Углерод выделяется среди других элементов Периодической системы максимальным значением теоретической прочности. Для углерода в аллотропной модификации графита теоретическое значение прочности оценивается величиной порядка 10^2 ГПа. Теоретическое значение модуля упругости монокристалла графита составляет 10^3 ГПа.

Теоретическая плотность графита, определяемая путем расчета плотности упаковки атомов углерода в идеализированной кристаллической решетке графита, составляет $2,265$ г/см³. Низкая плотность графита позволяет разрабатывать на его основе конструкционные материалы с большой величиной удельных значений прочности и модуля упругости.

Реальные кристаллы графита имеют различные дефекты структуры, поэтому в отличие от идеальных кристаллов их называют кристаллитами. Диаметр кристаллитов в искусственных графитах достигает 70 нм, а в монокристаллах естественного графита превышает 100 нм. Кристаллиты графита анизотричны: их диаметр всегда больше высоты.

Валентные электроны межслоевой связи атомов углерода в кристаллической решетке графита имеют отличную от нуля вероятность находиться в окрестностях любого атомного слоя кристаллита графита (см. рис. 3.21). Наличие коллективизированных электронов придает графиту металлические свойства, кристаллиты графита считают двухмерным металлом.

Монокристаллы графита имеют низкую твердость — около 2 по десятичной шкале Мооса, что сопоставимо с твердостью алебаstra. Однако при определении твердости графита обычными методами он легко расщепляется вдоль плоскостей спайности, что искажает истинное значение твердости графита. В направлении, перпендикулярном базисной плоскости кристаллической решетки, твердость соответствует 9 по шкале Мооса, что близко к твердости наждака. Отметим, что предельное значение 10 по данной шкале имеет только другая аллотропная модификация углерода — алмаз.

Низкая прочность между слоями кристаллитов графита определяет его хорошие антифрикционные свойства: на трущейся поверхности образуется защитный слой гексагональных сеток атомов углерода, что уменьшает коэффициент трения.

Необходимой предпосылкой проявления антифрикционных свойств графита является наличие на его поверхности адсорбированных примесей, выполняющих роль своеобразной смазки. Удаление адсорбированных примесей приводит к потере графитом антифрикционных свойств, поэтому графит теряет антифрикци-

онные свойства в среде осушенных газов и при температуре выше 500 °С.

Теплофизические свойства графита представляют интерес для высокотемпературного применения конструкционных материалов на его основе.

Теплоемкость графита практически не зависит от степени совершенства его кристаллов. Экспериментальные данные для разных марок искусственных графитов хорошо согласуются между собой. Графит является хорошим проводником теплоты и электрического тока. Теплопроводность квазимонокристалла графита в направлении ориентации атомных плоскостей почти в 3 раза выше, чем у меди. Поэтому из материалов на основе графита изготавливают теплообменную аппаратуру разного назначения. Низкое удельное электрическое сопротивление графита позволяет использовать материалы на его основе в электротехнике.

В процессе сублимации графит поглощает большое количество теплоты. Теплопоглощающая способность графита в твердом состоянии в сублимационном режиме теплозащиты достигает рекордных значений, что позволяет использовать материалы на основе графита в качестве высокоэффективной тепловой защиты высокотемпературной техники.

Сжимаемость графита имеет большое практическое значение для разработки термopочных конструкционных материалов на его основе. Низкое значение сжимаемости монокристалла графита обеспечивает высокое сопротивление термическому удару углеграфитовых материалов.

Графит обладает хорошими ядерно-техническими свойствами, что обеспечивает ему широкое применение в атомной энергетике. Прежде всего он обладает малым сечением захвата нейтронов. Быстрые нейтроны теряют только 6,3 % своей энергии, проходя через графит толщиной 10 мм. При использовании графита в атомной энергетике необходимо учитывать, что облучение искажает кристаллическую решетку графита, изменяя его свойства. Прочность и твердость графита при облучении увеличиваются, реакционная способность его также увеличивается. В процессе облучения снижаются тепло- и электропроводность графита.

В атомном состоянии углерод обладает высокой химической активностью, о чем свидетельствует большое число известных химических соединений с атомами углерода в основной цепи молекулы. Однако в аллотропной модификации графита углерод является одним из наиболее химически инертных веществ, что объясняется большой прочностью двойной связи атомов углерода в атомном слое кристаллитов графита.

Вследствие малой прочности связи между атомными слоями графита в эти пространства могут внедряться атомы щелочно-земельных металлов, а также галогенов, при этом образуются так

называемые *слоистые соединения графита*. Такой механизм образования химических соединений является специфической особенностью графита. Некоторые слоистые соединения графита представляют технический интерес, как, например, фториды графита, обладающие уникальными антифрикционными свойствами.

При нормальных условиях графит химически инертен в любых активных газовых средах, но начиная с некоторой температуры нагрева графит вступает во взаимодействие с газами. Такими температурными уровнями начала взаимодействия являются 400 °С с кислородом, 500 °С с углекислым газом, 600 °С с водяным паром и 1 000 °С с водородом. Из газообразных веществ наибольшим окислительным потенциалом по отношению к графиту обладает кислород, а минимальную скорость взаимодействия с графитом проявляет водород. Хлор не взаимодействует с графитом, вследствие чего его применяют для очистки графита от примесей, которые при этом удаляются в виде летучих хлоридов.

Графит не взаимодействует с большинством жидких химически активных сред. Однако при конструировании машин с жидкими химически активными рабочими средами необходимо учитывать электрохимическую активность графита. Наличие в конструкциях графитовых деталей может вызвать повышенную коррозию металлических узлов машины по причине возникновения гальванических пар. Коррозии могут подвергаться металлические детали, даже не находящиеся в непосредственном контакте с деталями из графита, что следует учитывать в проектных работах.

При высокотемпературном контакте графита с металлическими деталями атомы углерода диффундируют в металл, что приводит к разрыхлению контактной зоны графитовой детали. Это снижает ее прочность, что может служить причиной нарушения работоспособности конструкции.

Показатели физико-механических характеристик графита с повышением температуры в отличие от других элементов Периодической системы не уменьшаются, а возрастают. Это обеспечивает применение конструкционных материалов на основе графита в качестве деталей машин, подвергающихся воздействию высоких температур.

Фуллерены. Молекулы этой четвертой после алмаза, графита и карбина аллотропной модификации углерода — фуллерена — представляют собой очень устойчивую объемную конструкцию, состоящую из атомов углерода, соединенных между собой в плоские пяти- и шестиугольные кольца. Данные молекулы могут иметь форму сфер с разным числом составляющих атомов углерода в вершинах (рис. 8.8), удерживаемых между собой валентными связями в направлении ребер. По аналогии формы первого синтезированного образца фуллерена со сферическим куполом павильона США на Всемирной выставке ЭКСПО—67 в Монреале, со-

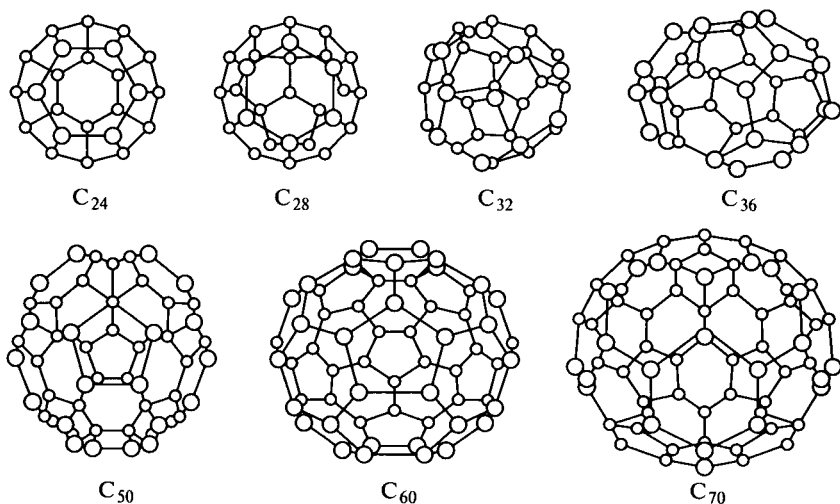


Рис. 8.8. Кристаллическая структура фуллеренов C_{24} — C_{70}

зданным по проекту американского архитектора Р. Б. Фуллера, весь класс таких молекул предложено было называть фуллеренами. Архитектор прославился своими конструкциями ячеистых куполов и оболочек (рис. 8.9), состоящих из шести- и пятиугольников, которые оказались очень жесткими и способными выдерживать значительные нагрузки.

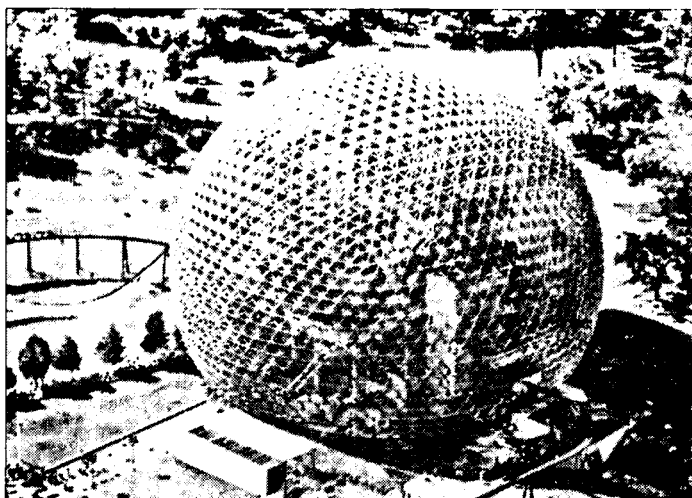


Рис. 8.9. Геодезический купол Р. Б. Фуллера

Впервые вещество фуллеренов было обнаружено астрофизиками в межзвездном пространстве, затем оно было выделено из продуктов испарения графита под воздействием лазерного луча, а позже было найдено в *шунгите* — природном углеродном материале (получил название, одноименное с местностью в Карелии, где расположено месторождение).

В настоящее время фуллерены получают искусственным путем. Вначале, в 1985 г., американскими учеными был синтезирован фуллерен, полая молекула которого в форме футбольного мяча состояла из пяти- и шестиугольников, в вершинах которого находятся 60 атомов. Его обозначили C_{60} . Позже удалось синтезировать фуллерены и с другим числом атомов в молекуле, в настоящее время известны фуллерены C_{24} — C_{270} .

Исключительные перспективы создания и практического применения разнообразных представителей нового класса материалов на основе фуллеренов оценены присуждением Нобелевской премии в 1996 г. авторам открытия — ученым США.

Высокая прочность и упругость фуллеренов позволяет использовать их для снижения коэффициента трения подвижных элементов машин. Шарообразные молекулы фуллерена, располагаясь между трущимися поверхностями, фактически превращают узел трения скольжения в молекулярный подшипник качения с соответствующим снижением коэффициента трения.

Фуллерены могут поглощать водород в достаточном количестве, чтобы рассматривать их как аккумуляторы водорода. В перспективе это позволит решить проблему перевода двигателей внутреннего сгорания на экологически чистое водородное топливо.

В сферической атомной оболочке фуллерена могут быть размещены один или несколько неуглеродных атомов. Такие химические соединения, называемые *эндофуллерены*, также обладают уникальными свойствами. Синтез и изучение эндофуллеренов является предметом исследований новой области органической химии — органохимии фуллеренов. Предполагают, что фуллерены и эндофуллерены послужат переходным мостиком между органическими и неорганическими химическими соединениями, т.е. мостиком между живой и неживой природой.

Кроме медико-биологического направления наибольшее внимание привлекают оптические, электронные и электромагнитные свойства эндофуллеренов. В частности, имеются основания предполагать возможность создания на основе химического модифицирования фуллеренов материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью. Некоторые виды эндофуллеренов могут стать абсолютным поглотителем электромагнитных излучений, т.е. решить проблему обеспечения невидимости материальных объектов.

8.4.2. Слюда

Силикаты с цепочечным и ленточным строением способны расщепляться на тонкие волокна (асбест), а с плоскостным строением легко расщепляются на отдельные пластины (слюды). По составу слюды — это водные алюмосиликаты щелочных и щелочно-земельных металлов. Являясь природными минералами, слюды представляют собой кристаллы, характерной особенностью которых является способность легко расщепляться на тонкие упругие пластины.

Слюды анизотропны: их свойства вдоль и поперек плоскостей спайности кристалла резко различаются. Слюда практически не стареет.

В зависимости от химического состава слюды имеют разные названия: вермикулит, мусковит, флогопит и др. Плотность их колеблется в пределах $2,7 \dots 3,2 \text{ г/см}^3$, цвет весьма разнообразен. В тонких пластинках все слюды прозрачны.

Основное техническое применение слюд основано на их высоком электрическом сопротивлении, они используются в электротехнической и радиоэлектронной промышленности для производства электроизоляционных деталей. Наиболее широкое применение из слюд получили *мусковит* и *флогопит*. Лучшими электротехническими свойствами обладает мусковит. Кроме того, он отличается большими механической прочностью (более тверд) и упругостью.

Слюды сохраняют свои электротехнические и механические свойства при нагреве выше 180°C , что является критерием для отнесения их к электроизоляционным материалам высшего класса нагревостойкости. Мусковит и флогопит легко расщепляются на тонкие, упругие, прочные пластинки, обладающие высокой нагревостойкостью. При нагреве до некоторой критической температуры из слюды начинает выделяться входящая в ее состав кристаллизационная вода, слюда теряет прозрачность, вспучивается, что приводит к ее разупрочнению и резкому снижению электротехнических характеристик. Значение критической температуры для мусковита составляет около 500°C , а для флогопита — около 800°C . При температуре около 1200°C слюды плавятся.

Для технического применения слюду сначала расщепляют на отдельные пластинки, которые затем прессуют в форме прямоугольных пластинок или используют в производстве миканита. Штампованные пластинки называют *конденсаторной слюдой*.

Миканит представляет собой листовой или рулонный материал, склеенный из щипаной слюды на бумажной или тканой подложке. Миканит используют для электроизоляции токонесущих деталей электро- и радиотехнических устройств.

8.4.3. Асбест

Асбест, как и слюда, природный силикатный минерал, который состоит из водных силикатов кальция, магния и других элементов. Отличительной особенностью минералов группы асбеста является их способность расщепляться на тонкие гибкие волокна. Из большого числа разновидностей асбеста основное промышленное применение получил *хризотил-асбест*, на долю которого приходится свыше 95 % промышленной продукции.

Техническое применение асбеста основано на его огнестойкости. Кроме того, асбест хороший тепло-, звуко- и электроизолятор. Он также имеет высокое значение удельной поверхности и является хорошим адсорбентом.

Асбест хорошо противостоит щелочным средам, но не обладает кислотоупорными свойствами. Воздействие даже слабых органических кислот сильно снижает механическую прочность его волокон.

Асбест широко применяется в самых разных отраслях промышленности.

Основное применение асбестовых волокон связано с изготовлением текстильных материалов, из которых, главным образом, шьют огнестойкую спецодежду, а в разных областях машиностроения используют в качестве сальниковых набивок и для производства фрикционных материалов. Обширной областью применения асбеста является также производство асбестоцемента, или сокращенно *асбоцемента*. Для производства асбоцементных изделий используют низкосортный цемент. Асбоцемент в виде листов, панелей и труб широко применяется в строительстве.

Отходы асбеста идут на изготовление асбестовой бумаги и картона, которые используют в качестве уплотнительных, а также тепло-, звуко- и электроизоляционных прокладок.

Асбестовые материалы применяют для теплоизоляции горячих поверхностей паропроводов, где рабочие температуры превышают температурный предел работоспособности теплоизоляции органического происхождения. Из асбестовых теплоизоляционных материалов наиболее известен *паронит*, который состоит из асбеста с добавкой каучука и наполнителей.

Основным препятствием при расширении областей применения асбеста являются его санитарно-гигиеническая опасность, асбестовая пыль вызывает профессиональное заболевание дыхательных путей и легких — силикоз.

8.5. Технические продукты на основе полимеров

Резина. Это продукт взаимодействия каучука с серой, представляющий собой пластмассу с редкосетчатой структурой, в ко-

торой связующим выступает полимер, находящийся в высокопластическом состоянии. Связующим в резинах являются натуральные или синтетические *каучуки*. Натуральный каучук получают из млечного сока (*латекса*) каучуконосных деревьев, произрастающих в странах с тропическим климатом. В составе натурального каучука содержатся углеводород (изопрен), влага, зола, азотсодержащие белковые вещества и органические кислоты. Синтетические каучуки — это разнообразные продукты полимеризации углеводородов. Технологический процесс превращения каучука в резину называется *вулканизацией* — процесс химического взаимодействия каучука с серой в условиях нагрева свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве вулканизатора наряду с серой могут быть использованы и другие вещества.

Содержание основного компонента резины — *каучука* в резине может изменяться в широких пределах — в интервале 10...98 %.

Основное свойство каучука — очень высокая упругая деформация. Если для металлов упругая деформация составляет около 0,1 %, а для большинства полимеров при нормальных условиях не превышает 5 %, то каучук может растягиваться на 1 000 % и более.

Упругие свойства каучука являются следствием особенностей его надмолекулярного строения. Линейные макромолекулы каучука не вытянуты в одну линию, как у большинства полимеров, а имеют зигзагообразную форму (рис. 8.10). Первоначальное удлинение каучука происходит только за счет распрямления макромолекулы, а не в результате растягивания связей между ее звеньями. Поэтому уже при небольших растягивающих усилиях достигается значительная деформация.

По мере дальнейшего нагружения для продолжения деформации требуются все большие усилия и зависимость между деформацией и напряжением все больше отклоняется от прямолинейного характера.

При снятии нагрузки начинается процесс свертывания макромолекул, однако каучук не возвращается к исходным геометрическим размерам полностью, он приобретает заметную остаточную деформацию. Каучук теряет свои упругие свойства и под влиянием температуры окружающей среды: он не обладает теп-

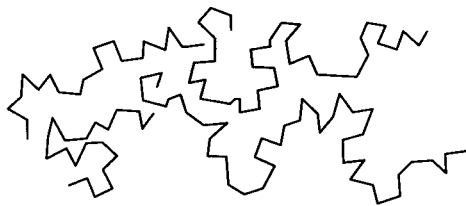


Рис. 8.10. Зигзагообразная форма строения макромолекул каучука

ло- и морозостойкостью, может набухать в органических растворителях, он липок.

Отмеченные свойства, за редким исключением, затрудняют техническое применение каучука в чистом виде. Практически полное устранение отрицательных свойств каучука достигается путем его вулканизации. В процессе вулканизации образуются поперечные связи между макромолекулами каучука, линейная структура полимера превращается в объемную сетку: каучук превращается в резину. Поперечные связи препятствуют относительному перемещению макромолекул полимера и, таким образом, предотвращают остаточную деформацию.

Для управления процессом вулканизации и улучшения свойств получаемой резины используют разного рода добавки: ускорители процесса, пластификаторы, красители, противостарители, наполнители и др.

В результате вулканизации свойства каучука резко улучшаются: повышаются эластичность, механическая прочность и теплостойкость, вплоть до полного исчезновения снижается липкость и уменьшается степень взаимодействия с органическими растворителями.

До 1930-х гг. для производства резины использовали только природный каучук, выделяемый из сока каучуконосных растений, которые произрастают преимущественно в южных странах. Натуральный каучук представляет собой высокомолекулярный полимер линейного строения, образующийся путем биохимического синтеза. Степень полимеризации натурального каучука превышает 2 000.

В необработанном млечном соке лучших каучуконосов — латексе — содержание каучука достигает 40 %. В чистом виде латекс находит ограниченное применение. Его используют в качестве резинового клея, который не содержит органических растворителей и поэтому является экологически безвредным техническим продуктом.

Удаляя из латекса воду получают сырой каучук, который затем перерабатывают в резину. Однако сырьевая база природного каучука ограниченная, с 1 га лучших каучуконосных растений может быть собрано не более 500 кг натурального каучука в год, что не может обеспечить возрастающей потребности техники в резинотехнических изделиях. Поэтому развитие получили технологии производства синтетического каучука.

Первый в мире завод синтетического каучука был введен в эксплуатацию в 1932 г. в Советском Союзе. Реализацию получил метод выдающегося ученого акад. С. В. Лебедева. В других промышленно развитых странах производство синтетического каучука было начато гораздо позже.

Важнейшее преимущество синтетического каучука перед натуральным заключается в возможности целенаправленного измене-

ния получаемых свойств применительно к требуемым условиям его применения, тогда как свойства натурального каучука зависят только от условий произрастания каучуконосных растений. Сырьевая база синтетического каучука практически не ограничена, так как производство основано на продуктах химической переработки органических горючих ископаемых — нефти, газа и каменного угля.

Резины, получаемые на основе натурального каучука, обозначают соответственно буквами НК, а полученные на основе синтетического каучука — СК. Последующие буквы в маркировке синтетического каучука обозначают химический состав мономера, из которого получен каучук.

Производятся резины общего назначения и специальные. К *специальным резинам* относятся маслобензостойкие, тепломорозостойкие, износостойкие и электротехнические.

Универсальным типом *резины общего назначения* является резина СКС, получаемая на основе бутадиен-стирольного каучука. Она наиболее широко применяется в автомобильной промышленности, ее используют для производства шин разных транспортных средств — наиболее массовой резинотехнической продукции.

Для удешевления шин в состав резины СКС вводят до 35 % нефтяных масел, что снижает стоимость шин до 25 %.

К маслобензостойким резинам относится резина СКФ, получаемая из фторкаучука.

Тепломорозостойкие резины получают на основе кремнийорганических каучуков. Такие резины маркируют буквами СКТ, где буква Т означает «теплостойкий», что является исключением из общего правила маркировки резин, так как обычно буква обозначает мономер, использованный для получения каучуковой основы резины. Резины СКТ работоспособны в интервале температур $-100 \dots +300$ °С.

Износостойкие каучуки получают на основе полиуретанов и маркируют их соответственно буквами SKU. Они обладают высокой износостойкостью, эластичны, маслобензостойки. Их используют для изготовления автомобильных шин повышенной износостойкости, транспортных лент, внутренней облицовки трубопроводов для транспортирования жидкостей, содержащих абразивные частицы, и др.

Электротехнические резины включают в себя электроизоляционные, электропроводящие и магнитные резины. Электротехнические свойства достигаются путем введения в состав резины соответствующего наполнителя.

В электроизоляционные резины вводят наполнитель с диэлектрическими свойствами (мел, тальк и др.), электропроводность обеспечивают введением углерода в виде сажи или графита.

Магнитные свойства резины создают введением в ее состав ферромагнитного порошка. Магнитная резина находит применение в качестве уплотнений, так как она обеспечивает плотность уплотнения разъемных устройств без использования каких-либо прижимов. Примером являются дверцы холодильников.

Термоэластопласты. Для изготовления резинотехнических изделий наряду с резиной широко используют также термоэластопласты (ТЭП). Основой ТЭП служат термопластичные полимеры с линейным строением молекул. При температурах выше температуры стеклования T_c полимер из вязкоэластичного состояния переходит в вязкотекучее состояние и может перерабатываться в изделие обычными способами переработки пластмасс. После охлаждения полимер возвращается в исходное вязкоэластичное состояние, т. е. термопластичный полимер перерабатывается в резинотехническое изделие, минуя стадию вулканизации. Это резко снижает машинное время процесса, что повышает экономическую конкурентоспособность термоэластопластов.

Клеи и герметики. Четкую границу между клеями и герметиками провести сложно, так как практически все составы обладают как клеящими, так и герметизирующими свойствами. При преобладании клеящих свойств состав относят к клеям, а при преобладании герметизирующих свойств состав считают герметиком.

Клеи предназначены для создания неразъемного соединения деталей за счет физико-химического взаимодействия клеящего вещества с материалом деталей.

Герметики — это клеи, обеспечивающие непроницаемость деталей или их неразъемных соединений для жидкостей и газов.

Большинство клеев и герметиков представляют собой раствор органических или элементоорганических полимеров в органических растворителях. В процессе склеивания растворитель улетучивается, а оставшаяся пленка полимера прочно соединяет склеиваемые поверхности.

Номенклатура клеев и герметиков отличается большим разнообразием составов. В отличие от полимеров, которые составляют их основу, общепринятая маркировка клеев и герметиков отсутствует. Они могут иметь самые разнообразные названия, например, *компаунд*, *мастика* и др. Реально оценить их свойства и области применения можно только по классификации пленкообразующего полимера.

Термореактивные полимеры обычно служат в качестве основы конструкционных клеев. Термопластичные полимеры используют преимущественно для склеивания неметаллических материалов и в качестве невысыхающих герметиков.

Из термореактивных клеев наиболее востребованы клеи на основе фенолформальдегидных, эпоксидных и полиуретановых полимеров.

Фенолформальдегидные клеи обладают высокой прочностью, хорошей водо-, масло- и бензостойкостью. Их используют преимущественно для склеивания пористых материалов, например, древесины. Они широко применяются для наклеивания тормозных накладок в фрикционных узлах транспортных средств и других технических устройств.

Основными недостатками фенолформальдегидных клеев является их хрупкость и низкая теплостойкость.

Для устранения хрупкости клея фенолформальдегидные полимеры модифицируют добавками эластомеров.

Из фенолформальдегидных клеев наиболее известны клеи серии БФ, модифицированные добавками поливинилбутирала, называемого сокращенно *бумвар*. Экологически безвредная модификация клея БФ широко используется в быту для нанесения стерильной пленки на поврежденную кожу (порезы, ссадины и др.).

Модифицированные клеи благодаря приобретенной эластичности хорошо воспринимают циклические и вибрационные нагрузки. Из этой серии наиболее известен клей под маркой № 88. Для повышения теплостойкости клея фенолформальдегидные полимеры модифицируют добавками кремнийорганических соединений, что повышает теплостойкость клея до 300 °С. Такие клеи используют для склеивания стали и алюминиевых сплавов с неметаллическими материалами, например, стеклопластиков.

Максимальную теплостойкость модифицированные кремнийорганическими соединениями фенолформальдегидные клеи приобретают при дополнительном введении в их состав неорганических наполнителей, таких, как, например, асбест. Это переводит их в разряд композиционных материалов. Композиционные клеи с модифицированным фенолформальдегидным связующим теплостойки до 500 °С.

Эпоксидные клеи представлены составами холодного и горячего отверждения. Они обладают хорошей адгезией практически со всеми металлами и неметаллическими материалами, высокой механической прочностью, устойчивостью в среде топлив и масел, имеют высокие диэлектрические свойства.

К технологическим преимуществам эпоксидных клеев следует отнести низкое давление, требуемое при склеивании, и малую усадку при затвердевании клея. Малая усадка обеспечивается отсутствием выделения побочных продуктов при затвердевании клея, что также гарантирует экологическую безопасность процесса склеивания.

Основным недостатком эпоксидных клеев является их хрупкость. Конструктивные свойства эпоксидных клеев улучшают как путем модифицирования эпоксидной составляющей клея другими полимерами, так и введением наполнителей. Большинство эпоксидных составов, известных под названием «клеи», на самом

деле являются композиционными материалами (композитами) на эпоксидном связующем.

Полиуретановые клеи используют преимущественно для склеивания металлов с неметаллическими материалами. Эти клеи имеют модификации холодного и горячего отверждения, они упруги, обладают высокими вибро- и ударопрочностью, стойки в среде нефтепродуктов.

В состав полиуретановых клеев входят полиизоцианаты, содержащие в структуре токсичный радикал $—C\equiv N$ (*циан*). Из-за токсичности полиуретановых клеев требуется строгое соблюдение санитарно-гигиенических требований при оборудовании рабочего места для склеивания и выполнении работ с ним.

Резиновые клеи представляют собой раствор каучуков в органических растворителях. Они предназначены для склеивания резины с резиной и приклеивания резины к другим материалам.

Цианакрилатные клеи — однокомпонентные клеи, быстро отверждающиеся за счет следов влаги, присутствующей на склеиваемых поверхностях и в окружающей среде, не требуя давления на склеиваемые поверхности. Они могут склеивать металлы и неметаллические материалы.

Большинство клеев обладает герметизирующими свойствами. Свойства некоторых герметиков позволяют изменить традиционную технологию обеспечения герметичности деталей и агрегатов машин и оборудования.

Кремнийорганические герметики могут быть использованы в качестве жидких прокладок разъемных соединений агрегатов.

Для герметизации фланцевых разъемов корпусных деталей традиционно используют твердые уплотнительные прокладки. Разнообразие геометрических форм деталей и рабочих условий приводит к необходимости создания на предприятиях больших запасов уплотнительных прокладок, особенно в случае выпуска продукции широкой номенклатуры. В то же время, жидкую прокладку наносят из тюбика на рабочую поверхность уплотняемой детали и собирают фланцевое соединение. В процессе отверждения и последующей эксплуатации сборочной единицы композит не подвергается усадке, что исключает ослабление фланцевого соединения и появление утечек рабочей среды.

Замена традиционных твердых прокладок жидкими прокладками позволяет снизить производственные расходы. Все многообразие складских запасов твердых прокладок заменяет один тюбик жидкой прокладки.

Анаэробные герметики — это жидкости, которые затвердевают при каталитическом воздействии металлической поверхности в условиях отсутствия контакта композита с кислородом воздуха. Это позволяет использовать их для герметизации микродефектов металла и разъемных соединений металл — металл.

Анаэробные герметики применяют для устранения микродефектов, нарушающих герметичность сварного шва, и литейных дефектов деталей. Разработаны модификации герметиков для устранения микродефектов металла в стационарных условиях путем вакуумной пропитки дефектных деталей, в условиях сборочного цеха, а также в полевых условиях.

Анаэробные герметики надежно герметизируют резьбовые соединения трубопроводов с жидкими и газовыми рабочими средами, надежно уплотняют резьбу и годами безотказно работают в контакте с рабочими средами машин и технологического оборудования. Замена ими традиционных трубных уплотнителей значительно ускоряет и удешевляет монтаж трубопроводов.

Наряду с герметизирующим действием анаэробные герметики, затвердевая в зазорах резьбы, надежно фиксируют резьбовые соединения. Такой фиксатор сохраняет надежность при воздействии вибрационных и ударных нагрузок. Это позволяет полностью отказаться от механических фиксаторов, что также способствует экономии средств и трудовых затрат.

Лакокрасочные материалы. Жидкие и пастообразные составы, которые, высыхая после нанесения тонким слоем на твердую подложку, превращаются в прочно связанную с подложкой сплошную пленку, образуют группу лакокрасочных материалов (ЛКМ). Лакокрасочные материалы разделяют на составы общего и специального назначения.

Основная цель при использовании ЛКМ общего назначения — обеспечить защиту металлов от коррозии, а деревянных конструкций от гниения. Попутно решается задача придания изделиям и конструкциям декоративного внешнего вида.

Лакокрасочные материалы специального назначения, сохраняя защитные и декоративные функции, придают окрашенной поверхности специальные свойства: химическую стойкость, высокое электрическое сопротивление, огнезащитные свойства, устойчивость к тропическим условиям и др.

Основой ЛКМ служат пленкообразующие полимеры, которые растворены в органических растворителях. В их состав входят также другие добавки, улучшающие потребительские свойства технического продукта.

Для улучшения декоративных свойств лакокрасочных материалов используют красители и пигменты.

Красители — это органические соединения, имеющие определенный цвет и способные при взаимодействии с другими веществами окрашивать их. В настоящее время известны десятки тысяч используемых в технике красителей.

Пигменты — это природные или искусственные неорганические вещества, а также некоторые металлы, например, алюминий, в виде тонкодисперсных порошков. Пигменты придают ла-

кокрасочной продукции определенный цвет и непрозрачность. В отличие от красителей, они не взаимодействуют с органическими растворителями, а образуют с ними суспензии.

В состав большинства лакокрасочных материалов вводят также наполнители, пластификаторы, поверхностно-активные вещества и сиккативы, при этом:

- *наполнители* не обладают красящими свойствами, но уменьшают прозрачность и повышают физико-механические свойства и удешевляют лакокрасочные материалы;
- *пластификаторы* устраняют хрупкость образующихся пленок, придают ей эластичные свойства;
- *поверхностно-активные вещества* улучшают смачивание окрашиваемой поверхности лакокрасочным материалом;
- *сиккативы* ускоряют процесс затвердевания образующейся пленки полимера.

По составу лакокрасочные материалы разделяют на лаки, эмали, грунты, шпатлевки и масляные краски.

Лаки состоят только из пленкообразующего полимера, растворенного в органическом растворителе, содержат технологические добавки, но не содержат пигментов и наполнителей. Лаки обычно бесцветны, окрашивают их не добавками пигментов, а красителями. Лаки образуют блестящую поверхность.

Эмали представляют собой лаки с добавками пигмента. Пигменты придают эмалям цвет и обеспечивают некоторые специальные свойства. Например, добавки сажи придают эмали черный цвет и электропроводящие свойства. Застывшие эмали обычно имеют блестящую поверхность. Для придания матовости в эмали вводят наполнители.

Грунты обеспечивают антикоррозионную защиту металла. Это достигается введением в их состав *ингибиторов коррозии*.

Следует отметить положительное влияние добавок в грунты цинковой пыли на коррозионную стойкость стали. Цинк защищает сталь от коррозии во влажной среде по механизму катодной защиты. Особенно заметно влияние цинка на коррозионную стойкость стали в морской воде.

Фосфорная кислота, введенная в состав грунта, путем химического взаимодействия со ржавчиной преобразует ее в фосфаты. При таком составе грунтовку можно выполнять по незачищенной от ржавчины поверхности.

Шпатлевки применяют для выравнивания микро- и макродефектов перед покраской. Они представляют собой пастообразную массу, которую наносят на предназначенную для последующей покраски поверхность шпателем. После затвердевания шпатлевки эти участки шлифуют ручным или механизированным способом.

Для надежной защиты поверхности в большинстве случаев на нее наносят последовательные слои грунт — шпатлевка — краска —

эмаль—лак (рис. 8.11). Свойства такого композиционного лакокрасочного покрытия определяются совокупностью свойств каждого слоя.

Масляные краски используются преимущественно в строительстве и в быту. Пленкообразующим веществом в них являются натуральные или искусственные олифы.

Натуральные олифы получают путем специальной обработки растительных масел. Искусственные олифы получают путем химической переработки продуктов термической обработки нефти, газа и каменных углей.

Масляные краски выпускают либо в готовом к употреблению виде, их называют *жидкотертые краски*, либо в виде *густотертых красок*, которые доводят до рабочей вязкости добавлением растворителей или разбавителей на месте работ.

Растворители — специальные жидкости, которые физико-химически взаимодействуют с пленкообразующим полимером, растворяя его. Растворителями являются большинство углеводородных продуктов, используемых для уменьшения вязкости густотертых красок, например, скипидар, ацетон и др.

Разбавители в отличие от растворителей не растворяют пленкообразующие полимеры густотертых красок, а снижают их вязкость, действуя как инертная жидкость. Для разбавления густотертых красок часто используют олифу.

Большинство растворителей и разбавителей токсичны, они огнеопасны и при определенной концентрации их паров в воздухе взрывоопасны. Поэтому организация работ по нанесению лакокрасочных покрытий включает в себя непременно обеспечение соблюдения правил охраны труда и противопожарной безопасности.

Дорогие, токсичные, огнеопасные и взрывоопасные органические добавки не используются при создании *водоэмульсионных красок*. В них пленкообразующий полимер распределен в воде в виде мельчайших глобул, образуя эмульсию полимер—вода. Для

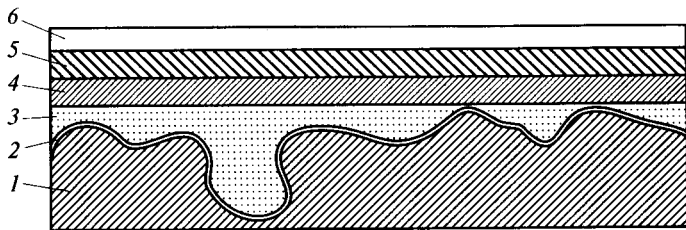


Рис. 8.11. Схема лакокрасочного покрытия:

1 — поверхность окрашиваемого материала; 2 — слой грунта; 3 — слой шпатлевки; 4, 5 — слои краски и эмали; 6 — слой лака

Таблица 8.2

Химическая стойкость лакокрасочных покрытий

Среда	Характеристика химической стойкости лакокрасочных покрытий									
	битумных	масляных	виниловых	алкидных	фенолформальдегидных	эпоксидных	кремнийорганических			
Атмосферные условия	Плохая	Удовлетворительная	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная	Хорошая			
Тропический климат	»	Плохая	»	Хорошая	»	»	»			
Вода пресная	Хорошая	Удовлетворительная	»	Удовлетворительная	Хорошая	»	»			
Вода морская	Удовлетворительная	Плохая	Хорошая	»	Удовлетворительная	Хорошая	Удовлетворительная			
Растворители	Плохая	»	»	»	Хорошая	Отличная	Плохая			
Минеральные масла	»	»	»	Хорошая	»	Хорошая	Отличная			
Кислоты	Удовлетворительная	»	Отличная	Удовлетворительная	»	»	Удовлетворительная			
Щелочи	Плохая	»	Удовлетворительная	Плохая	»	Отличная	Плохая			

образования эмульсии в краску добавляют специальное поверхностно-активное вещество — эмульгатор.

Из нанесенной на окрашиваемую поверхность вододисперсионной краски вода испаряется, а эмульсия распадается, образуя полимерное покрытие. Поскольку покрытие состоит из отдельных гранул оно газопроницаемо, а поверхность матовая, не глянцевая. Вододисперсионные краски не токсичны, пожаро- и взрывобезопасны, находят широкое применение для внутренних и наружных малярных работ.

Характеристика химической стойкости лакокрасочных материалов в разных химических средах приведена в табл. 8.2.

9.1. Классификация

Основным сырьем для производства керамики являются силикаты.

Силикатами (от лат. *silex* — кремьнь) называют минералы, обязательным элементом которых является кремнезем SiO_2 .

В горных породах кремнезем находится как в чистом виде — кристаллический минерал кварц (кварцевый песок, горный хрусталь и др.), так и в связанном состоянии, входя в сложные комбинации с оксидами алюминия, кальция и магния. В целом такие горные породы являются силикатным сырьем, которое широко распространено в природе в виде мощных залежей горных пород и является практически неисчерпаемым источником силикатов для производства используемых в технике материалов самого разнообразного назначения.

Одним из многих положительных свойств силикатов является способность длительное время выдерживать высокотемпературный нагрев в окислительной среде. Это достоинство силикатов издавна привлекало внимание разработчиков новой техники и одновременно стимулировало развитие технологии силикатов в направлении разработки конструкционных материалов на их основе.

В период бурного развития высокотемпературных технологических процессов в металлургии, химии, энергетике и других отраслях тяжелой промышленности развитие технологии силикатов ограничивалось разработкой огнеупорной и теплоизоляционной продукции. Однако новая техника передовых отраслей машиностроения, предъявляющая повышенные требования к работоспособности материалов в экстремальных рабочих условиях эксплуатации изделия, способствовала использованию силикатов для создания высокотемпературных конструкционных материалов, используемых, например, в конструкции летательных аппаратов.

На примере современного сверхзвукового пассажирского самолета с его конструктивными элементами (рис. 9.1, *а*) показан температурный режим эксплуатации основных элементов конструкции (рис. 9.1, *б*). Следует отметить, что в отраслях современного машиностроения, связанных с ракетно-космической техникой, к температурному режиму эксплуатации деталей предъявляются еще более жесткие требования. Металлические материалы в этих условиях работать не могут. Черные металлы не пригодны ни по

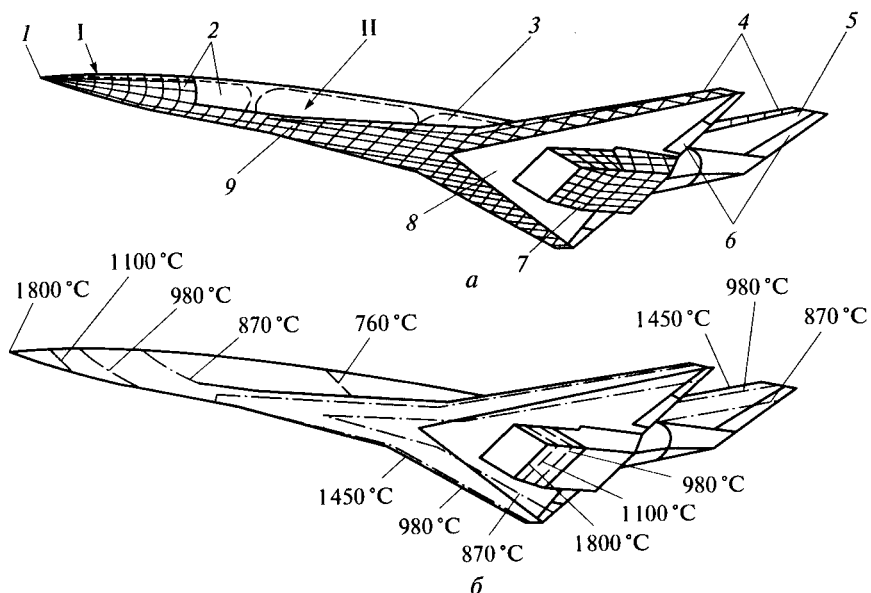


Рис. 9.1. Эскизный проект сверхзвукового пассажирского самолета:

a — конструктивные элементы: 1 — носовая часть; 2 — элементы фюзеляжа; 3 — баки с жидким водородом (-253°C); 4 — ведущие кромки; 5 — хвостовая часть; 6 — рулевые поверхности; 7 — входное воздушное отверстие и двигательный отсек; 8 — крыло; 9 — тепловой экран; I — экипаж; II — пассажиры и груз; *б* — температурный режим эксплуатации самолета во время полета

температуре эксплуатации, ни по показателям удельной прочности (вследствие их низких значений). Легкие цветные металлы, обладающие более высоким значением удельной прочности, также не выдерживают заданный температурный режим эксплуатации.

Для инженерного решения новых тепловых процессов в современной технике также требуются соответствующие материалы. Все эти технические задачи привели к развитию новых разделов материаловедения, обусловили разработку таких материалов, как специальная конструкционная керамика и композиционные материалы, которые рассматриваются далее.

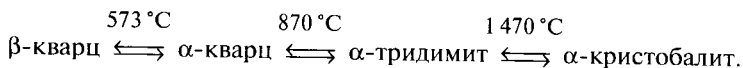
Силикатная промышленность связана с переработкой кремнезема и его соединений, а также их смесей с другими веществами в технические материалы. По технологическому признаку продукцию силикатной промышленности разделяют на керамику, стекло и вяжущие материалы.

Технология керамики заключается в тонком измельчении исходного сырья, формовании изделий методами обработки давлением или по литейной технологии и последующих сушке и обжиге. Характерной особенностью технологии керамики является по-

лучение целевого продукта в результате химических реакций между веществами в твердом или расплавленном состоянии при высоких температурах. Теоретической основой технологии керамики является тройная диаграмма состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которая позволяет определять необходимый состав сырья для получения материала с заданными свойствами. Тройная диаграмма состава силикатных материалов приведена на рис. 9.2. Рассмотрим превращения основных компонентов силикатного сырья при их нагревании и охлаждении.

Кремнезем SiO_2 в процессах нагрева и охлаждения претерпевает вторичную кристаллизацию, в которой участвуют семь аллотропных модификаций кремнезема (напомним, что термическая обработка железуголеродистых сплавов основана на вторичной кристаллизации железа с участием всего двух аллотропных модификаций железа $\text{Fe}_\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}_\gamma$).

Аллотропные модификации кремнезема имеют разные названия и кристаллизуются в разных системах симметрии: α -кварц — в гексагональной, β -кварц — в тригональной, α -тридимит — в ромбической, α -кристобалит — в кубической. При нагреве кварца происходят следующие превращения:



При охлаждении α -тридимит превращается в свои β - и γ -модификации, а α -кристобалит — в свою β -модификацию:

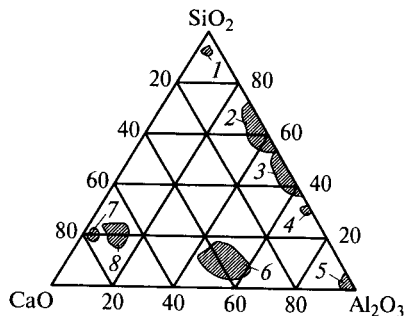
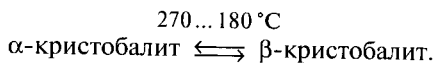
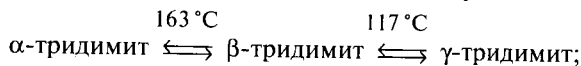


Рис. 9.2. Тройная диаграмма состава силикатных материалов:

1 — динасовые огнеупоры; 2 — шамотные огнеупоры; 3 — алюмосиликатные огнеупоры; 4 — плавный муллит; 5 — корундовые огнеупоры; 6 — глиноземистые цементы; 7 — известковые вяжущие; 8 — портландцемент

Перестройка кристаллической решетки сопровождается изменением объема кремнезема, что может привести к образованию трещин при нагреве и охлаждении изделий в процессе как их технологического производства, так и эксплуатации в технических устройствах.

Глинозем — оксид алюминия Al_2O_3 — представляет собой природный минерал, состоящий из смеси разных аллотропных его модификаций. Возможно образование семи аллотропных модификаций кристаллической решетки глинозема, из которых стабильными являются две: α - и γ - Al_2O_3 .

В зависимости от содержания примесей плотность глинозема находится в пределах 3,8...4,3 г/см³.

В природе глинозем находится в виде безводного оксида алюминия Al_2O_3 , называемого *корундом*, и в виде оксида, содержащего кристаллизационную воду и называемого *бокситом*. Драгоценные камни *рубин* и *сапфир* являются прозрачными разновидностями корунда, которые окрашены естественными примесями соответственно в красный и голубой цвета.

Горную породу, содержащую до 30 % зерен корунда в среде других менее твердых минералов, называют *наждак*. Это название используется также для обозначения абразивов — наждачной бумаги, наждачного круга и др.

В системе глинозем — кремнезем образуется химическое соединение $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — *муллит*.

Глинозем служит исходным сырьем для получения синтетического корунда. Путем электроплавки глинозема при температурах до 2400 °С получают *электрокорунд*. При нагреве глинозема выше 1600 °С все аллотропные модификации оксида алюминия превращаются в стабильную модификацию α - Al_2O_3 , причем данное превращение имеет необратимый характер.

Оксид алюминия в аллотропной модификации α - Al_2O_3 имеет гексагональную кристаллическую решетку и поэтому обладает анизотропией свойств в разных кристаллографических направлениях. Однако вследствие хаотичной ориентации кристаллитов оксида алюминия в массе материала свойства реального поликристалла Al_2O_3 практически изотропны.

Оксид алюминия нерастворим в воде, не взаимодействует со щелочами и кислотами, устойчив в среде фтористого водорода. Температура плавления Al_2O_3 около 2000 °С. Керамика на основе α - Al_2O_3 работоспособна в окислительных и восстановительных средах до температур около 1900 °С. Исключением является фтор, с которым оксид алюминия при высоких температурах вступает в химическое взаимодействие.

Оксид кальция CaO получают путем обжига горных пород, основной составляющей которых является карбонат кальция $CaCO_3$ (известняк, мел, доломит).

Оксид кальция при высоких температурах легко вступает в реакцию с кремнеземом и глиноземом как в твердом, так и в расплавленном состоянии, при этом образуются сложные химические соединения и эвтектики.

Керамика (от греч. *keramos* — глина) — это большая группа неметаллических материалов разного химического состава, объединяемая по общности технологии, которая состоит в спекании по определенным режимам порошкообразных компонентов материала.

Керамика является самым древним из всех искусственных неметаллических материалов: черепки глиняных горшков находят на раскопках поселений каменного века, т.е. относящихся к доисторическому периоду; глиняный кирпич появился позже, его люди используют около 5 тыс. лет. В настоящее время керамика в виде санитарно-технических изделий, посуде из фарфора и фаянса также широко используется в быту. Техническую керамику разделяют на строительную и специальную.

Строительную керамику применяют почти во всех конструктивных элементах зданий и сооружений, широко используют для отделки фасадов и внутренних помещений зданий.

Специальная керамика обеспечивает работоспособность многих технических устройств химической и металлургической промышленности (кислотоупорные и огнеупорные изделия), электротехнической промышленности (изоляторы), инструментальной промышленности (абразивные материалы), в высокотемпературной технике многих передовых отраслей машиностроения (энергомашиностроение, авиация, ракетная техника и др.).

Основным сырьем для производства строительной керамики служат многие разновидности глины, которые представляют собой водные алюмосиликаты. При замешивании с водой они образуют тестообразную массу, из которой легко формуют изделия строительного назначения. После обжига изделия необратимо переходят в камневидное состояние.

Глиняный кирпич является основным строительным материалом, он получил наиболее широкое применение в строительстве.

Кирпич имеет стандартную форму и размеры $250 \times 129 \times 65$ мм. По величине предела прочности на сжатие кирпич маркируют в пределах 70—300, что соответствует $\sigma_{сж} = 7 \dots 30$ МПа.

Кирпич применяют преимущественно для кладки стен зданий, печей и дымовых труб.

Силикатный кирпич получают безобжиговым способом из смеси песка и извести. Водную песчано-известковую смесь прессуют, затем подвергают автоклавной обработке в среде водяного пара, в результате которой кирпич твердеет.

Силикатный кирпич имеет такую же прочность и применяется для тех же целей, что и глиняный кирпич. Однако силикатный

кирпич менее влагостоек и поэтому не рекомендуется для подвальных помещений и для других сооружений, контактирующих с водой. Кроме того, он не теплоостоек и поэтому не используется для кладки труб и печей.

Производство силикатного кирпича, в отличие от глиняного, не требует высокотемпературного обжига, поэтому силикатный кирпич до 40 % дешевле глиняного. Это является основным преимуществом силикатного кирпича перед глиняным.

Стеновые панели изготавливают в заводских условиях. Панель представляет собой облицованную кирпичом или другим видом керамики готовую строительную конструкцию.

Монтаж панелей по сравнению с кирпичной кладкой значительно ускоряет строительство и по крайней мере вдвое снижает трудовые затраты.

Керамическую плитку используют для облицовки фасадов, внутренней облицовки стен и покрытия полов.

Глиняная черепица является одним из старейших долговечных и огнестойких кровельных материалов. Однако ее производство трудоемко, поэтому производство черепицы не получило широкого развития. Черепичные покрытия крыш получили распространение в западных странах.

Фарфор и фаянс используют преимущественно для изготовления санитарно-технических изделий. Эти разновидности керамики различаются своей структурой: фарфор имеет плотную структуру, он практически беспорист, в отличие от фаянса, который имеет пористость.

Для придания поверхности керамических изделий плотности, твердости, гладкости и блеска их покрывают *глазурью*. Для ее получения на поверхность керамики наносят легкоплавкие силикаты, которые при обжиге образуют стекловидное покрытие.

Каменное литье получают переплавкой горных пород, а также металлургических шлаков и других минеральных отходов промышленных производств. Литейная технология исключает трудоемкую операцию механической обработки по приданию необходимой формы природному камню. Отливки имеют высокую прочность, непроницаемы для жидкостей, морозостойки, обладают высокой химической стойкостью и износостойкостью. Поэтому каменное литье является незаменимым материалом для химического машиностроения, изготовления горно-обогатительного оборудования, а также для многих производств, использующих химические реактивы и абразивные порошки.

В промышленном строительстве каменное литье используют в виде химически стойких плит для пола и облицовки стен зданий и сооружений, из него изготавливают детали химической аппаратуры, а также абразивостойкие трубы и желоба для химически активных сред, а также применяют в качестве электроизоляторов.

9.2. Огнеупоры

К огнеупорам относят керамические материалы, обладающие высокими показателями жаропрочности и жаростойкости. Основным показателем возможности использования керамического материала в качестве огнеупора служит его способность оставаться при высоких температурах в твердом состоянии, сохранение механических свойств при этом не играет решающей роли.

Огнеупоры изготавливают из сложной смеси разных компонентов, которая не имеет определенной температуры плавления. При нагреве огнеупоры размягчаются, а затем в некотором интервале температур переходят из твердого состояния в жидкое. *Жаропрочность* огнеупоров (способность выдерживать без разрушения механические нагрузки при высоких температурах) оценивают по температур размягчения керамических изделий, т.е. по их *огнеупорности*.

К огнеупорам относят керамические материалы, имеющие температуру размягчения не ниже 1600°C .

Работоспособность огнеупоров в условиях высоких температур зависит не только от их жаропрочности, но и от характера рабочей среды, в которой они эксплуатируются. Поэтому в характеристику огнеупоров входит также их *жаростойкость* в разных средах.

Огнеупоры *классифицируют по минералогическому составу* исходного сырья. Наиболее широкое применение получили шамотные, динасовые и алюмосиликатные огнеупоры.

Шамотные огнеупоры получают из огнеупорных глин. Порошок обожженной огнеупорной глины называют *шамот*. Шамотные огнеупоры изготавливают путем спекания смеси шамота с необожженной огнеупорной глиной. Огнеупорные свойства шамоту придает наличие в нем оксида алюминия Al_2O_3 .

Огнеупорность шамота 1400°C , он хорошо противостоит термическому удару, выдерживает резкие перепады температуры, имея повышенные пористость и газопроницаемость.

Шамотные огнеупоры применяют для изделий, контактирующих с расплавами металла, шлака или стекла. Из них изготавливают плавильные тигли, реторты и муфели, футеровку шахтных и туннельных печей, рабочую поверхность топок паровых котлов и дымоходы.

Динасовые огнеупоры получают путем обжига различных видов кремнезема (кварцевый песок, кварциты и др.). Они содержат не менее 90 % SiO_2 . Огнеупорность динаса 1700°C , он обладает высокой стойкостью к воздействию кислот, т.е. является кислотоупорным огнеупором. Динас менее стоек в расплаве оксидов и силикатов основного характера. Динасовые огнеупоры широко применяют для сооружения промышленных печей, из них выкладывают своды сталеплавильных, стекловаренных, коксовых и других печей.

Алюмосиликатные огнеупоры получают из кремнезема и огнеупорной глины. В процессе их технологической переработки образуется *муллит*, вследствие чего алюмосиликатные огнеупоры часто называют муллитовыми огнеупорами.

Огнеупорность алюмосиликатов зависит от содержания в них глинозема и при его содержании 45 % достигает 1 700 °С. Наличие муллита придает алюмосиликатным огнеупорам хорошую сопротивляемость воздействию кислот, а также расплавленных шлаков и стекла.

Корундовые огнеупоры изготавливают из технически чистого глинозема или электрокорунда с добавлением в качестве связующего огнеупорной глины.

Огнеупорность корундовых огнеупоров достигает 1 900 °С. Отличительной особенностью корундовых огнеупоров является их химическая инертность к окислительным средам. Поэтому из них изготавливают футеровку высокотемпературных электрических печей, горелки для кислородного дутья, а также лабораторную посуду и детали химической аппаратуры, подвергающиеся нагреву в воздушной атмосфере.

Магнезитовые огнеупоры содержат не менее 90 % оксида магния MgO. Огнеупорность магнезитовых огнеупоров не ниже 2 000 °С. Недостаток магнезитовых огнеупоров связан с их термостойкостью: они плохо переносят перепад температур по сечению изготовленного из них изделия и не работают в условиях термических ударов.

Карборундовые огнеупоры состоят из технического карбида кремния SiC, или *карборунда*, плотность которого 3,2 г/см³. Карборунд получают путем прокаливания смеси мелкозернистых порошков нефтяного кокса и кварцевого песка в электрических печах сопротивления при температуре около 2 000 °С.

Карбид кремния существует в двух аллотропных модификациях. При температуре свыше 2 100 °С низкотемпературная модификация β-SiC, имеющая кубическую кристаллическую решетку, перестраивается в высокотемпературную модификацию α-SiC с гексагональной кристаллической решеткой. В процессе аллотропного превращения плотность карбида кремния (3,2 г/см³) изменяется незначительно. При температуре свыше 3 000 °С карбид кремния, не плавясь, диссоциирует на составляющие химические элементы.

Карбид кремния обладает высокой термостойкостью: выдерживает без разрушения перепад температур в 1 200 °С и до 200 циклов теплосмен от 1 000 °С до нормальной температуры. Максимальной рабочей температурой карбида кремния в инертной среде считается температура 2 200 °С.

Наибольший интерес в отношении высокотемпературного применения представляет способность карбида кремния длительно

эксплуатироваться в кислородсодержащих средах. Уникальная окислительная стойкость карбида кремния объясняется образованием на его поверхности защитной пленки SiO_2 , которая сохраняет устойчивость до температуры $1\ 650\text{ }^\circ\text{C}$. Следует, однако, подчеркнуть низкую жаростойкость карбида кремния в интервале температур $980\ \dots\ 1\ 140\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, карбид кремния неустойчив в среде фтора.

При температурах выше $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ карбид кремния взаимодействует с азотом. С хлором он начинает взаимодействовать с $600\text{ }^\circ\text{C}$ и полностью теряет работоспособность в хлорсодержащих средах при температуре свыше $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$.

Карборундовые огнеупоры получают путем формования смеси порошка карборунда с органическим связующим и последующего обжига отформованных заготовок.

Огнеупорность карборундовых огнеупоров около $2\ 500\text{ }^\circ\text{C}$, однако уже при $2\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ карборунд начинает частично диссоциировать на графит и кремний. Кроме того, при температуре свыше $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ он может вступать во взаимодействие с расплавленными металлами и рядом силикатов. Исключение составляет чистый кремнезем, поэтому карборунд используется в качестве тиглей для плавки кварца.

Широкое применение получили карборундовые нагревательные элементы электрических печей, изготавливаемые из смеси карборунда с графитом и глиноземом и известные под техническим названием *силиты*.

Циркониевые огнеупоры состоят из диоксида циркония ZrO_2 с добавками других оксидов. При нормальной температуре ZrO_2 имеет моноклинную кристаллическую решетку, которая при нагреве выше $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ превращается в тетрагональную модификацию. Поллиморфное превращение сопровождается значительным (до 10 %) изменением объема диоксида циркония, что приводит к разрушению деталей из циркониевой керамики.

Поэтому циркониевую керамику стабилизируют, вводя до 15 % оксидов кальция, магния и некоторых других химических элементов. Эти оксиды образуют с ZrO_2 твердый раствор с кубической кристаллической решеткой, не подверженной полиморфным превращениям в широком интервале температур.

Циркониевая керамика при высоких температурах работоспособна в окислительных средах, устойчива в контакте с расплавами большинства металлов.

До температуры $1\ 800\text{ }^\circ\text{C}$ циркониевая керамика превосходит другие виды оксидной керамики по удельной прочности.

Нагреватели из циркониевой керамики устойчиво работают при рабочей температуре до $2\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, что превосходит эксплуатационные характеристики нагревателей из других неметаллических материалов.

При температурах до 2 000 °С циркониевая керамика не взаимодействует с молибденом, а с углеродом начинает взаимодействовать при температуре 2 200 °С. В среде водорода или азота при температурах выше 2 200 °С ZrO_2 разлагается с образованием гидридов и нитридов циркония.

Температура плавления циркониевой керамики около 2 700 °С, конкретное значение температуры плавления зависит от вида и содержания стабилизирующей добавки.

Циркониевую керамику получают путем формования смеси порошка обожженной двуокиси циркония с органическим связующим и последующего обжига отформованных заготовок.

Огнеупорность циркониевых огнеупоров 2 000 °С. Они устойчивы к действию кислот и щелочей и являются диэлектриками. Из них изготавливают тигли для плавки различных силикатов и применяют в качестве электроизоляционных элементов электрических печей, контактирующих с молибденовыми и вольфрамовыми нагревателями.

Углеродистые огнеупоры изготавливают путем формования смеси порошка каменного угля, антрацита, кокса или графита с каменноугольным пеком и последующего обжига отформованных заготовок.

Огнеупорность углеродистых огнеупоров достигает 3 500 °С, они не разъедаются шлаками и расплавами силикатов. К недостатку углеродистых огнеупоров следует отнести их плохую устойчивость к воздействию окислительных сред, например, при нагревании в воздушной атмосфере они быстро сгорают.

Из углеродистых огнеупоров наибольшее распространение получили плавильные тигли и литейные формы для цветных и тугоплавких металлов. Углеродистые огнеупоры в виде углеродистых блоков применяют для кладки наиболее энергонапряженных участков доменной печи, контактирующих с расплавленным металлом.

Нитриды и карбиды некоторых элементов применяют в качестве особоогнеупорных изделий, например, нитрид бора выдерживает температуру 3 000 °С, смесь нитрида и карбида титана — свыше 3 200 °С.

9.3. Теплоизоляционные материалы

Основными функциональными свойствами теплоизоляционных материалов являются теплопроводность и предельная температура применения.

По рабочей температуре эксплуатации керамика существенно превосходит материалы на органической основе. Высокотемпературная теплоизолирующая способность керамики достигается пу-

тем ее поризации — насыщения воздухом. Материалы, в которых содержится большое количество пор, заполненных воздухом, характеризуются низкой теплопроводностью и обладают высокими теплоизолирующими свойствами. Теплопроводность материала обратно пропорциональна размеру его пор. Поэтому максимальными теплоизолирующими свойствами обладают пористые материалы с минимальными размерами пор.

Создание пористой структуры керамики достигается разными способами. Наибольшее применение получил способ введения в состав керамики выгорающих компонентов. К его достоинствам следует отнести высокую технологичность, а недостатком является резкое снижение прочности керамики при повышении пористости изделий: получение керамики с пористостью выше 65 % затруднительно. Это ограничение снимается при использовании в качестве выгорающей добавки пенополистирола. При этом может быть получена относительно прочная керамика с пористостью до 80 %.

Менее распространено введение в состав керамики пористого наполнителя, так как это незначительно снижает общую пористость изделия и удорожает производство материала.

Более перспективен пенный способ производства пористой керамики, основанный на введении в исходную шихту для получения керамики порообразователя.

Диатомитовая керамика производится из диатомита — осадочной породы, представляющей собой кремнеземистые панцири древних морских организмов — диатомы. Диатомитовая керамика обладает равномерной высокой пористостью, достигающей до 85 %. Ее изготавливают в виде кирпича, сегментов и других изделий и применяют до температур 900 °С.

Легковесные огнеупоры, низкая плотность которых получена путем использования выгорающих при обжиге добавок, также обладают теплоизолирующей способностью, сохраняя при этом присущий огнеупорам высокий уровень рабочих температур.

Легковесные огнеупоры с пористостью около 50 % успешно применяют для теплоизоляции промышленных печей разного назначения и другого термического оборудования. Более половины всех выпускаемых изделий используют в металлургии, 20 % — в машиностроении, остальное находит применение в промышленности строительных материалов, химии, энергетике и других отраслях промышленности.

Пенокерамика — материал, получаемый по сложной технологии, включающей в себя введение в шихту искусственных порообразователей. Особенностью технологии является сверхтонкий помол твердых компонентов исходной шихты. Тонкость помола компонентов определяет плотность получаемой пенокерамики.

Сложность технологии приводит к удорожанию продукции: пенокерамика дороже легковесных огнеупоров. Однако технико-экономический эффект от использования низкой теплопроводности пенокерамики значительно перекрывает затраты на ее изготовление. Плотность пенокерамики около 0,3 г/см³. Наиболее широкое применение получила пенокерамика на основе шамота и диатомита.

Создание теплоизоляционных материалов на основе волокон представляет собой новый шаг в развитии теплозащитной техники.

По технико-экономическим показателям волокнистая теплоизоляция значительно превосходит традиционные легковесные огнеупоры.

Волокнистая теплоизоляция отличается от традиционных теплоизоляционных материалов более высокой термостойкостью, вследствие чего может успешно работать в условиях воздействия термических ударов.

Теплопроводность волокнистой теплоизоляции в 2 раза ниже, чем пористой керамики.

Финансовые и трудовые затраты на монтаж футеровки из волокнистой теплоизоляции в 2 раза меньше затрат на теплоизоляцию с помощью огнеупорных легковесов.

Уровень рабочих температур волокнистой теплоизоляции определяется химическим составом волокон.

Минеральная вата представляет собой рыхлый материал, состоящий из тонких волокон стекловидной структуры. Ее получают путем переработки силикатных расплавов. Волокна образуются в результате измельчения непрерывной струи расплава при воздействии струи сжатого газа или при контакте с высокоскоростным диском или валком.

Высокая теплоизолирующая способность минеральной ваты обусловлена наличием большого количества мелких воздушных пор, пористость минеральной ваты достигает 95 %. Диаметр волокон ваты колеблется от 1 до 10 мкм. С увеличением диаметра волокон теплопроводность ваты повышается, а теплоизолирующая способность снижается.

Для производства минеральной ваты используют горные породы, минеральные промышленные отходы и металлургические шлаки. Температура применения минеральной ваты зависит от исходного сырья и достигает 600 °С.

В рыхлом виде минеральная вата практически не используется, так как при транспортировке и хранении вата уплотняется, что ухудшает ее теплоизоляционные свойства. Кроме того, укладка рыхлой ваты в теплоизолирующие конструкции требует больших затрат ручного труда в плохих санитарно-гигиенических условиях (вата пылит и колется). Поэтому минеральную вату используют преимущественно в виде изделий.

Минеральную вату выпускают в виде штучных изделий в форме плит, цилиндров и полуцилиндров, сегментов, а также в виде рулонных материалов и шнуров. Шнуровые и рулонные материалы изготавливают без применения связующего, а для получения штучных изделий используют связующее.

В качестве связующего используют органические полимеры, что резко снижает потребительские свойства минеральной ваты. Температурный предел рабочих условий эксплуатации штучных изделий определяет не минеральная вата, а органическое связующее. Кроме того, наличие органического связующего придает штучным изделиям отрицательные свойства, отсутствующие у минеральной ваты: в отличие от минеральной ваты штучные изделия токсичны.

Наибольшее распространение в производстве штучных минераловатных изделий получили фенолформальдегидные и карбамидные смолы, токсичным компонентом которых является формальдегид. Выделяясь в процессе эксплуатации штучных минераловатных изделий, он ухудшает санитарно-гигиенические условия окружающей среды.

Минеральную вату в виде изделий широко применяют для теплоизоляции как строительных конструкций, так и промышленного оборудования. В жилищном и промышленном строительстве минераловатные изделия используют в качестве утеплителя ограждающих конструкций. Минераловатные изделия получили широкое применение для теплоизоляции трубопроводов горячей воды и пара, а также для теплоизоляции горячих поверхностей промышленного и энергетического оборудования.

Алюмосиликатные волокна получают по технологии производства минеральной ваты. В качестве исходного сырья используют смесь технического глинозема и кварцевого стекла. Получаемый продукт носит название *каолиновая вата*, так как в волокнах содержится оксидов алюминия и кремния соответствует их соотношению в каолине. Каолин — это огнеупорная глина состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Каолиновая вата устойчива в условиях вибрационных нагрузок, инертна к воздействию воды, водяного пара, масел и кислот, является хорошим диэлектриком. Высокие электроизоляционные свойства каолиновой ваты сохраняются до 800 °С.

Каолиновую вату выпускают в виде рулонного материала и в виде штучных изделий в форме плит и др.

Предельная температура применения теплоизоляционных изделий из каолиновой ваты 1 200 °С.

Получение волокон из более тугоплавких, чем каолин, огнеупоров по технологии минеральной ваты затруднено вследствие высокой температуры их плавления. Получение более огнеупорных волокон основано на формировании волокна из смеси тонко-

дисперсного порошка огнеупоров с пластификатором, в качестве которого обычно используют органические полимеры. Пластификатор удаляется в процессе последующей термической обработки волокна.

Высокоогнеупорные волокна также можно получать в промышленных масштабах. Среди тугоплавких оксидных волокон применение получили теплоизоляционные изделия из волокон диоксида циркония. Теплоизоляционные плиты из волокон диоксида циркония работоспособны до 1 700 °С.

Волокнистая теплоизоляция с волокнами карбидов, нитридов и боридов работоспособна в инертной среде и в вакууме до 3 000 °С, однако ее стойкость в окислительной среде не превышает 800 °С. Поэтому такая эффективная теплоизоляция вследствие ее дороговизны, вызванной сложностью технологии, находит применение только в специальных конструкциях новой техники.

Углеродная волокнистая теплоизоляция получается при термической обработке полимерного сырья в бескислородной среде. В качестве волокнистой теплоизоляции используют углеродный войлок и углеродные ткани, которые получают термической обработкой тканых и нетканых текстильных материалов на основе полимеров.

Углеродный войлок выпускают в карбонизованном и графитированном состояниях. Карбонизованный войлок получают путем термической обработки полимерного войлока без доступа кислорода при температуре 1 000 °С, а графитированный войлок получают термической обработкой карбонизованного войлока при 2 500 °С. Для высокотемпературного применения используют графитированный войлок, так как он при нагреве выделяет меньше газов, чем карбонизованный.

Углеродные войлоки имеют плотность менее 0,1 г/см³ и пористость до 99 % при достаточной прочности. Они сохраняют присущее углеродным материалам высокотемпературное поведение. В частности, прочность графитового войлока при 2 000 °С вдвое выше его прочности при нормальной температуре. Для дополнительного повышения прочности войлок насыщают пироуглеродом. Однако это повышает плотность войлока и ухудшает его теплоизоляционные свойства.

Графитовый войлок используют для высокотемпературной теплоизоляции вакуумных индукционных печей и печей сопротивления. Длительность охлаждения таких печей сокращается вдвое по сравнению с печами, имеющими традиционную теплоизоляцию.

Конструктивно теплоизоляцию выполняют в виде графитового цилиндра, на который наматывают графитовый войлок. Полученную конструкцию снаружи стягивают проволокой или заключают в металлический кожух.

Более удобна в изготовлении и эксплуатации теплоизоляция из углеродной ткани, которую получают термической обработкой вискозной ткани. Теплоизоляция из углеродной ткани менее громоздка и более прочна, чем войлочная конструкция, при равной с ней теплоизолирующей способности. Такая углеродная теплоизоляция надежно работает до 2 200 °С в вакууме и до 2 800 °С в среде аргона.

Основным недостатком углеродной волокнистой теплоизоляции является ее низкая стойкость в окислительной среде, углеродную теплоизоляцию нельзя эксплуатировать в условиях свободного доступа воздуха в печь. Данный недостаток углеродной теплоизоляции преодолевают путем нанесения на волокна защитных покрытий.

Использование в качестве теплоизоляции анизотропных материалов основано на различии их теплопроводности в разных направлениях.

Пирографит образуется в результате высокотемпературного разложения газообразных углеводородов или паров жидких углеводородов. Углерод выделяется из газовой фазы на нагретой свыше 2 000 °С инертной к углероду твердой поверхности. С учетом высокой температуры нагрева в качестве такого материала обычно используют конструкционный графит.

В условиях высокой температуры углерод кристаллизуется в аллотропной модификации графита. Плоские гексагональные слои кристаллита графита (см. рис. 8.6, б) располагаются параллельно поверхности осаждения, образуя кристаллоориентированную структуру. Анизотропия свойств кристаллита графита реализуется в свойствах твердого продукта пиролиза, который называют *пиролитический графит* или сокращенно пирографит.

Пирографит имеет очень низкую теплопроводность в направлении, перпендикулярном поверхности осаждения (кристаллографическое направление *c* кристаллита графита), что обеспечивает его высокую теплоизолирующую способность. В кристаллографическом направлении *a* пирографит имеет высокую теплопроводность. Коэффициент анизотропии *a/c* теплопроводности в обоих направлениях достигает 350.

Плотность пирографита (2,2 г/см³) близка к теоретическому значению плотности графита, поэтому свойства пирографита можно рассматривать как предельные значения свойств конструкционных графитов традиционной технологии.

По прочности и химической стойкости пирографит значительно превосходит традиционные углеграфитовые материалы. Преимущества пирографита наиболее наглядно проявляются в высокотемпературной области. Прочностные свойства пирографита также анизотропны, они максимальны в направлении *a* и минимальны в направлении *c*. Конструкционное применение пирогра-

фита основано на использовании его высокой механической прочности в направлении a .

В направлении a пирографит в 10 раз прочнее традиционных конструкционных графитов. При нормальных температурах пирографит, как и конструкционные графиты, хрупок, однако при высоких температурах приобретает пластичность. При температуре выше $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ относительное удлинение пирографита при растяжении превышает 100 %.

Пирографит сохраняет уникальную способность графита к повышению прочности при нагреве. Если прочность всех известных материалов при нагреве падает, то прочность пирографита возрастает. В сочетании с низкой плотностью эта особенность пирографита делает его весьма привлекательным материалом для использования в транспортном машиностроении.

В высокотемпературной области по удельной прочности пирографит в 5 раз превосходит самый тугоплавкий металл — вольфрам. Поэтому пирографит находит самое широкое применение в качестве высокотемпературной теплоизоляции деталей газового тракта тепловых машин современной техники.

В современных конструкциях пирографит используется в качестве теплозащитных покрытий высокотемпературных деталей, причем высокая прочность пирографита позволяет изготавливать из него и самонесущие детали высокотемпературной теплозащиты.

Теплозащитные свойства пирографита находят также применение в металлургии. Пирографитом защищают рабочие поверхности тиглей, предназначенных для плавки тугоплавких металлов, так как большинство из них не смачивает пирографит.

Пиронитрид бора (или пиролитический нитрид бора) по свойствам во многом аналогичен пирографиту. Это объясняется тем, что пиронитрид бора является структурным аналогом графита.

По аналогии с пирографитом пиронитрид бора также получают путем высокотемпературного разложения газовых смесей с кристаллизацией на поверхности осаждения кристаллоориентированного продукта, плотность пиронитрида бора также около $2,2\text{ г/см}^3$ и прочность его возрастает с увеличением температуры нагрева. При высоких температурах пиронитрид бора также сублимирует, минуя жидкое состояние. Температура сублимации пиронитрида бора около $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, что, однако, значительно ниже температуры сублимации пирографита, которая превосходит $4000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пиронитрид бора тоже обладает анизотропией свойств в кристаллографических направлениях a и c . Анизотропия a/c теплопроводности в разных направлениях около 50, что в 7 раз меньше, чем у пирографита.

Преимуществом пиронитрида бора перед пирографитом является его химическая инертность к окислительным средам. Кроме

того, пиронитрид бора хороший диэлектрик. Он является лучшим из высокотемпературных диэлектриков.

Контейнеры из пиронитрида бора используют в производстве сверхчистых металлов, полупроводников и монокристаллов. Он находит применение в качестве высокотемпературного тепло- и электроизолятора в специальном машиностроении.

9.4. Конструкционный графит

9.4.1. Основы классификации

В материаловедении углерода установилась определенная терминология. Термин *углеродные материалы* является наиболее общим названием, объединяющим все материалы на основе углерода и графита. Термин *углеграфитовые* (от слов «углерод» и «графит») *материалы* чаще употребляется применительно к порошковым графитам. Иногда полное название углеграфитовых материалов заменяют буквами УГМ.

Углеродные материалы конструкционного назначения объединяют термином *конструкционный графит*. Свойства конструкционных графитов определяются влиянием всех уровней структуры графита: кристаллического, надмолекулярного и дисперсного. Сложившаяся технология искусственных графитов позволяет активно воздействовать на все уровни структуры графита.

Вследствие широкой востребованности конструкционных графитов в передовых отраслях машиностроения технологические принципы управления разными уровнями их структуры и определяемых структурой свойствами достаточно подробно изучены. Поэтому общие технологические основы материаловедения керамики достаточно рассмотреть на примере конструкционных графитов.

Основное количество конструкционных графитов получают традиционными методами керамического производства. Их называют порошковыми графитами.

Порошковые графиты производят из смеси углеродного порошкового наполнителя, получаемого дроблением и классификацией кокса (рис. 9.3), с каменноугольным пеком. Из приготовленной смеси формируют заготовки, которые затем подвергают двухстадийной термической обработке при температурах соответственно 1 000 °С и выше 2 500 °С.

На первой стадии термической обработки полуфабриката, которую называют *обжигом*, происходит пиролиз каменноугольного пека с выделением летучих веществ, что приводит к формированию пористого углеродного каркаса между зёрнами наполнителя. С целью улучшения физических свойств материала обожженные заготовки многократно пропитывают пеком с последующей термической обработкой.

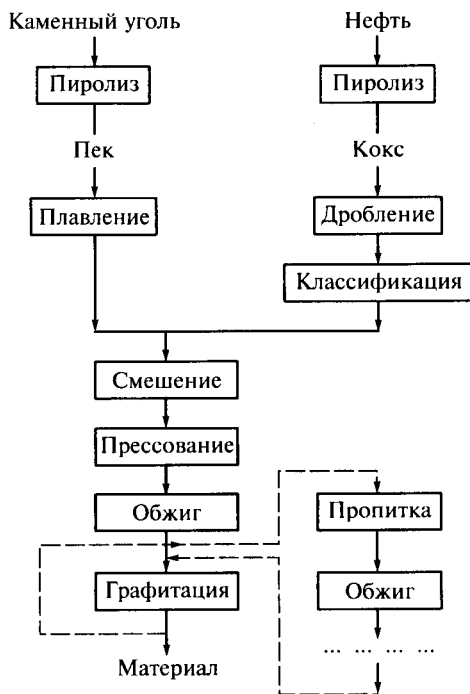


Рис. 9.3. Схема технологии формирования структуры порошковых графитов

Вторая стадия термической обработки полуфабриката называется *графитация* (не путать с процессом графитизации — выделением графита в железоуглеродистых сплавах). В условиях высоких температур происходит кристаллизация углерода с формированием в нем кристаллитов графита, поэтому углеродный материал, прошедший полный цикл порошковой технологии, называют *порошковым графитом*. Высокую температуру углеродного материала в интервале 2 500... 3 000 °С обеспечивают пропуская через него электрического тока. Элементом сопротивления в печи графитации служат заготовки углеродного материала.

Порошковая технология позволяет управлять свойствами получаемого искусственного графита путем воздействия на дисперсный и кристаллический уровни его структуры.

Рекристаллизованные графиты получают путем термомеханической обработки углеродного полуфабриката, изготовленного по порошковой технологии.

Свойства углеродного полуфабриката порошковой технологии в процессе термомеханической обработки изменяются в результате термического и механического воздействия на него. Термичес-

кое воздействие приводит к росту степени графитации углерода и увеличению размера кристаллитов графита. В условиях высоких температур графит становится пластичным. Под механическим воздействием углеродный полуфабрикат уплотняется и приобретает анизотропию свойств.

Основными технологическими параметрами управления структурой и свойствами рекристаллизованного графита являются температура, давление и время, от соотношения которых зависят дисперсный и кристаллический уровни структуры материала.

Пиролитические материалы получают путем термического разложения углеродсодержащих газов на нагретых поверхностях.

Общим названием углеродных материалов, получаемых путем газофазного пиролиза углеводородов, является *пиролитический углерод*, или сокращенно *пироуглерод*. Часто разделяют понятия «пироуглерод» (получаемый при температурах около 1 000 °С) и «пирографит» (температура получения около 2 000 °С). Низкотемпературный пироуглерод в качестве самостоятельного конструкционного материала не применяется, его используют для насыщения искусственных графитов с целью их уплотнения и соответствующего упрочнения.

Пиролитическая технология имеет неограниченные возможности управления надмолекулярным уровнем структуры материала для изменения его структуры и свойств от кристаллоориентированного до квазиизотропного с широкой гаммой структур переходного типа. Кристаллическим уровнем структуры также можно частично управлять путем изменения температуры процесса. Однако наиболее радикальные результаты достигаются при последующей термической обработке пиролитического углерода.

Стеклоуглерод получил свое название вследствие стекловидного излома и аморфного строения. Получают его путем пиролиза термореактивных углеводородов. Технологические возможности воздействия на структуру стеклоуглерода ограничены. Аморфное строение стеклоуглерода препятствует формированию и росту плоских углеродных сеток с гексагональной ячейкой. По этой причине управление кристаллической структурой возможно только в ограниченных пределах. Оно достигается путем термической обработки стеклоуглерода при температурах графитации. Стеклоуглерод, термически обработанный при температурах более 2 000 °С, называют *стеклографитом*.

9.4.2. Формирование структуры

Свойства конструкционных графитов существенно зависят от их структуры на дисперсном, надмолекулярном и кристаллическом уровнях.

Дисперсная структура — это тот уровень структуры, основными параметрами которого являются пористость, размер зерен наполнителя и условия их контактного взаимодействия. Управление дисперсным уровнем структуры графита позволяет существенно изменять свойства материалов на его основе.

Влияние дисперсного уровня структуры на свойства углеродного материала наиболее резко проявляется в порошковых графитах. Влияние дисперсной структуры на свойства углеродных материалов монокристаллического строения — пиролитический углерод и стеклоуглерод — менее существенно.

Наличие развитой пористости является наиболее характерной особенностью дисперсной структуры порошковых графитов. Пористость в них возникает в процессе термической обработки монокристаллического полуфабриката в результате деструкции каменноугольного пека, который связывает зерна наполнителя. Величина пористости зависит от технологических факторов и для пористых теплозащитных материалов может достигать 85 %. Пористость оказывает влияние практически на все свойства порошковых графитов, теоретическим пределом которых являются свойства монокристаллического материала.

Вследствие наличия открытой пористости все порошковые графиты проницаемы для жидкостей и газов. Величина коэффициента фильтрации обратно пропорциональна плотности порошковых графитов.

Аналогично известной зависимости между крупностью зерна и прочностью металлов проявляется влияние величины зерна и на прочность порошковых графитов: с уменьшением зерна и увеличением плотности ρ прочность $\sigma_{сж}$ порошковых графитов возрастает (рис. 9.4). Однако внутренние причины сходного характера зависимости разные.

Применительно к металлам как монокристаллическим материалам понятия зерно и кристаллит совпадают. Упрочнение металлов при измельчении зерен связано с возрастанием суммарной величины

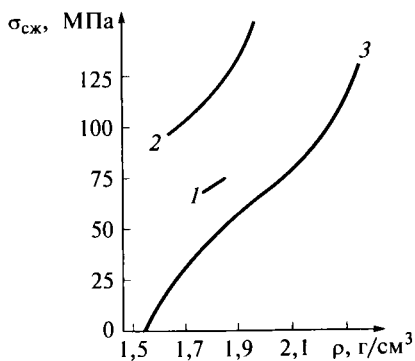


Рис. 9.4. Влияние плотности и дисперсности на прочность $\sigma_{сж}$ порошковых графитов:

1, 3 — адгезионный контакт зерен мелкозернистых и крупнозернистых графитов; 2 — автогезионный контакт зерен мелкозернистых графитов

поверхности раздела зерен, которая служит эффективным барьером для продвижения дислокаций.

В порошковых графитах зерно состоит из множества кристаллитов графита. Упрочнение порошковых графитов достигается в процессе вскрытия дефектов строения зерен наполнителя в момент их предварительного механического измельчения. Данный технологический прием упрочнения зерен широко применяется в технологии самых разных материалов, таких как металлокерамика, порошковые сплавы, огнеупоры и др.

Возможности конструкционного применения мелкозернистых порошковых графитов ограничиваются их низкой термостойкостью и технологическими причинами. Низкая термостойкость приводит к разрушению заготовок мелкозернистого графита в процессе их технологической термической обработки. Особенно подвержены такому разрушению крупногабаритные заготовки.

Связь между частицами порошка может осуществляться двумя принципиально разными способами, основанными на адгезионном или автогезионном контакте. *Адгезионный контакт* соответствует взаимодействию разнородных поверхностей, когда однородные частицы углеродного порошка в материале контактируют через прослойку коксового остатка каменноугольного пека — вещества, отличающегося по свойствам от вещества порошка (рис. 9.5, а). При *автогезионном контакте* свойства вещества контактной зоны не отличаются от свойств порошка (рис. 9.5, б). Такая структура материалов близка к оптимальной. Она обеспечивает максимальное значение прочностных свойств материала при данной степени заполнения пространства веществом.

Переход от адгезионного контакта зерен наполнителя через прослойку углерода, образовавшегося в процессе термической обработки связующих термопластичных углеводородов, к автогезионному контакту повышает прочность порошкового графита. Повышение прочности объясняется меньшей пористостью контактной зоны в случае автогезионного контакта, что повышает «живое сечение» зоны контакта зерен наполнителя.

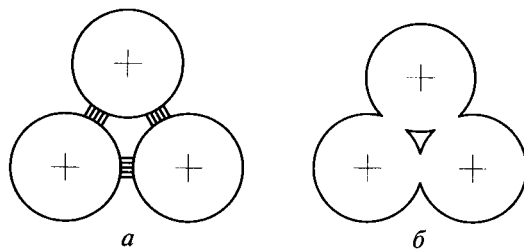


Рис. 9.5. Способы контакта зерен в структуре порошковых графитов:

а — адгезионный; б — автогезионный

Параметры дисперсной структуры оказывают влияние также на жаростойкость порошковых графитов.

Наиболее характерной особенностью высокотемпературной коррозии порошковых графитов является преимущественное реагирование с химически активной средой материала межзеренных границ, аналогично известному в металловедении явлению межкристаллитной коррозии. Однако причины также различны. В случае порошковых графитов коррозия по границам зерен связана с повышенной пористостью контактной зоны, что равносильно существенному увеличению коррозионной поверхности. Поэтому межзеренная коррозия порошковых графитов в отличие от межкристаллитной коррозии коррозионно-стойких сталей присуща всем без исключения порошковым графитам с адгезионным контактом дискретных элементов структуры и не требует для своего проявления необходимой для металлов предварительной термической обработки.

В результате межзеренной коррозии площадь поперечного сечения контактной зоны уменьшается, что в случае поверхностной коррозии приводит к оголению и последующему осыпанию зерен наполнителя, а при объемной коррозии резко снижает прочность материала при сохранении внешних размеров детали, т.е. происходит снижение жаропрочности порошковых графитов. Таким образом, скорость коррозии W порошкового графита будет всегда больше скорости коррозии W_1 монолитного образца графита с равной величиной внешней поверхности на величину потери массы в результате механического уноса и внутрипористого реагирования:

$$W = W_1 + W_2 + W_3,$$

где W_2 — скорость осыпания частиц наполнителя; W_3 — скорость внутрипористого реагирования порошкового графита.

Соотношение составляющих скорости коррозии порошковых графитов показано на рис. 9.6. При низких температурах главной составляющей потери массы порошковых графитов является внутрипористое реагирование. С повышением температуры эксплуатации потеря массы происходит преимущественно путем механического уноса зерен наполнителя.

В случае коррозии скоростным газовым потоком воздействие на выступающие зерна наполнителя аэродинамических сил может изменить указанное соотношение.

Для высокотемпературного применения конструкционных графитов необходимо знать также температурные зависимости характеристик их свойств.

Прочность порошковых графитов с повышением температуры возрастает (рис. 9.7). Температура экстремального значения проч-

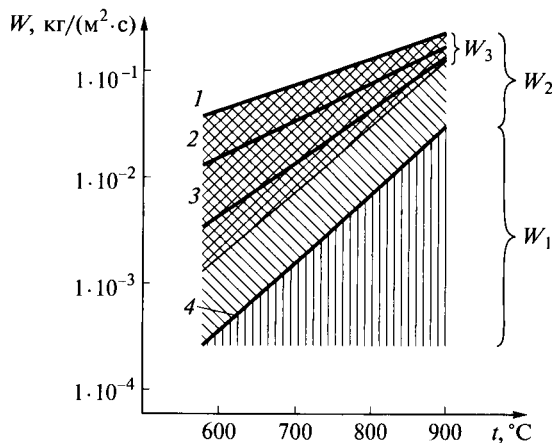


Рис. 9.6. Скорость коррозии порошковых графитов:

1, 2, 3 — соответственно графиты марок АРВ, ПРОГ, ВПП; 4 — беспористый графит; W , W_1 — скорость коррозии порошкового и монокристаллического графитов; W_2 — скорость осыпания частиц наполнителя; W_3 — скорость внутрипористого реагирования порошкового графита

ности пропорциональна плотности порошковых графитов. Для ориентировочных расчетов можно принять, что прочность порошковых графитов при 3 200 °С соответствует их прочности при нормальных условиях.

Недостатком физико-механических свойств порошковых графитов является их низкий общий уровень, который существенно ниже прочности металлов и сплавов. Этот недостаток отчасти компенсируется низкой плотностью порошковых графитов. По удельной прочности при нормальных условиях порошковые графиты приближаются к серым чугунам, а в высокотемпературной области превосходят любые конструкционные материалы.

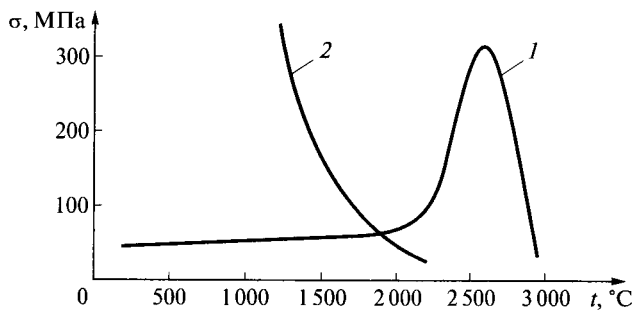


Рис. 9.7. Влияние температуры на прочность материалов:

1 — порошковые графиты; 2 — сплавы на основе вольфрама

Другим недостатком физико-механических свойств порошковых графитов является хрупкость. Однако при высоких температурах графит приобретает пластичные свойства.

Важной для конструкционного применения особенностью порошковых графитов является большой разброс их свойств, что вызвано многостадийностью и сложностью технологического процесса. В качестве примера на рис. 9.8 показано статистическое распределение характеристик механических свойств одного из порошковых графитов конструкционного назначения по данным многолетнего выборочного контроля качества промышленной продукции. При конструировании деталей следует учитывать интервалы вариации свойств порошковых графитов.

Надкристаллитная структура — это термин, объединяющий структурные образования, которые формируются в искусственном графите в результате взаимосогласованной укладки кристаллитов графита.

Надкристаллитный уровень структуры углерода также может радикально изменить свойства материалов на его основе.

В процессе газофазной кристаллизации углерода образуется кристаллоориентированный материал с резко выраженной анизотропией свойств. Такой материал называют *пироуглеродом*. Анизотропия его свойств вызвана взаимосогласованной укладкой анизометричных кристаллитов графита с преимущественной ориентацией атомных плоскостей кристаллитов параллельно поверхности кристаллизации. Соотношение электропроводности пироуглерода в направлениях, параллельном и перпендикулярном плоскости кристаллизации, достигает величины 10^4 . Кристаллоориентированная надкристаллитная структура пироуглерода пред-

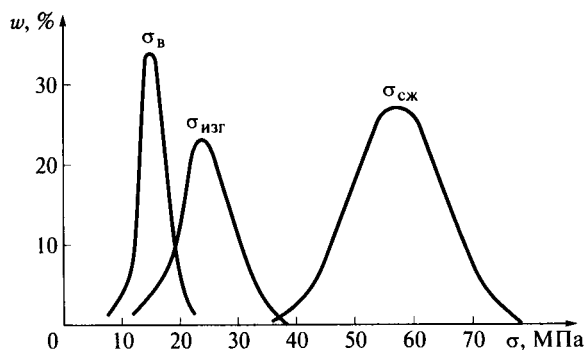


Рис. 9.8. Статистическое распределение характеристик механических свойств порошкового графита конструкционного назначения:

$\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{\text{изг}}$, $\sigma_{\text{сж}}$ — предел прочности при растяжении (временное сопротивление), пределы прочности при изгибе и сжатии; w — вероятность распределения

ставлена на рис. 1.9, *а*. Кристаллиты графита строго ориентированы относительно поверхности осаждения. Углеродное отложение имеет максимальную анизотропию свойств и обладает максимальным значением прочности при его растяжении в кристаллографическом направлении *а*. Одними из представителей данного класса материалов являются пиролитические углеродные волокна.

Увеличение концентрации дефектов структуры широко используется для дисперсионного упрочнения самых разных материалов. Путем искусственного введения дополнительных центров кристаллизации удастся управлять надкристаллитным уровнем структуры пироуглерода, изменяя определяемые структурой свойства материала от характерных для полностью кристаллоориентированного пироуглерода до присущих практически квазиизотропному материалу (см. рис. 1.9, *б*).

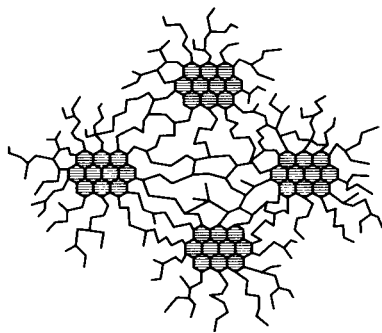
Углеродные материалы с надкристаллитной структурой, переходной между кристаллоориентированной и квазиизотропной, в настоящее время изучены слабо, их потенциальные возможности практически не реализованы.

Кристаллическая структура — это структурный уровень, на котором можно широко применять приемы управления свойствами материалов. Углеродные материалы обладают исключительно широким диапазоном непрерывного изменения всех свойств, в том числе конструкционных, в зависимости от кристаллической структуры. Основным технологическим параметром управления кристаллической структурой углеродных материалов служит температура термической обработки.

Кристаллическая структура углеродных материалов формируется в результате термической обработки углеродсодержащего полуфабриката в процессе превращения его в углеродный материал. Процесс превращения углеродсодержащего сырья в углеродный материал называют *карбонизацией* (от лат. *carbonis* — уголь).

Строение карбонизованных углеродных материалов представлено сочетанием плоских атомных слоев углерода с гексагональной ячейкой и кристаллически не упорядоченного аморфного углерода (рис. 9.9), содержание которого в структуре может достигать 30 %. С повышением температуры термической обработки происходит постепенное совершенствование кристаллической структуры материала. Сначала растут размеры углеродных сеток, преимущественно за счет неупорядоченной аморфной части структуры. Затем углеродные монослои приобретают трехмерную упорядоченность, превращаясь в кристаллиты графита. С дальнейшим повышением температуры обработки продолжает совершенствоваться структура кристаллита графита, приближаясь к идеальной кристаллической решетке. Расстояние между слоями кристаллита графита уменьшается, приближаясь к теоретическому значению. Раз-

Рис. 9.9. Схема строения карбонизованных углеродных материалов



меры кристаллитов графита увеличиваются как за счет аморфного углерода, так и преимущественно путем слияния более мелких кристаллитов.

В отличие от идеализированного строения углеродных материалов реальный кристаллит графита наряду с трехмерно-упорядоченными слоями, которые образуют его ядро, содержит также периферийную часть. Образую химические связи она обеспечивает связывание соседних кристаллитов графита в дискретный элемент структуры материала. Поэтому графит можно рассматривать как химическое соединение, состоящее из большого числа повторяющихся структурных единиц — кристаллитов графита с боковыми углеродными цепочками. Этому определению удовлетворяют полимеры. Графит относится к неорганическим полимерам.

Полимерная природа графита установлена сравнительно недавно, что объясняется сложностью объекта исследования. Однако приложение к изучению графита теоретических положений науки о полимерах уже привело к получению принципиально новых результатов. В частности, разработаны теоретические основы и технологические приемы управления надкристаллитным строением углерода. Это позволило получить монолитный углеродный материал с квазиизотропными свойствами и кристаллоориентированные углеродные волокна с рекордными значениями физико-механических свойств. Соотношение ядра и периферийной части кристаллитов графита при их полимерном сочетании зависит от условий термической обработки углеродного материала. С повышением температуры обработки количество боковых углеродных цепочек кристаллитов графита уменьшается.

9.4.3. Техническое применение

Уникальные свойства графита обеспечивают его широкое применение в современной технике. В машиностроении графит используется не только в виде самостоятельного конструкционного материала для изготовления деталей наиболее ответственных уз-

лов машин и механизмов, но и в качестве вспомогательного материала в разнообразных технологических процессах формования металла в виде детали определенной конфигурации, а также является важнейшим компонентом композиционных материалов, которые широко применяются в передовых отраслях современного машиностроения.

Конструкционный графит обеспечивает работоспособность многих узлов и агрегатов массового машиностроения. Благодаря его использованию решаются также и многие проблемы по созданию принципиально новых машин и механизмов современной техники.

Антифрикционные детали. В большинстве машин и механизмов современной техники имеются движущиеся части. Сопротивление их движению, пропорциональное силе трения контактирующих поверхностей, определяет в большой мере уровень энергопотребления и ресурс работы машины.

Антифрикционные свойства графита обеспечивают его широкое применение в конструкциях машин самых разных отраслей техники.

Углеродистые материалы используют в узлах трения машин, где смазывание трущихся поверхностей не допускается рабочими параметрами эксплуатации узла (высокие или, наоборот, низкие температуры, наличие агрессивной рабочей среды и др.) или техническими требованиями к перерабатываемому продукту (пищевые и специальные производства). Применение углеродных антифрикционных материалов в машиностроении дает большой экономический эффект.

Общим недостатком порошковых антифрикционных графитов является их высокая пористость. Наряду со снижением прочности и износостойкости наличие пористости обуславливает проницаемость графита для рабочих сред узла трения, что в ряде случаев нежелательно. Повышение плотности графитов в процессе многократной технологической обработки, состоящей из циклов пропитки жидкими углеводородами и термической обработки, приводит к уменьшению газопроницаемости на три-четыре порядка до минимального значения $1 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Газопроницаемость антифрикционных графитов устраняют полностью путем их однократной пропитки термореактивными полимерами без последующей термической обработки или насыщения сплавами антифрикционного назначения. Однако это резко снижает рабочую температуру эксплуатации порошковых графитов до температуры термического разложения полимера или плавления металла. Например, при пропитке порошкового графита баббитом Б83, антифрикционным сплавом СО5 (95 % свинец, 5 % олово) и бронзой БрС30 допустимые рабочие температуры узла трения с пропитанным графитом не должны превышать соответственно 220; 260 и 450 °С.

Путем пропитки искусственного графита расплавленным кремнием получают силицированный графит.

Силицированные графиты выделяются среди антифрикционных материалов высокой износостойкостью, особенно в абразивных средах. Данные графиты обладают высокой химической стойкостью, вследствие чего широко используются в химическом машиностроении в условиях жидкостного трения. Особенностью конструктивного оформления пар трения с силицированным графитом является необходимость применения контртела из силицированного же графита.

К недостаткам изделий из силицированного графита следует отнести их повышенную хрупкость и необходимость алмазной обработки. В условиях сухого трения силицированные графиты нерабоспособны.

Силицированные графиты получили широкое применение в конструкции погружных электронасосов, которые используют при бурении скважин.

В машиностроении определились следующие экономически эффективные технические решения узлов трения с применением углеродных антифрикционных материалов: вкладыши подшипников скольжения, подвижные уплотнения и рабочие поверхности опор с газовой смазкой.

В подшипниках скольжения антифрикционные углеграфитовые материалы используют в виде сменных вкладышей простой геометрической формы.

Уплотнения служат для изолирования рабочих полостей машины одной от другой или от внешней среды. Все многообразие конструкций уплотнительных устройств можно разделить на две группы: уплотнения штоков возвратно-поступательного движения и уплотнения вращающихся валов.

Уплотнения штоков изготавливают в виде целых или разрезных колец. Применение колец из самосмазывающегося материала позволяет отказаться от смазки цилиндров машинным маслом и использовать компрессоры для сжатия кислорода (контакт кислорода с замасленной поверхностью приводит к взрыву), а также воздуха, азота, диоксида углерода и других газов.

Наиболее обширной областью применения углеродных уплотнительных элементов являются торцовые уплотнения вращающихся валов. В качестве торцовых уплотнений могут быть использованы только газоплотные материалы, такие как пропитанные металлами и полимерами порошковые материалы и монолитные углеродные материалы квазиизотропного строения. Изотропные разновидности пирографита являются эффективным антифрикционным материалом для торцовых уплотнений, работающих при высоких окружных скоростях вращения и высоких параметрах рабочей среды.

Перспективными опорами вращающихся валов, получивших применение в современном машиностроении, являются **газодинамические подшипники**. В установившемся режиме работы газодинамического подшипника вращающийся вал опирается на упругую газовую прослойку между валом и вкладышем подшипника. Режим газовой смазки реализуется только при числе оборотов вала выше критического значения. При пуске и остановке газовая смазка отсутствует и подшипник работает в режиме сухого трения.

К основным достоинствам газодинамических подшипников следует отнести отсутствие потерь на трение, работоспособность конструкции в широком диапазоне температур и практическое отсутствие ограничений по диаметру вала. Следует однако отметить, что изготовление газодинамических подшипников требует высокой культуры машиностроительного производства.

Окружные скорости вращения вала в газодинамических подшипниках могут достигать 300 м/с, а масса ротора — до 1 т, частота вращения — до $1 \cdot 10^6$ мин⁻¹.

Материалы газодинамического подшипника должны обладать низким коэффициентом трения и иметь незначительный износ при пуске и остановке машины, а также характеризоваться размерной и структурной стабильностью материала при кратковременных касаниях высокооборотного вала. Наиболее полно этим требованиям удовлетворяют углеграфитовые материалы.

Важным преимуществом углеграфитовых вкладышей газодинамических подшипников является отсутствие схватывания с металлической поверхностью вала при кратковременном касании в аварийной ситуации.

Фрикционные детали. Без фрикционных материалов, обеспечивающих работоспособность тормозных устройств, надежное функционирование современных машин и механизмов невозможно. В условиях повышения рабочих параметров машин в результате неуклонного развития науки и техники предъявляются жесткие требования к эксплуатационным характеристикам фрикционных материалов.

Технические требования наиболее массовых потребителей фрикционных материалов, таких как автотракторное и дорожно-транспортное машиностроение, удовлетворяются эксплуатационными свойствами асбофрикционных материалов.

Однако для большинства современных машин характерны экстремальные режимы торможения. Например, локальная температура в авиационных тормозах современных транспортных самолетов достигает 1 100 °С, а в тормозах сверхзвукового истребителя — превышает 1 200 °С. В этих условиях вследствие низкой теплостойкости связующих асбофрикционные материалы теряют стабильность фрикционных свойств и быстро изнашиваются.

Потенциальные возможности углерода реализованы в конструкции тормозного устройства с применением углерод-углеродных композитов. Композит состоит из каркаса на основе углеродного волокна и цементирующей волокна в единый монолит углеродной матрицы. Применение углеродных волокон обеспечивает высокую прочность композита, достаточную для использования его в виде самонесущих дисков, которые выполняют как фрикционные, так и конструктивные функции. Это упрощает конструкцию и повышает надежность тормозного устройства. Конструкция обладает высокой фрикционной эффективностью. Углерод-углеродные композиты применяются преимущественно в качестве авиационных тормозов большегрузных транспортных самолетов и сверхзвуковых истребителей. В последнее время наметилась тенденция их применения в спортивных автомобилях.

Электротехническая промышленность. Сочетание хороших антифрикционных свойств с высокой электропроводностью является предпосылкой для широкого применения углеграфитовых материалов в качестве токопроводящего элемента скользящего электроконтакта подвижной и неподвижной частей электрических машин, который называют *щеткой*. Щетки имеют все электрические машины постоянного тока и большинство электромашин переменного тока. Щетки являются наиболее массовой продукцией углеграфитовой промышленности, которая используется в электротехническом машиностроении.

Другой обширной областью применения углеграфитовых материалов в электротехнике являются высокоинтенсивные источники света. Углеродные элементы высокоинтенсивных источников света, использующих электродуговой разряд, называют *осветительными углями*.

В электровакуумном машиностроении для изготовления анодов и сеток электровакуумных приборов нашли широкое применение углеграфитовые материалы, что обусловлено такими их свойствами, как хорошая теплопроводность, высокая излучательная способность, слабо выраженная электронная эмиссия, большая работа выхода электронов.

Химическая промышленность. Химическая инертность графита обеспечивает широкое применение углеграфитовых материалов в химическом машиностроении. Основную номенклатуру изделий химического машиностроения на основе углеграфитовых материалов составляет теплообменная аппаратура разного назначения. Графит обладает достаточно высокой теплопроводностью для эффективного применения в теплообменниках.

Однако порошковые графиты вследствие высокой пористости проницаемы для рабочих сред теплообмена и без предварительной обработки не могут быть использованы в теплообменной аппаратуре. Порошковые графиты пропитывают полимерами или

металлами, что придает им непроницаемость, но снижает коррозионную стойкость и допустимую рабочую температуру эксплуатации конструкции. Теплопроводность графита после пропитки сохраняется.

Энергетическое машиностроение. Неуклонный рост рабочих параметров теплоэнергетических процессов тепловых машин, таких как паровые и газовые турбины, двигатели внутреннего сгорания, авиационные и ракетные двигатели и другие, требует усиления их тепловой защиты. Наиболее жесткие требования к теплозащитным материалам предъявляет ракетно-космическая техника. По мере развития энергетического машиностроения наблюдается постепенное сближение требований к тепловой защите энергетических установок и аппаратов космической техники.

Для решения ряда технических задач графит в настоящее время является единственным теплозащитным материалом, способным выдержать заданные тепловые потоки при умеренных скоростях разрушения.

Самыми энергонапряженными узлами космических летательных аппаратов являются головная часть ракеты, сопло реактивного двигателя твердого топлива и внешняя поверхность спускаемого жилого отсека космического корабля. В этих узлах наиболее широко распространенным и перспективным компонентом теплозащитных материалов является графит.

В качестве высокотемпературной тепловой защиты тепловых машин применяют углеродсодержащие композиты на полимерной и углеродной матрицах преимущественно с волокнистым наполнителем. Углерод-углеродные композиты используют для тепловой защиты в условиях экстремальных тепловых потоков, а для менее энергонапряженных узлов и деталей тепловых машин применяют углепластики.

Атомная промышленность. Для современного общества и обеспечивающего его потребности промышленного производства характерен высокий уровень энергопотребления. Необходимой предпосылкой для дальнейшего развития промышленности является опережающий рост производства и потребления электроэнергии. В настоящее время основным производителем электрической энергии остаются тепловые электростанции, сжигающие органическое топливо, запасы которого ограничены. По некоторым оценкам ресурсы ископаемого топлива будут исчерпаны в течение ближайших 100 лет.

Одним из путей производства электроэнергии в условиях дефицита органического топлива является атомная энергетика, которая значительно сокращает расход природного сырья. Для суточной работы электростанции мощностью 1 млн кВт расход ядерного горючего составляет 100 кг против 10 тыс. т каменного угля для тепловой электростанции. Однако запасы ядерного горючего

также небеспредельны. Радикальным направлением решения проблемы возможного в перспективе энергетического голода является использование для производства электроэнергии реакции синтеза ядер химических элементов — управляемой термоядерной реакции.

В 1954 г. вступила в строй первая в мире советская атомная электростанция с уран-графитовым реактором.

Основной частью атомного реактора является многотонная графитовая кладка. В частности, в первом отечественном реакторе использовано 450 т графита.

Широкое применение графита в реакторостроении обусловлено такими его специфическими свойствами, как малое сечение поглощения нейтронов, хорошая замедляющая способность, высокие теплофизические свойства, а также сырьевая доступность.

Углеродистые материалы обладают достаточной механической прочностью для сборки из них самонесущих конструкций. Отсутствие несущего стального корпуса, вес которого для реакторов другого типа при равной мощности достигает 500 тс, является важным технико-экономическим преимуществом уран-графитового реактора.

Источником тепловой энергии в атомном реакторе служит тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ), который состоит из ядерного горючего, помещенного в оболочку. Назначение оболочки заключается в надежной изоляции ядерного топлива и продуктов его радиоактивного распада от проникновения в теплоноситель. В качестве защитной оболочки ТВЭЛов используют графит. Для уменьшения газопроницаемости графитовых оболочек ТВЭЛов применяют их насыщение пироуглеродом, что уменьшает газопроницаемость графита.

Источником энергии в термоядерном реакторе служит водородная плазма, нагретая до температуры порядка 10^8 К. При таких температурах термоядерная реакция синтеза атомных ядер является самоподдерживающейся. При полном превращении 1 г водорода в гелий выделяется теплоты примерно в 10 раз больше, чем при делении 1 г урана-235. Исходным сырьем для получения энергии в термоядерном реакторе служит водород, запасы которого практически неограниченны.

Однако термоядерная реакция прекращается при снижении температуры плазмы в результате излучения энергии примесями, которые попадают в плазму из-за испарения материала стенок реакционного канала. Высокий уровень загрязнения плазмы примесями приводит к тому, что для поддержания температуры плазмы на уровне, необходимом для протекания самоподдерживающейся реакции, расходуется больше электроэнергии, чем получается в результате самой термоядерной реакции.

Термоядерные реакторы типа Токамак предложены и разработаны в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова. Основной его частью является реакционная камера в форме тора (бублик), что отражено в названии этого типа реактора. Для ограничения температуры нагрева стенок реакционной камеры термоядерные реакторы работают в импульсном режиме. Для создания экономически эффективного термоядерного реактора необходимо продлить «время жизни» самоподдерживающейся реакции синтеза ядер.

Облицовка стенки реакционного канала термоядерного реактора углеродными материалами новейших марок позволила до 5 раз увеличить число полезных импульсов.

Медицинская промышленность. Уровень развития современной техники позволяет приступить к созданию искусственных аппаратов, выполняющих определенные функции естественных органов человека. Из углеграфитовых материалов изготавливают основные конструктивные элементы, обеспечивающие работоспособность медицинских аппаратов, которые исполняют две главные функции живого организма — циркуляцию крови и очищение организма от образовавшихся в нем или поступивших извне токсичных веществ.

Аппараты, заменяющие насосную функцию сердца, называют *искусственным сердцем*. Аппараты для удаления из организма шлаков — азотистых продуктов белкового обмена получили название *искусственная почка*. *Искусственной печенью* называют аппараты, выводящие из организма токсичные вещества.

Основной предпосылкой для использования углеграфитовых материалов в медицинском аппарате любого назначения является их нетоксичность, что является следствием химической инертности графита. Кроме того, для применения в конструкции искусственного сердца углеграфитовый материал должен обладать тромборезистентностью, т. е. способностью не образовывать тромбы при контакте с нативной кровью. Применение углеграфитового материала в аппаратах «искусственная почка» и «искусственная печень» требует большой его сорбционной емкости.

Попытки создания аппаратов, заменяющих живое сердце, предпринимались еще до начала XIX в. Главным препятствием на пути создания искусственного сердца является отсутствие тромборезистентных материалов, способных длительное время работать внутри организма. Наиболее жесткие требования предъявляются к конструкционным материалам входных и выходных клапанов искусственного сердца, которые обеспечивают однонаправленный ток крови.

Сердечный клапан выполняет технические функции обратного клапана, открываемого и закрываемого током крови. Основным элементом искусственного клапана сердца является запира-

ющий элемент, который должен выдерживать около 40 млн двойных (при открывании и закрывании клапана) ударов в год. Его работоспособность обеспечивают новейшие марки углеродных материалов. Токсикологические испытания подтвердили их биологическую инертность, тромборезистентность подтверждена многочисленными клиническими испытаниями искусственных клапанов сердца. Ресурс безотказной работы искусственных клапанов сердца соизмерим с продолжительностью жизни человека.

В искусственной почке кровь очищается от шлаков. В современных аппаратах очищение крови основано на сорбции шлаков активированным углем.

Наряду со шлаками активированный уголь хорошо сорбирует также токсичные вещества разного происхождения, т. е. выполняет и функцию печени. На этом основано применение аппаратов с активированным углем для скорой помощи и последующего лечения острых отравлений.

Травмы и болезни нарушают нормальное функционирование органов человека. Эндопротезы предназначены для замены необратимо пораженной части органа. Эндопротезы (от греч. *endon* — внутренний) выполняют свои функции, находясь в прямом контакте с жидкими средами и тканями организма. Наряду с общими требованиями к конструктивным свойствам материал эндопротезов должен удовлетворять специфическим требованиям биологической совместимости с организмом: не изменять своих свойств в рабочей среде организма, быть нетоксичным и не вызывать реакций отторжения.

Большинство применяемых в хирургии материалов удовлетворяют этим требованиям не в полной мере. Улучшить биологические свойства этих материалов позволило введение химически и биологически инертного углеродного компонента в состав композита. Углеродсодержащие композиты применяют в виде защитного покрытия эндопротезов, зернистого или волокнистого наполнителя в полимерной матрице; используют в медицине также и углерод-углеродные композиты.

Композиты с наполнителем из углеродного волокна на полимерной матрице, которые по физико-механическим свойствам близки к костной ткани, начинают вытеснять в ортопедии стальные конструктивные элементы протезов. В отличие от металлических протезов углеродсодержащие композиты обладают остеогенной активностью, вырастают в окружающие живые ткани.

Основными областями применения волокнистых углерод-углеродных композитов в медицине являются травматология и ортопедия. По прочности они в 3 раза превышают костные ткани. Имеется возможность получения заданной реальными условиями работы эндопротеза величины анизотропии прочности композита путем изменения схемы его армирования.

Углеродные волокна используют в качестве протеза сухожилий и связок. Для повышения прочности волокон их покрывают пленкой пироуглерода, что увеличивает прочность углеродных волокон до 10%. Волокнистые углерод-углеродные композиты стимулируют восстановительный рост сухожилий и связок. Углеродные волокна служат каркасом для роста новой органической ткани.

Промышленное освоение районов Крайнего Севера, Востока и Сибири страны связано с длительным пребыванием линейного персонала производственных объектов в условиях низких и сверхнизких температур. Жизнедеятельность человека в арктических климатических зонах, а также в условиях морских глубин и космоса практически невозможна без специальных технических устройств для обогрева людей и техники. В последние годы в качестве нагревательных элементов таких устройств используют углеродную ткань.

Графит широко применяют также в технологии машиностроения во многих процессах формообразования металлических материалов конструкционного назначения в готовую деталь заданных геометрических размеров.

Литейное производство. Литье является одним из наиболее экономичных способов формообразования деталей машин и поэтому широко применяется в машиностроении. Практически все машины и приборы имеют литые детали.

Литые детали получают путем заливки жидкого металла в литейные формы. Для плавки металла используют дуговые и индукционные электрические печи.

В дуговых печах для подвода электроэнергии в зону электродугового разряда используют графитовые электроды, а для плавки цветных металлов и сплавов, как и в индукционных печах, используют графитовые тигли.

Графитовые тигли находят применение также для плавки карбидообразующих металлов, в том числе таких сильных карбидообразователей, как титан, цирконий, ниобий, молибден.

Физико-химические свойства расплавленного титана крайне ограничивают выбор материала для плавильных тиглей. Длительному контакту с расплавленным титаном может противостоять только графит.

Рабочие стенки литейной формы при заливке нагреваются до температуры жидкого металла, например для алюминиевых сплавов она составляет около 700 °С, чугуна — 1400 °С, стали — 1600 °С, а для высокотемпературных сплавов на основе титана, циркония, ниобия, урана, молибдена, вольфрама температура заливки 1700...3500 °С. Механическая прочность всех известных огнеупорных материалов, характеризующая пределом прочности при растяжении, уже при температуре разлива стали резко снижается, а при температурах выше 1700 °С приближается к нулю.

Аномальный рост прочности искусственного графита с повышением температуры, а также химическая его инертность делают графит незаменимым материалом для изготовления литейных форм в производстве деталей из высокотемпературных сплавов.

Структура и свойства отливки определяются качеством литейной формы. Более половины всего брака отливок прямо или косвенно связано с качеством формовочных материалов. Наиболее распространенным дефектом отливок является пригар — проникновение и кристаллизация в порах литейной формы жидкого металла или продуктов его взаимодействия с материалом литейной формы. Введение в состав формовочной смеси определенного количества углерода позволяет устранить пригар.

Углерод находит применение в качестве карбюризатора при производстве синтетических чугунов, которые получают путем плавки стальных отходов с последующим науглероживанием.

Графит широко применяется в качестве огнеупорного материала для футеровки плавильных печей металлургического передела литейного производства и в качестве конструкционного материала вспомогательных устройств, контактирующих с жидким металлом, таких как разливочная воронка, стопор разливочного ковша, футеровка чугунных и шлаковых желобов. Из графита изготавливают защитные наконечники термопар для измерения температуры жидких чугуна и шлака.

Основным недостатком графита, снижающим ресурс работы изготовленных из него деталей металлургического оборудования, является окисляемость. Поэтому в металлургии наряду с графитовыми огнеупорами широко используют теплозащитные углеродсодержащие композиты.

Обработка давлением. Технологический процесс формообразования деталей путем обработки давлением характеризуется высоким выходом годного и большой производительностью. Поэтому он широко распространен в промышленности. Обработке давлением подвергают около 90 % всей выплавляемой стали.

Для реализации процессов обработки металлов давлением необходимо применение смазывающих средств на поверхности контакта обрабатываемого металла и инструмента для уменьшения потерь мощности оборудования на трение. Условия контактного трения оказывают большое влияние на стойкость инструмента. Предельным случаем внешнего трения является сваривание рабочих поверхностей обрабатываемого металла и инструмента, которое наблюдается преимущественно в процессах горячей деформации металлов. Особенно склонны привариваться к металлу инструмента стали с высоким содержанием никеля, сплавы на основе магния и алюминия в процессе горячейковки.

Наиболее широко применяемой в процессах обработки металлов давлением твердой смазкой является графит. Простейшим спо-

собом применения графита является использование суспензии порошка естественного или искусственного графита в жидкости.

Несмотря на хорошие антифрикционные и технологические свойства, эксплуатационные показатели графитовых суспензий не соответствуют современным требованиям. К прогрессивным видам твердой смазывающей среды относятся коллоидно-графитовые препараты.

Хорошей адгезией (сцепление разнородных тел) с раскаленным металлам обладает только коллоидный графит. Поэтому коллоидно-графитовые препараты получили широкое применение при горячем волочении металлов. Получение волочением тонкой вольфрамовой проволоки оказалось возможным только с помощью коллоидно-графитовых препаратов. Аналогичная технология применяется при горячем волочении молибденовой проволоки и проволоки из инструментальных сталей.

Механическая обработка. На машиностроительных заводах трудоемкость обработки резанием достигает 60 % общей трудоемкости изготовления машин.

Для процесса резания характерно выделение большого количества теплоты. До 80 % выделяемой теплоты расходуется на нагрев стружки, однако температура режущих лезвий инструмента, непрерывно находящихся в зоне резания, вследствие низкой теплопроводности инструментального материала, из которого изготовлен инструмент, может превысить его теплостойкость.

Температура резания оказывает решающее влияние на изнашивание инструмента. Для снижения температуры инструмента его охлаждают с помощью смазочно-охлаждающих технологических сред (СОТС), одним из компонентов которых является графит. Использование коллоидного графита в составе СОТС увеличивает стойкость режущего инструмента до 5 раз.

Необходимо отметить принципиальную возможность создания самосмазывающегося инструмента путем введения в состав его материала графита. Об этом свидетельствует увеличение в 2 раза срока службы абразивных кругов для сухого шлифования при их насыщении коллоидным графитом.

Электроэрозионная обработка, впервые предложенная советскими учеными Б. Р. Лазаренко и Н. И. Лазаренко, основана на разрушении металла под действием импульсных искровых электрических разрядов между обрабатываемой заготовкой-анодом и инструментом-катодом электрической цепи. Конфигурация детали повторяет профиль рабочей поверхности инструмента. Электроэрозионную обработку применяют для изготовления деталей сложной формы из труднообрабатываемых обычными способами материалов.

Катод из порошкового графита по износостойкости в сотни раз превосходит металлический инструмент.

Термическая и химико-термическая обработка. Прогрессивным методом упрочнения металлических деталей является вакуумная термическая обработка. Объем машиностроительной продукции, подвергаемой вакуумной термической обработке, достигает 30 %. Тепловым агрегатом являются вакуумные печи сопротивления с графитовым нагревателем. Технико-экономическая эффективность применения таких печей обусловлена их малой тепловой инерционностью, что достигается использованием в конструкции малотеплоемких материалов, таких как нагреватели из графитовых тканей и тонкостенные графитовые трубы в сочетании с теплоизоляцией из графитового войлока. Другим преимуществом печей с графитовыми нагревателями является высокая работоспособность графита в парах масла, которые выделяются в процессе закалки сталей.

Процессы химико-термической обработки являются основным методом упрочнения рабочей поверхности металлических деталей машин. Наиболее широкое применение в промышленности получили технологические процессы, основанные на насыщении упрочняемой поверхности металла атомным углеродом, — цементация и нитроцементация. В этих процессах углеродный порошок входит в состав карбюризатора.

9.5. Конструкционная керамика

9.5.1. Виды конструкционной керамики

Керамические материалы, технологические и эксплуатационные свойства которых могут обеспечить их работоспособность в качестве деталей машин, называют конструкционными.

Характерной классификационной особенностью конструкционной керамики является высокая температура плавления. Тугоплавкие соединения разделяют на кислородсодержащие и бескислородные. К кислородсодержащим тугоплавким соединениям относятся однофазные оксиды: простые (Me_xO_y) и сложные ($mMe'_xO_y \cdot nMe''_xO_y \cdot \dots \cdot Me'''_xO_y$), а также их смеси. К бескислородным тугоплавким соединениям относят карбиды (Me_xC_y), нитриды (Me_xN_y) и интерметаллиды ($Me_xMe'_y$), где $Me' = B, Si, Al, Be$ и др., а сами интерметаллиды носят название соответственно бориды, силициды, алюминиды, бериллиды и др. К высокотемпературной керамике относятся также углеграфитовые материалы, которые состоят практически из одного химического элемента — углерода в аллотропной модификации графита, однако по технологии получения и комплексу свойств имеют характерные для керамики особенности.

Оксидная керамика, получаемая спеканием природных глин или их смесей с разными минералами, известна примерно 7 тысяче-

леть и традиционно широко используется в строительстве, а также в промышленном производстве в качестве тепло- и электроизоляционного материала. Однако низкая теплопроводность и высокое значение температурного коэффициента линейного расширения обуславливают ее плохую термическую прочность, что значительно ограничивает потенциальные возможности конструкционного применения оксидной керамики в тепловых машинах.

Конструкционное применение, особенно для изготовления высокотемпературных деталей тепловых машин, имеет преимущественно бескислородная керамика (рис. 9.10), которую получают путем спекания порошков тугоплавких химических соединений.

Наиболее прочные бескислородные химические соединения образуют легкие элементы III, IV, V групп Периодической системы. Атомы бора, углерода, азота, кремния и алюминия в бескислородных химических соединениях связаны прочной ковалентной связью, что придает им высокие показатели твердости, модуля упругости и теплопроводности при низком температурном коэффициенте линейного расширения. Эти свойства обеспечивают стабильно высокие значения физико-механических свойств бескислородной керамики в широком интервале температур.

Из сравнения основных физико-механических свойств оксидной и бескислородной керамик конструкционного назначения следует, что наиболее характерной особенностью высокотемпературного поведения оксидной керамики является высокая стойкость в окислительных средах. Это обусловлено максимальным насыщением оксидной керамики кислородом, который является самым сильным окислителем в высокотемпературной области, в пределах стехиометрического соотношения соответствующего оксида. Высокая окислительная стойкость оксидной керамики эффективно реализуется при ее использовании в качестве огнеупоров.

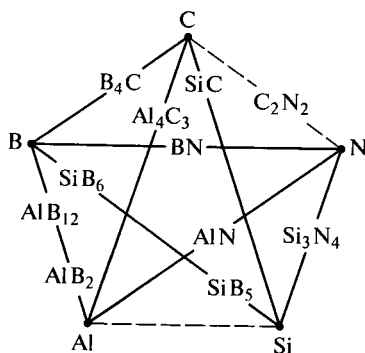


Рис. 9.10. Система компонентов бескислородной керамики

Таблица 9.1

Основные физико-механические свойства оксидной и бескислородной керамики конструкционного назначения

Состав	Плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии* ¹ , $\sigma_{сж}$, МПа	Температура плавления, °С	Коррозионная стойкость в разных средах		
				Кислоты	Щелочи	Расплавы металлов
Al ₂ O ₃	3,8	530	2 000	Хорошая	Хорошая	Хорошая
ZrO ₂ * ²	5,0	210	2 700	»	»	»
B ₄ C	2,5	1 810	2 450	»	Удовлетворительная	Нет сведений
SiC	3,2	1 050	2 750* ³	»	»	Удовлетворительная
Si ₃ N ₄	3,2	570	1 900* ³	»	»	Хорошая

*¹ Прочность зависит от технологии получения.

*² Свойства зависят от вида и количества стабилизатора.

*³ Разлагается без плавления.

Крупнотоннажное производство огнеупоров основано на использовании оксидов всего трех металлов — кремния, алюминия и кальция, хотя простые оксиды с температурой плавления более 1 700 °С могут образовывать 24 химических элемента Периодической системы и существует множество сложных оксидов с не меньшей температурой плавления.

Конструкционное применение получила оксидная керамика на основе, главным образом, двух оксидов: Al₂O₃ и ZrO₂ (табл. 9.1).

В отличие от оксидной керамики, сырьем для производства которой служат оксиды, входящие в состав природных минералов, порошкообразный компонент бескислородной керамики получают искусственно.

Из бескислородных тугоплавких соединений в качестве основы для производства конструкционной керамики наибольший практический интерес представляют карбид бора, нитрид кремния (см. табл. 9.1) и карборунд, свойства которого рассмотрены в подразд. 9.2.

Карбид бора имеет химическую формулу B₄C. Его характерной особенностью является высокая твердость. По твердости и абразивной способности карбид бора превосходит все абразивные материалы за исключением алмаза и кубического нитрида бора (табл. 9.2).

**Твердость и относительная (по сравнению с алмазом)
абразивная способность абразивов**

Материал	Твердость HV	Абразивная способность
Алмаз	100 000	1,0
Кубический нитрид бора	92 500	0,6
Карбид бора	42 000	0,5
Карборунд	35 000	0,25
Корунд	23 000	0,15

Карбид бора инертен к воздействию кислот, в окислительных средах он начинает окисляться с 500 °С, при нормальной температуре медленно реагирует со щелочными средами, но легко разлагается в кипящих растворах и расплавах щелочи, устойчив в контакте с расплавами многих металлов. С хлором он начинает взаимодействовать с 1 000 °С, а с азотом — при температурах выше 1 200 °С. Температура плавления карбида бора 2 450 °С.

Карбид бора получают путем прокаливания смеси нефтяного кокса и оксида бора в электрических печах сопротивления при температурах около 2 600 °С. Получаемый продукт представляет собой сплавленную массу с раковистым изломом, которую затем измельчают.

При высоких температурах порошок карбида бора самоспекается под давлением, поэтому детали из него получают горячим прессованием без применения какого-либо связующего вещества.

Нитрид кремния Si_3N_4 имеет две аллотропные модификации. При 1 550 °С модификация $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, существующая при нормальных условиях, переходит в модификацию $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Обе аллотропные модификации имеют гексагональную кристаллическую решетку, плотность нитрида кремния 3,2 г/см³. При аллотропном превращении плотность изменяется незначительно (облице в четвертой цифре после запятой). Нитрид кремния сублимирует при 1 900 °С, термопрочен: выдерживает до 100 теплосмен от 1 000 °С до нормальной температуры. Окислительная стойкость нитрида кремния при температурах до 1 400 °С характеризуется как отличная. Максимальная рабочая температура при эксплуатации в нейтральной или восстановительных средах — 1 700 °С.

Следует отметить, что нитрид кремния обладает высокой твердостью. С одной стороны, это увеличивает его эрозионную стойкость, а с другой — затрудняет механическую обработку.

Обратим внимание, что высокотемпературная обработка порошкообразных компонентов является классификационным при-

знаком керамической технологии и полученных по этой технологии материалов. Обжиг ускоряет физико-химические процессы и делает возможной консолидацию зерен порошка в единый монолит керамического материала.

Следует также отметить, что в последние годы стали использовать неорганическое связующее, благодаря чему из технологии керамики исключена операция термической обработки.

Неорганическое связующее (НС) состоит из порошкообразного компонента и второго компонента жидкой консистенции. Смесь компонентов затвердевает в результате их химического взаимодействия при температуре окружающей среды. «Временем жизни» смеси можно управлять в широких пределах, а следовательно, физико-механическими свойствами получаемого с НС материала также можно управлять в широких пределах как путем модифицирования свойств компонентов НС, так и подбором оптимального для данного НС состава наполнителя. Рабочая температура НС составляет 2 000 °С.

Реализация потенциальных возможностей НС в свойствах связанного им материала определяется правильным выбором компонентов НС и соответствующего им наполнителя.

Связанные НС материалы получают прессованием в виде панелей, блоков разной конфигурации и труб. Трубы могут быть изготовлены также путем намотки волокнистого наполнителя. Литейные композиции на основе НС обеспечивают получение еще более широкого ассортимента изделий, в том числе крупногабаритных конструкций.

9.5.2. Техническое применение

Использование конструкционной керамики в машиностроении наиболее эффективно решает проблемы повышения ресурса работы ответственных деталей современной техники в условиях воздействия абразивных сред и высоких температур.

Большинство современных машин имеют подвижные детали. Трение рабочих поверхностей движущихся деталей вызывает их изнашивание, интенсивность которого определяет ресурс работы машины. Главной причиной изнашивания детали является физико-химическое воздействие ответной детали или рабочей среды.

Основным направлением увеличения износостойкости деталей машин является повышение твердости материала детали. Конструкционная керамика по твердости находится вне конкуренции со всеми известными материалами конструкционного назначения.

Потребность в повышении износостойкости основных деталей, лимитирующих ресурс работы машины в целом или всего техно-

логического процесса, испытывают многие отрасли современной техники.

Нефтегазовая промышленность. К наиболее изнашиваемым деталям технологического комплекса оборудования по добыче нефти и газа относятся штуцерные втулки фонтанной арматуры нефтепромыслового оборудования. Втулки работают и активно изнашиваются под воздействием гидро- и абразивного, коррозионного и температурного воздействия рабочей среды. Ресурс работы штуцера из стали 40X при наличии в струе добываемой нефти около 2 % песка не превышает 2 ч. Штуцерная втулка из корунда в этих условиях работает в 10 раз дольше.

Текстильное машиностроение. К основным изнашиваемым деталям текстильных машин относятся нитепроводы, которые в условиях воздействия химических реагентов контактируют с нитью при скорости до 1 км/мин. Нитепроводы из традиционных материалов — фарфора, стекла и пластмасс удовлетворительно работают при производстве натуральных волокон, но не обеспечивают требуемой производительности в условиях производства синтетических волокон из-за более агрессивных химических сред и высокого абразивного воздействия синтетических волокон.

Материал нитепроводов должен обладать высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью, должен в течение ресурса работы сохранять размерную точность, иметь низкое электрическое сопротивление и быть дешевым.

Наиболее полно этим требованиям удовлетворяет конструкционная корундовая керамика.

Сельскохозяйственное машиностроение. Изнашивание деталей сельскохозяйственных машин связано, в основном, с абразивным воздействием почвы на их рабочие органы и воздействием ядохимикатов на распылительные устройства машин при проведении работ по химической защите растений. Для изготовления распылительных устройств используют корунд. Керамические сопла распылителей ядохимикатов по ресурсу безотказной работы превосходят металлические и полимерные аналоги до 15 раз.

Для упрочнения режущей кромки почвообрабатывающего инструмента также используется корунд. Ресурс работы корундового инструмента в 6 раз превышает долговечность серийных стальных деталей. Следует однако отметить, что наличие в почве камней размером более 10 мм приводит к хрупкому разрушению корундовой части почвообрабатывающего инструмента.

Станкостроение. По уровню основных свойств, необходимых для использования материала в конструкциях станков, керамика превосходит традиционные конструкционные материалы станкостроения.

Благодаря высокой твердости керамики размерная точность изготовленных из нее деталей сохраняется в течение длительного

времени. На размерную точность керамических деталей не влияет воздействие влаги и химикатов, так как керамика обладает коррозионной и химической стойкостью, чем выгодно отличается от чугуна и стали.

Модуль упругости керамики в 3 раза выше, чем у чугуна, а по температурному коэффициенту линейного расширения керамика находится на уровне твердых сплавов.

Отмеченные свойства позволяют использовать конструкционную керамику для изготовления высококачественного мерительного инструмента (концевые меры). Точность керамических мерительных инструментов составляет доли микрометра, а по ресурсу работы они до 30 раз превосходят аналогичные чугунные или стальные инструменты.

В конструкции прецизионных станков базовые опоры изготавливают из керамических деталей, что является залогом высокого класса их точности и повышенного ресурса работы.

Максимальный технико-экономический эффект от применения керамики в станко- и приборостроении обеспечивают керамические подшипники качения. В данном случае реализуется преимущество керамики перед железоуглеродистыми сплавами в плотности, она легче стали и чугуна в 2 раза. За счет низкой плотности керамики использование керамических подшипников вместо стальных снижает материалоемкость узла трения до 60 %, что резко снижает центробежные силы, особенно при высоких скоростях вращения. Поэтому керамические подшипники применяют преимущественно в конструкции высокооборотных машин, таких как турбины, компрессоры, обрабатывающие центры и др.

По ресурсу безотказной работы керамические подшипники превосходят стальные в 100 раз. Кроме того, керамические подшипники могут работать без смазывания при рабочих температурах до 1 000 °С, что исключается для стальных подшипников.

Основным материалом для изготовления керамических подшипников служит нитрид кремния. Его химическая инертность, высокие диэлектрические свойства, радиационная стойкость и парамагнитные свойства позволяют успешно использовать керамические подшипники в химическом, атомном и электротехническом машиностроении.

Химическая промышленность. В химической промышленности широко используется регулирующая и запорная арматура с рабочими элементами из конструкционной керамики (шаровые краны, поворотные заслонки, игольчатые клапаны и др.).

Целлюлозно-бумажная промышленность. Более 20 % мировой продукции бумаги выпускается на машинах с обезвоживающими и формующими элементами из корундовой керамики. Срок службы их составляет 10 лет, что значительно превышает долговечность металлических аналогов.

Уникальный комплекс свойств керамики позволяет использовать ее в высокотемпературной технике.

Жаропрочность и жаростойкость керамики представляет практический интерес для энергетического машиностроения.

Коэффициент полезного действия тепловых машин оставляет желать лучшего. Значительная часть тепловой энергии продуктов сгорания топлива не используется для совершения полезной работы в тепловой машине, а теряется в атмосфере с отработавшими газами тепловой машины.

Применение керамики в конструкции поршневых и газотурбинных двигателей внутреннего сгорания может резко повысить их экономичность за счет уменьшения теплоотдачи в окружающую среду и исключения системы охлаждения двигателя.

Однако, несмотря на огромный объем выполненных работ, материаловедческие проблемы создания двигателей внутреннего сгорания с максимальной реализацией свойств керамики в их конструкции не решены полностью, и оснащение их керамическими деталями происходит постепенно по мере технико-экономической готовности опытно-конструкторской разработки к серийному производству в промышленном масштабе.

Поршневой двигатель внутреннего сгорания. Заявленной целью использования керамики в конструкции поршневого двигателя является создание так называемого *адиабатного двигателя*. Теоретически в таком двигателе вся тепловая энергия продуктов сгорания топлива будет расходоваться на совершение полезной работы, т. е. теплоотдача двигателя в окружающую среду должна отсутствовать. В реальном варианте адиабатного двигателя отсутствует система принудительного охлаждения деталей, т. е. керамические детали газового тракта двигателя должны работать на пределе своих высокотемпературных свойств.

Высокая температура стенок камеры сгорания адиабатного двигателя должна приводить к самовозгоранию подаваемого в камеру сгорания топлива. Поэтому адиабатный двигатель не имеет системы зажигания, он работает по принципу дизеля.

В поршневом двигателе успешно решены технические проблемы как частичной замены металлических деталей керамическими в серийных машинах, так и полного отказа от системы охлаждения на опытном двигателе.

Использование керамических форсунок в дизелях снижает изнашивание этих деталей до 5 раз по сравнению с традиционными.

Толкатели клапанов из нитрида кремния изнашиваются до 30 раз меньше и они в 3 раза легче металлических толкателей.

Максимальное использование керамических деталей в двигателе 5-тонного грузовика позволило исключить из конструкции 361 деталь системы охлаждения, снизив материалоемкость на 153 кг.

Адиабатный двигатель грузовика дает экономию 35 % топлива по данным безаварийного пробега 20 тыс. км, в том числе по горным дорогам.

Для изготовления корпусных деталей двигателя наиболее перспективна керамика на основе стабилизированного диоксида циркония, который хорошо сопротивляется ударным нагрузкам.

Газотурбинный двигатель. Для изготовления ответственных деталей опытного двигателя — камеры сгорания, статора и ротора — используют керамику из карбида и нитрида кремния.

Статор из нитрида кремния отработан на рабочую температуру продуктов сгорания 1200 °С, а ротор из карбида кремния — на температуру 1100 °С.

Для повышения экономичности газотурбинных двигателей теплота выходных газов утилизируется во вращающихся теплообменниках. Воздух в камеру сгорания двигателя поступает нагретым, проходя через нагретый выхлопными газами канал теплообменника.

Теплообменники газотурбинных двигателей изготавливают из алюмосиликатной керамики или керамики из нитрида кремния. Наиболее приемлемой по комплексу эксплуатационных свойств считают керамику системы Si—Al—O—N, называемую *сиалоном*.

Атомное машиностроение. Свойства керамики позволяют эффективно использовать ее в условиях одновременного воздействия высоких температур и нейтронного облучения.

В конструкции топливных элементов и в несущих конструкциях атомных реакторов используют корундовую керамику.

В качестве экранов защиты от потока тепловых нейтронов применяют оксидную керамику на основе оксидов урана, тория, бериллия, гафния и магния.

Ракетостроение. К высокотемпературным материалам внешней тепловой защиты ракет предъявляются требования по радиопрозрачности. Тепловая защита должна сохранять радиопрозрачность в условиях нагрева тела ракеты до высоких температур в результате ее скоростного контакта с воздушной атмосферой.

Для радиопрозрачной тепловой защиты антенных обтекателей ракет используют корундовую керамику. Более перспективной считают циркониевую керамику, которая при нормальной температуре пропускает более 50 % электромагнитных волн с частотой менее 7 мкм, а в высокотемпературной области радиопрозрачна для волн с частотой менее 5 мкм.

При изготовлении силовых элементов корпусов ракет и элементов конструкции ракетных двигателей используют керамику на основе карбида кремния.

Броневая керамика. Уникальные свойства керамики нашли применение также в средствах защиты живой силы и техники от воздействия огнестрельного оружия. В данном случае реализованы

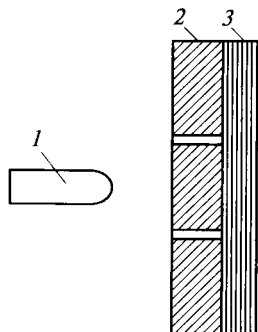


Рис. 9.11. Схема броневой защиты:
 1 — летящая пуля; 2 — керамические плитки; 3 — слой высокопрочной ткани

высокая твердость, высокая температура плавления и низкая плотность керамики.

Кинетическая энергия твердого тела, например, летящей пули 1 (рис. 9.11) или осколка снаряда, расходуется на ударное разрушение керамических плиток 2. От поражения образующимися осколками керамики объект защиты предохраняют слои высокопрочной ткани 3 из арамидных волокон типа кевлар. Керамическая бронезащита обладает высокой эффективностью. В частности, пластины корундовой керамики толщиной 6 мм защищают от поражения объекта пулей диаметром 5,6 мм, летящей со скоростью около 1 000 м/с.

Для защиты живой силы и техники сухопутных сил и военно-морского флота используют бронезащиту из корундовой керамики, для защиты танков от бронебойных снарядов применяют керамику из диборида титана, а жизненно важные органы управления и экипаж летательных аппаратов защищают керамикой из карбида кремния.

9.5.3. Технологические свойства

По комплексу свойств керамические материалы существенно отличаются от металлических материалов, что следует учитывать при конструировании и эксплуатации керамических деталей.

Наряду с несомненно положительными физико-механическими и химическими свойствами — тугоплавкостью, сверхтвердостью, низкой плотностью и высокой химической стойкостью — керамика имеет некоторые особенности структуры и свойств, которые привносятся технологией керамического производства.

Наиболее существенными отличиями керамики от металлов являются склонность к хрупкому разрушению, низкая термическая прочность, более высокий разброс свойств и существенная зависимость свойств от технологии получения. При проектировании деталей из керамики должны учитываться особенности структуры и свойств материала.

Вследствие хрупкости керамику нежелательно применять в виде деталей большой длины. Следует также при конструировании керамических деталей избегать тонких сечений и устранять острые кромки деталей введением фасок. Сопрягаемые поверхности дета-

ли должны иметь большие радиусы закруглений. Следует также исключить из конструкции детали разного рода пазы и выемки, которые могут служить концентраторами напряжений. Керамические детали нельзя применять в условиях воздействия ударных нагрузок.

Изготовление из керамики гнутых профилей технологически весьма сложно и имеет ряд конструктивных ограничений. Сложным профилям следует предпочесть прямоугольные блоки соответствующей конструкции.

На рис. 9.12 представлены примеры корректировки традиционного подхода к проектированию металлических деталей в случае конструирования деталей аналогичного назначения из керамических материалов.

Предел прочности керамики при растяжении σ_B в среднем в 10 раз меньше предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, поэтому при конструировании деталей из керамики следует избегать растягивающих усилий. Наиболее предпочтительна работа керамической детали на сжатие.

В некоторых случаях плохую работоспособность керамики в условиях воздействия растягивающих напряжений удастся компенсировать путем использования предварительно напряженных де-

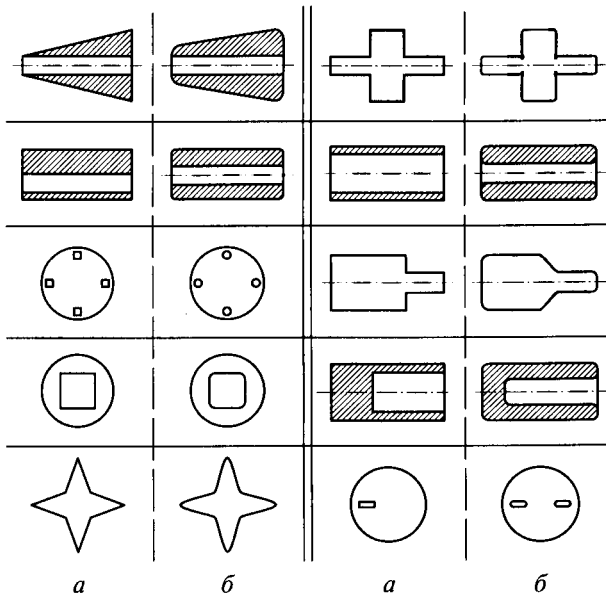


Рис. 9.12. Оптимальные конструкции керамических аналогов металлических деталей:

а — металлические детали; *б* — керамические детали

талей. В керамической детали специально создают сжимающие напряжения, которые в процессе работы противостоят растягивающим напряжениям.

Обязательной технологической операцией получения керамики является высокотемпературная термическая обработка исходного порошкообразного сырья, скомпонованного в монолитный полуфабрикат (см. рис. 9.3). В процессе обжига керамика претерпевает усадку, которая может достигать 40 % объема исходного полуфабриката. Поэтому керамические детали заданных проектом геометрических размеров и форм могут быть получены только путем дополнительной механической обработки.

Графитированные порошковые материалы легко обрабатываются любым инструментом. Усилие резания при обработке графита в 20 раз меньше, чем при обработке чугуна, и до 50 раз меньше силы резания конструкционных сталей.

Искусственный графит допускает выполнение всех видов механической обработки (точение, фрезерование, сверление, нарезание резьбы и др.). Однако следует избегать мелкой резьбы. Такая резьба будет выкрашиваться, и вероятность нарушения резьбового соединения тем выше, чем ближе размеры дискретных элементов структуры порошкового искусственного графита к профилю резьбы. Заготовки для изготовления малогабаритных деталей высверливаются из крупногабаритных заготовок с помощью пустотельных сверл. Для изготовления деталей сложной формы используют фасонные резцы, полностью повторяющие профиль детали. Графит хорошо шлифуется и полируется. Однако формирование стружки при резании путем отрыва и скалывания материала, а также наличие пор на обработанной поверхности искусственного графита снижают качество обработки.

Углеродный полуфабрикат, прошедший только первую стадию термической обработки, имеет высокую твердость, в связи с чем для его механической обработки используют твердосплавный инструмент. Проводятся работы по замене твердосплавного инструмента алмазным инструментом. Стойкость алмазного инструмента при обработке карбонизованной продукции выше на два порядка стойкости твердого сплава. Алмазный инструмент повышает чистоту обрабатываемых поверхностей и точность механической обработки.

Детали из пластин пирографита изготавливают путем их механической обработки. Сборка пластин в обойме из пирографитового цилиндра с последующей механической обработкой сборочной единицы позволяет получать крупногабаритные детали.

Самонесущие детали и покрытия из пирографита получают путем его осаждения на поверхность шаблона соответствующего размера и конфигурации. В качестве материала шаблона наиболее часто используют порошковый графит. В случае изготовления самонесущей детали шаблон удаляют.

При конструировании пирографитовой детали большое значение имеет термическая совместимость пирографита и материала шаблона, особенно в случае его использования в виде покрытия. Несоответствие температурных коэффициентов линейного расширения приводит к растрескиванию пирографита или шаблона.

Неуглеродная конструкционная керамика обладает сверхвысокой твердостью и высокой износостойкостью, что крайне важно для ее технического применения, однако механическая обработка такой керамики сильно затруднена.

Традиционные методы лезвийной обработки резцами из углеродистых, легированных и быстрорежущих сталей или порошковых твердых сплавов для изготовления деталей из керамики не могут быть использованы, поскольку их твердость ниже твердости керамики. Абразивная обработка часто приводит к растрескиванию керамики.

Для изготовления керамических деталей может быть использован только алмазный или боразоновый инструмент. Однако для изготовления деталей из сверхтвердой керамики технико-экономически более эффективны не механические, а физические методы обработки. К ним относятся электроэрозионная, электрохимическая, ультразвуковая и лазерная обработка.

Особое внимание при конструировании технических устройств с керамическими деталями следует уделить их сочленению с металлическими деталями конструкции, так как температурный коэффициент линейного расширения керамики в 4 раза меньше, чем у стали. Неучет этого обстоятельства исключает работоспособность проектируемой детали из керамики в конструкции машины.

Для подвижных деталей зазоры между ними устанавливают с учетом различия температурных коэффициентов линейного расширения керамической и металлической деталей.

Неподвижные сочленения керамических деталей между собой или с металлическими деталями выполняют или склеиванием с использованием замазок и клеев, или с помощью фланцевых соединений с применением эластичных прокладок. Наиболее распространенным клеящим веществом для склеивания керамических деталей является замазка типа *арзамит* на фенолформальдегидной основе с графитовым порошком в качестве наполнителя.

Однако использование замазок или эластомеров исключает высокотемпературное применение керамики. Проблема высокотемпературного соединения керамики решена только для конструкционного графита.

Большинство способов пайки и сварки углеродных материалов одного с другим и с разными металлами основаны на жидкофазном процессе формирования соединительного шва. В контактную

зону вводят расплавленный различными способами металл или сплав. Необходимой предпосылкой для формирования прочного шва является хорошая смачиваемость углерода расплавом. В этом случае он проникает в зазор между соединяемыми деталями и в поры углеродного материала, обеспечивая физический контакт расплава с углеродным материалом и создавая условия для их взаимодействия. Растворение углерода в расплаве приводит к его карбидизации, формированию прочного соединительного шва в процессе кристаллизации расплава.

Нерешенная проблема неразъемного соединения деталей из неуглеродной керамики с деталями из традиционных конструкционных материалов для высокотемпературного применения в числе других причин затрудняет реализацию потенциальных возможностей конструкционной керамики в современной технике.

Другим препятствием для широкого использования керамики в высокотемпературной технике является ее низкая термпрочность.

В некоторых случаях для повышения термпрочности керамическую деталь помещают в металлическую обойму. В условиях воздействия низких механических усилий сопрягаемые детали крепят шпоночным соединением. При больших рабочих нагрузках, если допускают температурные условия работы, применяют клеевую посадку керамической детали в металлическую обойму на термореактивных полимерах. Наиболее распространены фенолформальдегидные и эпоксидные смолы. При более высоких температурах применяют горячую посадку. Металлическую обойму при посадке нагревают на 150 °С выше рабочей температуры проектируемого узла конструкции.

Однако при использовании металлической обоймы рабочая температура эксплуатации керамической детали ограничивается температурой разупрочнения и в предельном случае температурой плавления металла.

Для повышения термпрочности керамических деталей в интервале температур потенциальной работоспособности керамики в нее вводят высокотемпературный волокнистый наполнитель, переводя керамику в класс композиционных материалов.

Отметим, что для овладения процессом безупречного конструирования деталей из керамических и композиционных материалов специалистам в области традиционных материалов требуется не менее 15—20 лет производственной деятельности в данном направлении.

По рассмотренным причинам отработанные ранее на металлах конструктивные и компоновочные решения на керамике «не работают», что часто служит причиной аварийных ситуаций и является психологическим барьером на пути расширения областей рационального использования потенциальных возможностей керамики.

9.6. Стекло

9.6.1. Состав и строение стекла

Стеклом называют аморфное вещество, получаемое путем быстрого охлаждения расплава силикатов сложного состава. Силикаты — это соли кремниевых кислот, имеющих общий состав $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В широко встречающихся в минералах — ортосиликатах $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ силикат-ионы SiO_4^{4-} имеют строение правильного тетраэдра ограниченного размера.

В каждом из тетраэдров SiO_4 срединный атом кислорода находится в вершине точно над атомом Si, расположенным в центре. Число тетраэдров, соединенных вершинами, может увеличиваться, при этом образуются более крупные ионы. Например, на рис. 9.13 показан силикат-ион $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ из двух одинаковых тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Тетраэдры при объединении образуют в твердом состоянии устойчивую кристаллическую решетку с ионным типом связи между атомами. Пространственно-сетчатое строение имеет и диоксид кремния SiO_2 .

Характерной особенностью структуры аморфного (стеклообразного) состояния является наличие лишь небольших участков упорядоченного расположения атомов, т.е. ближнего порядка в расположении атомов при отсутствии дальнего порядка, характерного для кристаллических веществ. Этим структура стекла отличается как от структуры жидкости, где атомы расположены хаотично, так и кристаллических веществ с упорядоченным расположением атомов. Стекла по структуре занимают промежуточное положение между этими двумя крайними состояниями вещества, а по составу представляют собой смесь разных (преимущественно

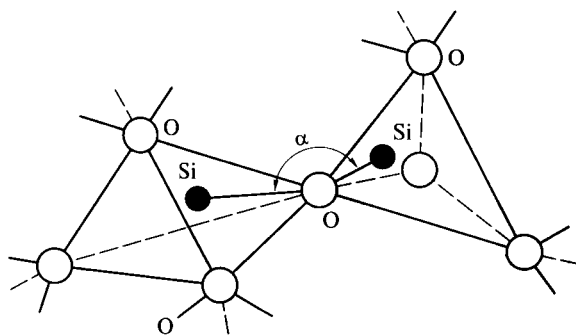


Рис. 9.13. Строение силикат-иона $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$:

○ — атом кислорода O; ● — атом кремния Si; α — угол между атомами кремния

Снижение температуры текучести расплава силикатов упрощает технологию производства стекла. Однако частичный разрыв связей между ионами кремния в атомарной сетке стекла, обеспечивающий снижение вязкости расплава, приводит также к снижению его прочности. Поэтому такие стекла используют преимущественно в бытовых условиях.

В шихту для получения стекла наряду с кварцевым песком (кремнеземом), содой (Na_2CO_3) и известняком (CaCO_3) вводят оксиды других металлов с технологическими добавками. Процесс расплавления стекла называется *варкой*, после которой необходимо проведение быстрого охлаждения полученного расплава.

Добавки оксидов влияют на свойства стекол и определяют области их применения, целевое назначение стекол. Вводимые в стекло добавки называются *модификаторами*.

Стекла технического назначения по содержанию оксидов щелочных (натрий и калий) и щелочно-земельных (кальций и магний) металлов делят на щелочные, бесщелочные и кварцевые (без добавок).

В щелочных стеклах содержание модификаторов доходит до 15 %, в бесщелочных стеклах допускается до 5 % щелочных модификаторов. В кварцевых стеклах модификатор отсутствует.

Замена оксидов натрия оксидами калия способствует усилению блеска и прозрачности стекол, уменьшает склонность стекол к расстекловыванию. Эти свойства находят применение в оптической промышленности, из калиевого стекла изготавливают химическую посуду и хрусталь.

Добавка оксидов свинца снижает температуру плавления, увеличивает плотность и блеск стекла, приводит к повышению показателя преломления света. Свинцовые стекла используют в производстве искусственных ювелирных камней и бижутерии.

Наличие в составе стекла оксидов цинка и бора повышает термическую и химическую стойкость стекла. Такие стекла используют в химической промышленности и лабораторной технике.

9.6.2. Свойства стекла

Основными для технического применения стекла являются его оптические свойства. Обычные силикатные стекла хорошо пропускают всю видимую часть спектра оптического излучения* и практически не пропускают ультрафиолетовые (УФ) и инфракрасные (ИК) лучи. Изменяя химический состав стекла можно регулировать его светопропускающую способность, т. е. пропуск-

* Оптическое излучение — электромагнитное излучение с длинами волн между рентгеновским и радиоизлучением. Оптическое излучение в свою очередь делится на инфракрасное, видимое и ультрафиолетовое излучение.

ную способность невидимого глазом электромагнитного излучения. Если кварцевое стекло пропускает наиболее широкую полосу электромагнитных волн от УФ до ИК, т.е. воспринимаемый глазом видимый свет, то стекла, легированные редкоземельными элементами, поглощают УФ-излучение. Введением оксидов цинка, бора или алюминия получают стекла, пропускающие УФ-излучение. У окна с таким стеклом можно загорать.

Стекло, легированное легкими элементами (бор, бериллий, литий), пропускает рентгеновское излучение, а при легировании тяжелыми элементами (свинец и др.) — задерживает. Стекла, содержащие железо и фосфаты, задерживают тепловое ИК-излучение. Особенно эффективна добавка оксидов железа. Если большинство стекол пропускает до 60 % теплового излучения, то при введении 1 % оксидов железа стекло снижает теплопрозрачность до менее 1 %.

Вводя в состав фосфатных стекол оксиды кобальта или никеля, получают черные (*увиолевые*) стекла, которые поглощают электромагнитное излучение видимой части спектра, но прозрачны для УФ-излучения.

Введение оксидов некоторых металлов делает стекло цветным, например, красный цвет — это оксиды никеля; желтый — оксиды германия; зеленый — оксиды хрома; синий — оксиды меди; фиолетовый — оксиды марганца.

Плотность стекла в зависимости от состава изменяется в пределах 2,2... 8,0 г/см³ (максимальное значение при добавке оксидов тяжелых металлов — свинца или бария). Электрические свойства стекла характеризуются высокими значениями удельного электрического сопротивления, причем щелочные стекла обладают большей проводимостью. Введение оксидов тяжелых металлов свинца и бария приводит к повышению электроизоляционных свойств стекла. Они используются в электротехнической промышленности. Стекла обладают достаточно высоким сопротивлением электрическому пробую.

Технологические свойства стекла определяются температурой размягчения и перехода в жидкое состояние.

Отметим, что стекло как типичный представитель аморфных веществ при переходе из твердого состояния в жидкое и обратно не имеет определенных точек плавления и затвердевания. Эти точки на температурных кривых нагрева и охлаждения металлов отмечены перегибом хода кривой, а кривые плавления и затвердевания аморфных веществ таких перегибов не имеют (см. рис. 3.9).

При нагреве стекло постепенно размягчается вплоть до перехода в жидкое состояние. В пластичном состоянии оно легко формируется. Чем ниже температура начала размягчения, тем стекло технологичнее. Изделия получают процессами раздувания, про-

катки, прессования и др. Изделия из стекла могут быть получены и методами литья.

За начало размягчения стекла принимают температуру, при которой его вязкость составляет определенную величину. Температура размягчения большинства стекол находится в интервале 400...1600 °С. Максимальное значение температуры размягчения соответствует кварцевому стеклу, получаемому без добавок модификаторов, а минимальную температуру размягчения имеют щелочные стекла. Поэтому изготовление из кварцевого стекла деталей сложного профиля затруднено. Щелочные стекла более технологичны.

Механическая обработка стекла в связи с его высокой твердостью осуществляется алмазным (резка стекла) или абразивным (шлифование и полирование) инструментом. У дуговых изделий края, как правило, оплавливают.

Теплопроводность стекла низкая, что определяет его хорошие теплоизолирующие свойства. Теплоизолирующие свойства могут быть повышены путем применения конструкции, называемой *термопан*, из двух стекол с воздушным промежутком между ними.

Прочность стекла, как и всех других материалов, зависит от условий нагружения. Стекло может вести себя как абсолютно упругое, вязкое или вязкоупругое вещество. При комнатных температурах и непродолжительных нагрузках, превышающих предел прочности, стекло бьется, т.е. разрушается хрупко, без пластической деформации. Это обусловлено тем, что стекло не может в этих условиях пластически деформироваться, поэтому появление трещины ведет к мгновенному разрушению из-за очень быстрого ее распространения. В связи с этим важное значение приобретает состояние поверхности стекла — наличие царапин, микротрещин и других дефектов, которые являются концентраторами напряжений, резко снижает прочность стекла. Большую прочность имеют кварцевые и бесщелочные стекла, меньшую — щелочные.

Предел прочности стекол при сжатии высок и достигает 2000 МПа. Прочность стекол на сжатие до 10 раз выше сопротивления растягивающим нагрузкам. При комнатной температуре модуль упругости стекла примерно такой же, как у алюминиевых сплавов. Твердость стекла близка к твердости закаленной инструментальной стали.

При температуре свыше 400 °С вязкость стекла уменьшается, упругая деформация практически отсутствует, и стекло ведет себя как вязкая жидкость.

Стекла подвержены *статической усталости*, которая проявляется в потере прочности при длительных нагружениях в условиях постоянной нагрузки. Отметим, что усталость металлов наблюдается при переменных нагрузках. Статическая усталость связана, в

частности, с воздействием на поверхность стекла паров воды, при испытаниях в вакууме этот эффект крайне мал.

Важное практическое значение имеет термостойкость стекла. При резком нагреве или охлаждении вследствие низкой теплопроводности стекла в стеклянном изделии возникают механические напряжения. Если их величина оказывается выше предела прочности стекла, изделие растрескивается. Нагрев приводит к возникновению напряжений сжатия, а охлаждение создает растягивающие напряжения.

Поскольку стекло лучше работает на сжатие, чем на растяжение, то быстрое охлаждение стеклянных изделий более опасно, чем быстрый нагрев.

Термостойкость характеризуют разностью температур, которую выдерживает стекло без разрушения при резком охлаждении в воде. Для большинства стекол термостойкость находится в пределах 90... 170 °С, а для кварцевого стекла достигает 1 000 °С.

Методы упрочнения стекла основаны на термической, термохимической и химической обработке.

Термическая обработка стекла — это закалка, которая заключается в нагреве выше температуры стеклования и последующем быстром охлаждении в потоке воздуха или в масле. При этом на поверхности стекла возникают напряжения сжатия, которые компенсируют растягивающие напряжения в условиях эксплуатации. Предел прочности повышается в 2—4 раза, а термостойкость закаленного стекла возрастает в 2—3 раза.

Закалка в кремнийорганических жидкостях — *термохимическое упрочнение* — приводит к образованию на поверхности полимерной пленки, что дает дополнительный эффект по сравнению с обычной закалкой, особенно по увеличению сопротивления статической усталости.

Щелочные стекла упрочняют путем высокотемпературной *химической обработки* в расплаве калийсодержащей соли. При этом ионы натрия в поверхностном слое замещаются ионами калия. Поскольку геометрические размеры иона калия больше ионов натрия в поверхностном слое возникают напряжения сжатия с соответствующим увеличением прочности стекла. Прочность повышается также при травлении стекла плавиковой кислотой, так как в процессе травления удаляются или сглаживаются поверхностные дефекты (как концентраторы напряжения).

Разрушение стекла сопровождается образованием большого числа острых осколков произвольной формы, что представляет опасность для жизни. Этого можно избежать при использовании триплекса. *Триплекс* — это два листа закаленного стекла, склеенного прозрачной эластичной полимерной пленкой. При разрушении триплекса образующиеся осколки не разлетаются, а удерживаются пленкой.

Замечательным свойством стекла является его высокая химическая стойкость к воздействию большинства химических реагентов, способствующая широкому практическому применению изделий из стекла. Стекла обладают высокой химической стойкостью к кислым средам: из кислот на стекло воздействуют только фосфорная (H_3PO_4) и плавиковая (HF) кислоты. Щелочи и растворы щелочного характера воздействуют на стекло значительно агрессивнее. Наиболее устойчиво к воздействию химических реагентов кварцевое стекло. Увеличение содержания в составе стекла оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов снижает его химическую стойкость.

9.6.3. Применение

Стекло используется человечеством около 5 000 лет. На первом этапе оно служило для изготовления посуды и украшений и лишь позже нашло применение в строительстве. Первое остекление окон относят к концу первого тысячелетия нашей эры. В настоящее время благодаря уникальному сочетанию свойств (оптических, электрических, химических) стекло нашло самое широкое применение в самых разных отраслях промышленности и в быту.

Наибольший объем занимает производство стеклотары и листового строительного стекла. В качестве стеклотары используется зеленое бутылочное стекло, а для остекления зданий — щелочное листовое стекло. Для остекления транспортных средств применяют триплекс, закаленное стекло, термопан. Остекление помещений литейных цехов выполняется стеклами, содержащими оксиды железа и ванадия, этим достигается эффект поглощения ИК-излучения около 70 %.

Оптические стекла подразделяются на *кроны*, отличающиеся малым преломлением, и *флинты* — тяжелые, не пропускающие рентгеновское излучение стекла, содержащие оксид свинца.

Как диэлектрик стекло используют для осветительных ламп, в электровакуумных устройствах, в качестве изоляторов.

В строительстве широко используют пустотелые стеклянные блоки, состоящие из сваренных между собой двух отпрессованных половин. Стеклоблоки обладают хорошими светорассеивающей способностью, тепло- и звукоизолирующими свойствами. Для остекления оконных и дверных проемов применяют листовое стекло.

Стекловату используют для теплоизоляционных работ преимущественно в промышленном строительстве и для теплоизоляции горячих трубопроводов.

Для транспортировки жидких продуктов в химической и пищевой промышленности используют стеклянные трубы. Более

широкому применению стеклянных труб препятствует их хрупкость, они имеют низкое сопротивление изгибу и не выдерживают ударных нагрузок.

В электровакуумной промышленности широко используются *платинитовое, молибденовое и вольфрамовое стекла*. Название таких стекол определяется не их составом, они не содержат добавок этих металлов, а тем, что их температурные коэффициенты линейного расширения близки к температурным коэффициентам линейного расширения соответственно платины, молибдена и вольфрама. Это позволяет создавать из таких стекол электровакуумные конструкции, спаянные с деталями из этих металлов.

Путем вспенивания расплава силикатов или спекания измельченного в порошок стекла с добавками газообразователя получают *пеностекло*. Технология позволяет регулировать свойства пеностекла в широких пределах. Свойства пеностекла определяют области его применения: теплозащита, звукоизоляция, фильтры. Особенностью пеностекла, выгодно отличающей его от других высокопористых материалов, является более высокая прочность при равной с ними плотности.

Стеклоэмали представляют собой тонкоразмолотый порошок легкоплавкого щелочного стекла. Нанесенный на рабочую поверхность детали порошок при нагреве оплавливается и покрывает ее прочным стекловидным слоем. Стеклоэмали применяют в электроаппаратостроении в качестве теплостойкого диэлектрика. Широкое применение стеклоэмали нашли в производстве бытовой посуды и оборудования химических предприятий. Используются они и при изготовлении украшений и ювелирных изделий.

9.6.4. Растворимое стекло

Силикаты щелочных металлов ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) при определенных условиях могут растворяться в воде, образуя коллоидный раствор. Такой раствор называют *растворимым стеклом*. Натриевое растворимое стекло получило более широкое применение.

Технологический процесс получения растворимого стекла достаточно сложен в аппаратурном оформлении: растворение силикатов в воде осуществляется под давлением, для чего используют автоклавы.

Отношение содержания оксидов $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ характеризует *модуль растворимого стекла*, от величины которого зависит выбор области технического применения растворимого стекла, а этот выбор достаточно широк.

Растворимое стекло используют в литейном производстве в качестве связующего формовочных смесей, применяют при обо-

гашении руд полезных ископаемых флотационным методом, на его основе изготавливают силикатные краски, он входит в состав моющих средств, им пропитывают древесину для придания огнестойкости.

Путем обработки растворимого стекла серной кислотой получают так называемый *силикагель* — материал, имеющий развитую пористость и высокую удельную поверхность. Силикагель выпускают в виде порошка, который широко применяют в лабораторной и промышленной практике как абсорбент для осушения воздуха, улавливания жидкостей и газообразных веществ. Кроме того, силикагель используют в химической промышленности в качестве носителя катализаторов. Пакетик с силикагелем вкладывают в текстильные и кожаные товары народного потребления для поглощения паров воды при их хранении в складских помещениях.

9.7. Вяжущие материалы

Вяжущими называют порошкообразные материалы, образующие при смешивании с водой тестообразную массу, которая со временем затвердевает в результате происходящих в ней физико-химических процессов, превращаясь в прочный материал. Наиболее распространенным вяжущим является *цемент* (вяжущий материал, в состав которого могут входить тонко измельченные силикаты и алюминаты кальция, известняки, мел, суглинки и др.). Затвердевшую цементную массу с минеральным наполнителем (песок, гравий, щебень и др.) называют *бетон*. Бетон, армированный каркасом из стальных элементов, называют *железобетоном*.

Бетон и железобетон в огромных количествах применяют в промышленном и гражданском строительстве для кладки фундаментов, изготовления балок, колонн, плит и других элементов несущих конструкций, используют в гидротехническом и дорожном строительстве, в мостостроении из них изготавливают детали и элементы конструкций технических сооружений.

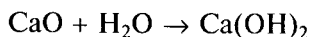
По рабочей среде, в которой происходит затвердевание и возможна эксплуатация изготовленных из них материалов, различают воздушные и гидравлические вяжущие.

Воздушные вяжущие затвердевают и длительное время сохраняют свои прочностные свойства только на воздухе.

Гидравлические вяжущие могут твердеть и сохранять прочность не только на воздухе, но и в воде.

Путем введения дополнительных добавок получают *специальные виды вяжущих*, которые служат для получения материалов с особыми свойствами, например, жаростойких, кислотоупорных, радиационно стойких и других специальных бетонов.

Гашеная известь является древнейшим вяжущим, ее применяли за несколько тысяч лет до нашей эры. Сырьем для получения извести является известняк CaCO_3 . Его подвергают обжигу, в процессе которого известняк разлагается, образуя оксид кальция $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Затем на обожженный известняк воздействуют водой, образуется гидроксид кальция, процесс называют *гашение*:



Гашение идет с выделением теплоты, объем продукта увеличивается в 3 раза. В результате реакции получается тончайший рыхлый порошок гашеной извести плотностью $0,5 \text{ г/см}^3$, который называют *пушонка*.

Гашеная известь в затвердевшем состоянии обладает невысокой механической прочностью и применяется в качестве вяжущего в малоэтажном строительстве и в технических сооружениях, не испытывающих больших нагрузок в процессе эксплуатации.

Как вяжущее гашеная известь используется в производстве силикатного кирпича.

Магнезиальные вяжущие получают путем обжига природного минерала магнезита с получением оксида магния MgO , который называют *магнезиальный цемент*.

Магнезиальные цементы обладают высокой прочностью и поэтому их широко применяют для изготовления не только строительных материалов, но и материалов технического назначения: абразивных кругов, литографских камней и др.

Магнезиальные цементы отличаются высокой адгезией с деревом и поэтому широко используются для изготовления строительных материалов, содержащих в качестве наполнителя древесные опилки.

Гипсовые вяжущие получают путем обжига природного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Материал, подвергнутый тепловой обработке при температуре около 110°C , называют *алебастр*. Его используют преимущественно для штукатурных работ.

Материал, полученный при температурах обработки природного гипса выше 400°C , называют *гипсовым вяжущим*. Из него изготавливают гипсовые детали оформления интерьера, получают так называемую *сухую штукатурку*, применяют при изготовлении набивных полов.

Портландцемент является наиболее распространенным гидравлическим вяжущим, твердеющим в воде и на воздухе. Его отличительной особенностью является высокое (до 80 %) содержание силикатов кальция.

Портландцемент получают обжигом при 1450°C смеси известняка и глины с получением спеченного продукта, который называют *клинкер*. Затем его измельчают с добавкой гипса.

Выпускаются разновидности портландцемента со специальными свойствами: водонепроницаемые, расширяющиеся, тампонажные (предназначены для герметизации нефтяных и газовых скважин) и др.

Глиноземистый цемент получают из шихты с преобладанием глиноземной составляющей алюмосиликатов по обычной для цементов технологии: обжиг до спекания сырья и далее помол клинкера. В качестве сырья обычно используются бокситы.

Глиноземистый цемент обладает способностью быстро твердеть при смешении с водой, приобретая высокую прочность. Бетон на глиноземистом цементе уже на вторые сутки имеет прочность на сжатие 60 МПа, тогда как портландцемент аналогичной марки приобретает такую прочность только через 28 сут.

Твердение глиноземистых цементов сопровождается выделением большого количества теплоты, что позволяет проводить бетонирование без использования специального обогрева.

Однако тепловыделение препятствует применению глиноземистого цемента при возведении массивных конструкций. Этот недостаток устраняют добавлением к глиноземистому цементу до 30 % природного минерала — ангидрита (безводного сульфата кальция CaSO_4).

Ангидритно-глиноземистый цемент рекомендуется для скоростного изготовления массивных бетонных сооружений ответственного назначения: устои мостов, массивные фундаменты, дамбы, портовые сооружения и др. Предел прочности при сжатии ангидритно-глиноземистого цемента уже через сутки достигает значения 50 МПа.

Кислотоупорный цемент получают путем совместного помола кварцевого песка и кремнефтористого натрия. После смешивания с жидким стеклом цемент на воздухе быстро твердеет, превращаясь в прочный материал, устойчивый к действию большинства минеральных и органических кислот.

Кислотоупорный цемент используют для футеровки химической аппаратуры. На его основе изготавливают кислотостойкие замазки и мастики, которые находят широкое применение для ремонта оборудования химической и других отраслей промышленности.

МИКРОМЕХАНИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**10.1. Общая характеристика**

Традиционно применяемые технические материалы (металлические и неметаллические) в значительной мере достигли своего предела конструктивной прочности. Современное машиностроение основано на создании и эксплуатации новых материалов, удовлетворяющих предъявляемым повышенным требованиям к ним. Свойства рассмотренных ранее металлических (см. разд. II) и неметаллических (см. разд. III) материалов по отдельности в большинстве случаев таким требованиям не удовлетворяют. В этой связи следует подчеркнуть особую роль композиционных материалов (КМ), или композитов, получаемых по разным технологиям, обеспечивающим сочетание в едином КМ требуемых свойств разных материалов. Конструктивная прочность, надежность и долговечность достигаются в КМ, сочетающих материалы металлической природы и неметаллы как органического, так и неорганического происхождения, что позволяет сознательно конструировать состав и структуру КМ с заранее заданными свойствами.

Композиционные материалы по праву называют материалом будущего, они представляют собой новую ступень в развитии материаловедения. Поэтому каждый студент технического вуза, независимо от выбранной специальности, должен иметь общее представление о технологических принципах конструирования композитов и их потенциальных возможностях.

К композитам относятся как получившие широкое применение в быту и используемые в промышленности пластмассы и порошковые твердые сплавы, имеющие преимущественно производственное применение, так и современные материалы для авиационного и ракетостроения, а также для других областей новой техники.

Идея армировать менее прочное вещество каркасом зернистой или волокнистой формы из другого, более прочного вещества для повышения несущей способности создаваемого материала была заимствована еще мастерами глубокой древности из окружающей

природы задолго до появления не только науки о КМ, но и вообще научной картины мира. Прообразом и природным аналогом такого материаловедческого решения могли быть и представители органического мира, и неорганические вещества. В частности, все признаки КМ имеет дерево: древесина (матрица) пронизана каркасом из волокнистой составляющей годичных колец (наполнитель); позвоночные животные, как и сам человек, имеют прочный костный каркас, воспринимающий значительные силовые нагрузки, и окружающие скелет мягкие ткани, которые выполняют функции матрицы.

Природным аналогом КМ с зернистым наполнителем являются широко распространенные в природе осадочные породы — песчаники, которые состоят из порошкообразных твердых продуктов выветривания и разрушения силикатных горных пород, скрепленных природным цементом.

Зернистый наполнитель и соединяющая зерна наполнителя в единый монолит цементная матрица совместно осаждались из исходной водной среды в процессе формирования песчаника. Любопытный человек мог также заметить, что мелкозернистый песчаник прочнее крупнозернистого.

Заложенные самой природой технологические принципы создания КМ человек постигал, используя природные композиты в своей трудовой деятельности. Это стимулировало его эмпирические попытки получить более совершенные материалы с требуемыми свойствами путем искусственного сочетания в едином материале разных свойств разнородных веществ. Некоторые попытки увенчались успехом. Человечество успешно использует порошковые твердые сплавы, пластмассы, стеклопластики и некоторые другие материалы, являющиеся композиционными, но имеющие другие названия только потому, что были созданы до появления самого термина — композиционные материалы.

Большинство пластмасс состоит из полимерной матрицы с зернистым наполнителем, а стеклопластики представляют собой сочетание стеклянных волокон или тканей с полимерной матрицей.

Материалы, состоящие из абразивного порошка в металлической матрице, называют порошковыми твердыми сплавами, в то время как абразивный порошок в полимерной матрице используется в качестве абразивного материала, а абразив с керамической матрицей получил название «наждачный камень».

Эффективным является упрочнение металлической матрицы дисперсными частицами тугоплавких фаз типа Al_2O_3 , SiO_2 , BN , SiC , имеющими малую плотность и высокий модуль упругости. Композиционные материалы обычно получают методом порошковой металлургии. Характерными для этого вида КМ являются материалы типа САП (спеченная алюминиевая пудра), которые

состоят из алюминиевой матрицы, упрочненной частицами оксида алюминия. Частицы в форме чешуек толщиной около 1 мкм получают прессованием алюминиевой пудры с последующим спеканием.

В данном разделе рассмотрены не только современные КМ, появившиеся относительно недавно в результате творческого применения основных положений микромеханики КМ, и перспективные материалы новейших разработок, но и КМ, созданные ранее эмпирическим путем. По классификационным признакам они являются композиционными, но не были отнесены к таковым вследствие отсутствия соответствующей классификации на том этапе разработки материала.

Композиционными называют однородные в макрообъеме материалы, получаемые путем искусственного объединения микроскопических объемов разнородных веществ.

Макрообъем КМ определяется габаритными размерами изготовленной из него детали и может достигать значительных величин. Например, размеры некоторых деталей химической аппаратуры из КМ, получаемых путем намотки волокнистого наполнителя со связующим, достигают 10 м и более. Дискретные элементы структуры КМ, представленные химически или физически разнородными веществами, в большинстве случаев имеют размеры до 10 мкм, а в некоторых материалах не более сотен микрометров.

Композиционные материалы состоят из непрерывной матрицы, в которой равномерно распределены дискретные или непрерывные микрообъемы наполнителя зернистой (рис. 10.1, а) или волокнистой (рис. 10.1, 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.

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

$$\frac{l_3}{d} \approx 1,$$

где l_3 — межзеренное расстояние; d — размер зерна;

- с волокнистым наполнителем. Для волокнистого наполнителя выполняется условие

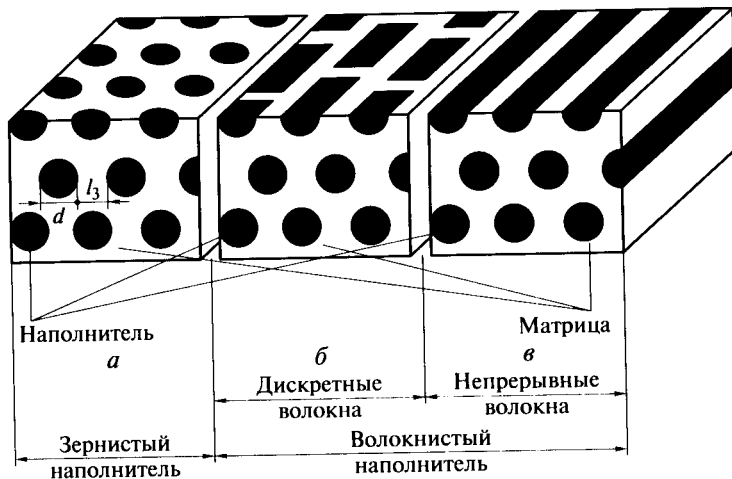


Рис. 10.1. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя:

a — с зернистым наполнителем; *b* — с дискретным волокнистым наполнителем; *v* — с непрерывным волокнистым наполнителем; *d* — диаметр зерна; l_i — межзеренное расстояние

$$\frac{l_i}{d} \gg 1,$$

где l_i — длина волокна; *d* — диаметр 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 $d \leq 0,1$ мкм);
- порошковые (наполнитель с размером зерен $d > 1$ мкм).

В зависимости от механизма армирующего действия *волокнистого* наполнителя различают КМ:

- с дискретным волокном (отношение размерных параметров волокна l_i/d в этих композитах находится в пределах $10 \dots 10^3$);
- с непрерывным волокном, удовлетворяющим условию

$$l_\infty/d \rightarrow \infty.$$

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.

10.2. Композиционные материалы с зернистым наполнителем

В КМ с зернистым наполнителем (см. рис. 10.1, *a*) несущим элементом служит матрица. Роль наполнителя сводится к механическому препятствию на пути распространения трещин, возникающих в матрице в процессе ее деформации под действием приложенной нагрузки.

Способность зерен наполнителя препятствовать распространению трещины в матрице КМ пропорциональна их прочности. Прочность зерна зависит от количества имеющихся в нем дефектов строения, по которым происходит его разрушение под действием нагрузки. При измельчении наполнителя дефекты строения зерен вскрываются, что приводит к упрочнению зерен. Поэтому в качестве наполнителя при изготовлении КМ предпочитают использовать мелкозернистый наполнитель, обладающий большей по сравнению с крупнозернистым наполнителем прочностью.

Однако практически достижимая путем механического измельчения дисперсность имеет определенный предел. Для получения более мелких зерен наполнителя с соответственно большей прочностью используют принцип фазовой перекристаллизации. Это позволяет получать зерна размером менее 0,1 мкм. Композиционные материалы, матрица которых упрочнена наполнителем с зернами таких размеров, называют дисперсно-упрочненными.

Степень упрочнения матрицы КМ при введении в ее состав более прочной фазы в виде зерен размером до 0,1 мкм пропорциональна сопротивлению, которое оказывают зерна движению дислокации (рис. 10.2, стадии *a—z*). Это та минимальная энергия E , которая необходима для изгиба дислокации вокруг зерна:

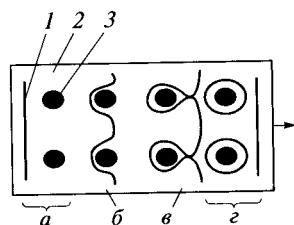
$$E = \frac{G_m b}{l_3}, \quad (10.1)$$

где G_m — модуль сдвига матрицы; b — вектор Бюргерса; l_3 — расстояние между зернами.

Каждая следующая дислокация в процессе своего движения будет взаимодействовать не с зерном наполнителя, а с дислокационной петлей вокруг зерна (рис. 10.2, стадия *z*), что в своей физической основе равнозначно уменьшению эффективного расстояния между зернами. Поэтому согласно уравнению (10.1) для прохождения каждой последующей дислокации необходимо приложить все большее напряжения, чем для предыдущей. Этот механизм объясняет деформационное упрочнение дисперсно-упрочненных КМ.

Рис. 10.2. Схема торможения пластической деформации зернами наполнителя:

$a-g$ — последовательные стадии прохождения дислокации; 1 — дислокация; 2 — матрица; 3 — наполнитель; \rightarrow — направление деформации



Необходимая для эффективного упрочнения матрицы КМ по дислокационному механизму величина l_3 расстояния между зернами крупностью не более 0,1 мкм находится в интервале 0,01...0,3 мкм, что соответствует объемному содержанию наполнителя в КМ в пределах 1...15 %.

Механизм упрочняющего действия зернистого наполнителя при введении в матрицу более крупных зерен отличается от рассмотренного.

В КМ с крупностью зерен более 1 мкм их упрочняющее действие на матрицу проявляется только при объемном содержании наполнителя более 25 %. Зерна наполнителя упрочняют матрицу путем механического стеснения ее деформирования, т. е. жесткая поверхность зерен наполнителя ограничивает деформацию более мягкой матрицы под действием нагрузки.

Касательное напряжение τ на контактной поверхности матрицы с зерном наполнителя определяется выражением

$$\tau = \frac{\sigma^2 l_3}{G_m b},$$

где σ — напряжение под действием внешней нагрузки; l_3 , G_m , b — то же, что в уравнении (10.1).

Когда величина τ достигнет предела прочности материала зерна, последнее начнет разрушаться с зарождением трещины, развитие которой приведет к разрушению КМ. Если уровень напряжения недостаточен для деформации зерен наполнителя, но напряжение втрое превышает предел текучести нестесненной матрицы, то трещина разрушения формируется в матрице.

10.3. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем

Растягивающая нагрузка, приложенная к КМ, передается на волокно через матрицу, создавая касательные напряжения τ на поверхности раздела между волокном и матрицей (рис. 10.3). Величина их зависит от адгезионной прочности контакта волокна и матрицы.

Важной характеристикой КМ с дискретным волокнистым наполнителем является критическая длина волокна $l_{кр}$, которая определяется как минимальная длина волокна, которая необходима для восприятия через матрицу нагрузки, равной нагружению непрерывных волокон (рис. 10.4). Точка приложения максимальной нагрузки расположена на половине длины дискретного волокна. Критическая длина волокна пропорциональна его диаметру и прочности, с увеличением прочности связи волокна и матрицы критическая длина волокон уменьшается:

$$l_{кр} = \frac{d\sigma^B}{2\tau},$$

где d — диаметр волокна; σ^B — прочность волокна; τ — касательное напряжение на поверхности раздела волокно — матрица.

При длине волокна $l_i < l_{кр}$ максимальное напряжение, передаваемое через матрицу на волокно, меньше предела прочности волокна, вследствие чего физико-механические свойства материала волокна реализуются в прочности КМ не полностью. Разрушение такого КМ происходит путем «вытягивания» волокна из матрицы по мере развития микротрещины разрушения.

При $l_i = l_{кр}$ максимальное напряжение в средней части дискретного волокна достигает предела прочности σ^B , реализуемого в бесконечно длинном волокне. Однако вследствие малой поверхности контакта с максимальной удельной нагрузкой реализация прочности волокна в композите хотя и выше, чем при условии $l_i < l_{кр}$, но также недостаточно полная. С увеличением отношения $l_i/l_{кр}$ при сохранении уровня максимальных удельных нагрузок поверхность

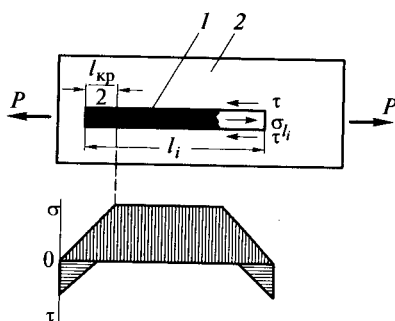


Рис. 10.3. Схема нагружения дискретного волокна в пластичной матрице композиционного материала:

1 — дискретное волокно длиной l_i ; 2 — матрица; P — растягивающая нагрузка; $l_{кр}$ — критическая длина волокна; σ — растягивающее напряжение; σ_i — растягивающее напряжение в дискретном волокне; τ — касательное напряжение

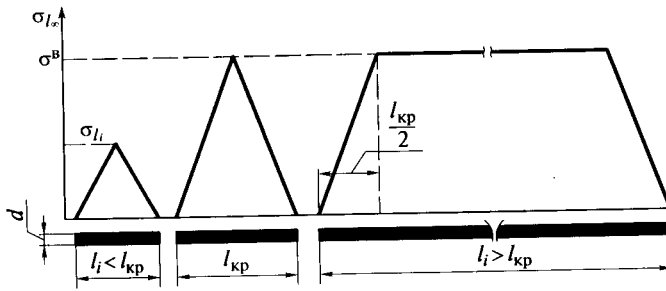


Рис. 10.4. Распределение напряжений по длине волокна в композиционном материале:

l_i , $l_{кр}$ — длина дискретного волокна и критическая длина волокна; d — диаметр волокна; σ^B — прочность волокна; σ_{li} , σ_{ln} — напряжение в дискретном и непрерывном волокнах под действием внешней нагрузки

их приложения увеличивается с соответствующим ростом воспринимаемого волокном усилия. По мере роста данного отношения уровни реализации прочности дискретных (σ_{li}) и непрерывных (σ_{ln}) волокон в КМ сближаются (рис. 10.5) ($\sigma_{li}/\sigma_{ln} \rightarrow 1$).

Для расчета прочности КМ с однонаправленным волокнистым наполнителем используют следующую зависимость:

$$\sigma^K = \sigma^B V^B + \sigma^M V^M, \quad (10.2)$$

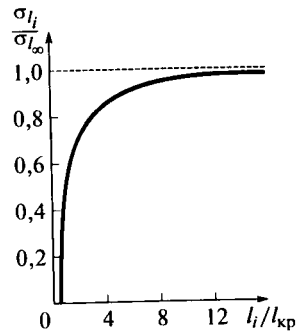
где σ^K , σ^B , σ^M — прочность соответственно композита, волокна и матрицы; V^B , V^M — объемные доли в композите соответственно волокна и матрицы.

Экспериментально определить объем матрицы, участвующей в передаче нагрузки на наполнитель, трудно. Поэтому, приняв

$$V^M = 1 - V^B \quad (10.3)$$

Рис. 10.5. Влияние длины волокна на прочность композиционного материала:

обозначения см. на рис. 10.4



и подставив выражение (10.3) в (10.2), получим следующее уравнение аддитивности свойств для композиционного материала с однонаправленными волокнами:

$$\sigma^k = \sigma^B V^B + \sigma^M(1 - V^B). \quad (10.4)$$

Выражение (10.4) позволяет оценить прочность создаваемого КМ еще на стадии конструирования его структуры до проведения экспериментальных работ.

Отметим, что уравнение аддитивности свойств позволяет заранее вычислить не только прочность, но и другие требуемые свойства проектируемого КМ, например, его плотность.

Выражение (10.4) характеризует прямолинейную зависимость свойств КМ от содержания в нем волокнистого наполнителя. Теоретическим значением верхнего предела объемного содержания непрерывных однонаправленных волокон в КМ является теоретическая плотность упаковки волокон, равная 90,7 % при гексагональном и 78,5 % при тетрагональном расположении волокон. Однако при высоком содержании волокон возникают технологические трудности обеспечения равномерного смачивания их материалом матрицы и связанные с этим снижение прочности их соединения с матрицей, образование пустот и, как результат, сниженная конструктивная прочность КМ. Поэтому максимальное объемное содержание волокон определяется по экстремальному значению прочности σ^k . В реальных КМ максимальное значение V^B редко превышает 60 % (см., например, на рис. 10.6 теоретическую 1 и экспериментальную 2 зависимости σ^k композита с эпоксидной матрицей от содержания стеклянных волокон).

Падение прочности КМ при дальнейшем повышении содержания дискретных волокон объясняется недостатком матричной фазы для обеспечения равномерного распределения рабочей нагрузки между матрицей и волокном.

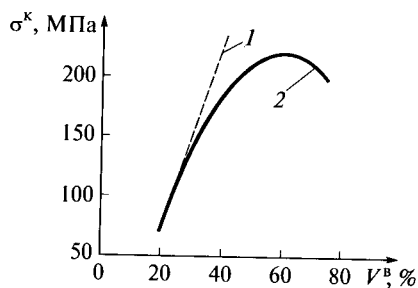


Рис. 10.6. Влияние содержания стеклянных волокон V^B на прочность σ^k композиционного материала с эпоксидной матрицей:

1 — теоретическая зависимость; 2 — экспериментальные данные

Теоретическое значение нулевой прочности КМ соответствует предельной плотности упаковки волокон, что предполагает полное отсутствие прослойки матрицы между отдельными волокнами.

Характер зависимости прочности КМ от содержания в нем волокон согласуется с механизмом разрушения КМ с волокнистым наполнителем (рис. 10.7).

После разрыва первого волокна в структуре КМ деталь, выполненная из него, остается неразрушенной и продолжает выполнять свои функции. Нагрузка через пластичную матрицу перераспределяется между оставшимися целыми волокнами и частями разрушенного волокна. При дальнейшем нагружении детали волокна будут дробиться на отрезки все меньшей длины. Разрушенные волокна будут воспринимать нагрузку как дискретные волокна, пока их длина при дроблении не станет меньше критической, $l < l_{кр}$. Волокна такой длины под действием внешней нагрузки начнут, не разрушаясь, «вытягиваться» из матрицы. Несущая способность КМ при этом сохраняется на уровне затрат приложенной нагрузки на вытягивание волокон из матрицы. Прочность КМ будет определяться прочностью адгезионного контакта на границе волокно — матрица.

Такой механизм работы КМ с волокнистым наполнителем объективно отражается на характере диаграммы деформации КМ (рис. 10.8) в сравнении с диаграммой деформации конструкционного графита. Конструкционный графит, достигнув предельного значения нагрузки, необратимо разрушается (кривая 1). При предельном значении нагрузки КМ системы углерод — углерод с волокнистым наполнителем, в котором конструкционный графит служит матрицей, не разрушается мгновенно, а некоторое время сохраняет несущую способность (кривая 2). Отрезок *AB* кривой 2 характеризует процесс сопротивления КМ распространению образовавшейся при предельной нагрузке трещины путем «вытягивания» концов разрывающихся волокон из матрицы.

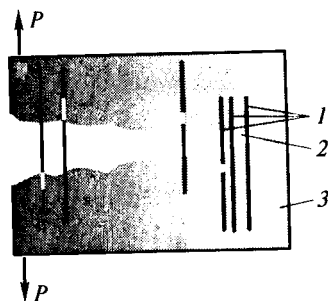


Рис. 10.7. Схема разрушения композиционного материала с волокнистым наполнителем:

1 — волокна; 2 — трещина; 3 — матрица; P — растягивающая нагрузка

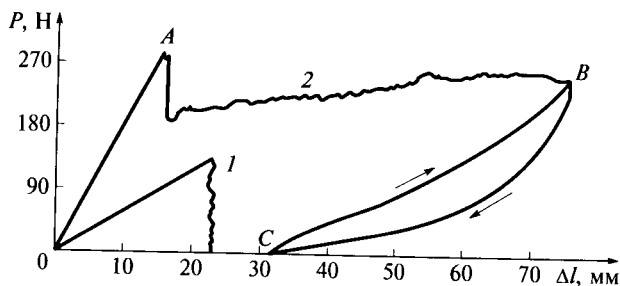


Рис. 10.8. Влияние волокнистого наполнителя в структуре композиционного материала на диаграмму деформации конструкционного графита и композиционного материала на его основе с волокнистым наполнителем:

1 — кривая нагружения конструкционного графита; *2* — кривая нагружения КМ; *AB* — отрезок, характеризующий сопротивление композита распространению трещины; *BC* — нижний отрезок со стрелкой в сторону точки *C* характеризует деформацию композита при первичном приложении нагрузки, а верхний отрезок со стрелкой в сторону точки *B* — при повторном приложении нагрузки

Рассмотренный механизм разрушения КМ с волокнистым наполнителем свидетельствует об их высокой конструктивной надежности. Отметим, что деформированный, но не разрушившийся КМ (отрезок *BC*, нижняя кривая со стрелкой к точке *C*) допускает повторное приложение нагрузки (отрезок *BC*, верхняя кривая со стрелкой к точке *B*), близкой к предельному значению для КМ, и существенно большей предела прочности σ_v^m неупрочненной волокнами матрицы.

Использование КМ с волокнистым наполнителем открывает новую степень свободы в работе конструктора. При использовании традиционных материалов конструктор вынужден проектировать конструкцию или деталь машины, исходя из справочных данных по свойствам выбранного материала. Для КМ проектирование детали непосредственно связано с конструированием материала с заданными свойствами, т.е. материала, предназначенного для конкретных условий работы детали. Конструктор получает возможность усиливать материал детали в наиболее нагруженных направлениях.

Если дискретные волокна располагаются в матрице КМ хаотично, то в макрообъеме детали структура изотропна, хотя неизбежна анизотропия свойств в микрообъеме, соизмеримом с характерными размерами волокон, т.е. образуется *квазиизотропная структура*. В зависимости от технологии армирования материал с наполнителем из дискретных волокон может иметь изотропные свойства или в объеме всей детали, или только в одной пространственной плоскости. Использование специальных технологичес-

ких приемов, например наложение электростатического поля в момент формирования волокнистого каркаса, позволяет получать анизотропные материалы с дискретным волокнистым наполнителем.

Непрерывные волокна, используемые в качестве наполнителя, могут быть в виде нитей и тканей.

Одномерная укладка нитей (рис. 10.9, *а*) обеспечивает максимальную реализацию физико-механических свойств волокна в свойствах композита.

Двухмерная укладка нитей (рис. 10.9, *б*) технологически осуществляется путем последовательного наложения слоев однонаправленных волокон под углом θ к направлению волокон предыдущего слоя. Исследованиями в области механики анизотропных сред теоретически показано, что композиты с двухмерной укладкой однонаправленных слоев будут обладать изотропными свойствами в плоскости листа при $\theta = 72^\circ$ и числе слоев $n \geq 3$.

Основным недостатком композитов с одно- и двухмерным армированием является слабое сопротивление межслойному сдвигу и поперечному отрыву. Этому недостатка лишены композиты с объемным армированием. Объемную укладку нитей используют для получения заданной степени объемной анизотропии свойств композита путем регулирования количественного соотношения волокон в направлении главных осей армирования¹. В условиях равного распределения волокон в этих направлениях получают квазиизотропные структуры, обеспечивающие объемную изотропность свойств материала.

Наиболее широко для объемной укладки нитей применяют схему 3d, в которой оси армирования совпадают с направлением осей прямоугольной системы координат $X—Y—Z$ (рис. 10.9, *в*). При изготовлении деталей более ответственного назначения используют схемы армирования 4d и 7d. По схеме 4d оси армирования ориентированы по диагоналям кубической ячейки объемной структуры КМ (рис. 10.9, *г*). Теоретическое значение объемного содержания волокон в КМ при армировании по схеме 3d составляет 59 %, а по схеме 4d — 68 %.

Теоретически показано, что при равномерном распределении волокон схемы армирования 3d и 4d малоэффективны. Для получения квазиизотропной объемной структуры предпочтительнее армирование по схеме 7d, которая является результатом совмещения в одной структурной ячейке направлений армирования по ребрам (3d) и диагоналям (4d) куба.

Существуют и разрабатываются более сложные и комбинированные схемы армирования КМ непрерывными волокнами. На-

¹ При объемном армировании общепринято условное обозначение схем укладки наполнительного материала КМ — 3d, 4d, 7d и др.

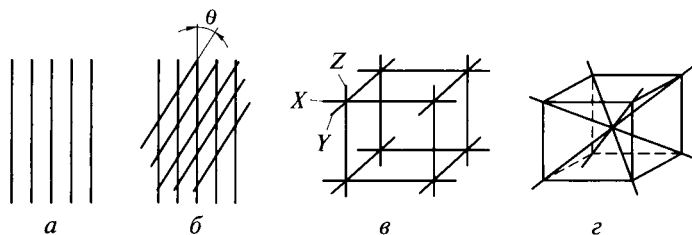


Рис. 10.9. Схема армирования композиционных материалов непрерывными волокнами:

a, б — одномерная и двухмерная укладки; *в, г* — объемная укладка со схемой армирования соответственно 3d и 4d; *X, Y, Z* — оси прямоугольной системы координат; θ — угол наложения слоев волокон относительно волокон предыдущего слоя

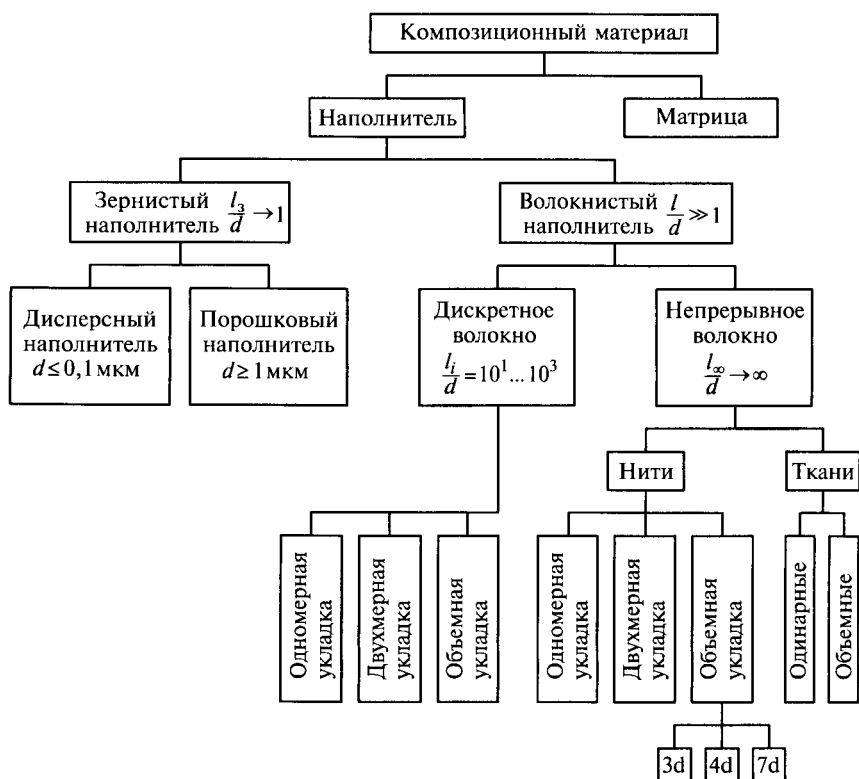


Рис. 10.10. Классификация композиционных материалов по механизму упрочнения:

l_3 — расстояние между частицами зернистого наполнителя; l — длина волокнистого наполнителя; d — диаметр наполнителя; l_i, l_∞ — длина дискретного и непрерывного волокна; 3d, 4d, 7d — условное обозначение схем укладки наполнителя

пример, для повышения межслоевой сдвиговой прочности двухмерно армированных КМ непрерывные волокна используют в сочетании с дискретными волокнами, которые равномерно распределяют в матрице. Вариантом сочетания непрерывных и дискретных волокон является метод выращивания на поверхности непрерывных волокон нитевидных монокристаллов. Этот процесс получил название *вискеризация* (от англ. *whiskers* — усы) волокон.

Тканый наполнитель обеспечивает большую связность КМ в плоскости армирования, так как в данном случае прочность адгезионного контакта между волокнами через прослойку матрицы дополняется прочностью механического сцепления волокон в ткани. В ткани имеются два направления, которые различаются по показателям прочности: по основе прочность ткани выше, чем по утку. Поэтому для обеспечения изотропности свойств КМ в плоскости армирования при укладке последовательных слоев тканого наполнителя обычно чередуют направления по утку и основе. Главным недостатком двухмерного армирования является то, что низкое сопротивление межслойному сдвигу и поперечному отрыву сохраняется.

Композиционные материалы с наполнителем из однослойной ткани объемного плетения имеют практически изотропные свойства. Использование многослойного наполнителя резко снижает межслоевую прочность материала до уровня прочности КМ с двухмерным наполнителем.

При выборе между волокнами и тканью для двух- и трехмерного армирования КМ необходимо учитывать, что искривление волокон в ткани уменьшает их несущую способность до 50 %.

Обобщенная классификация КМ по механизму упрочнения представлена на рис. 10.10.

10.4. Контактное взаимодействие компонентов

Прочность связи матрицы с наполнителем в конечном счете определяет уровень реализации свойств компонентов в КМ, поэтому необходимо более детально рассмотреть влияние условий контактного взаимодействия компонентов на прочность получаемых материалов.

Взаимодействие матрицы и наполнителя происходит как на стадии технологического процесса изготовления КМ, так и в условиях его эксплуатации. Особенности физико-химического взаимодействия компонентов определяются термодинамическими и кинетическими факторами.

Влияние термодинамических факторов на взаимодействие матрицы и наполнителя практически полностью реализуется в их равновесном состоянии, которое обычно представляют в виде

диаграмм состояния компонентов. Диаграммы состояния обычно используют при анализе фазового состава и структурных составляющих массивных образцов с определенным соотношением компонентов. В случае КМ диаграмма состояния характеризует структуру только контактной зоны его компонентов, а соотношение компонентов, задаваемое искусственно, не определяет условий их контактного взаимодействия. Термодинамически равновесное состояние на поверхности раздела компонентов может реализоваться только при соответствующем сочетании кинетических факторов, таких, например, как скорость диффузии и скорость химической реакции компонентов, с условиями получения и эксплуатации КМ. Кинетические факторы являются термически активируемыми процессами, а температурные условия задаются параметрами технологического процесса получения и рабочим режимом эксплуатации детали из КМ. Поэтому возможно получение КМ с термодинамически несовместимыми компонентами. Приближение системы к равновесному состоянию означает исчезновение границы раздела между этими компонентами системы, т.е. превращение данного КМ в обычный сплав соответствующего состава.

Силу взаимодействия двух разнородных поверхностей называют *адгезией*. Количественным выражением адгезии является работа, которую необходимо совершить для нарушения контактного взаимодействия двух разнородных тел, например, матрицы и наполнителя.

Адгезионная связь обусловлена либо силами химического взаимодействия, либо более слабыми ван-дер-ваальсовыми силами физического взаимодействия.

В случаях как химического, так и физического взаимодействий двух тел явления адгезии контролируются поверхностными слоями, т.е. в образовании адгезионной связи участвуют только те атомы и молекулы, которые расположены на поверхности контактирующих тел.

Технология получения КМ позволяет в определенных пределах управлять условиями контактного взаимодействия компонентов.

Необходимо отметить, что, независимо от природы и величины сил, обеспечивающих адгезионный контакт, для достижения максимальной прочности контакта следует добиваться возможно большей площади действительной контактной поверхности. Ее величина не совпадает с геометрической поверхностью вследствие наличия неровностей рельефа поверхности реальных твердых тел. Максимального значения поверхности контакта компонентов КМ можно достичь при введении матрицы в жидком состоянии. Необходимой предпосылкой осуществимости жидкофазной технологии является хорошая смачиваемость наполнителя матрицей. В случае твердофазной технологии достаточную площадь контакта ком-

понентов КМ можно обеспечить только путем их совместной пластической деформации.

При адгезионном контакте тел толщина слоя физического взаимодействия компонентов не превышает радиуса действия межмолекулярных сил контактирующих поверхностей. Поэтому в результате адгезионного контакта прочность наполнителя практически не изменяется.

Химическое взаимодействие и взаимное растворение компонентов КМ также начинается в поверхностном слое пограничной зоны контакта. В начале процесса толщина слоя контактного взаимодействия компонентов сопоставима с толщиной адгезионного контакта. Однако по мере развития процесса химического взаимодействия компонентов толщина слоя увеличивается, что приводит к изменению свойств наполнителя. Влияние условий контактного взаимодействия на прочность КМ наиболее резко проявляется в случае использования волокнистых наполнителей.

Влияние процесса взаимодействия компонентов на прочность КМ является результирующей величиной от наложения двух конкурирующих процессов:

- увеличение прочности связи между волокном и матрицей вследствие их взаимного растворения или химического взаимодействия;
- уменьшение прочности волокна в результате его взаимодействия с матрицей.

Совместное действие этих процессов приводит к экстремальной зависимости величины касательного напряжения сдвига на границе волокно—матрица, т.е. контактной прочности $\tau_{в-м}$, и, соответственно, прочности КМ $\sigma^к$ от толщины h зоны взаимодействия его компонентов (рис. 10.11).

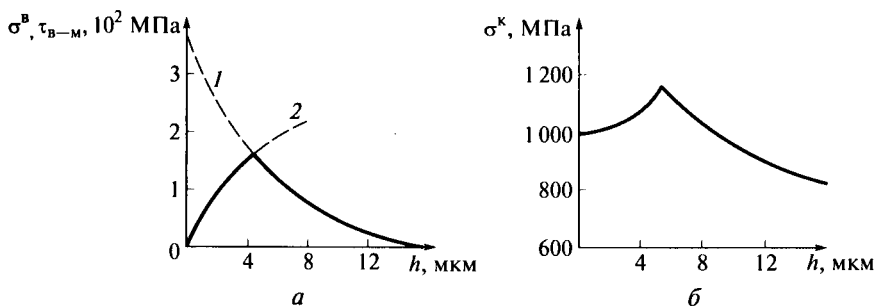


Рис. 10.11. Влияние толщины h зоны взаимодействия компонентов на их контактную прочность (а) и прочность $\sigma^к$ композиционного материала (б):

1 — прочность волокна $\sigma^в$; 2 — адгезионная прочность контакта волокно — матрица $\tau_{в-м}$

Таким образом, существует оптимальная прочность $\tau_{в-м}$ контактного взаимодействия компонентов КМ. Прочность, меньшая оптимального значения, не обеспечивает передачу нагрузки от матрицы к наполнителю, что приводит в целом к уменьшению прочности КМ. Повышение прочности контакта компонентов выше оптимальной величины также нецелесообразно вследствие снижения прочности волокна $\sigma^в$ в результате взаимодействия его с матрицей, что также приводит к снижению прочности материала $\sigma^к$. В практике разработки КМ прочность контактного взаимодействия компонентов регулируют преимущественно путем изменения технологического времени их высокотемпературного контакта в процессе изготовления, а в случае заданной технологии используют барьерные покрытия на волокнах.

Необходимой предпосылкой создания КМ из выбранных матрицы и наполнителя является физико-химическая совместимость матрицы и наполнителя при рабочих режимах изготовления и эксплуатации КМ. Свойства компонентов КМ должны обеспечить связь матрицы с наполнителем без образования менее прочных продуктов в процессе контактного взаимодействия компонентов. Свойства компонентов должны обеспечивать также возможность совместной пластической деформации в процессе изготовления и эксплуатации КМ.

Одним из основных условий конструирования КМ с заданными свойствами является правильный выбор компонентов, для чего следует предварительно ознакомиться с их потенциальными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

КОМПОНЕНТЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**11.1. Матрица****11.1.1. Общие сведения**

Композиционные материалы — это объемная гетерогенная система, состоящая из сильно различающихся по свойствам взаимно нерастворимых компонентов, строение которой позволяет использовать преимущества каждого из них. Такими обязательными компонентами КМ являются наполнитель и матрица.

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. 11.1).

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 ос-

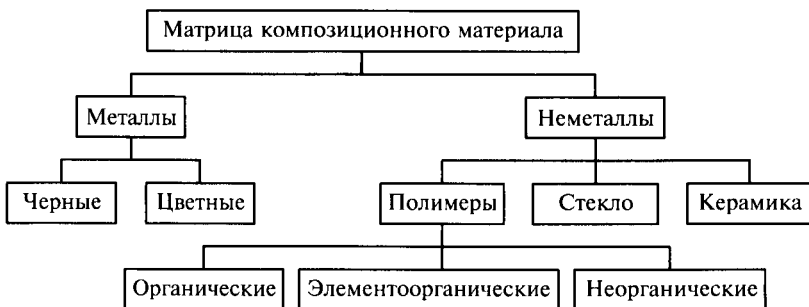


Рис. 11.1. Классификация композиционных материалов по виду матрицы

нове — *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 термпрочности и ударной вязкости получаемого композита. Поэтому для армирования керамики используют преимущественно волокнистый наполнитель.

11.1.2. Металлическая матрица

Создание КМ на металлической матрице преследует цель устранить такие основные недостатки металлов, препятствующие их эффективному применению в качестве конструкционного материала, как большая плотность, низкая рабочая температура эксплуатации и низкая вязкость разрушения.

В качестве матрицы КМ наиболее широкое применение получили легкие и жаропрочные металлы и сплавы. Легкие металлы и сплавы позволяют получать максимальное значение удельной прочности КМ на их основе, особенно в сочетании с низкоплотными волокнами. Это обеспечивает максимальное уменьшение материалоемкости деталей машин, что приобретает особую важность применительно к транспортным средствам.

Их легких металлов *алюминий* получил наиболее широкое применение, что обусловлено наряду с ценным комплексом свойств его большими природными ресурсами и соответственно большим объемом производства. К достоинствам алюминия относятся низкая плотность ($2,7 \text{ г/см}^3$) и высокая коррозионная стойкость при нормальных и повышенных температурах. Низкая температура плавления и высокая пластичность облегчают технологические процессы его переработки. Недостатком алюминия является его низкая прочность ($\sigma_b \approx 60 \text{ МПа}$). Поэтому при использовании в качестве матрицы КМ алюминий применяют преимущественно в виде сплавов с другими элементами.

Деформируемые сплавы алюминия, легированные магнием и марганцем, не подвергаются термической обработке. Это позволяет сократить время высокотемпературного контакта сплава с наполнителем в процессе изготовления КМ, т.е. уменьшить их химическое и диффузионное взаимодействие. Недостатком этой группы сплавов является их относительно низкая прочность (σ_b не

более 200 МПа). Дюралюминий, основными легирующими элементами которого являются медь и магний, подвергается термической обработке. После закалки и старения прочность дюралюминия достигает $\sigma_b \approx 450$ МПа.

В качестве литейных сплавов широко применяются сплавы алюминия с кремнием — силумины. По механическим свойствам они уступают деформируемым сплавам, кроме того, трудно предотвратимое химическое взаимодействие алюминия с наполнителем при литье приводит к разупрочнению армирующего волокна.

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, упрочненным дисперсными частицами диоксида алюминия, на алюминиевой матрице 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 при создании КМ с высокой удельной прочностью. Следует, однако, отметить, что работы по армированию магния и его сплавов сопряжены со значительными технологическими трудностями вследствие их плохой деформируемости и наличия 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 соединений. 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 удается 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 проведения процессов совместной пластической деформации с волокном. Поэтому КМ на их основе изготавливают преимущественно жидкофазными методами, т.е. процессами литья, пропитки и др.

Наряду с легкими и жаропрочными металлами и сплавами для создания КМ используют металлы и другого назначения.

11.1.3. 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 путем введения армирующих наполнителей также не получило большого развития.

Широкому использованию термопластов в качестве матрицы КМ препятствуют технологические трудности вследствие плохой смачиваемости ими поверхности 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 (более известны под названием капрон и нейлон) и фторорганические полимеры.

Полиамиды ударопрочны и обладают вибропоглощающими свойствами.

Полиамиды химически стойки в щелочной среде, устойчивы к воздействию бензина и спирта. Полиамиды 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, которые затем 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.

Для устранения присущих фенолформальдегидным полимерам недостатков (хрупкость, недостаточная химическая стойкость в окислительных средах) при использовании в качестве матрицы КМ их часто совмещают с полимерами других классов.

Организовано промышленное производство большого ассортимента пресс-масс, которые являются готовым полуфабрикатом для изготовления КМ. Пресс-массы выпускают в виде сыпучей смеси, состоящей из основных компонентов КМ: полимера и разных наполнителей со специальными технологическими и функциональными добавками.

Эпоксидные полимеры наиболее широко применяют в качестве матрицы при изготовлении новых КМ конструкционного назначения. Степень наполнения эпоксидных смол наполнителем 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.

Расклинивающий эффект влаги, проникающей в поры, приводит к дальнейшему снижению прочности материала, хотя полиорганосилоксановая матрица в отвержденном состоянии влагостойка. Добавками органических полимеров, которые повышают адгезию полисилоксанов к наполнителю, удастся повысить прочность и уменьшить влияние влажной атмосферы на прочность КМ.

Другим технологическим недостатком кремнийорганических смол является высокая температура их отверждения. Для боль-

шинства полиорганосилоксанов 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 их отверждения. Полиорганосилоксаны некоторых марок отверждаются при нормальной температуре.

Основным достоинством кремнийорганических полимеров для использования в качестве матрицы КМ является их высокая термоокислительная стойкость. Если большинство органических полимеров в результате выдержки на воздухе при температуре 250 °С в течение 1 сут выгорают более чем на 90 %, то потеря массы кремнийорганических полимеров в тех же условиях составляет менее 10 %. Поэтому полиорганосилоксаны нашли преимущественное применение в технологии теплостойких КМ.

Теплостойкость кремнийорганических полимеров резко возрастает при введении в них дисперсных наполнителей, в частности, порошкообразных металлов. Например, кремнийорганические лаки, дисперсно-упрочненные алюминиевой пудрой, могут продолжительное время выдерживать температуру 300 °С и кратковременное воздействие температур до 550 °С.

Расширение областей применения КМ с кремнийорганической матрицей ограничивается относительно низкой механической прочностью смол, что затрудняет получение высокопрочных материалов.

Кроме того, кремнийорганические смолы подвержены действию ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и др., а также хлорированных растворителей, как, например, четыреххлористый углерод. Этот недостаток устраняют введением добавок небольших количеств полиэфирных смол или органических полимеров.

Необходимо отметить также токсичность исходного сырья и конечного кремнийорганического продукта, что является существенным недостатком, усложняющим технологию получения и переработки полиорганосилоксанов. Следует подчеркнуть, что в отвержденном состоянии кремнийорганические смолы нетоксичны. Это имеет большое значение для применения КМ с кремнийорганической матрицей.

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. Основным недостатком карбида кремния является его хрупкость. Поэтому матрицу из карбида кремния для конструкционного применения армируют преимущественно волокнами.

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 путем восстановления галогенидов кремния водородом.

Углеродная матрица. В технологии получения КМ углеродная матрица образуется в результате термического разложения как термопластичных и терморективных, так и газообразных углеводородов. При использовании термопластичных или терморективных 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.

В качестве сырья для получения углеродной матрицы в технологии изготовления КМ наиболее часто используют термопластичную смесь углеводородов искусственного происхождения — *каменноугольный пек*. Находят применение также терморективные фенолформальдегидные полимеры.

Каменноугольный пек является твердым продуктом перегонки смолы, выделяющейся в процессе коксования каменных углей. В твердом состоянии при нормальной температуре пек стеклообразен, а при температурах выше температуры плавления приобретает вязкотекучие свойства. Формование заготовок КМ проводят при температурах выше температуры размягчения пека. Полученные заготовки подвергают термической обработке, в процессе которой происходит деструкция углеводородов, связывающих наполнитель. Удаление летучих приводит к формированию пористости матрицы из коксового остатка каменноугольного пека. Для достижения высокой прочности КМ необходимо обеспечить высокую прочность коксового остатка и его хорошую адгезию с наполнителем.

Прочность КМ пропорциональна выходу коксового остатка, так как наличие пор уменьшает живое сечение связующих мостиков между дискретными элементами наполнителя. Выходом коксового остатка и его адгезией к наполнителю можно управлять.

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.

Среди углеродных материалов пиролитический углерод обладает минимальным значением реакционной способности к окислительным средам. При сопоставимых толщинах физико-механические свойства пиролитического углерода сопоставимы со свойствами высокопрочных углеродных волокон.

Свойства пиролитического углерода обеспечивают его существенное преимущество перед коксовым остатком углеводородов при использовании в качестве матрицы КМ. В частности, при насыщении искусственного графита до одинаковой плотности образцы, насыщенные пиролитическим углеродом, обладают в 1,5 раза большей прочностью, чем образцы, уплотненные коксовым остатком каменноугольного пека. Однако при выборе углеродной матрицы КМ следует учитывать основной технологический недостаток пироуглеродной матрицы.

Особенность пиролитических процессов заключается в том, что пиролитический углерод насыщает пористую основу путем постепенного осаждения на доступных газу поверхностях. Поэтому некоторая часть пор и пустот, первоначально доступных газу, по мере увеличения толщины слоя пиролитического углерода может закупориваться полностью, прекращая поступление газа, т.е. остаются зоны неполностью заполненные матрицей. Этим пироуглеродная матрица существенно отличается от импрегнатов, вводимых в углеродный каркас в жидком виде, таких как полимеры, металлы и др.

11.2. Наполнитель

11.2.1. Зернистый наполнитель

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. 11.2).

Естественные наполнители. Среди естественных наполнителей отметим мел, каолин, тальк и др.

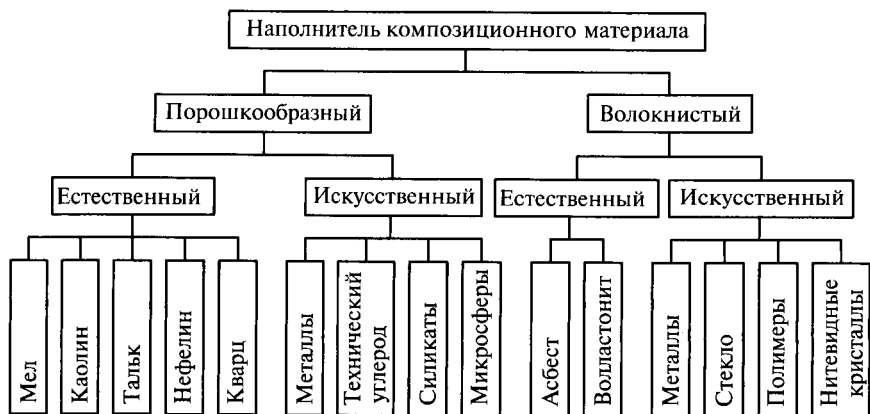


Рис. 11.2. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя

Мел CaCO_3 представляет собой мягкий минерал белого цвета, твердостью 3 по шкале Мооса. Данный минерал — осадочная горная порода, представляет собой очень распространенное природное вещество. Мел дешев, запасы его практически неограничены, 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. Введение мела сокращает расход полимеров и уменьшает усадку КМ в процессе его формования и отверждения. Мел имеет минимальный усиливающий эффект по сравнению с другими наполнителями. По показателю преломления света мел близок к большинству полимеров. Поэтому при введении мела можно получать оптически однородные пластмассы практически любого цвета. Для получения пластмасс белого цвета к мелу добавляют диоксид титана, а черный цвет получают путем добавки технического углерода. Наиболее широко мел используется для наполнения фенолформальдегидных, эпоксидных и полиэфирных полимеров.

Каолин имеет химическую формулу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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. Недостатком каолина является его 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 по шкале Мооса (самая высокая твердость 10

у алмаза). Пластинчатая форма частиц повышает усиливающий эффект талька как наполнителя. Применяют тальк преимущественно для наполнения полипропилена и поливинилхлорида.

Нефелин и полевой шпат являются безводными щелочными алюмосиликатами 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. Плоскости спайности нефелина расположены параллельно одна другой, поэтому при измельчении его частицы состоят из пластинок неправильной формы. Полевой шпат и нефелин безвредны для здоровья даже при попадании их пылевых частиц при дыхании внутрь.

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. Нефелином и полевым шпатом чаще усиливают поливинилхлорид и полиэфирные смолы.

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. Кварцевый наполнитель повышает физико-механические свойства наполненных им полимеров и поэтому используется в технологии КМ конструкционного назначения.

Искусственные наполнители. 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.

Порошки железа производят распылением расплавленных стали или чугуна водяной струей под высоким давлением. Высококачественные порошки получают при электролизе растворов солей железа, а также при разложении карбонила железа.

Для получения порошков меди, никеля и кобальта используют методы воздушного распыления расплавов, электролиза соответствующих солей или их восстановления водородом при высоких температурах и давлении. Расплавы свинца и цинка легко распыляются с образованием очень мелких частиц. Порошки циркония,

гафния и титана получают из гидридов соответствующих металлов. При производстве порошков алюминия и его сплавов крупные куски обычно сначала дробят в молотковых дробилках, а затем измельчают в шаровых или вибрационных мельницах.

Мелкие порошки с частицами сферической формы получают путем распыления 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. Применение сажи в качестве черного красящего вещества известно с глубокой древности. Сажу использовали для изготовления черной туши, которой написаны старинные китайские манускрипты, относящиеся к 4 тысячелетию до н.э. В Древнем Египте папирусы исполняли черными чернилами, изготовленными на основе сажи.

Технический углерод состоит из частиц сферической формы, диаметр которых менее 50 нм. Частицы образуют более или менее разветвленные цепочки. Свойства технического углерода определяются, главным образом, двумя характеристиками: удельной поверхностью, которая зависит от размера дисперсных частиц, и степенью структурированности дисперсных частиц углерода в цепочки. Оба этих параметра зависят от технологических параметров процесса пиролиза.

Свыше 90 % технического углерода в настоящее время получают печным способом: нефть впрыскивают в реактор с горячими продуктами сгорания топлив, где она термически разлагается с образованием дисперсных частиц технического углерода. Большую часть полученного продукта подвергают гранулированию для удобства транспортирования, хранения и использования технического углерода. 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 % технического углерода используется в качестве наполнителя полимеров, при этом обеспечивается их экономия. Кроме того, технический углерод повышает устойчивость полимеров к воздействию теплоты и УФ-излучения, улучшает их перерабатываемость, а также позволяет изменять электрическую проводимость полимеров. Технический углерод часто используется для окраски полимеров, придавая им непрозрачность при очень малых концентрациях.

Аэросил представляет собой дисперсные частицы диоксида кремния сферической формы диаметром до 10 нм, иногда этот материал называют «белой сажей». 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 являются сферическими стеклянными частицами диаметром до 700 мкм. Получают микросферы путем распыления 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 их горючесть. Кроме того, введение микросфер снижает усадку и коробление изделий. Наилучший усиливающий 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 $0,3 \text{ г/см}^3$. Большую часть полых микросфер применяют в качестве наполнителя полиэфирных и эпоксидных заливочных компаундов. Сферическая форма стеклянной оболочки полых микросфер позволяет ей выдерживать гидростатическое давление более 1 000 МПа. Введение полых стеклянных микросфер в состав стеклопластиков увеличивает их жесткость и ударную вязкость. Особенно эффективным является использование полых микросфер в производстве искусственной древесины, неотличимой от натуральной.

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.

Интересным направлением утилизации дымовых выбросов является улавливание из них полых и сплошных керамических микросфер. Одновременно с защитой окружающей среды от загрязнений данный способ обеспечивает получение важного технического продукта при крайне низких экономических затратах.

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 путем вспенивания 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 осуществляются 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. Их абразивную способность оценивают по массе сошлифованного эталонного материала, в качестве которого используют неорганическое стекло, при одинаковом расходе абразива. Абразивная способность примерно пропорциональна твердости (см. табл. 9.2).

Абразивостойкие изделия из карбида бора получают путем высокотемпературного прессования под высоким давлением (фильтры, сопла пескоструйных аппаратов, деталей буровых инструментов и др.).

Путем спекания порошка корунда получают так называемый *микролит* в форме режущих пластин, фильер и других готовых к использованию изделий. Красностойкость микролита 1 200 °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 искусственное получение алмазов из графита при

температуре 2 000 °С и давлении 5 300 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 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 1 500 °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.

11.2.2. Волокнистый наполнитель

Естественные наполнители. Наибольшее применение в технологии КМ находят две разновидности волокнистых наполнителей 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.

Прочность асбестовых волокон достаточно высокая. Предел прочности при растяжении лучших сортов асбеста превышает 3 000 МПа, что в 5 раз выше прочности наиболее распространенной в машиностроении стали 45. 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 начинают снижаться и при 600 °С волокна теряют свою прочность и легко растираются в порошок. При нагреве до 1 450 °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 наполнители. Сырьем для получения волокнистых наполнителей могут служить разные исходные вещества. Наибольшее применение в технологии КМ получили металлические, стеклянные, полимерные, углеродные, корундовые, карборундовые и борные волокна. Усредненные характеристики их физико-механических свойств представлены в табл. 11.1.

Высокопрочная металлическая проволока является одним 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

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	1 000	3,8
карборунда	—	40	800	3,2

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 также 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.

Прочность проволоки из нержавеющей стали находится в среднем на уровне 2 500 МПа. Легирование стали кобальтом позволяет существенно повысить ее прочность. Например, прочность проволоки из стали, легированной 2 % кобальта, около 4 000 МПа, а при введении в сталь 4 % кобальта ее прочность достигает 5 000 МПа.

Титановая проволока имеет высокую удельную прочность, относительно инертность, сохраняет прочностные характеристики до температур 400 °С. Прочность проволок из титановых сплавов находится на уровне 1 700 МПа. Широкому использованию

титановой проволоки в качестве упрочняющего наполнителя КМ препятствует техническая сложность и высокая трудоемкость их производства, а также трудности обеспечения прочности адгезионного контакта с металлической матрицей.

Технологические трудности характерны и для производства бериллиевой проволоки. Однако, несмотря на эти трудности, а также на токсичность бериллия, проволока из него привлекает большое внимание вследствие высоких значений удельной прочности и модуля упругости. Прочность бериллиевой проволоки находится на уровне 1 400 МПа, что при плотности бериллия 1,8 г/см³ соответствует удельной прочности до 80 км. Удельная жесткость бериллиевой проволоки достигает 16 тыс. км.

Молибденовая и вольфрамовая проволоки привлекают внимание вследствие высоких предела прочности и модуля упругости при высоких температурах. Молибденовая проволока имеет предел прочности около 2 500 МПа. Проволока из вольфрамового сплава имеет наиболее стабильную прочность в широком температурном интервале. Предел прочности вольфрамовой проволоки находится на уровне 5 000 МПа.

СтеклЯнные волокна изготовляют 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 одно с другим 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 *аннпрета*, чаще всего на кремнийорганической основе. Аннпрет резко повышает адгезию стекляннОго волокна со связующим полимером.

Штапельные волокна получают путем раздувания струй расплава стекла воздухом или паром на короткие волокна диаметром до 20 мкм. Прочность штапельных волокон в 2—3 раза меньше прочности непрерывных волокон вследствие отсутствия у штапельных волокон ориентационного эффекта.

Для использования КМ при повышенных температурах применяют кварцевое волокно. Его получают путем вытяжки 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.

Кроме использования в качестве наполнителя КМ стеклянные (оптически прозрачные) волокна находят не менее широкое применение для изготовления световодов. *Световоды* — это жгуты из волокон диаметром 150...1 000 мкм, сердцевина которых имеет повышенный показатель преломления света по сравнению с оболочкой. Луч света, многократно отражаясь от оболочки, идет вдоль волокна, не выходя в окружающее пространство. Изображение освещенного объекта передается по изогнутому произвольным образом световоду в виде мозаики из отдельных точек. Каждая точка изображения соответствует одному стекловолокну. В световоде диаметром 5 мм помещается несколько десятков тысяч отдельных волокон, что гарантирует высокое качество передаваемого изображения объекта.

Органические волокна имеют промышленную основу для крупнотоннажного производства. 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 кеврала представлены в табл. 11.1.

К недостаткам волокон из ароматического полиамида следует отнести их неустойчивость к воздействию щелочей и к кипячению в воде. Они также подвержены старению под действием ультрафиолетового излучения.

Углеродные волокна получают путем термической обработки полимерных волокон из вискозы или полиакрилонитрила, последние сокращенно называют ПАН-волокна. 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 аппаратурное 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 1 000 °С и графитация при температурах около 2 500 °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. 11.3, *а*), взаимноориентированное расположение которых частично является слепком надмолекулярной структуры исходного полимера и частично привнесено вытяжкой

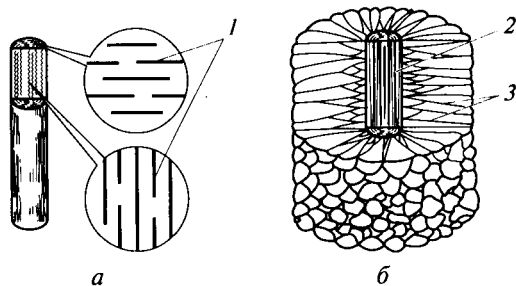


Рис. 11.3. Схема строения углеродного (*а*) и борного (*б*) волокон:
1 — микрофибриллы; *2* — вольфрамовая проволока; *3* — борные волокна

исходного волокна в процессе термической обработки. Степень ориентации анизотропного углеродного волокна регулируют путем искусственного вытягивания волокна в процессе термической деструкции. С увеличением степени вытягивания возрастают прочность и жесткость волокна.

Основные свойства углеродных волокон представлены в табл. 11.1.

Борные волокна получают путем химического осаждения бора из газовой фазы на вольфрамовую проволоку 2 (рис. 11.3, 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 табл. 11.1.

Характерной особенностью борных волокон является их 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 температурных коэффициентов линейного расширения вольфрама и бора, что вызывает большие внутренние напряжения (величина их в некоторых случаях превышает предел прочности борного покрытия, что приводит к образованию радиальных трещин).

Нитевидные кристаллы представляют собой кристаллическое вещество нитевидной формы с большим отношением длины к поперечному сечению, которое составляет 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.

Нитевидные кристаллы привлекают большое внимание. Интерес к ним вызван их уникальными свойствами: нитевидные кристаллы обладают крайне высокими значениями прочности и жесткости (см. табл. 11.1).

Методы получения нитевидных кристаллов весьма разнообразны, они могут быть выращены из газовой фазы, из расплавов и растворов путем химического разложения или электролиза последних, а также из твердой фазы.

Нитевидные кристаллы выпускают в виде ваты и бумаги на основе нитевидных кристаллов (усов) корунда и карборунда. Около 90 % общего выпуска нитевидных кристаллов приходится на долю карборунда.

Основными причинами, тормозящими выпуск нитевидных кристаллов, являются большой разброс их характеристик и недо-

статочная воспроизводимость результатов, что затрудняет применение этого продукта в технологии производства КМ при изготовлении ответственных деталей новой техники. В свою очередь, малый объем производства обуславливает высокую стоимость нитевидных кристаллов.

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 путем химического полирования повышает предел прочности при существенном уменьшении разброса данных параллельных определений.

Несмотря на отмеченные недостатки нитевидные кристаллы рассматриваются в качестве наиболее перспективного высокопрочного наполнителя для производства КМ будущего.

При соответствующих усилиях отмеченные недостатки технологии нитевидных кристаллов вполне могут быть преодолены. Об этом свидетельствует практический опыт успешного использования нитевидных кристаллов в системе теплозащиты космических аппаратов «Шаттл» и «Буран».

Рекордное значение предела прочности на растяжение нитевидных кристаллов составляет 41 378,6 МПа (4 218 кг/мм²). Оно достигнуто на усах карборунда, выращенных в лабораторных условиях. Данное число указывает на поразительные свойства усов, оно 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. К грузу можно добавить еще массу 200 кг и нить не разорвется, и только после следующего дополнительного нагружения массой 18 кг нить не выдерживает и разрывается. Однако достигнутые показатели физико-механических свойств нитевидных кристаллов значительно ниже теоретических значений, которые можно приближенно оценить по формуле

$$\sigma_b^T = \frac{E}{2\pi},$$

где σ_b^T — теоретическое значение предела прочности при растяжении (временного сопротивления) материала; E — модуль упругости.

Несоответствие теоретических и экспериментальных значений предела прочности вызвано наличием в реальных кристаллах дефектов строения.

При оценке теоретического значения предела прочности при растяжении материала исходят из предположения, что кристаллическая решетка материала имеет идеальное строение и разрыв атомарных связей кристаллической решетки происходит одновре-

менно. Однако реальные материалы разрушаются по дислокационному механизму, что означает последовательный разрыв атомарных связей в процессе перемещения дислокации.

Прочность реального материала может быть повышена за счет увеличения плотности дислокаций или уменьшения числа дефектов. Зависимость предела прочности при растяжении от плотности дислокаций в железе (рис. 11.4) подтверждает этот вывод.

Повышение плотности дислокаций тормозит их продвижение под воздействием приложенной нагрузки, что приводит к повышению физико-механических свойств материала. Традиционные способы упрочнения материалов основаны на повышении плотности дислокаций разнообразными технологическими приемами, которые нашли отражение на правой ветви, приведенной на рис. 11.4 зависимости. Предел повышения прочности материалов традиционными технологическими приемами соответствует плотности дислокаций $\rho = 10^{12} \text{ см}^{-2}$. При бóльшей плотности дислокаций в материале возникают трещины и он перестает представлять интерес для технического применения в качестве конструкционного материала.

Левая ветвь кривой отображает повышение прочности материала в результате *уменьшения числа дефектов*. Основным технологическим приемом снижения дефектности материала является уменьшение геометрических размеров дискретных элементов структуры материала. Предел повышения прочности материалов в данном случае ограничен лишь его теоретической прочностью.

Одним из направлений реализации перспективного направления повышения прочности материалов является рассмотренная *технология нитевидных кристаллов*.

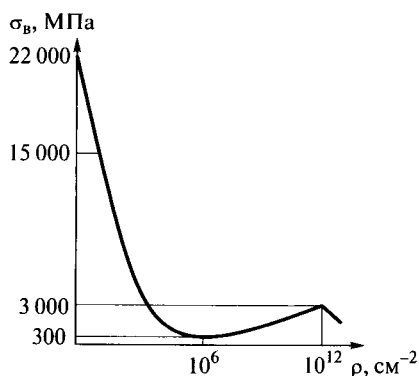


Рис. 11.4. Влияние плотности ρ дислокаций на предел прочности σ_b железа при растяжении

Другое направление уменьшения дефектности материала — *получение дискретных элементов структуры* материала размерами менее 100 нм, которые называют *наноструктурами*.

Как нитевидные кристаллы, так и наноструктурные частицы из-за их малых геометрических размеров сложно использовать в технических устройствах. Их уникальные свойства реализуются в составе КМ, развитие технологии получения которых является основным направлением создания новых материалов с заранее заданными свойствами для передовых отраслей современной техники.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

12.1. Волокнистые композиционные материалы

Рассмотрим КМ в соответствии с представленной ранее классификацией по механизму их упрочнения.

Основная цель армирования матрицы волокнистым наполнителем состоит в повышении физико-механических свойств получаемого КМ путем реализации в нем высокой прочности волокна. Волокнистый наполнитель используют для упрочнения металлической, керамической, углеродной и полимерной матриц.

Композиционные материалы с металлической матрицей. Наиболее близки к удовлетворению требований современной техники и поэтому наиболее востребованы волокнистые КМ с алюминиевой и никелевой матрицами.

Алюминиевая матрица по своим технологическим свойствам обеспечивает создание КМ с максимальным значением удельной прочности. По сравнению с алюминиевыми более легкие сплавы на основе магния (их плотность $1,7 \text{ г/см}^3$ против $2,7 \text{ г/см}^3$ для алюминиевых сплавов) также обладают потенциальной возможностью достижения высокого значения удельной прочности при армировании их волокнистым наполнителем. Однако введение волокнистого наполнителя в магниевую, как и в титановую, матрицу сопряжено с преодолением больших технологических сложностей по обеспечению надежного адгезионного контакта волокно — матрица.

Наиболее широкое развитие получили работы по армированию алюминиевой матрицы непрерывными стальными волокнами. Технология введения волокнистого наполнителя основана на обжати стального каркаса с алюминиевой матрицей в процессе совместной прокатки чередующихся слоев алюминиевой фольги и стальной проволоки. Использование в качестве матрицы термически обрабатываемых сплавов алюминия позволяет дополнительно упрочнить полученный КМ путем его термической обработки.

Армирование стальной проволокой дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава типа САП, который сам является КМ системы $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3$, позволяет наряду с механическими свойствами повысить также жаропрочность КМ на его основе.

Армирование алюминия и его сплавов высокопрочной стальной проволокой повышает физико-механические свойства КМ на их основе до уровня свойств высокопрочных титановых спла-

вов. В настоящее время путем армирования стальными волокнами с пределом прочности $\sigma_b = 40\,000$ МПа достигнута прочность КМ с матрицей из алюминиевых сплавов до $\sigma_b = 1,4$ ГПа (табл. 12.1) при плотности материала $3,5 \dots 4,0$ г/см³ в виде листов размером $(3\,000 \dots 5\,000) \times (600 \dots 1\,000) \times (2 \dots 5)$ мм.

Использование для армирования алюминия и его сплавов более дорогих, чем стальная проволока, волокон бора и углерода считается оправданным для повышения удельной прочности и жаропрочности КМ. По влиянию на уровень прочностных свойств КМ с матрицей из алюминиевых сплавов волокна бора сопоставимы с проволокой из стали. Например, выпускаемый в промышленных условиях КМ с матрицей из алюминиевого сплава, армированной на 50 об. % волокном бора, имеют $\sigma_b = 1,2$ ГПа.

Одним из недостатков армирования алюминия и его сплавов борными волокнами является больший, чем при использовании наполнителя из стальных волокон, коэффициент вариации свойств КМ. Другой недостаток состоит в низкой пластичности, особенно при динамическом нагружении. Ударная вязкость вы-

Таблица 12.1

Свойства волокнистых композиционных материалов

Композиционный материал		σ_b , ГПа	E , ГПа	ρ , г/см ³
Матрица	Наполнитель			
<i>Металлическая матрица</i>				
Алюминий	Сталь	1,4	110	4,8
Алюминий	Бор	1,2	225	2,6
Алюминий	Углерод	0,9	210	2,3
Никель	Вольфрам	0,8	265	12,5
Никель	Углерод	0,7	225	5,3
Эвтектический сплав NiAl—Cr		1,2	180	6,4
<i>Углеродная матрица</i>				
Углерод	Углерод	0,4	170	1,6
<i>Полимерная матрица</i>				
Стекловолокнит		2,1	60	2,0
Органоволокнит		2,1	100	1,3
Карбоволокнит		1,1	170	1,4
Бороволокнит		1,2	220	2,0

сокопрочного КМ алюминий—бор почти в 10 раз ниже, чем у большинства алюминиевых сплавов. Процесс разрушения КМ с матрицей из алюминиевого сплава и наполнителем из борных волокон начинается с зарождения и развития трещины в материале волокон.

Композиционные материалы с алюминиевой матрицей, армированной углеродными волокнами, в настоящее время находятся на лабораторной стадии исследования, что вызвано технологическими особенностями контактного взаимодействия системы алюминий—углерод.

Никелевая матрица обеспечивает особые свойства получаемых КМ. Вследствие возрастающей потребности новой техники в жаропрочных материалах для армирования никелевых матриц используют тугоплавкие волокна, такие как вольфрамовая проволока и углеродные волокна.

Особенностью КМ системы никель—вольфрам является возрастание степени реализации прочности вольфрамовой проволоки в условиях повышения температуры: она изменяется от 70 % при нормальных условиях до 90 % в области температур 1 100...1 200 °С. Это явление объясняется ростом пластичности вольфрама при нагревании, что приводит к залечиванию имеющихся в нем дефектов в процессе нагружения. Однако при высоких температурах вольфрамовая проволока начинает интенсивно взаимодействовать с никелевой матрицей. Поэтому для КМ никель—вольфрам отмечено резкое падение предела прочности σ_b при растяжении в ус-

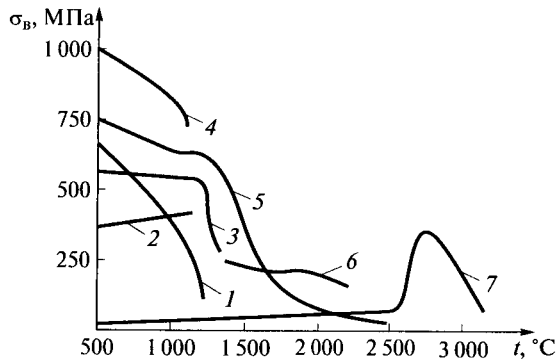


Рис. 12.1. Влияние температуры t на предел прочности σ_b при растяжении для ряда КМ и их компонентов:

1 — дисперсно-упрочненный КМ марки ЖС6-К с никелевой матрицей; 2 — дисперсно-упрочненный КМ марки ЖС6-К с никелевой матрицей и 40%-м наполнением вольфрамовой проволокой; 3 — эвтектический КМ на основе эвтектического состава Ni_3Al-Ni_3Nb ; 4 — вольфрам; 5 — вольфрам, дисперсно-упрочненный частицами ThO_2 ; 6 — пиролитический углерод; 7 — пиролитический углерод с 90%-м наполнением углеродным волокном

ловиях нагревания до высоких температур (рис. 12.1). Недостаточная жаропрочность КМ на никелевой основе с вольфрамовым волокнистым наполнителем является существенным недостатком, ограничивающим их высокотемпературное применение.

Другим существенным недостатком КМ с никелевой матрицей с вольфрамовым наполнителем является их высокая плотность, достигающая при содержании 50 об. % вольфрамовой проволоки величины 15 г/см^3 . Этому недостатка лишены КМ с никелевой матрицей с наполнителем из углеродных волокон. Характеристика такого КМ приведена в табл. 12.1 для содержания 50 об. % волокна и степени реализации его свойств в КМ 60 %. Технология композиционного материала никелевая матрица — углеродное волокно еще находится на лабораторной стадии исследования.

Композиционные материалы, армированные однонаправленными волокнами, обладают резко выраженной анизотропией прочностных свойств. Однако ось анизотропии не всегда совпадает с направлением рабочих усилий в детали. Для уменьшения анизотропии свойств КМ применяют последовательную укладку однонаправленных слоев волокнистого наполнителя под углом один к другому, что позволяет достичь практической изотропности свойств в плоскости XU . Объемное армирование непрерывными волокнами в технологии получения КМ с металлической матрицей не применяют.

В производстве КМ с металлической матрицей часто используют изотропные сетки трикотажного плетения из высокопрочных металлических волокон, что уменьшает анизотропию свойств. Однако уровень прочностных свойств КМ с наполнителем из трикотажной сетки ниже, чем при армировании однонаправленными волокнами.

Эвтектические композиционные материалы получают путем направленной кристаллизации систем с эвтектическим или близким к нему соотношением компонентов.

Неориентированные сплавы эвтектического состава широко применяются в технике (например, чугуны, силумины и др.). В результате направленной кристаллизации эвтектические сплавы приобретают искусственно заданную регулярность строения с равномерным чередованием компонентов. В зависимости от условий кристаллизации соотношения компонентов сплава и его физико-химической природы компоненты структуры могут кристаллизоваться в виде строго ориентированных пластин или волокон одного компонента в матрице из другого компонента, т. е. приобретать все признаки КМ. Ориентированное расположение структурных элементов приводит к значительному повышению прочностных свойств сплава. Нарушение условий направленной кристаллизации разрушает упорядоченную структуру КМ с соответствующим

ющим снижением прочности до уровня свойств исходного эвтектического сплава.

Эвтектические КМ обладают следующими важными преимуществами перед КМ, получаемыми путем искусственного объединения раздельно приготовленных компонентов в виде наполнителя и матрицы:

- одновременное формирование компонентов КМ в процессе направленной кристаллизации эвтектик, исключающее механическое и химическое повреждение волокон;
- структурное совершенство и обладание свойствами нитевидных кристаллов одной из фаз эвтектики, кристаллизующейся в форме стержней или пластин;
- состояние фазовых составляющих эвтектики, близкое к термодинамическому равновесию, придающее эвтектическим КМ высокую термическую устойчивость (достигает $0,98t_{пл}$ эвтектики).

В качестве матрицы эвтектических КМ используют алюминий, железо, никель, кобальт, ниобий, тантал и др., а также некоторые интерметаллидные соединения. Для улучшения свойств матрицы применяют легирование и термическую обработку.

Наполнитель волокнистой или пластинчатой формы может быть получен из металла, интерметаллида, карбида, оксида или борида. Прочность волокнистых наполнителей эвтектических КМ по результатам прямых измерений приближается к теоретическому значению. Например, прочность нитевидных кристаллов хрома, извлеченных из эвтектического КМ медь—хром, выше 7 000 МПа, а прочность усов карбида тантала, извлеченных из кобальтовой матрицы, превосходит 10 000 МПа.

Менее прочный наполнитель также заметно влияет на свойства получаемого в результате направленной кристаллизации КМ. Например, эвтектический сплав $Al - Al_3Ni$ при неориентированной структуре имеет прочность $\sigma_v = 100$ МПа. В результате направленной кристаллизации прочность сплава возрастает до $\sigma_v = 330$ МПа. Упрочнение КМ обеспечивается формированием фазы Al_3Ni в виде нитевидных кристаллов, прочность которых, определенная после выделения путем химического травления матрицы, составляет 2 800 МПа.

Уровень достигнутых свойств эвтектического КМ (т.е. КМ на основе эвтектического сплава $NiAl - Cr$) представлен в табл. 12.1.

Вследствие ориентированного расположения компонентов эвтектические КМ обладают заметной анизотропией физических свойств. Исследованиями установлено, что поверхности раздела компонентов не являются слабым звеном при разрушении эвтектических КМ. Однако анизотропия их прочностных свойств выражена слабее, чем у традиционных КМ. Эвтектические КМ имеют повышенную ударную вязкость, значение которой зависит от ори-

ентации структурных компонентов. По сравнению с неориентированными эвтектическими сплавами однонаправленные эвтектические КМ более пластичны.

Эвтектические КМ рассматриваются преимущественно в качестве жаропрочных материалов. Уровень их жаропрочности представлен на рис. 12.1. Однако наибольший интерес представляют их уникальные электрофизические свойства, особенно сплавов, состоящих из фаз с резко различающимся электронным строением. В настоящее время активно исследуются их оптические, полупроводниковые, магнитоэлектрические, гальваномагнитные и другие свойства. Организован промышленный выпуск детекторов инфракрасного излучения на основе эвтектической композиции индий — сурьма — никель.

Композиционные материалы с керамической матрицей. Конструкционная керамика обладает высокими жаропрочностью и жаростойкостью, поэтому используется преимущественно в качестве высокотемпературного материала при создании новой техники.

Основной недостаток конструкционной керамики заключается в большой хрупкости и низкой термической прочности. Поэтому для армирования керамических матриц используют только волокнистый наполнитель. В качестве волокнистых наполнителей при армировании вводят проволоку из жаропрочных сплавов и тугоплавких металлов (нихром, ниобий, молибден и вольфрам), а также нитевидные кристаллы сапфира и карборунда.

Особенностью поведения КМ с керамической матрицей при высоких температурах является увеличение ударной вязкости с повышением температуры испытания. Например, ударная вязкость КМ с матрицей из нитрида кремния и 20 % наполнителя в виде вольфрамовой проволоки при 1300 °С увеличивается в 4 раза по сравнению с нормальными условиями и составляет 30 кДж/м².

Лучшие результаты по устранению хрупкости керамических матриц достигнуты при использовании наполнителя из танталовой проволоки. В процессе высокотемпературного разрушения керамическая матрица разделяется на мелкие куски, а танталовая проволока изгибается, но остается целой и удерживает куски керамической матрицы. Ударная вязкость керамической матрицы с танталовой проволокой достигает величины 200 кДж/м².

Лучшие результаты по термической прочности получены для КМ с матрицей из карбида кремния, армированной нитевидными кристаллами карбида кремния (25 об. %). Данный КМ выдержал без разрушения 100 термоциклов в интервале температур 1316...20 °С.

Интересно отметить, что в результате армирования керамической матрицы волокнистым наполнителем значения физико-механических показателей полученного КМ иногда даже умень-

шаются, а в большинстве случаев прочность сохраняет исходное значение, соответствующее прочности матрицы. Эффект армирования проявляется только при испытаниях КМ на термический удар.

Композиционные материалы с неорганической полимерной матрицей. В отличие от органических полимеров неорганические полимеры негорючи, что в сочетании с неорганическим волокнистым наполнителем позволило создать негорючий машиностроительный материал нового поколения системы неорганика — неорганика (КМ типа Н—Н).

Новый неорганический полимер обладает технологическими и эксплуатационными преимуществами перед органическими полимерами:

- его компоненты нетоксичны, технология экологически безопасна;
- затвердевание связанного им материала не требует последующей термической обработки;
- полимер химически инертен к окислительным средам при нормальных и повышенных до 2000 °С температурах;
- легче алюминия и его сплавов в 1,5 раза.

Такие достоинства являются предпосылкой его потенциальной востребованности для нужд транспортного машиностроения. Например, перспективным может быть его использование в производстве фрикционных деталей тормозного агрегата, так как при этом будет достигнут новый уровень качества по температурному пределу работоспособности системы торможения транспортного устройства.

Не меньшие технико-экономические перспективы имеет применение нового КМ в строительстве, например в качестве негорючих экологически безопасных панелей для интерьера жилых помещений.

Композиционные материалы с углеродной матрицей. Для повышения стойкости к механическим и термическим ударным нагрузкам углеродную матрицу армируют волокнистым наполнителем. Наилучшие результаты получены при армировании углеродной матрицы углеродными волокнами. Волокна отличной от углеродной матрицы природы в процессе высокотемпературного применения вступают во взаимодействие с углеродом, теряя прочность и разупрочняя КМ.

Технология введения углеродной матрицы в пористый каркас из волокон наполнителя (см. подразд. 11.1.2) обуславливает неизбежную остаточную пористость КМ. Степень реализации физико-механических свойств углеродного волокна в углерод-углеродном КМ обратно пропорциональна его пористости.

В технологии углерод-углеродных КМ с волокнистым наполнителем широко применяют объемное армирование со сложными

схемами укладки волокон (см. подразд. 10.3). Сложная и многостадийная технология изготовления каркаса и введения в него матрицы приводит к высокой стоимости КМ. Уровень достигнутых свойств волокнистых углерод-углеродных КМ представлен в табл. 12.1. Наиболее характерной особенностью волокнистых углерод-углеродных КМ является сохранение высокого значения удельной прочности в высокотемпературной области (см. рис. 12.1).

Волокнистые углерод-углеродные КМ применяют в качестве теплозащиты в конструкции космических летательных аппаратов, фрикционных дисков авиационных тормозов, конструкционного материала глубоководных аппаратов.

Композиционные материалы с полимерной матрицей. В конкретных названиях КМ на основе полимерной матрицы с однонаправленным волокнистым наполнителем (*волокниты*) в начале термина указывается природа наполнителя — соответственно органи-, стекло-, карбо- и бороволокониты. Матрицей в волокнитах служат термореактивные и, реже, термопластичные полимеры.

Органоволокниты с термопластичной матрицей по удельной прочности при растяжении и удельной жесткости находятся на уровне металлов. Однако эти показатели значительно возрастают при использовании термореактивной матрицы. В настоящее время органоволокниты с термореактивной матрицей обладают рекордным значением удельной прочности 200 км, а по удельной жесткости находятся на уровне стали и высокопрочных сплавов титана. Прочность однонаправленных органоволокнитов при растяжении вдоль волокон достигает 2 700 МПа. Высокую прочность органоволокнитам придает наполнитель из высокопрочного полимерного волокна типа кевлар. Основной недостаток органоволокнитов состоит в низкой прочности при поперечном растяжении и на сдвиг. Низкий уровень данных свойств органоволокнитов объясняют слабой контактной прочностью матрица — волокно.

Стекловолокониты получили наиболее широкое промышленное применение, особенно для изготовления высоконагруженных деталей, благодаря их доступности и относительно низкой стоимости. Опыт, накопленный в изготовлении и эксплуатации стекловолоконитов, ускорил освоение производства полимерных КМ с новыми видами волокон — бороволоконитов и углеволоконитов.

В целях устранения присущей однонаправленным КМ анизотропии свойства изготавливают стекловолокониты с двумерной ориентацией наполнителя путем послойной укладки переплетенных стеклянных волокон, нитей и жгутов под определенным углом между ними. Часто для этих целей используют полуфабрикат — стекловолоконистый анизотропный материал (СВАМ), который выпускают в виде листов из однонаправленных стеклянных моноволокон, соединенных отвержденным полимером.

Карбоволокниты применяются преимущественно для изготовления высоконагруженных деталей, испытывающих термические нагрузки. Сопrotивление карбоволокнитов воздействию термических нагрузок в значительной степени зависит от природы полимерной матрицы. Карбоволокнит с комбинированной матрицей из эпоксидного и фенолформальдегидного полимеров может длительно работать при температурах до 200 °С, фенолформальдегидная матрица обеспечивает рабочие температуры карбоволокнита до 250 °С, кремнийорганические полимеры — до 300 °С, а полиамиды — до 330 °С. Разрабатываемые в настоящее время полимеры могут обеспечить длительную прочность карбоволокнитов до температур не выше 450 °С, повышение данного уровня рабочих температур возможно при переходе к металлическим матрицам.

Следует отметить, что с увеличением теплостойкости полимера уменьшается степень реализации физико-механических свойств волокна в КМ, что объясняют уменьшением адгезионной прочности контакта углеродное волокно — полимерная матрица.

Основным достоинством карбоволокнитов является их высокая жесткость (см. табл. 12.1). Однако для высокомодульных КМ с углеродным волокном характерна высокая анизотропия свойств, особенно в случае однонаправленного расположения волокон. Для снижения анизотропии свойств карбоволокнитов также используют послойную укладку волокон.

Углеродный наполнитель в карбоволокнитах часто комбинируют с волокнами другой природы. В частности, введение более дешевых стеклянных волокон снижает стоимость производства, а введение борных волокон повышает прочность и модуль упругости карбоволокнита.

Бороволокниты отличаются высокой твердостью, прочностью и жесткостью.

По диаметру борные волокна примерно на порядок больше стекло- и карбоволокон, что оказывает влияние на микромеханику КМ на их основе. Прочность бороволокнита резко снижается с уменьшением длины волокна до $l_i \rightarrow l_{кр}$. Поэтому для изготовления бороволокнитов используют только непрерывные волокна.

Анизотропия свойств и методы борьбы с ее проявлением для боро-, стекло- и карбоволокнитов аналогичны, при этом отличительной особенностью бороволокнитов является высокая стойкость в условиях циклических нагрузок. Теплостойкость бороволокнитов также определяется свойствами матрицы.

Борные волокна отличаются повышенной хрупкостью. Поэтому в процессе изготовления КМ радиус изгиба борных волокон не должен превышать 60 мм. Даже при таком радиусе намотки остаточные напряжения в бороволокните достигают 300 МПа.

Вследствие большой твердости бора для механической обработки бороволокнитов необходимо использование твердосплав-

ного инструмента. Сравнительная характеристика волокнитов, полученных в аналогичных условиях, приведена в табл. 12.1.

Композиционные материалы с полимерной матрицей и листовым наполнителем, который состоит из хаотично ориентированных дискретных и направленных непрерывных волокон или тканей, называют *слоистыми КМ*. В качестве матрицы обычно используют терморезистивные полимеры. Основные свойства слоистых КМ представлены в табл. 12.2. Главный их недостаток заключается в значительной анизотропии свойств. Выпускают их в виде листов, пластин, стержней и труб. Слоистые композиты классифицируют в зависимости от вида и природы наполнителя.

Гетинакс содержит наполнитель в виде бумаги. Матрицей служат различные модификации формальдегидных смол. Основное применение гетинакса находят в качестве электроизоляционного материала. Теплостойкость гетинакса не превышает 180 °С. Асбогетинакс, получаемый на основе асбестовой бумаги, имеет повышенную теплостойкость (до 250 °С). Бумажный наполнитель используется также для получения декоративных бумажно-слоистых пластиков, лицевая сторона которых образована декоративной бумагой, пропитанной бесцветными синтетическими смолами. В мировом производстве слоистых композитов на долю КМ с бумажным наполнителем приходится около 50 %.

Текстолит изготавливают на основе тканого наполнителя. Для изготовления текстолита используют хлопчатобумажные, стеклянные и асбестовые, реже синтетические ткани. В качестве матрицы используют полиэферы, фенолформальдегидные, эпоксидные и кремнийорганические полимеры. Свойства текстолита зависят от свойств наполнителя и матрицы.

Текстолиты на хлопчатобумажной и стекловолоконистой основе имеют конструкционное и электроизоляционное назначение. Асботекстолит часто используют как теплоизолятор. В качестве антифрикционного материала используют графитированный текстолит на хлопчатобумажной основе с фенолформальдегидной матрицей.

Таблица 12.2

Основные свойства слоистых композиционных материалов

Композиционный материал	$\sigma_{в}$, МПа	Теплостойкость, °С
Гетинакс	100... 150	150... 180
Текстолит	50... 100	120... 135
Стеклотекстолит	200... 350	185... 360
Асботекстолит	50... 100	100... 300

Композиционные материалы с древесным наполнителем. В зависимости от вида волокнистого наполнителя КМ с древесным наполнителем называют древесно-стружечными (ДСП) и древесноволокнистыми (ДВП) плитами. Они широко применяются в строительстве и мебельном производстве. В качестве матрицы при изготовлении композитов с древесным наполнителем исторически используют фенолформальдегидные смолы, которые были созданы раньше других полимеров. Данные смолы обеспечивают требуемые физико-механические свойства и экономическую конкурентоспособность производимой продукции.

Основным недостатком сложившейся технологии КМ с древесным наполнителем является неизбежное выделение формальдегида в процессе их производства и эксплуатации. Проживание в жилых помещениях, интерьер которых оформлен с использованием материалов, выделяющих формальдегид, с мебелью, изготовленной из этих же материалов, недопустимо, так как является одной из причин возникновения ряда жизнеопасных болезней. При этом замена фенолформальдегидного связующего карбамидоформальдегидным связующим не решает проблему кардинально, формальдегид остается в ДСП и выделяется из него, хотя и в меньших количествах.

В последнее время разработаны неорганические полимеры, технологические и эксплуатационные свойства которых позволяют заменить органическую матрицу в композитах с древесным наполнителем. В отличие от органических полимеров неорганические полимеры не токсичны в любых концентрациях, а технология их переработки экологически безопасна.

Неорганические полимеры могут быть использованы также в традиционной технологии производства ДСП. Некоторые из них обладают высокой сорбционной способностью и при добавлении в фенолформальдегидное связующее связывают избыточный формальдегид, резко снижая экологическую опасность эксплуатации ДСП.

12.2. Порошковые композиционные материалы

Порошковый наполнитель вводят в матрицу КМ в целях реализации присущих веществу наполнителя свойств в функциональных свойствах КМ. В порошковых КМ матрицей служат главным образом металлы и полимеры. За порошковыми КМ с полимерной матрицей закрепилось название *пластмассы*.

Композиционные материалы с металлической матрицей. Технологию получения порошковых КМ называют *порошковой металлургией*. Порошковые КМ с металлической матрицей получают путем холодного или горячего прессования смеси порошков мат-

рицы и наполнителя с последующим спеканием полученного полуфабриката в инертной или восстановительной среде при температуре около $0,75t_{пл}$ металла матрицы. Иногда процессы прессования и спекания совмещают.

Методами порошковой металлургии производят керметы и сплавы с особыми свойствами.

Керметы — порошковые КМ с металлической матрицей, наполнителем которой служат дисперсные частицы керамики, например карбидов, оксидов, боридов, силицидов, нитридов и др. В качестве матрицы используют преимущественно кобальт, никель и хром. Керметы сочетают твердость, а также жаропрочность и жаростойкость керамики с высокой вязкостью и теплопроводностью металлов. Поэтому керметы, в отличие от керамики, менее хрупки и способны выдерживать большие перепады температур без разрушения.

Наиболее широкое применение керметы получили в производстве металлообрабатывающего инструмента. Керметы инструментального назначения называют *порошковыми твердыми сплавами*.

Порошковыми наполнителями твердых сплавов являются карбиды или карбонитриды при их содержании в КМ 80 % и более. В зависимости от типа наполнителя и металла, который служит матрицей КМ, порошковые твердые сплавы делят на четыре группы:

WC—Co — однокарбидные типа ВК;

WC—TiC—Co — двухкарбидные типа ТК;

WC—TiC—TaC—Co — трехкарбидные типа ТТК;

TiC и TiCN—(Ni + Mo) — сплавы на основе карбида и карбонитрида титана — безвольфрамовые типов ТН и КНТ.

Сплавы типа ВК — маркируются буквами ВК и цифрой, показывающей содержание кобальта. Например, сплав ВК6 содержит 94 % WC и 6 % Co. Теплостойкость сплавов типа ВК около 900 °С. Сплавы этой группы обладают наибольшей прочностью по сравнению с другими твердыми сплавами.

Сплавы типа ТК — обозначают комбинацией букв и цифр. Цифра после буквы Т указывает на содержание в сплаве карбида титана, а после буквы К — содержание кобальта. Например, сплав Т15К6 содержит 15 % TiC, 6 % Co, остальное (79 %) — WC (не указывается). Твердость сплавов типа ТК вследствие введения в состав его наполнителя более твердого карбида титана больше твердости сплавов типа ВК. Кроме того, они имеют преимущество по теплостойкости — 1 000 °С, однако их прочность при равном содержании кобальта ниже.

Сплавы типа ТТК (например, ТТ7К12, ТТ8К, ТТ20К9) имеют обозначение, аналогичное сплавам ТК. Цифра после второй буквы Т указывает на суммарное содержание карбидов TiC и TaC.

При равной теплостойкости (1 000 °С) сплавы типа ТТК превосходят сплавы типа ТК при одинаковом содержании кобальта как по твердости, так и по прочности. Наибольшее влияние легирования карбидом тантала проявляется при циклических нагрузках — ударная усталостная долговечность повышается до 25 раз. Поэтому танталосодержащие сплавы используются в основном для тяжелых условий резания с большими силовыми и температурными нагрузками.

Сплавы типов ТН, КНТ — это безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС) на основе карбида и карбонитрида титана с никельмолибденовой, а не кобальтовой связкой.

По теплостойкости БВТС уступают вольфрамосодержащим сплавам, теплостойкость БВТС не превышает 800 °С. Их прочность и модуль упругости также ниже, чем у вольфрамосодержащих сплавов. Теплоемкость и теплопроводность БВТС ниже, чем у традиционных сплавов.

Несмотря на более низкую стоимость широкое применение БВТС для изготовления режущего инструмента проблематично. Наиболее целесообразно использование безвольфрамовых сплавов для изготовления измерительного инструмента (концевые меры, калибры) и волоочильного инструмента.

Металлическая матрица используется также для связывания порошкового наполнителя из технического алмаза и кубического нитрида бора, которые объединяют общим названием *сверхтвердые материалы* (СТМ). Композиционные материалы с наполнителем из СТМ используют в качестве обрабатываемого инструмента.

Выбор матрицы для алмазного порошкового наполнителя ограничен низкой теплостойкостью алмаза. Матрица должна обеспечивать термохимический режим надежного связывания зерен алмазного наполнителя, исключающий сгорание или графитацию алмаза. Для связывания алмазного наполнителя наиболее широко используют оловянные бронзы. Более высокая теплостойкость нитрида бора позволяет использовать связки на основе железа, кобальта, твердого сплава.

Инструмент с СТМ изготавливают преимущественно в виде кругов, обработка которыми проводится путем стачивания поверхности обрабатываемого материала вращающимся кругом. Абразивные круги на основе технического алмаза и нитрида бора широко используют для заточки и доводки режущего инструмента.

Сравнение абразивных инструментов на основе технического алмаза и нитрида бора показывает, что материалы этих двух групп не конкурируют один с другим, они имеют каждый свою область рационального применения, что определяется различиями их физико-механических и химических свойств.

К преимуществам технического алмаза как инструментального материала перед нитридом бора относится то, что его теплопроводность выше, а температурный коэффициент линейного расширения ниже. Однако определяющей является высокая диффузионная способность алмаза по отношению к сплавам на основе железа — сталям и чугунам, и, напротив, инертность к этим материалам нитрида бора.

При высокой температуре наблюдается активное диффузионное взаимодействие алмаза со сплавами на основе железа. При температурах ниже превращений $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, т.е. в феррите, растворимость углерода мала (не более 0,03 %), а при температурах выше температуры данного превращения феррита в аустенит растворимость резко возрастает. Поэтому для обработки стали и чугуна применяют режущие инструменты на основе нитрида бора. В то же время, для обработки твердых сплавов, горных пород высокой твердости, цветных металлов применяют алмазный инструмент как обладающий наиболее высокой твердостью.

Применимость алмаза на воздухе имеет температурные ограничения, так как он начинает окисляться с заметной скоростью при температуре 400 °С. При более высоких температурах он сгорает с выделением CO₂. Это также ограничивает эксплуатационные возможности алмазного инструмента по сравнению с инструментом на основе кубического нитрида бора. Заметное окисление нитрида бора на воздухе наблюдается только после выдержки в течение 1 ч при температуре 1 200 °С.

Температурный предел работоспособности алмаза в инертной среде ограничен возможностью его превращения в термодинамически стабильную форму углерода — графит, которое начинается в условиях нагревания до 1 000 °С.

Другой обширной областью применения керметов является их использование в качестве конструкционного материала высоко-температурного назначения для объектов новой техники.

Служебные свойства порошковых КМ с металлической матрицей определяются главным образом свойствами наполнителя. Поэтому для порошковых КМ с особым свойством наиболее распространена классификация по областям применения.

Антифрикционные композиционные материалы характеризуются низким коэффициентом трения, значение которого в условиях трения по стали без смазки не превышает 0,09. Функциональными наполнителями, обеспечивающими антифрикционные свойства КМ, служат порошки твердых смазывающих веществ. Наиболее распространен в качестве антифрикционного наполнителя графит, содержание которого в КМ обычно не превышает 7 %. В качестве матрицы используют преимущественно железо и бронзу. Антифрикционные КМ — железографит и бронзографит — могут работать без принудительного смазывания при высокой износо-

стойкости трущейся пары. Рабочая температура эксплуатации данных материалов не превышает 180 °С. Применением в качестве матрицы никеля и нихрома, а в качестве наполнителя нитрида бора и селенидов тугоплавких металлов удается повысить температуру эксплуатации до 500 °С.

Отметим, что развитие порошковой металлургии в целом началось с разработки и использования в машиностроении порошковых антифрикционных материалов на металлической матрице.

Фрикционные композиционные материалы обладают высоким коэффициентом трения, достигающим при трении всухую до 0,4, а в условиях трения со смазыванием — до 0,12. Функциональным наполнителем в фрикционных КМ служит асбест и порошки карбидов, среди которых наиболее распространены карбиды бора и кремния, а также тугоплавких оксидов, нитридов и др. Кроме того, в состав фрикционных КМ вводят наполнитель, предотвращающий схватывание трущейся пары. К таким добавкам относятся вещества с антифрикционными свойствами — графит, сульфиды и др.

Электроконтактные композиционные материалы в процессе эксплуатации испытывают воздействие электрической дуги, которая возникает в процессе периодического замыкания электрической цепи. Дугостойкость определяется высокими значениями температуры плавления, прочностных характеристик, тепло- и электропроводности компонентов КМ. Электроконтактные КМ представляют собой каркас из тугоплавкого компонента, например вольфрама или графита, в матрице из высокоэлектропроводных металлов, таких как серебро или медь.

Разновидностью электроконтактных КМ являются электрошетки. Электрошетки состоят из медной матрицы, которая содержит до 75 % графитового наполнителя. Коэффициент трения электрошетонок по стали разных марок составляет 0,02...0,30. В условиях вакуума графит теряет смазывающие свойства. Поэтому в электрошечках для двигателей высотной авиации и космических аппаратов графит заменен сульфидами и селенидами тугоплавких металлов.

Магнитные композиционные материалы по величине коэрцитивной силы делят на магнитомягкие и магнитотвердые. В качестве матрицы магнитомягких материалов используют порошки железа, никеля и кобальта. В матрицу вводят 4...6 % наполнителя в виде порошка кремния в целях повышения электрического сопротивления КМ, что снижает потери электроэнергии на нагрев детали вследствие наведения в ней вихревых токов при ее перемагничивании. К наиболее распространенным магнитомягким КМ относятся сплавы системы железо—никель (*пермаллой*) и железо—кобальт (*пермендюр*).

Из магнитотвердых композиционных материалов наиболее распространены сплавы системы алюминий — никель (*альни*) и алюминий — никель — кобальт (*альнико*). Основным их недостатком является повышенная хрупкость, для устранения которой в матрицу вводят до 15 об. % волокнистого наполнителя в виде вольфрамовой проволоки.

При сохранении магнитных характеристик ударная вязкость композита возрастает до 4 раз.

Композиционные материалы с полимерной матрицей. При использовании полимеров в качестве матрицы КМ для достижения требуемого комплекса физико-механических и функциональных свойств КМ наряду с наполнителем вводят технологические добавки разнообразной химической природы. Например, рассмотрим добавки, улучшающие функциональные свойства КМ.

Антипирены придают полимеру негорючесть, их введение в полимер обязательно при использовании его в качестве матрицы КМ, применяемых, например, в автомобилестроении, а также в строительстве. Наиболее распространенными антипиренами являются оксид сурьмы, гидроксид алюминия, борат цинка и фосфаты аммония. Вводят также сульфат бария для экранирования ультрафиолетового излучения, а вводимый мелкодисперсный свинец служит надежной защитой от радиационного поражения.

Стабилизаторы препятствуют деструкции полимера под действием факторов внешней среды, в частности, света и теплоты. Стабилизаторами являются сажа, органические соединения олова, соли свинца и другие вещества.

Красители придают изделиям из КМ на полимерной матрице заданный цвет. Природа красителей может быть органической (суррик, охра) и неорганической (оксиды цинка, свинца и др.).

Кроме указанных добавок, которые обеспечивают улучшение функциональных свойств КМ, в процессе его изготовления в полимерную матрицу вводят также добавки, выполняющие определенные технологические функции, например пластификаторы, смазочные вещества и др.

Пластификаторы улучшают пластические свойства полимерной матрицы, обеспечивая проведение ее формоизменения при более низких температурах, чем до их введения. К ним относятся высоковязкие вещества с низким парциальным давлением их паров, например олеиновая кислота, камфора и др.

Смазочные вещества предотвращают адгезию полимеров к формирующей поверхности. Примером смазочных веществ являются стearин, парафин.

Отвердители переводят полимер из термопластичного в терморезактивное состояние, как, например, уротропин для фенолформальдегидных полимеров.

Катализаторы ускоряют процесс полимеризации, как например, известь.

Иногда добавка выполняет несколько функций, например стearин одновременно является и пластификатором, и смазочным веществом.

Необходимо различать общие для всех полимеров добавки с определенными функциями и специфические добавки, используемые только для определенного класса полимеров.

Пластмассы — это КМ с дисперсным наполнителем. Иногда к пластмассам относят также и КМ с волокнистым наполнителем. Авторы считают, что первое определение более соответствует логически непротиворечивой классификации КМ с полимерной матрицей.

Наполнение полимеров порошкообразными наполнителями позволяет существенно сократить расход полимеров и улучшить их свойства. Доля наполнителей в термопластичных полимерах может достигать 50 %, а в некоторых терморезактивных полимерах — до 90 % общей массы пластмассы. Однако следует заметить, что колоссальные возможности экономии полимеров, установленные теоретическими и лабораторными исследованиями, слабо реализованы в промышленности. Большинство термопластичных полимеров выпускается промышленностью и применяется в технике в варианте без усиления полимеров путем введения дисперсных наполнителей. Исключение составляет фторопласт, антифрикционное применение которого при определенной силовой или термической нагрузке возможно только в виде матрицы КМ. Дисперсный наполнитель снижает изнашивание фторопластовых вкладышей подшипников до 500 раз.

Износостойкость КМ с фторопластовой матрицей сильно зависит от вида наполнителя: кокс повышает износостойкость фторопласта в 600 раз, бронза, никель и медь соответственно в 450; 260 и 22 раза. Наибольшей износостойкостью обладают фторопластовые КМ, содержащие графит, дисульфид молибдена, нитрид бора и другие наполнители со самосмазывающими свойствами. Доля наполнителей обычно составляет 10... 40 об. %. Наряду с уменьшением изнашивания введение наполнителей повышает твердость и сопротивление сжатию в 5— 10 раз. Некоторые марки фторопластовых композитов могут работать при удельной нагрузке до 140 МПа и скорости скольжения до 5 м/с. Композиционный материал, в составе которого 20 % кокса или искусственного графита, обладает минимальной деформацией под нагрузкой.

Разработаны и внедрены в промышленность ряд КМ с фторопластовой матрицей. Широкое распространение получил наиболее универсальный по применению КМ с фторопластовой матрицей ФИК 20, содержащий 20 % коксового порошка.

Основным преимуществом фторопластовых композитов перед другими материалами антифрикционного назначения является отсутствие схватывания и заедания, что обеспечивает постоянное значение пускового момента при его минимальной величине. Кроме того, антифрикционные свойства фторопластовых КМ сохраняются в глубоком вакууме и среде осушенных газов.

В качестве матрицы КМ с дисперсным наполнителем более широко применяют термореактивные полимеры. В промышленных масштабах выпускают полуфабрикаты КМ с порошкообразным или дискретным волокнистым наполнителем на основе фенолформальдегидных, аминоформальдегидных, кремнийорганических и эпоксидных смол в виде пресс-порошков и компаундов, которые потребители перерабатывают в детали методами соответственно прессования и литья. Полученный КМ с фенолформальдегидной матрицей называют *фенопласт*, а с аминоформальдегидной — *аминопласт*. В качестве наполнителя вводят органический (древесная мука, хлопок, сульфитная целлюлоза и др.) и неорганический (асбест, тальк, каолин, молотый кварц, дискретное стеклянное волокно и др.) дисперсный наполнитель. Композиционный материал с наполнителем из древесной муки называют *карболит*.

Фенолформальдегидные полимеры, наполненные асбестом, получили название *фаолит*. В фаолите марки А наполнителем служит асбест, фаолит марки П содержит асбест с песком, а фаолит марки Г наполнен смесью асбеста с графитом. Фаолиты широко применяются в химическом машиностроении для изготовления как крупногабаритных аппаратов, так и коррозионно-стойких деталей химической аппаратуры. Детали и аппараты из фаолита могут длительно эксплуатироваться в таких агрессивных средах, как серная и соляная кислоты.

В технике связи широко применяют КМ с дисперсным магнетомягким наполнителем. Наличие диэлектрической пленки между ферромагнитными частицами позволяет резко уменьшить величину вихревых токов при перемагничивании КМ и использовать их в высокочастотных узлах аппаратуры.

Композиционные материалы с магнитотвердым наполнителем обладают высоким электрическим сопротивлением, вследствие чего их используют в качестве магнитов в аппаратуре с переменным магнитным полем повышенной частоты.

К основному недостатку пластмасс (КМ на полимерной матрице с порошковым наполнителем) следует отнести низкие показатели их физико-механических свойств. Предел прочности при растяжении большинства пластмасс не превышает 50 МПа, а для КМ на кремнийорганической матрице — 20 МПа. Значения ударной вязкости КМ с порошковым наполнителем также низкие, поэтому пластмассы имеют ограниченное применение в качестве материала-

лов конструкционного назначения и применяются для изготовления деталей функционального и декоративного назначения, для эксплуатации которых прочность материала не имеет решающего значения. Плотность и твердость пластмасс зависят от вида наполнителя и составляют соответственно $1,2 \dots 2,0 \text{ г/см}^3$ и $20 \dots 50 \text{ НВ}$.

Ремонтные композиционные материалы на полимерной матрице нашли широкое применение для ремонта и восстановления изношенных деталей машин и оборудования действующих предприятий.

Несмотря на достигнутые успехи в области улучшения конструкционных свойств неметаллических материалов, во многих отраслях машиностроения наиболее широко применяют металл. Традиционно для соединения металлических деталей в процессе ремонтно-восстановительных работ используют термическую сварку. При этом прочность соединения в конечном счете определяется взаимодействием атомов наплавляемого и основного металлов.

Переход от атомного взаимодействия к молекулярному позволяет исключить недостатки традиционных способов сварки. Расходными материалами в данном процессе служат ремонтные композиционные материалы (Реком), которые состоят из полимерной матрицы и порошкового наполнителя. Связь Реком — металл осуществляется за счет молекулярного взаимодействия полимерной матрицы композиционного материала с металлом ремонтируемой поверхности. Молекулярное взаимодействие не требует нагрева, вследствие чего процесс получил название холодная молекулярная сварка (ХМС).

Сварной шов при ХМС получается из пастообразной смеси компонентов Рекома. В процессе затвердевания смеси молекулы мономера, находящиеся в составе, соединяются в макромолекулярные цепи, которые переплетаются с частицами наполнителя, образуя сложную трехмерную структуру. Изменение механизма упрочнения от атомного взаимодействия (для металлов) к молекулярному (для Рекомов) позволяет отказаться от термического и механического воздействия на соединяемые поверхности. Холодная молекулярная сварка обеспечивает надежность соединения и простоту технологии сварочных работ.

Холодная молекулярная сварка выполняется на воздухе без нагрева и давления, вне защитной среды и без какого-либо оборудования. При ее выполнении высокая квалификация исполнителя не требуется. Основным рабочим инструментом является шпатель для формирования конфигурации шва. Это позволяет проводить работы в производственных условиях промышленного предприятия, в том числе в пожаро- и взрывоопасных помещениях, а при необходимости в полевых условиях.

Полимерная матрица обеспечивает адгезию Рекома с ремонтируемой поверхностью, т. е. является клеевой основой материала.

Большинство Рекомов обладают хорошей адгезией практически со всеми металлическими и неметаллическими машиностроительными материалами конструкционного и функционального назначения. Наличие наполнителя придает Рекомам новые свойства, предопределяющие технологические преимущества ХМС как перед клеевыми, так и термическими (традиционные сварка, пайка, наплавка и др.) способами соединения деталей в ремонтно-восстановительных работах.

В настоящее время ХМС освоена многими предприятиями практически всех отраслей и регионов России в качестве эффективного метода поддержания изношенной техники в рабочем состоянии.

Рекомы маркируют буквами Б — базовый (ремонтный КМ универсального назначения), И — износостойкий, отделенными дефисом. Например, материалы Реком-Б или Реком-И рекомендуются для обеспечения работоспособности основного производственного оборудования промышленных предприятий.

В ремонтном КМ специального назначения какое-либо одно из технологических или эксплуатационных свойств Реком-Б усилено. Разработана и освоена широкая номенклатура Рекомов специального назначения, в том числе химически стойкие, электроизоляционные, абразивостойкие, имеющие адгезию к мокрой, ржавой или замасленной поверхностям, а также быстроотверждаемые ремонтные комплекты аварийного назначения.

12.3. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы

Упрочняющие матрицу дисперсные включения разной химической природы формируют в ней путем создания условий для контролируемого химического взаимодействия матричного или специально введенного в матрицу элемента с активными газами, преимущественно с кислородом или азотом.

Дисперсными включениями упрочняют металлическую, полимерную, керамическую, стеклянную и углеродную матрицы.

Алюминий упрочняют дисперсными включениями оксида алюминия, которые образуются в процессе измельчения алюминиевого порошка в окислительной атмосфере. Полученный порошок брикетируют и спекают. Оптимальное соотношение прочности и пластичности дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов соответствует содержанию оксида алюминия в интервале 4... 14%. Наиболее распространены КМ, содержащие 7; 10 и 13% Al_2O_3 . Дисперсно-упрочненные алюминиевые сплавы представляют собой спеченный алюминиевый порошок (САП). По электро- и теплопроводности, а также модулю упругости и пластичности САП

превосходит дюралюминий. Высокая пластичность САП позволяет получать из него фольгу толщиной до 0,03 мм.

По сравнению с обычными алюминиевыми сплавами, которые работоспособны лишь до 300 °С, САП обладают повышенной жаропрочностью. Характеристики жаропрочности САП приведены в табл. 12.3.

По плотности САП не отличается от алюминия, что обуславливает его преимущественное применение в транспортных средствах. Вследствие большей, чем у алюминия, жаропрочности САП используют в двигателестроении, кроме того, САП является перспективным материалом для химического машиностроения и атомной энергетики.

Ситаллы — дисперсно-упрочненные КМ со стеклянной матрицей — получают путем направленной кристаллизации стекол, которая отличается тем, что протекает во всем объеме одновременно, а не распространяется постепенно от поверхности стекла. Направленная кристаллизация стекла достигается введением в его состав химических соединений, которые на определенной стадии процесса образуют многочисленные зародыши кристаллов. Концентрация центров кристаллизации в объеме стекла оценивается величиной до 10^9 см^{-3} . Кристаллы имеют размеры 0,01... 1 мкм, а их содержание в КМ обычно превышает 50%. Некоторые ситаллы имеют размеры кристаллов 20... 30 нм.

Технические ситаллы используют в машиностроении в качестве конструкционного, жаропрочного и жаростойкого материала. Они обладают низкой плотностью (около $2,5 \text{ г/см}^3$), микротвердость их составляет 600... 850 МПа. Ситаллы обладают повышенной по сравнению со стеклом механической прочностью, что объясняется дисперсионным упрочнением стекла. Прочность технических ситаллов в среднем около 100 МПа. Ситаллы, как и стекло, можно упрочнять путем закалки и химического травления, в результате чего достигается увеличение их прочности до 3 раз. Разработаны высокопрочные ситаллы, имеющие предел прочности $\sigma_b = 220 \text{ МПа}$.

Технические ситаллы жаропрочны и термостойки, они не деформируются под действием собственного веса до температур

Таблица 12.3

Жаропрочность спеченного алюминиевого порошка

Показатель жаропрочности САП	Значение показателя, МПа, при температуре, °С	
	350	500
σ_{100}	80	50
$\sigma_{0,5/100}$	70	40

1 100...1 200 °С (температура варки стекла — матрицы КМ — около 1 500 °С), а под нагрузкой выдерживают без деформации до 900 °С.

По теплопроводности ситаллы обычно в среднем в 2 раза превосходят стекло. В сочетании с низким температурным коэффициентом линейного расширения это обеспечивает термочувствительность ситаллов — они выдерживают перепад температур до 900 °С. Этим ситаллы резко отличаются от стекла. Температурный коэффициент линейного расширения ситаллов можно изменять в широких пределах от $-8 \cdot 10^{-7}$ до $+100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и получать ситаллы с практически нулевым температурным коэффициентом линейного расширения.

Технические ситаллы с малой величиной кристаллов оптически прозрачны, что также находит практическое применение.

При техническом использовании ситаллов необходимо учитывать их низкую ударную вязкость, которая обратно пропорциональна температуре эксплуатации.

Характерной особенностью фотоситаллов является способность УФ-излучения инициировать их кристаллизацию. Данная особенность фотоситаллов находит техническое применение для придания особых свойств микроминиатюрным участкам детали с помощью фотошаблона.

Разработана и широко внедрена в промышленность технология получения ситаллов на основе дешевых металлургических шлаков. Шлакоситаллы стойки против коррозии, износостойки.

12.4. Антифрикционные самосмазывающиеся композиционные материалы

Твердые вещества со слоистым строением кристаллической решетки обладают смазочными свойствами. Из них наиболее широкое применение получили дисульфид молибдена (MoS_2), нитрид бора (BN) и графит, которые используют в качестве добавки к жидким смазочным средствам и самосмазывающегося компонента материалов и покрытий антифрикционного назначения. Графит применяют также как самосмазывающийся антифрикционный материал.

Кристаллическая решетка графита состоит из атомов углерода, образующих параллельные слои с гексагональной ячейкой (см. рис. 3.21). Расстояние между слоями в 2,5 раза больше, чем между атомами в каждом из слоев. По этой причине графит легко расслаивается.

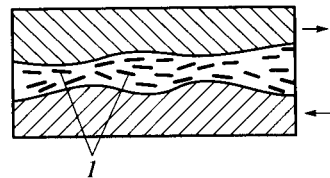


Рис. 12.2. Схема действия твердой смазки:

1 — кристаллиты графита; → — движение трущихся поверхностей

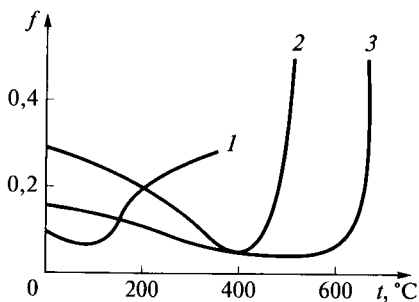


Рис. 12.3. Влияние температуры t на величину коэффициента f трения твердых смазок на разной основе: 1 — дисульфид молибдена; 2 — графит; 3 — нитрид бора

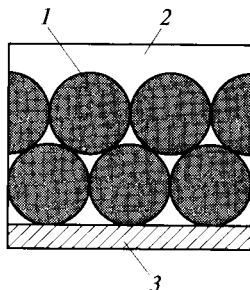


Рис. 12.4. Схема строения металлофторопластового КМ антифрикционного назначения:

1 — сферические частицы оловянной бронзы; 2 — пропитка (смесь фторопласта и дисульфида молибдена MoS₂); 3 — стальная лента (сталь 08кп)

ваются по плоскостям спайности. В процессе трения кристаллиты графита удерживаются неровностями поверхности, ориентируясь главными осями параллельно трущимся поверхностям (рис. 12.2), т. е. трение рабочих поверхностей деталей заменяется трением между слоями графита.

Твердые смазки на основе MoS₂, графита и BN сохраняют смазывающее действие при нагревании поверхности трения соответственно до 150; 450 и 650 °C (рис. 12.3).

Металлофторопластовая лента относится к КМ, каждый компонент которого выполняет определенную роль. Металлический каркас КМ состоит из спеченных один с другим сферических частиц 1 (рис. 12.4) оловянной бронзы. Металлический каркас пропитан смесью 2 фторопласта и дисульфида молибдена, которые придают КМ самосмазывающие свойства. Механическую прочность композиту придает спеченная с металлическим каркасом лента 3 из стали 08кп.

Металлофторопластовую ленту применяют в качестве вкладышей подшипников скольжения при работе в условиях сухого трения без смазки. Ресурс работы узлов трения с металлофторопластовыми вкладышами при величине произведения удельной нагрузки и скорости скольжения 0,3 МПа · м/с составляет 800 ч.

РАЗДЕЛ V

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Глава 13

НАНОТЕХНОЛОГИЯ

13.1. Влияние дисперсности на свойства вещества

Композиционные материалы сочетают в едином материале требуемые свойства разнородных веществ. Основным критерием оценки КМ конструкционного назначения является их прочность. Максимальную прочность КМ приобретают при введении в матрицу наполнителя в виде дискретных элементов структуры минимального геометрического размера (см. подразд. 10.2).

Наноразмерными (нано — десятичная приставка, обозначающая 10^{-9}) называют материалы, дискретные элементы структуры которых имеют хотя бы в одном измерении размеры менее 100 нм ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$). Нижний предел размерного диапазона структурных элементов наноматериалов соответствует размеру молекул. Верхний предел наноразмерных элементов структуры наноматериала принят равным 100 нм в качестве условного классификационного параметра. Однако только реальное значение максимальной величины структурных элементов является границей между микросистемой матрица — наполнитель, характерной для КМ традиционной технологии, и наносистемой КМ, получаемых по нанотехнологии. Поэтому рассмотрим данный вопрос более обстоятельно.

Силовое поле поверхностных атомов 1 (рис. 13.1), расположенных на границе раздела фаз (поверхность AB), резко отличается от энергетического состояния атомов 2 в объеме фазы. Внутренние атомы испытывают со всех сторон равномерное воздействие окружающих атомов, и равнодействующая сил атомного взаимодействия практически равна нулю. В то же время атомы, оказавшиеся на поверхности раздела фаз, имеют неуравновешенные взаимодействия с другими атомами силы, т. е. имеют свободные валентности.

Если это жидкость, то ненасыщенные связи ее поверхностных атомов проявляют себя в поверхностном натяжении. В макрообъеме твердого вещества это влияние ничтожно мало и в практике

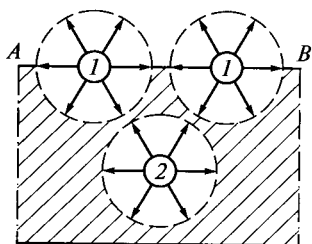


Рис. 13.1. Схема силового атомного взаимодействия в объеме и на поверхности раздела фаз:

1 — поверхностные атомы; 2 — атом в объеме фазы; AB — поверхность раздела фаз

повседневной жизни не учитывается. Если же это дисперсная частица, то существует ее определенный размер, когда влияние свободной валентности поверхностных атомов на свойства вещества уравнивается влиянием внутренних атомов. Эта размерная величина, обозначаемая $d_{кр}$, является критическим параметром нанотехнологии.

По соотношению реальных размеров дисперсных частиц и величины $d_{кр}$ любой системы матрица — наполнитель можно оценить, относится ли рассматриваемая технология получения материала к нанотехнологии и какова вероятность того, что по данной технологии будет получен материал с многократно улучшенными свойствами матрицы за счет введения в нее дисперсных частиц.

При размере дисперсных частиц более $d_{кр}$ комплекс их физических и химических свойств не отличается от свойств вещества в монолитном образце. При размере дисперсных частиц меньше $d_{кр}$ влияние периферийных атомов на свойства вещества начинает преобладать над влиянием внутренних атомов, т. е. частица приобретает другие свойства, отличающиеся от свойств материала в монолитном образце. Дисперсная частица переходит в новое качество: она становится наночастицей.

Наночастицы по размеру занимают промежуточное положение между молекулами и микроскопическими объектами, характерные размеры которых около 1 мкм ($1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^3 \text{ нм}$). В данном случае количественная разница в размерах переходит в качественное отличие свойств вещества.

Свойства вещества частиц микроскопических размеров подчиняются закономерностям классической физики, а свойства вещества наноразмерных частиц фундаментально отличаются от свойств дисперсных частиц микроскопических размеров и описываются законами квантовой механики.

Только при адекватной оценке размера наночастиц и удовлетворительном технологическом решении их получения и компактирования оказывается возможным получить нанопродукт, свойства которого будут многократно отличаться от свойств идентичного по химическому составу материала традиционной технологии. В противном случае улучшение свойств материала, по-

лученного путем компактирования дисперсных частиц, размеры которых выходят за верхний предел наноразмерного диапазона, составит лишь проценты от исходного уровня.

13.2. Критический диаметр наночастиц

Количественную оценку предельного значения размера наночастиц ($d_{кр}$) выполним на примере углерода. Выбор углерода в качестве объекта анализа вызван большим научным интересом к этому химическому элементу: число известных химических соединений углерода многократно превышает суммарное число соединений всех остальных химических элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, и это соотношение существенно увеличилось после открытия фуллеренов, углеродных нанотрубок и их производных.





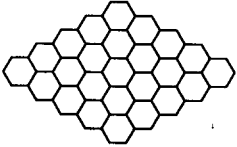
Исследуем углерод в аллотропной модификации графита. Выбор графита обусловлен практическим интересом к его потенциальным возможностям. Только графит выделяется среди всех известных химических элементов и их соединений способностью оставаться в твердой фазе при температурах свыше 4 000 °С и только на его основе создано крупнотоннажное производство углеродных материалов конструкционного назначения.

Для количественной оценки величины критического диаметра $d_{кр}$ наночастиц графита его структуру рассматривали как предельную степень конденсации углеводородов ароматического ряда.

В табл. 13.1 представлены рассчитанные по методикам квантовой химии значения удельного индекса свободной валентности периферийных и внутренних атомов углерода конденсированных ароматических молекул. Удельный индекс свободной валентности служит мерой способности атома к взаимодействию с другими атомами или группой атомов, т.е. характеризует его химическую активность. Величина отношения удельных индексов свободной валентности периферийных и внутренних атомов углерода молекул конденсированных ароматических углеводородов зависит от их размера. Это позволяет количественно оценить значение верхнего предела наноразмерного диапазона дисперсных частиц углерода в аллотропной модификации графита. Экстраполяция основана на идентичности элементарной кристаллической решетки графита (см. рис. 3.21) и структурной единицы молекул конденсированных ароматических углеводородов, строение которых показано в табл. 13.1.

По результатам выполненного анализа $d_{кр}$ дисперсных частиц графита составляет около 10 нм. Дисперсные частицы графита больших размеров будут обладать всеми свойствами графита, определенными на макрообразцах, а свойства частиц меньших раз-

Влияние размера молекул конденсированных ароматических углеводородов на долю ненасыщенных связей периферийных атомов углерода

Строение макромолекул конденсированных ароматических углеводородов	Средний размер L_a макромолекулы, нм	Удельный индекс свободной валентности атомов углерода		Доля* ненасыщенных связей периферийных атомов, %
		периферийных F_a	внутренних F_c	
	0,7	0,333	0,150	37,9
	0,8	0,336	0,153	37,4
	1,0	0,333	0,155	36,5
	1,3	0,343	0,161	36,1
	1,6	0,342	0,171	33,3

$$* \frac{F_a - F_c}{F_a + F_c} 100.$$

меров будут от них отличаться. Компактируя частицы графита размерами менее $d_{кр}$ в единый монолит, можно надеяться получить наноккомпозит со свойствами, многократно отличающимися от свойств углеграфитовых КМ традиционной технологии.

Технологический процесс получения наночастиц достаточно сложен в аппаратурном оформлении. Кроме того, получаемые наночастицы в большинстве случаев загрязнены примесями, имеющими или иной химический состав, например катализатор процесса, или другую аллотропную модификацию и переходную форму того же вещества, например графитом и сажей при получении фуллеренов и углеродных нанотрубок. Отделение наночастиц от

примесей — процесс достаточно длительный и не менее сложный, чем получение наночастиц.

Технология получения наноразмерного наполнителя использует технологический прием, который получил условное название «снизу — вверх», когда постепенное формирование целевого продукта начинается от молекулярного зародыша новой фазы. Термином «сверху — вниз» обозначают процесс получения зернистого наполнителя путем измельчения исходного вещества. Получить наноразмерный наполнитель таким путем проблематично, поэтому в нанотехнологии его практически не используют.

Получение наноразмерного наполнителя основано на принципе атомной сборки частиц наполнителя из фрагментов продуктов химических реакций, осуществляемых в газовой, жидкой или твердой среде. Для инициирования химических реакций применяют самые разнообразные способы воздействия на реакционную среду — термические, электронно-лучевое, лазерное, магнетронное и др.

13.3. Нанотехнология макрообъектов

Использовать нанообъекты, т. е. дисперсные частицы наноразмерного диапазона, в качестве конструкционного материала машиностроительного назначения затруднительно. Возможность конструкционного применения целевого продукта нанотехнологии появляется только в результате консолидации наноразмерных частиц вещества в макрообъекты, пригодные для изготовления из них деталей машин, приборов и других технических устройств.

В качестве метода консолидации наночастиц часто используют технологию КМ.

Для успешной реализации потенциальных возможностей наноразмерных частиц вещества в потребительских свойствах получаемого продукта нанотехнологии (технологии нанокompозита) должны быть решены следующие основные ее задачи:

- определение верхнего предела наноразмерного диапазона дисперсных частиц вещества;
- отработка технологии получения вещества в виде дисперсных частиц наноразмерного диапазона;
- отработка технологии введения наночастиц в соответствующую матрицу.

При этом последняя задача должна решаться обязательно при получении нанокompозита как конечного продукта нанотехнологии в виде материала конструкционного или функционального назначения. Данная задача перед нанотехнологией не стоит в тех случаях, когда целевое применение находит наночастица, например в нанoeлектронике или в сорбентах с порами наноразмерного диапазона и др.

Основные технологические операции нанотехнологии по решению этих задач фактически повторяют аналогичные переделы производства КМ традиционной технологии (см. гл. 10). Однако наноразмеры наполнителя многократно усложняют аппаратурное оформление технологических процессов, которые требуют высококвалифицированного обслуживания сложного технологического оборудования и нового, более высокого уровня культуры производства.

Все методы синтеза наноразмерного наполнителя приводят к его получению в неравновесном метастабильном состоянии. Свободная валентность периферийных атомов наночастиц реализуется в их избыточной энергии, что обуславливает высокую химическую активность наночастиц. Это создает значительные трудности в осуществлении технологического процесса введения и равномерного распределения химически активного наполнителя в матрице КМ.

Данная операция нанотехнологии должна обеспечивать компактирование наночастиц в монолитный материал, при котором не допускается исчезновение фазовых границ раздела наночастиц, что привело бы к превращению наноматериала в обычный КМ традиционной технологии с микроскопической структурой и соответствующими свойствами.

Для предотвращения укрупнения наночастиц в процессе их компактирования можно использовать разные способы. Наиболее технологичными являются способы, основанные на глубоком охлаждении наноразмерного наполнителя перед его компактированием. В одном из технологических вариантов аппаратурного оформления такого способа исходное вещество испаряется в испарителе 3 (рис. 13.2) и конденсируется в виде наночастиц на поверхности охлаждаемого жидким азотом вращающегося цилиндра 1. Осадок наночастиц механически счищается с поверхности цилиндра скребком 2 и попадает в пресс-форму 6, где подвергается предварительному уплотнению. Полученный полуфабрикат затем допрессовывается при высоком давлении прессования.

Расчетная модель эталонной структуры наноматериала, который получается при строгом соблюдении заданных параметров нанотехнологии, показана на рис. 13.3.

Более технологичен способ получения нанокристаллического наполнителя в процессе термической обработки веществ с аморфной структурой. Этот способ реализован в промышленных масштабах для получения нанокристаллических материалов с металлической и стеклянной матрицами.

В настоящее время основные технологические операции нанотехнологии — получения наночастиц и их компактирования — в большинстве случаев разделены и в пространстве, и во времени, что экономически не оправдано и поэтому не может служить основой промышленного производства нанокompозитов конструкционного назначения.

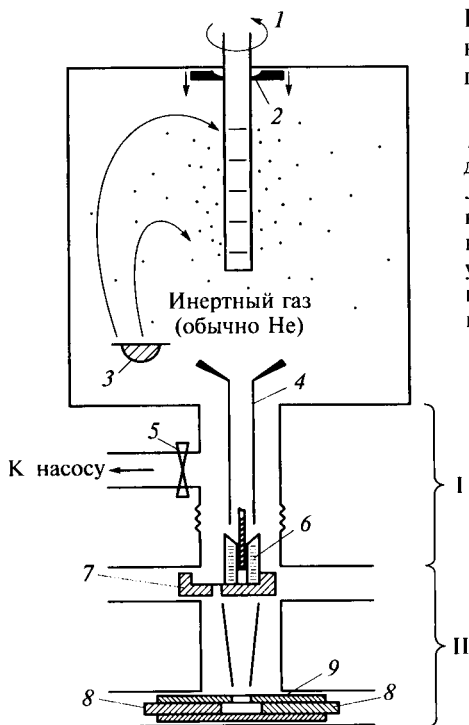


Рис. 13.2. Вариант получения наноматериалов, основанный на глубоком охлаждении наноразмерного наполнителя:

1 — вращающийся цилиндр, охлаждаемый жидким азотом; 2 — скребок; 3 — испаритель; 4 — воронка; 5 — клапан; 6 — пресс-форма; 7 — салазки; 8 — поршень; 9 — гильза; I — узел предварительного компактирования; II — узел окончательного компактирования при высоком давлении

Отметим, что теоретический анализ и экспериментальное определение критического диаметра наночастиц углерода и технологические проработки показали возможность совмещения про-

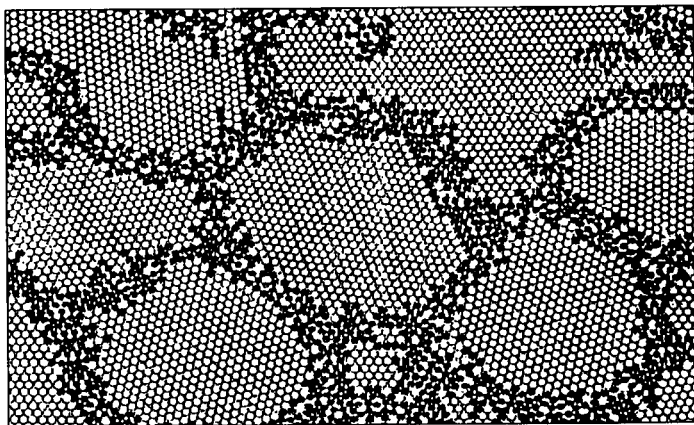


Рис. 13.3. Расчетная модель атомной структуры наноматериала:

○ — атомы в объеме фазы; ● — поверхностные атомы

цессов получения наночастиц и их компактирования в более прогрессивной одностадийной технологии. Эти работы легли в основу разработки технологии углеродных нанокompозитов.

Углеродные нанокompозиты получают путем направленной кристаллизации углерода в процессе пиролиза углеводородов. Наноразмерные частицы углерода и связывающая их в единый монолит углеродная матрица формируются одновременно в одном и том же химическом реакторе в результате молекулярной сборки углеводородных радикалов в дискретные элементы будущей структуры углеродного нанокompозита. Процессы получения наночастиц и их компактирования совмещены в едином одностадийном технологическом процессе. Компактирование углеродных наночастиц осуществляется с использованием того же углерода, из которого состоят наночастицы. Поэтому полученный материал называют *нанокompозит системы углерод—углерод*. Теоретическая модель формирования его наноразмерной структуры удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента (рис. 13.4).

Наноразмерная структура придает углеродному нанокompозиту уникальные свойства, отличающие его от порошковых углеродных материалов.

Основной недостаток всех углеродных материалов является следствием свойств углерода как химического элемента, а именно: независимо от аллотропной модификации кристаллического строения углерод при повышенных температурах начинает активно взаимодействовать с кислородом и другими окислительными агентами, хотя скорость реакции существенно зависит от вида кристаллической решетки углерода и степени ее совершенства.

По химической стойкости в активных средах с окислительным потенциалом углеродный нанокompозит превосходит лучшие марки углеродных материалов конструкционного назначения до 300 раз. По другим свойствам углеродный нанокompозит также многократно превосходит углеродные материалы традиционной технологии: по коэффициенту катодного распыления — в 15 раз, по коэффициенту трения в жидких средах — в 5 раз.

В СССР исследования в данном направлении начались в 1962 г. задолго до появления самого термина «наночастица» и в 1972 г. завершились созданием промышленного производства углеродного нанокompозита. Чтобы подчеркнуть принципиально новый уровень структуры и свойств материала, руководитель разработки Г.М. Волков для его обозначения ввел новый термин — *углеситалл* по аналогии технологии, структуры и свойств нового материала с ситаллами. Ситаллы также являются нанокompозитами, впервые созданными советскими учеными за много лет до широкого развития работ по нанотехнологии в мировом сообществе.

Рассмотренные работы выполнены на примере системы углерод—углерод, однако есть основания полагать, что предлагаемые

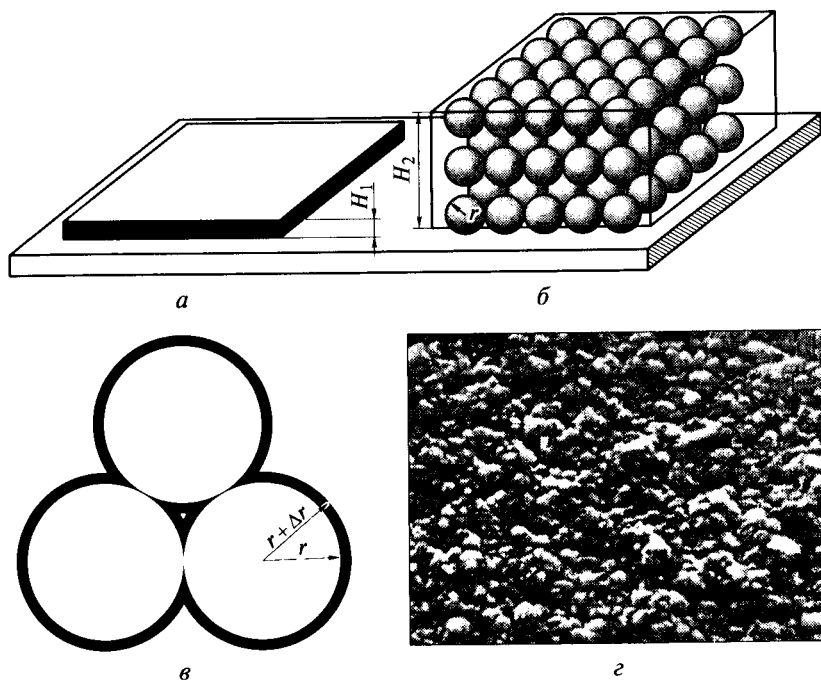


Рис. 13.4. Теоретическая модель (а—в) и реальная структура (г) нанокompозита системы углерод—углерод:

а — углеродная матрица; б — наночастицы углерода; в — схема связывания наночастиц углерода углеродной матрицей; г — структура нанокompозита системы углерод—углерод; H_1 — толщина углеродной матрицы; H_2 — толщина слоя наночастиц; r — радиус наночастицы; Δr — толщина слоя матрицы на наночастице

этапы осуществления технологического проекта по созданию одностадийной технологии нанокompозитов могут быть реализованы и для получения широкой гаммы нанокompозитов системы наполнитель—матрица другого химического состава.

Исторических предшественников наноматериалов достаточно много — это многие дисперсно-упрочненные КМ с металлической матрицей, пористые носители катализаторов, некоторые углеродные сорбенты, многие виды КМ с ультрадисперсным наполнителем и др. Все эти и многие другие успешно освоенные ранее научно-технические направления в настоящее время вливаются в единое русло исследований в области нанотехнологии и наноматериалов. Объединение ученых разных направлений позволит резко усилить практическую отдачу научных работ в области наноматериалов.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ

14.1. Конструкционные наноматериалы

Нанотехнология решает проблемы рационального использования потенциальных возможностей широко применяемых в технике материалов и открывает новые, неизвестные ранее перспективы материаловедения.

Основные достижения современного этапа развития работ по нанотехнологии связаны с реализацией потенциальных конструкционных и функциональных свойств металлических и неметаллических материалов.

Практическое применение материалов конструкционного назначения часто ограничивается тем, что увеличение прочности материала традиционными способами приводит к снижению его пластичности. Нанотехнология позволяет снять это ограничение. Для наноматериалов возможно сочетание высоких значений прочности и пластичности.

Другим ограничением технического применения современных конструкционных материалов является низкое значение удельной прочности. И в этом отношении нанотехнология позволяет резко поднять удельную прочность материалов. Наноматериалы на основе полимеров и сплавов легких металлов по уровню конструкционных свойств сопоставимы с лучшими сортами сталей при сохранении низкой плотности полимеров и легких сплавов.

В области реализации потенциальных функциональных свойств веществ наиболее впечатляющих технико-экономических результатов достигло промышленное применение сорбентов с узкими пределами распределения пористости в наноразмерном интервале. Сорбенты находят широкое применение в технологических процессах катализа, фильтрации и разделения веществ, в том числе в технологии добычи и переработки нефти.

Не меньшие перспективы имеет создание наноматериалов с определенными электрофизическими свойствами. Интенсивное развитие работ в этой области обещает революционные преобразования в информационной технике, средствах телекоммуникации на основе новых физических эффектов наноматериалов.

Материалы с дискретными элементами структуры наноразмерного диапазона могут обладать высокой пластичностью, сохраняя ее при повышении прочностных характеристик материала. Этим нанокристаллические материалы резко отличаются от современ-

ных металлических материалов конструкционного назначения, получаемых по традиционной технологии. Отметим, что повышение прочности металлических материалов традиционной технологии сопровождается резким снижением их пластичности. Сравнение соотношения прочность/пластичность современных металлических материалов конструкционного назначения с разрабатываемыми и перспективными нанокристаллическими сплавами показывает их явное преимущество (рис. 14.1), так как отношение прочность/пластичность для наноструктурных материалов может стать значительно бóльшим, чем у современных конструкционных материалов.

Высокая пластичность наноматериалов вызвана сдвигом одного наноразмерного элемента структуры относительно другого под действием внешней нагрузки. При этом между наночастицами связь не нарушается, что объясняется высокой эффективностью диффузионного переноса граничных атомов наночастиц.

Керамика. Наиболее наглядно влияние нанотехнологии на пластичность конструкционных материалов проявляется на хрупкой керамике. Например, использование нанотехнологии позволило одновременно повысить и прочность, и ударную вязкость керамики из нитрида алюминия до 3 раз по сравнению с материалом аналогичного химического состава, полученного по традиционной керамической технологии. Температура спекания наноразмерных частиц нитрида алюминия на 300 °С ниже, чем порошков нитрида алюминия обычной крупности, что позволяет получать прак-

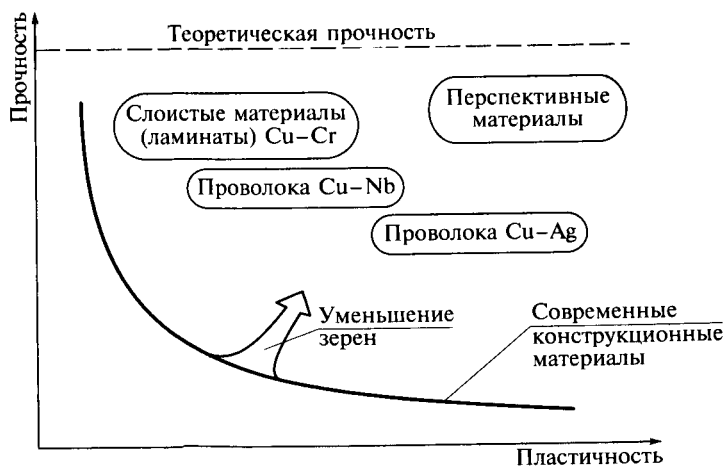


Рис. 14.1. Характер соотношения прочность/пластичность современных материалов и перспективных наноматериалов

тически беспористый материал с плотностью, близкой к теоретическому значению.

Оксидная нанокерамика из корунда и диоксида титана в отличие от традиционной керамики аналогичного химического состава при сжатии деформируется пластично.

При повышенной пластичности обеспечивается возможность формирования нанокерамики в виде прецизионных деталей сложной геометрической формы, что исключает необходимость трудоемкой финишной обработки сверхтвердого материала, к которым относится конструкционная керамика.

В настоящее время объем выпуска наноразмерных керамических порошков исчисляется тоннами. Нанокерамика находит применение в энергомашиностроении, металлургии, энергетике, в химической промышленности. Кроме конструкционного применения нанокерамика используется также для других целей. В частности, нанокерамика из нитрида титана используется как связующее в производстве поликристаллических алмазов. Нанокерамика на основе карбида вольфрама входит в состав композиционного твердого сплава инструментального назначения WC—Co, который значительно превосходит твердые сплавы аналогичного химического состава, но традиционной технологии изготовления, по прочности, ударной вязкости и износостойкости.

Создание нанокompозитного твердого сплава связано с преодолением больших технологических трудностей равномерного смешения наноразмерных частиц. Для этого растворы солей вольфрама и кобальта подвергаются термическому разложению в псевдооживленном слое реактора в среде углеродсодержащих газов. На выходе реактора получают идеально перемешанную смесь наночастиц заданного размера с требуемым соотношением компонентов.

Другое направление реализации достоинств нанотехнологии в производстве конструкционных материалов связано с повышением их удельной прочности. Имплантация атомов кислорода в алюминий образует в нем наночастицы корунда. Наноразмерная структура превращает алюминий в прочный и износостойкий материал, сопоставимый с лучшими марками подшипниковой стали.

Полимеры. Значительные потенциальные возможности повышения удельной прочности путем использования нанотехнологии имеют полимеры. Большинство полимеров в 2,5 раза легче алюминия, что при достижении прочности, равной прочности модифицированного наночастицами алюминия, означает соответствующее превышение по удельной прочности нанополимеров над наноалюминием. При этом само производство полимеров более технологично, чем производство алюминия, существенно упрощается технологическая операция введения наночастиц в полимерную матрицу, детали из нанополимеров могут быть получены тех-

...высокотемпературных деталей изделий современ-

и техники.
Полимеры, модифицированные малыми добавками наночастиц металлов, по прочности и жесткости вплотную приближаются к металлическим материалам, но значительно легче их. Повышенная удельная прочность полимерных композиций делает их особенно привлекательными для транспортного машиностроения, а с учетом их потенциальной дешевизны и для его наиболее массовых отраслей — автомобилестроения.

Углерод. Уникальные свойства углеродного нанокompозита беспечивают работоспособность передовых конструкций современной техники. Современная цивилизация основана на использовании электроэнергии, сырьевые источники производства которой ограничены. Альтернативой «энергетическому голоду» считают производство электроэнергии, вырабатываемой в процессе синтеза ядер химических элементов, который осуществляется в термоядерных реакторах. Диафрагма из углеродного нанокompозита в течение нескольких лет эксплуатации термоядерных реакторов типа «Токамак» в виде водородной плазмы с температурой около $100 \cdot 10^6$ К успешно ограничивала рабочее тело реактора. Диафрагма из сплава вольфрам — рений (рений примерно в 1,5 раза дороже золота). Это позволило уменьшить мощность плазменного шнура в 3 раза, увеличить количество полезных импульсов в 5 раз и снизить интенсивность жесткого рентгеновского излучения реактора в 20 раз. На «Токамаке» Т-7 нанокompозит выдержал без разрушения более 8 000 циклов.

Исследования показывают, что использование углеродного нанокompозита для облицовки первой (обращенной к плазменному шнуру) стенки термоядерной электростанции тепловой мощностью 10 млрд кВт · ч позволит получать 10 млрд кВт · ч дополнительной энергии.

Важным ограничением продолжительности жизни человека являются сердечно-сосудистые заболевания. Наиболее востребованными во всем мире предпринимаются попытки создания искусственных систем кровообращения. Наиболее востребованными являются клапаны сердца, работоспособность которых зависит от запирания элемента. Данный элемент должен выдерживать около 40 млн двойных (при открывании и закрывании) ударов в год в химически активной среде нативной крови. Конструкции зарубежных фирм представляют собой трубки с защитным покрытием из низкотемпературного углерода толщиной до 200 мкм. Разработчики были принятии такое решение, так как зарубежные ученые смогли получить покрытие большей толщины, а тем

нологическими приемами массового
экструзия, прессование, литье.

Традиционная технология улучшения физико-механических эксплуатационных свойств полимеров основана на введении пигментов, ингибиторов, пластификаторов, наполнителей и других компонентов в больших количествах. Модифицирование полимера введением наночастиц достигается при значительных концентрациях наполнителя. Равный эффект достигается при модифицировании полимера наночастицами наполнителя в количестве менее 1%.

Для повышения конструктивных свойств полимеров традиционно все методы модифицирования полимеров наночастицами металлов сопровождаются глубоким взаимодействием полимерной матрицы, что приводит к резкому повышению прочностных характеристик системы металл — полимер. Наличие наночастиц стимулирует развитие новых образований полимера, что повышает его когезивность. Наночастицы являются центрами формирования сетки полимера в процессе его затвердевания по наноили полимеризационному механизму, что повышает вязкость молекулярных цепей полимера или их взаимодействие.

Отмеченные эффекты влияния наночастиц в полимерной матрице приводят к резкому повышению вязкости, стойкости к растрескиванию и прочностным характеристикам системы металл — полимер.

Наиболее распространенным способом введения наночастиц в полимерную матрицу является их введение в виде карбониллов $Me_x(CO)_y$, соответствующего металла. Это позволяет вводить большое количество наночастиц в полимерную матрицу. При содержании более 90% наполнителя возникает вопрос о том, является ли он к полимеру наполнителем или же является металлом в композиции?

Для повышения огнестойкости полимеров добавка наночастиц неорганических соединений в количестве менее 2% наночастиц алюминия уменьшила скорость его эрозии (при температуре 2000 °C) газовым потоком в 10 раз. Это объясняется в результате образования в присутствии окислительной среды жесткого слоя оксида алюминия.

Высокая абляционная стойкость полимеров в потоке высокотемпературных газов открывает перспективы их использования

более монолитный конструкционный материал, работоспособный в качестве запирающего элемента искусственного клапана сердца.

Нанокompозит позволил создать запирающий элемент в виде монолитной детали, что упрощает конструкцию и повышает его надежность. Стендовые испытания показали, что ресурс безотказной работы нанокompозита в данных условиях соизмерим с продолжительностью жизни человека с пятикратным запасом. Все искусственные клапаны сердца российского производства имеют запирающие элементы монолитной конструкции из нанокompозита системы углерод — углерод.

Предпосылкой к применению углеродного нанокompозита в качестве эндопротезов наряду с высокими прочностными и антифрикционными свойствами служит также его тромборезистентность, т. е. он не образует тромбов в среде нативной крови. Тромборезистентность углеродного нанокompозита является следствием его химической инертности: при нормальной температуре он не взаимодействует ни с какими химически активными средами. Это стимулировало завершение работ по созданию перспективной конструкции искусственного клапана сердца целиком из углеродного нанокompозита, в котором кровь контактирует только с тромборезистентным углеродным нанокompозитом.

Биоинженерный потенциал углеродного нанокompозита может обеспечить новый уровень качества искусственных суставов, зубных имплантов, хирургических крепежных деталей для операций на позвоночнике, челюстно-лицевой хирургии, остеосинтеза, а также деталей медицинской техники, контактирующих с кровью. Все материалы различных классов (металлы, полимеры, керамика и др.) взаимодействуют с продуктами жизнедеятельности организма, что в конечном итоге приводит к необходимости повторных операций. Углеродный нанокompозит лишен этого недостатка: он химически и биологически инертен.

Уникальные свойства углеродного нанокompозита представляют интерес и для традиционного машиностроения. Наиболее очевидные приложения имеют его антифрикционные свойства.

Обширной областью применения углеродных уплотнительных элементов являются торцевые уплотнения вращающихся валов, в качестве которых могут быть использованы только непроницаемые материалы. Высокая пористость антифрикционных графитов традиционной технологии, достигающая 30 %, исключает их применение в конструкции торцевых уплотнений. Устранение проницаемости антифрикционных графитов путем их пропитки термоактивными углеводородами или насыщения сплавами антифрикционного назначения резко снижает рабочую температуру эксплуатации торцевого уплотнения до температуры термического разложения полимера (около 200 °С) или до более высоких температур плавления металла.

Преимущество углеродного нанокompозита перед металлопропитанными антифрикционными графитами состоит в практическом отсутствии температурных ограничений: он не теряет своих физико-механических свойств до 2 000 °С. Углеродный нанокompозит служит эффективным антифрикционным материалом для торцовых уплотнений, работающих в условиях высоких окружных скоростей и высоких параметров рабочей среды.

Перспективной разновидностью опор вращающихся валов, получивших применение в современном машиностроении, являются газодинамические подшипники. В установившемся режиме работы газодинамического подшипника вращающийся вал опирается на упругую газовую прослойку между валом и вкладышем подшипника. К основным достоинствам газодинамических подшипников следует отнести работоспособность конструкции в широком диапазоне температур и практическое отсутствие ограничений по диаметру вала. Окружные скорости вращения вала в газодинамических подшипниках достигают 300 м/с, масса ротора до 1 т, число оборотов до $1 \cdot 10^6$ мин⁻¹.

Однако режим газового смазывания реализуется только при числе оборотов вала выше критического значения. При пуске и останове газовое смазывание отсутствует и подшипник работает в режиме сухого трения. Материалы газодинамического подшипника должны обладать низким коэффициентом трения и незначительным изнашиванием при пуске и останове машины, а также размерной и структурной стабильностью материала при кратковременных касаниях высокооборотного вала.

Наилучшим материалом для газодинамических подшипников является углеродный нанокompозит, который хорошо работает практически с любым контртелом. У нанокompозита практически не обнаружены следы изнашивания после 2 000 циклов пуск—останов при минимальном значении коэффициента трения при трогании с места. Его важным достоинством является отсутствие схватывания с металлической поверхностью вала при кратковременном касании в аварийной ситуации.

14.2. Функциональные наноматериалы

Высокое значение удельной поверхности структурных элементов наноразмерного диапазона придает наноматериалам высокую сорбционную способность. Это свойство наноматериалов находит техническое применение в разных областях производственной деятельности.

В промышленных масштабах организовано производство *наносорбента* на основе силикатов с узким диапазоном распределения пор нанометрических размеров. Наносорбенты широко использу-

ются в нефтехимии, с их помощью перерабатывается более 7 млрд баррелей нефти в год. Экономический эффект от применения наносорбентов для фильтрации и разделения веществ различной химической природы исчисляется десятками миллиардов долларов в год.

На основе наноматериалов создаются новые типы *пленочных мембран*, способных с высокой эффективностью разделять газовые смеси.

Другое направление использования сорбционного потенциала наноматериалов связано с их способностью избирательно сорбировать различные микроорганизмы. В частности, установлена высокая сорбционная способность наноразмерных частиц корунда к ряду микроорганизмов в широком интервале концентрации бактерий. Это позволяет использовать наноматериалы на его основе *для защиты полимеров от биокоррозии*, что особенно актуально для стран с тропическим климатом.

В ближайшие годы ожидается промышленное производство наноразмерных оксидов металлов *для обеззараживания боевых отравляющих веществ*, а также нанопористых композитов в виде гранул или таблеток *для очистки и дезинфекции воздуха* в салонах транспортных устройств и в общественных зданиях.

Уникальная избирательность наноразмерных надмолекулярных образований органических полимеров к внешним воздействиям позволяет использовать нанополимеры в качестве *сенсоров* разного назначения. Из них изготавливают датчики давления, ускорения, температуры, влажности, изменения геометрических размеров тел, скоростей химических реакций и физических процессов. В частности, на их основе созданы лазеры инфракрасного диапазона электромагнитных излучений, которые позволяют контролировать экологическое состояние атмосферы с высокой чувствительностью и точностью.

Высокая чувствительность нанополимеров к физико-химическим параметрам внешней среды открывает перспективы их *медицинского применения*. В частности, установлено, что наночастицы некоторых веществ при введении в организм могут избирательно проникать в раковые клетки и поражать их.

Гибридные полимернеорганические нанокомпозиты используют для получения *пластичных материалов с полупроводниковыми и сверхпроводящими свойствами*.

Полимеры, высоконаполненные (до 75 %) наноразмерными частицами сверхпроводящей керамики, служат для изготовления деталей криогенных приборов, левитирующих устройств и магнитных экранов.

Наполнение полимеров нанокерамикой со специальными свойствами позволяет получать просветляющие и отражающие *покрытия на оптических элементах приборов*, оптические волноводы,

люминофоры и другие детали со специальными функциональными свойствами.

Полимеры, наполненные наночастицами пьезокерамического наполнителя, используют в *акустических преобразователях* и приборах медицинской диагностики.

Многокомпонентные металлосодержащие гибридные нанокompозиты используют для изготовления *электродных материалов* для гальванических батарей. Литийионные аккумуляторы с использованием нанокompозитных электродов легки и компактны, при равной массе по емкости в 2 раза и по напряжению в 3 раза превосходят современные никелькадмиевые аккумуляторы.

Полимерные пленки с наночастицами ферромагнетиков формируют в сильном магнитном поле и используют в *системах записи информации*.

Большой областью технического приложения нанотехнологии является *триботехника*. Введение в зону фрикционного контакта наноразмерных частиц резко повышает износостойкость деталей машин. Отмеченная для других технических применений высокая эффективность нанотехнологии проявляется и в данном случае. Например, 1 % наночастиц, введенных в фторопласт, оказывает такое же влияние на его фрикционные свойства, как и введение 30 % графита. В то же время физико-механические характеристики фторопласта при введении наночастиц повышаются, а при введении графита многие из них снижаются вследствие его слоистого строения. Такое строение графита положительно сказывается на антифрикционных свойствах фторопласта, но приводит к снижению его прочности.

При введении наноразмерных частиц в состав фторопластовых уплотнений подвижных соединений их изнашивание может быть снижено до 5 раз. В зоне фрикционного контакта деталей наноразмерные частицы могут формироваться и из введенного в нее дисперсного порошка неорганического вещества в результате термомеханохимического воздействия на него трущихся поверхностей и рабочей среды. Примером реализации данного механизма является технология безразборного ремонта узлов трения машин в режиме их штатной эксплуатации при помощи *ремонтно-восстановительных составов (РВС)*.

В качестве РВС традиционно используют минералы серпентиновой группы, представляющие собой водные силикаты магния с разным соотношением в составе молекулы оксида магния, диоксида кремния и кристаллизационной воды.

Микроколичества РВС, введенные в систему смазывания, попадают в зону фрикционного контакта деталей, претерпевают механохимическую деструкцию с образованием частиц наноразмерного диапазона. Деформация выступов микрорельефа поверхности трения сопровождается локальным повышением темпера-

туры. Избыточная энергия наночастиц PVC реализуется в микрометаллургическом процессе замещения атомов магния атомами железа с образованием металлокерамики состава FeSiO_2 , которая заполняет впадины микрорельефа, т.е. выравнивание поверхности трения происходит на молекулярном уровне. Это компенсирует изнашивание деталей и оптимизирует рабочие зазоры в парах трения. Металлокерамическое нанопокрывание обладает высокой твердостью (70 HRC) и аномально низким коэффициентом трения (0,003), что улучшает эксплуатационные характеристики и повышает рабочий ресурс узла трения.

Термическая обработка аморфного сплава определенного состава приводит к выделению в нем нанокристаллов, т.е. формируется нанокристаллический КМ с матрицей из аморфного металла.

Аморфная лента с нанокристаллическим наполнителем обладает высокими магнитными характеристиками, имеет низкую коэрцитивную силу и высокое электрическое сопротивление. По техническим характеристикам нанокристаллические сплавы успешно заменяют все известные магнитомягкие материалы, превосходя в разы их лучшие рабочие характеристики. Сплавы находят применение также в импульсных и высокочастотных трансформаторах.

14.3. Наноматериалы семейства фуллеренов

Открытие фуллеренов значительно обогатило арсенал нанобъектов. Дальнейшие исследования показали, что атомы углерода могут образовывать не только замкнутые сферы (см. рис. 8.8). Макромолекулы углеродного полимера могут формироваться в виде эллипсов, могут составлять многослойные сферы и эллипсы, которые образуют *луковичные структуры*.

Углеродные атомные сетки с шестиугольными ячейками могут сворачиваться в трубки, называемые *углеродными нанотрубками* (рис. 14.2). Эти структуры могут быть открытыми или закрытыми с одного или обоих концов сетчатыми углеродными полусферами.

Углеродные нанотрубки могут быть как одностенными, так двустенными и более многослойными структурами, т.е. содержать внутри аналогичные углеродные образования меньших размеров.

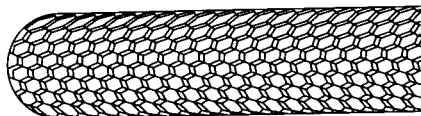


Рис. 14.2. Строение углеродной нанотрубки

Все многообразие форм объемных макромолекул углерода образуют *нанообъекты семейства фуллеренов*.

Размер фуллерена C_{60} составляет около 1 нм. Однослойные углеродные нанотрубки имеют диаметр 1...10 нм, а длину до 1 000 нм. Диаметр многослойных нанотрубок может достигать 1 мкм, а длина доходить до 0,1 мм.

Внутри фуллеренов и углеродных нанотрубок могут быть искусственно введены атомы других химических элементов, а также органические или неорганические молекулы. Такие заполненные чужими атомами или молекулами объемные макромолекулы углерода называют *эндопроизводными* (от греч. *endon* — внутри) *нанообъектами семейства фуллеренов*.

Большой научный интерес к новому классу нанообъектов (в конце XX в. ежегодно публиковалось более 1 000 статей по данной тематике) привел к созданию нанотрубки из атомов других химических элементов.

Области применения нанообъектов семейства фуллеренов чрезвычайно разнообразны, их техническое приложение требует отдельного рассмотрения. Из большого многообразия технических приложений нанообъектов семейства фуллеренов интерес представляют наиболее перспективные направления практического использования их свойств в области электроники, химии и машиностроения.

Благодаря высокой электропроводности углеродных нанотрубок их можно использовать в качестве электропроводящего наполнителя для получения функциональных композитов на основе органических полимеров в виде электропроводных проволоки, пленок, клеев и монолитных образцов.

Порог автоэмиссии углеродных нанотрубок на несколько порядков ниже, чем в традиционных элементах. Это позволяет использовать наноструктурированные материалы на основе углеродных нанотрубок для изготовления плоских дисплеев и других устройств визуального изображения электронной информации. В перспективе на их основе возможно создание эффективных катодов для плазменных панелей практически неограниченной площади.

Низкий порог автоэмиссии углеродных нанотрубок вызывает повышенный интерес разработчиков устройств обработки информации, работоспособных в экстремальных условиях воздействия внешней среды.

Эндопроизводные фуллеренов, содержащие щелочные и редкоземельные элементы (калий, рубидий, цезий и др.), обладают сверхпроводящими свойствами.

Металлофуллерены при простом составе являются самыми высокотемпературными сверхпроводниками. В отличие от используемых традиционно сверхпроводящих оксидов сложного состава сверхпроводящие свойства металлофуллеренов не имеют выражен-

ной анизотропии, они практически одинаковы во всех кристаллографических направлениях.

Нанотрубки можно рассматривать как своеобразный химический реактор. Происходящие в них химические превращения отличаются от тех же реакций, проводимых в обычных условиях. Это открывает большие перспективы для исследований в области теоретической и экспериментальной химии, которые закладывают основы нового раздела химической науки — химии наночастиц семейства фуллеренов. Объектами исследования нового раздела химии являются фуллереноподобные наночастицы размером менее 10 нм, где наиболее ярко проявляется разница между процессами классической химии и химии наночастиц.

Используя новые подходы, ученые на основе фуллеренов синтезировали вещества, твердость которых выше эталонной твердости алмаза. Эти вещества превосходят алмазы также и по модулю упругости.

Теоретически показано, что эндопроизводные фуллеренов, модифицированные возбужденными атомами водорода, могут стать абсолютными поглотителями электромагнитного излучения. Любой предмет, окрашенный краской с водородными эндопроизводными фуллеренов, станет невидимым для радаров.

Большой интерес представляет возможность использовать необычные химические свойства наночастиц семейства фуллеренов для прививки к ним органических комплексов и ДНК. Это реальный путь для создания мостика между живой и неживой природой. Предпосылки для этого есть, и они также основаны на использовании наночастиц семейства фуллеренов.

Углеродные нанотрубки используют в качестве зонда сканирующего туннельного микроскопа, технические возможности которого вплотную приблизились к разрешающей способности на атомном уровне. Высокая упругость углеродных нанотрубок позволяет использовать изготовленные из них игольчатые щупы микроскопа для работы с мягкими биологическими объектами, не повреждая их.

Наночастицы семейства фуллеренов сохраняют присущую углеродным материалам химическую инертность к биологическим средам живого организма. Это позволяет использовать материалы на основе фуллеренов в качестве защитного покрытия подвижных элементов металлических имплантов, например тазобедренных и коленных суставов. Для изготовления эндопротезов наиболее широко используют коррозионно-стойкую сталь, которая в достаточно агрессивной среде живого организма подвергается коррозионному разрушению. Химически более стойкие титановые сплавы уступают сталям по физическим свойствам, они плохо работают в условиях трения на грузок.

Использование фуллеренов решает обе эти проблемы, поскольку биологическая инертность фуллеренов сочетается с их хоро-

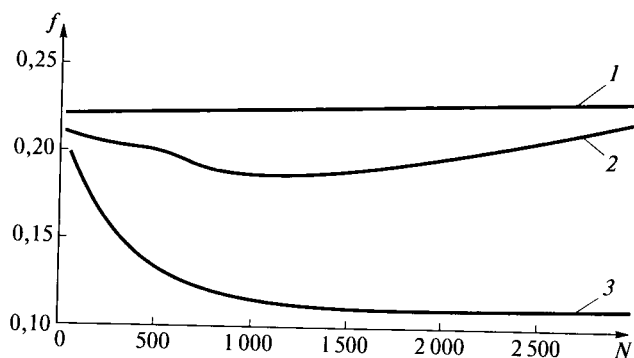


Рис. 14.3. Влияние фуллеренов на коэффициент трения f фрикционной пары титан—стекло:

1 — без смазки; 2 — в среде толуола; 3 — в среде толуол—фуллерены в соотношении 1:1; N — число циклов нагружения

шими антифрикционными свойствами. На рис. 14.3 показано влияние добавок фуллеренов на заведомо неработоспособную пару трения титан—стекло в условиях контакта титановой иглы с поверхностью стекла. Видно, что добавки фуллеренов резко снижают коэффициент трения фрикционного контакта.

Отметим, что добавки фуллеренов к машинному маслу приводят к снижению коэффициента трения до величины 0,02.

По сорбционной способности наночастицы семейства фуллеренов имеют значительное преимущество перед наночастицами других химических элементов на величину объема отсутствующих у других нанообъектов внутренних полостей, которые могут быть заполнены сорбируемым веществом. Поэтому фуллерены и нанотрубки рассматриваются как наиболее перспективный материал для создания эффективного аккумулятора водорода.

Основным препятствием для широкого использования водорода в качестве экологически чистого источника энергии является отсутствие безопасного способа его хранения и транспортирования. Для технико-экономически эффективной эксплуатации водородного двигателя водородный аккумулятор должен поглощать не менее 5 % к массе его сорбента и выделять водород при температуре не ниже 100 °С (373 К).

В табл. 14.1 показаны сорбционные характеристики наночастиц семейства фуллеренов. Видно, что рассматриваемые наночастицы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сорбенту водородного аккумулятора.

Наночастицы семейства фуллеренов имеют большие перспективы в создании нанодвигателей.

Одним из направлений наноразмерного двигателестроения является прямое преобразование электрической энергии в механи-

Сорбционные характеристики наночастиц семейства фуллеренов

Углеродный материал	Десорбция водорода углеродными наноматериалами	
	Максимальная емкость, мас. %	Температура десорбции, К
Нанотрубка	5	300
Нановолокно	10	300
Эндопроизводная нановолокна с К	14	673
Эндопроизводная нановолокна с Li	20	673

ческое движение. Используемые для этих целей нанозлементы из ориентированных пучков углеродных нанотрубок во много раз эффективнее пьезоэлектрических элементов. Они могут работать и в жидких средах, в том числе биологических, что представляет интерес для многих технических и медико-биологических применений.

Для передачи движения от наноразмерного двигателя к исполнительному механизму необходим механический привод соответствующих размеров. В одном из вариантов конструктивного оформления шестеренной передачи нанометрических размеров (рис. 14.4) основой конструкции являются две углеродные нанотрубки, которые служат валами шестеренной передачи. Зубьями шестерней служат молекулы бензола, прикрепленные к внешней стороне нанотрубок. После подключения к одной из нанотрубок на-

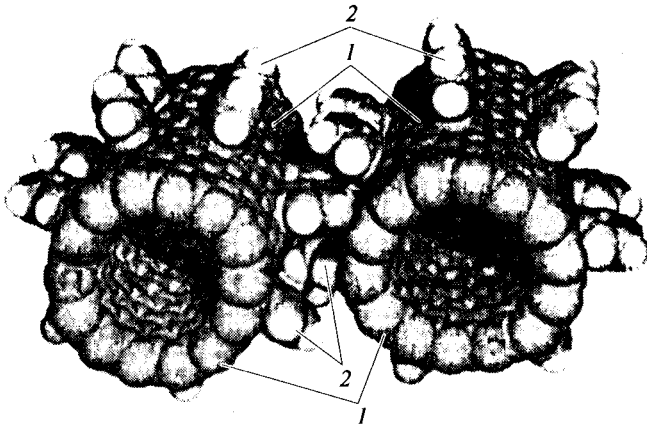


Рис. 14.4. Шестеренная передача из нанотрубок:
1 — углеродные нанотрубки; 2 — молекулы бензола

норазмерного двигателя вся система может придти в движение. Сцепление бензольных колец обеспечивается ван-дер-ваальсовыми силами, и ведомая шестерня приводится в движение.

Нанопередача удовлетворительно работает при частоте до $1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, что лишь в 100 раз меньше частоты колебаний атомов ($1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$). При повышении числа оборотов выше критического значения нанопередача начинает нагреваться, и, когда температура достигает 1000 К, шестерни начинают проскальзывать, но не ломаются.

14.4. Наноматериалы в микроэлектронике

Двухмерные многослойные структуры из пленок нанометровой толщины обеспечивают максимальное отражение электромагнитных волн, т.е. могут служить эффективными рентгеновскими зеркалами.

Использование многослойных рентгеновских зеркал из наноматериалов в технологии микроэлектроники позволит уменьшить рабочую длину волны более чем на порядок. Это означает переход технологии изготовления интегральных схем на атомную точность и, как следствие, наноминиатюризацию электронных приборов. Новый уровень технологии потребует многократного повышения культуры труда, так как требования к точности исполнения технологических операций повышаются многократно по сравнению с существующей организацией трудового процесса на современных заводах электронной техники.

Уровень современного состояния и прогноз наноминиатюризации основных элементов интегральных микросхем показан в табл. 14.2 наряду с данными о расходе энергии на переключение

Таблица 14.2

Уровень современного состояния наноминиатюризации основных элементов интегральных микросхем (схем памяти и микропроцессоров) и прогноз этого процесса до 2016 г.

Характеристика основных элементов интегральных микросхем	Год			
	2003	2010	2013	2016
Характерный размер, нм:				
максимальный	107	45	32	22
минимальный	45	18	13	9
Энергия переключения полярности элементов микросхем, 10^{-15} Дж	0,137	0,015	0,007	0,002

полярности элементов микросхем. Прогнозируемое резкое снижение энергии на переключение основано на ожидаемом использовании принципиально новых наноразмерных элементов интегральных микросхем, потребляющих предельно малые энергии на переключение.

Наноминиатюризация интегральных схем приведет к значительному снижению характеристик массы электронных приборов, уменьшению их габаритных размеров при существенном повышении технических возможностей электронной аппаратуры в целом. В качестве примера в табл. 14.3 приведены современные и прогнозируемые характеристики объема и массы бортового электронного оборудования космических летательных аппаратов.

Технические возможности перспективного электронного оборудования можно охарактеризовать следующими данными. Использование наноматериалов обеспечивает сверхплотную запись информации. Ожидаемая плотность записи и хранения информации составляет 10 Гбит/см² (здесь Г — гига — десятичная приставка, обозначающая 10⁹). С применением наноматериалов ожидается достижение беспроводной передачи данных со скоростью 1 Тбит/с (Т — тера — десятичная приставка, обозначающая 10¹²).

Рентгеновские зеркала из наноматериалов (нанозеркала) уже используются в технике, в частности в конструкции объективов космических телескопов. Их использование повышает эффективность рентгеновских трубок до 100 раз. Технико-экономически не менее эффективно применение нанозеркал в качестве отражателей высокотемпературной плазмы лазерного луча и рабочего тела в термоядерном реакторе.

Практическая реализация предлагаемых нанoeлектроникой принципов конструирования микросхем в твердотельных устройствах сверхвысококачественной электроники позволит создать высокоэкономичные твердотельные источники света, основанные на полупроводниковых эффектах. Отметим, что около 20 % вырабатываемой в мире электроэнергии расходуется на освещение, поэтому замена хотя бы некоторой части ламповых ис-

Таблица 14.3

Современный и прогнозируемый уровень снижения объема, массы и мощности бортовой электронной аппаратуры

Характеристика бортовой электроники	Год			
	2003	2010	2020	2030
Объем, см ³	10 000	1 000	10	1
Масса, кг	40	1	0,01	0,002
Потребляемая мощность, Вт	150	30	5	0,05

точников света твердотельными осветительными приборами на основе наноструктур даст огромный технико-экономический эффект.

Из других революционных преобразований электроники на основе использования наноматериалов следует отметить экспериментально подтвержденную возможность токопроводящего соединения через зазор между двумя контактами 1 (рис. 14.5) металлических электродов с помощью единичной макромолекулы 2 органического полимера. В электронике это означает принципиальную возможность создания наноструктур, в которых роль функциональных элементов электронной микросхемы выполняют отдельные молекулы органических веществ.

Ближайшей целью работ в данном направлении является создание новой электроники, основанной на принципах приема и передачи информации, реализованных в биологических объектах. Отметим, что перспектива развития электроники связана с достижениями нанотехнологии квантовых точек (рис. 14.6). На медной подложке шупом туннельного микроскопа создается кольцо из атомов железа, которые образуют круг радиусом 7,3 нм. Свободные электроны медной подложки, оказавшиеся внутри окружности, ограниченной атомами железа, из состояния электронного газа переходят в особые квантовые состояния. При этом кольцевые выступы внутри окружности представляют собой прямую визуализацию пространственного распределения данных определенных квантовых состояний и характеризуют электронную плотность, а также демонстрируют возможность поатомного конструирования сложных объектов.

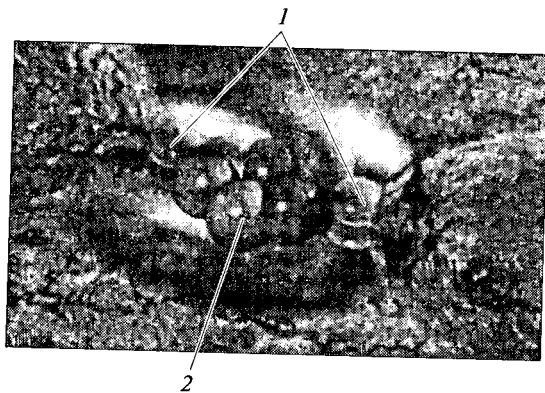


Рис. 14.5. Токопроводящий контакт металлических электродов через макромолекулу органического полимера:

1 — контакты металлического электрода; 2 — макромолекула органического полимера

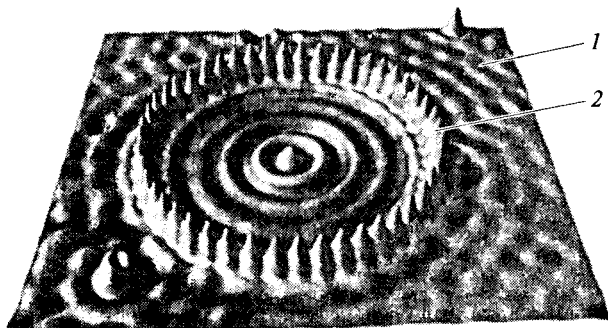


Рис. 14.6. Квантовая точка:

1 — медная подложка; 2 — кольцо из атомов железа

В заключение данного раздела отметим, что многие технические приложения наноразмерных материалов уже стали реальностью и нашли применение в изделиях новой техники. Широкому распространению наноматериалов в разных отраслях массового производства препятствует недостаточная отработанность промышленной технологии получения наноразмерного наполнителя и высокая стоимость нанопродукции на настоящем этапе промышленных разработок. Однако, несомненно, что эти неизбежные трудности становления принципиально нового вида продукции будут успешно преодолены в ближайшем будущем. Достаточно напомнить, что до освоения промышленной технологии производства алюминия он был баснословно дорог и использовался преимущественно лишь для украшений, а в настоящее время из него производят даже бытовую утварь.

Нанотехнология уже прошла стадию начального развития, достаточно отметить, что в настоящее время проводятся технологические работы по введению углеродных нанотрубок в такую крупнотоннажную продукцию, как бетон. Большим преимуществом нашей страны перед другими странами для развития производства наночастиц в промышленных количествах является то, что у нас в Карелии расположено единственное в мире месторождение минерала, содержащего углеродные нанотрубки и фуллерены. Необходимо до конца отработанная технология их выделения из этого минерала и обогащения наночастицами. Данный минерал, являющийся природным источником фуллеренов, назван по наименованию местности, где расположено месторождение, — *шунгит*.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Выполнение контрольных заданий является обязательной составной частью процесса изучения курса материаловедения. Самостоятельная работа студента по решению прикладных задач лабораторных работ способствует лучшему усвоению основных положений предмета.

Для лабораторной проработки выбраны теоретические и практические вопросы, восприятие которых представляет наибольшие сложности для студентов немашиностроительных специальностей технических вузов. Контрольные задания по тематике лабораторных работ сгруппированы по разделам курса следующим образом: лабораторная работа № 1 «Сплавы железа с углеродом»; лабораторная работа № 2 «Закалка и отпуск стали»; лабораторная работа № 3 «Легированные стали»; лабораторная работа № 4 «Сплавы цветных металлов»; лабораторная работа № 5 «Композиционные материалы»; лабораторная работа № 6 «Наноматериалы».

В построении лабораторных работ для студентов данного уровня обучения исключается необходимость применения инструментальных методов исследования и использования дополнительной литературы. Для выполнения лабораторных работ достаточно данных, приведенных в учебнике.

Теоретическая часть каждой из лабораторных работ изложена в соответствующих разделах учебника, на них дается ссылка в вопросах учебного задания. Студент самостоятельно прорабатывает те разделы учебника, которые необходимы для письменного ответа на поставленные вопросы в процессе внеаудиторной подготовки к выполнению лабораторной работы.

Студенты очной формы обучения самостоятельно изучают теоретическую часть работы и в процессе внеаудиторной подготовки к выполнению лабораторной работы письменно отвечают на вопросы учебного задания. Перед выполнением лабораторных работ предусмотрен входной контроль знаний и только после контрольного опроса под руководством преподавателя студенты приступают в лаборатории к разбору ответов на вопросы домашнего задания.

Студенты очно-заочной формы обучения изучают теоретическую часть работы и разбирают вопросы учебного задания в часы лабораторных работ под руководством преподавателя. Завершает лабораторное занятие выходной контроль усвоения знаний.

Студенты заочной формы обучения выполняют теоретическую и практическую часть лабораторной работы полностью самостоятельно. Контроль качества выполненной работы полностью преподаватель при очной или дистанционной встрече со студентом, а также путем письменной проверки ответов на вопросы учебного задания.

Сплавы железа с углеродом

Задание

1. Начертите диаграмму железо—углерод (см. подразд. 3.2) и объясните следующее:

- как построены сплошные линии диаграммы, что они разделяют;
- что такое фаза, назовите ее отличительные признаки;
- сколько фаз в системе железо—углерод, охарактеризуйте их;
- какие фазы входят в состав сплава, содержащего 3,5 % углерода, при температуре 900 °С и каков их химический состав.

2. Опишите фазовые превращения при охлаждении сплавов системы железо—углерод, содержащих 0,3 и 4,7 % углерода, а также выполните следующее:

- напишите реакцию эвтектического превращения железоуглеродистых сплавов;
- напишите реакцию эвтектоидного превращения железоуглеродистых сплавов;
- укажите, в каком из сплавов и при каких температурах происходят оба эти (эвтектическое и эвтектоидное) превращения.

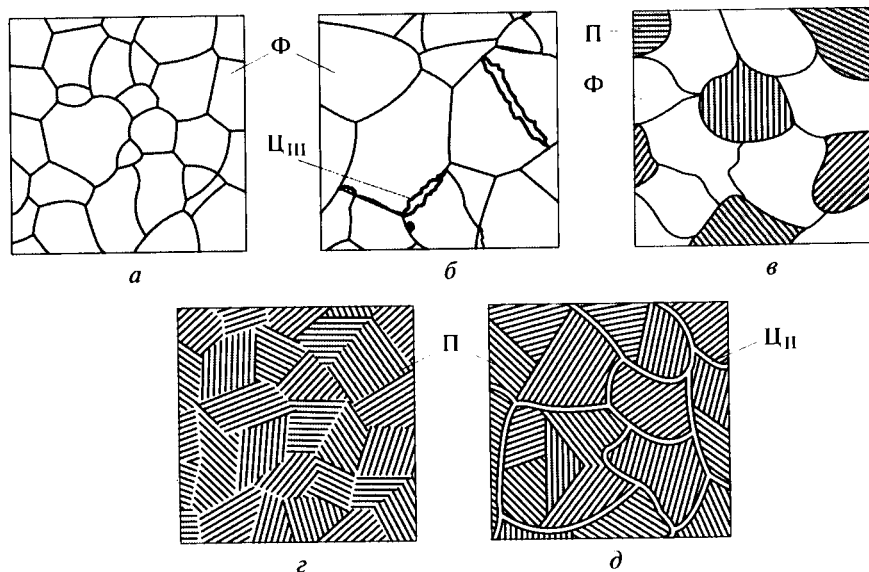


Рис. П.1. Схематическое изображение структурных составляющих углеродистых сталей:

а — феррит Ф; б — феррит Ф и цементит третичный Ц_{III}; в — феррит Ф и перлит П; г — перлит П и цементит вторичный Ц_{II}

3. Назовите, какие сплавы называют сталями и чугунами, а также укажите:

- как их классифицируют по содержанию углерода;
- каковы их фазовый состав и структура;
- как определить структуру стали марки 45 при цеховой температуре.

4. Пользуясь рис. П.1, схематично нарисуйте структуру сталей, представленных на рис. 3.13, и выполните следующее:

• определите содержание x углерода в доэвтектоидной стали (рис. 3.13, а), используя пропорцию

$$100\% \text{ П} - 0,8\% \text{ С}$$

$$S\% \text{ П} - x\% \text{ С},$$

где S — доля площади перлитной структуры в общей площади шлифа;

• округлите полученный результат до 0,05 % и напишите марку стали, если известно, что сталь качественная (см. подразд. 3.3).

5. Укажите различие белого, серого, ковкого и высокопрочного чугунов, приведите их характеристики (см. подразд. 3.4).

6. Чугун имеет шаровидную форму включений графита и содержит $C_{\text{связ}} = 0,5\%$. Укажите:

- название чугуна;
- тип структуры его металлической основы.

7. Расшифруйте марки металлопродукции и приведите характеристики следующих металлов: Ст3, сталь 45А, сталь У13А, КЧ 35-8, СЧ25 (см. гл. 3).

Лабораторная работа № 2

Закалка и отпуск стали

Задание

1. Начертите диаграмму изотермического превращения аустенита для стали У8 (см. подразд. 4.3.1) и выполните следующее:

• объясните, как получены сплошные линии диаграммы, что они разделяют;

• укажите на диаграмме скорости охлаждения аустенита, при которых образуются структуры П, C_3 , T_3 , M_3 ;

• укажите, что называют структурами перлитного типа, объясните изменение твердости в ряду П — C_3 — T_3 ;

• укажите на диаграмме критическую скорость закалки и дайте ее определение.

2. Дайте определение мартенсита закалки (рис. П.2) и объясните:

• различие кристаллических решеток мартенсита закалки и феррита, как оно влияет на их свойства;

• при каких условиях образуется мартенсит закалки;

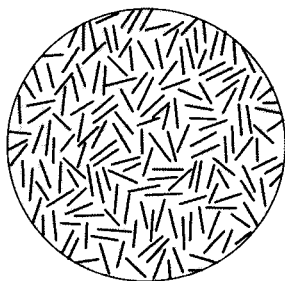


Рис. П.2. Схематическое изображение микроструктуры мартенсита закалки

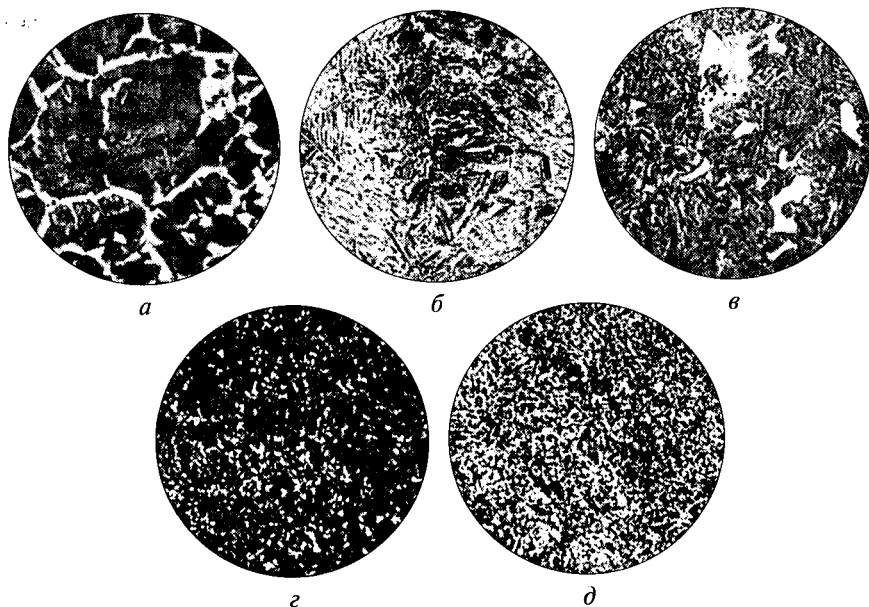


Рис. П.3. Микроструктуры закаленной стали 45:

а — феррит и перлит; *б* — мартенсит закалки; *в* — мартенсит закалки и феррит;
г — тростит отпуска; *д* — сорбит отпуска

- причину необходимости проведения отпуска закаленной стали.

3. При каких температурах проводят низко-, средне- и высокотемпературный отпуск? Какие структуры при этом получаются? Охарактеризуйте получаемые структуры, свойства стали и назначение видов отпуска (см. подразд. 4.3.2).

4. Почему при отпуске в интервале температур 250... 350 °С стали становятся хрупкими?

5. Пользуясь рис. 4.14, П.1 и П.2, схематично нарисуйте структуры закаленной стали, представленные на рис. П.3. Определите режимы термической обработки, при которых получены эти структуры, в частности:

- температуру нагрева относительно температуры критических точек A_1 и A_3 , а также полученные при этом структуры;
- скорость охлаждения относительно $v_{кр}$ и полученные при этом структуры;
- вид отпуска и температуру отпуска.

6. Объясните, почему для закалки стали У12А не рекомендуется ее нагревать до температуры выше температуры критической точки A_{cm} .

7. Решите следующую производственную задачу.

Завод выпускает коленчатые валы для автомобильных двигателей. Работоспособность валов обеспечивается структурой сорбита отпуска. На последнюю партию валов получена рекламация — произошла авария и

заводу вернули всю партию продукции. Анализ продукции показал, что сталь имеет структуру сорбита закалки. С учетом изложенного определите:

- режим термической обработки, принятой на заводе;
- причину, по которой произошел брак;
- путь исправления бракованной продукции.

Лабораторная работа № 3

Легированные стали

Задание

1. Срисуйте рис. 6.1, 6.2 и 6.3. Объясните влияние легирующих элементов на формирование структуры легированных сталей перлитного, ферритного, аустенитного, ледебуритного и мартенситного классов (см. подразд. 6.5).

2. Как различить легированные стали ферритного и аустенитного классов?

3. Расшифруйте приведенные марки металлопродукции и дайте ее характеристику: ХВГ, 9ХС, 25ХГТ, 38Х2МЮА, Х12М, 12Х18Н10Т (см. подразд. 6.5).

4. Объясните, почему сталь 40ХГР имеет более глубокую прокаливаемость и менее чувствительна к перегреву, чем сталь 40.

5. Объясните, почему при закалке углеродистые стали охлаждаются в воде, а легированные — в масле (см. подразд. 6.4).

6. Опишите влияние легирующих элементов на значения температур критических точек A_1 , A_3 , A_{cm} , M_n , M_k и положение точек S и E на диаграмме состояния железо—углерод.

7. Что такое вторичная твердость? Срисуйте рис. 4.13. Объясните экстремальную зависимость твердости легированных сталей при высоко-температурном отпуске (см. подразд. 6.4).

Лабораторная работа № 4

Сплавы цветных металлов

Задание

1. Дайте определение цветных металлов (см. гл. 7). Почему в качестве конструкционного материала используют не цветные металлы без примесей, а их сплавы с другими элементами?

2. Назовите химические элементы, которые входят в состав латуни (см. подразд. 7.1).

Объясните особенности изготовления деталей из однофазной и двухфазной латуни.

3. Дайте определение бронзы (см. подразд. 7.1). Как классифицируют бронзы?

Опишите основные свойства и назначение бериллиевой бронзы.

4. Дайте определение дюралюминия (см. подразд. 7.2). Объясните технологию его упрочнения. Назовите основные области применения дюралюминия.

5. Дайте определение силумина (см. подразд. 7.2). Объясните технологию его упрочнения. Назовите основные области применения силумина.

6. Дайте определение баббита (см. подразд. 7.3). Объясните особенности формирования его структуры. Назовите основное назначение баббита.

7. Расшифруйте приведенные марки металлопродукции и дайте ее характеристику: АЛ2, Б83, БрБ2, Д18, Л60, ЛО70-1.

Лабораторная работа № 5

Композиционные материалы

Задание

1. Объясните механизм упрочнения композиционных материалов (КМ) с зернистым (см. подразд. 10.2) и волокнистым (см. подразд. 10.3) наполнителем.

2. Назовите особенности и обоснуйте основное назначение порошковых, дисперсно-упрочненных и волокнистых КМ (см. гл. 12).

3. Используя рис. 10.7 и 10.8, обоснуйте повышенную эксплуатационную надежность КМ с волокнистым наполнителем.

4. Обоснуйте преимущества применения КМ с волокнистым наполнителем в транспортном машиностроении, для чего:

а) по данным табл. 12.1 определите удельную прочность $\sigma_b/(\rho g)$, км, освоенных промышленностью КМ системы алюминий—сталь и полимер—стекло;

б) на основании плотности КМ (см. табл. 12.1), наполнителя (см. табл. 11.1) и матрицы (алюминий — 2,7 г/см³, полимер — 1,2 г/см³) по уравнению аддитивности свойств КМ, видоизменив выражение (10.4) для плотности, вычислите содержание, %, волокнистого наполнителя в КМ системы алюминий—сталь и полимер—стекло. Полученный результат округлите с точностью 5 %;

в) рассчитайте удельную прочность перспективных КМ с алюминиевой и полимерной матрицей при наполнении их нитевидными кристаллами карборунда (см. п. 4б и табл. 11.1). Предел прочности при растяжении алюминиевой и полимерной матриц принять равным $\sigma_b = 60$ МПа;

г) сравните удельную прочность КМ с алюминиевой и полимерной матрицей (см. п. 4в) с удельной прочностью традиционных материалов конструкционного назначения, вычисленной по следующим данным:

Конструкционный материал	σ_b , МПа	ρ , г/см ³
Стали	1 250	7,9
Титановые сплавы	1 200	4,5
Алюминиевые сплавы	600	2,7

Оцените количественно потенциальные возможности КМ для уменьшения материалоемкости машиностроительной продукции, изготовленной из традиционных материалов.

Лабораторная работа № 6

Наноматериалы

Задание

1. По данным табл. 13.1 постройте график зависимости соотношения удельного значения индекса свободной валентности периферийных и внутренних атомов углерода от размера молекулы конденсированных ароматических углеводородов. Путем экстраполяции полученной зависимости определите верхний предел наноразмерного диапазона дисперсных частиц углерода в аллотропной модификации графита ($d_{кр}$).

2. Используя рис. 13.1, объясните, почему свойства дисперсных частиц вещества размерами меньше $d_{кр}$ отличаются от свойств макрообразца того же вещества одинакового химического состава.

3. Опишите технологические трудности компактирования дисперсных частиц наноразмерного диапазона при получении нанокompозита (см. гл. 13).

4. Используя данные подразд. 14.1, оцените перспективы конструкционного использования наноматериалов применительно к вашей будущей специальности.

5. Используя данные подразд. 14.2 и 13.4, оцените перспективы практического использования функциональных свойств наноматериалов применительно к вашей будущей специальности.

6. Какие направления технического применения нанообъектов семейства фуллеренов вы считаете наиболее перспективными применительно к вашей будущей специальности? Обоснуйте ваш ответ, используя данные подразд. 14.3.

КРАТКАЯ СПРАВКА ОБ ОСНОВНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Вязущие материалы — порошкообразные вещества, образующие при смешивании с водой тестообразную массу, которая со временем затвердевает в результате происходящих в ней физико-химических процессов, превращаясь в прочный материал. Наиболее распространенным вязущим является цемент. Затвердевшая цементная масса с минеральным наполнителем (песок, гравий, щебень и др.) образует *бетон*. Бетон, армированный каркасом из стальных элементов, — это *железобетон*.

Керамические материалы — материалы, получаемые путем высокотемпературного спекания порошкообразных компонентов материала. К керамике относят большую группу неметаллических материалов разного химического состава. Техническую керамику разделяют на строительную (фарфор, фаянс, черепица, кирпич) и специальную. В специальной керамике выделяют огнеупоры, теплоизоляционные материалы и машиностроительные материалы — конструкционную керамику и конструкционный графит. Специальную керамику используют преимущественно для изготовления высокотемпературных деталей машин.

Композиционные материалы — однородные в макрообъеме материалы, получаемые путем искусственного сочетания микрообъемов различных веществ. Композиционные материалы (или композиты) состоят из матрицы и распределенного в ней наполнителя. В качестве матрицы используются органические и неорганические полимеры, металлы, стекло, керамика. По форме наполнителя различают композиты с волокнистым и зернистым наполнителем. Волокнистый наполнитель может быть непрерывным и дискретным. Зернистый наполнитель может быть порошковым (размер зерна более 1 мкм) и дисперсным (размер зерна менее 0,1 мкм). В качестве волокнистого наполнителя наиболее распространены металлическая проволока, стекловолокна, углеродные и борные волокна.

Металлы — простые вещества, обладающие в обычных условиях высокими теплопроводностью и электропроводностью, пластичностью, ковкостью, упругостью, вязкостью, способностью отражать световые волны, что определяет их блеск и непрозрачность, а также кристаллическим строением в твердом состоянии и рядом других свойств, характерных для более чем 80 химических элементов и множества металлических сплавов. Свойства металлов обусловлены валентными электронами, которые свободно перемещаются в кристаллической решетке и являются обобществленными, образуют электронный газ. Между электронным газом и положительно заряженными ионами в узлах решетки

возникает электростатическое притяжение, которое и является так называемой металлической связью, удерживающей отдельные атомы в металле.

Металлическая связь обеспечивает указанные характерные физические свойства металлов, а также химические (окисляемость, растворимость, коррозионная стойкость, восстанавливаемость, жароупорность и др.), технологические (прокаливаемость, жидкотекучесть, свариваемость, обрабатываемость резанием) и многие другие.

Различают черные и цветные металлы. К черным металлам относят железо и его сплавы, остальные металлы и их сплавы относят к цветным. Черные металлы в зависимости от содержания углерода в сплаве с железом называют сталью или чугуном.

Наноматериалы — материалы, дискретные элементы структуры которых имеют размеры не более 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). По данному показателю наноматериалы занимают промежуточное положение между молекулами и микроскопическими объектами, размер дискретного элемента структуры которых менее 0,1 мкм. Количественная разница в размерах элементов структуры приводит к качественному отличию свойств материалов.

Атомы на поверхности раздела фаз имеют неуравновешенные взаимодействия с другими атомами свободные валентности. В дискретных элементах наноразмерного диапазона влияние свободной валентности периферийных атомов преобладает над влиянием внутренних атомов. Поэтому наноматериалы обладают уникальными свойствами, отличающими их от материалов того же состава с микроскопической структурой.

Свойства материалов с микроскопической структурой подчиняются закономерностям классической физики. Наноматериалы фундаментально отличаются от материалов с микроскопической структурой: их свойства описываются законами квантовой физики.

Нанотехнологии позволяют осуществить революционные преобразования конструкционных и функциональных свойств материалов.

Полимеры — химические соединения, отличающиеся наличием в структуре молекулы многократно повторяющихся структурных единиц. По химическому составу различают органические, элементоорганические и неорганические полимеры. Основой структуры органического полимера служит линейная цепочка углеродных атомов, к которым присоединены углеводородные радикалы. Основная цепь элементоорганических полимеров состоит из чередующихся атомов некоторых химических элементов (кремний, бор, алюминий и др.) и кислорода с присоединенными к ним углеводородными радикалами. Полимерная цепь или сетка неорганических полимеров может состоять как из атомов одного химического элемента (алмаз, графит), так и содержать два и более атомов разных элементов (асбест, слюда).

Углеводородные радикалы в структуре неорганических полимеров отсутствуют.

По отношению к температурному воздействию различают термопластичные и терморезактивные полимеры. Нагрев термопластичных полимеров не приводит к необратимому изменению их свойств: после охлаждения их свойства возвращаются в исходное состояние. Нагрев терморез-

активных полимеров приводит к необратимому изменению их свойств. Например, жидкий полимер при нагревании затвердевает и после охлаждения остается в твердом состоянии.

Стали — сплавы железа с углеродом. Классификационным признаком сталей является содержание углерода в сплаве, которое может находиться в пределах 0,03... 2,14 %.

Различают углеродистые и легированные стали. Углеродистые стали содержат только основные добавки к железу, в числе которых кроме углерода — марганец, кремний, сера и фосфор в небольших количествах. Легированные стали кроме обычных содержат специальные добавки таких химических элементов, как хром, никель, молибден, вольфрам, ванадий, титан и др., которые придают сталям специальные свойства.

Стекло — аморфное вещество. Классификационным признаком является наличие в его структуре лишь небольших участков упорядоченного расположения атомов при отсутствии дальнего порядка, характерного для кристаллов. Этим структура стекла отличается как от структуры жидкости, где атомы расположены хаотично, так и от кристаллических веществ с упорядоченным расположением атомов. Структура стекла является промежуточной между этими двумя крайними состояниями вещества.

Основными для технического применения стекол являются их оптические свойства.

Стекла технического назначения делят на щелочные, бесщелочные и кварцевые.

Чугуны — сплавы железа с углеродом. Классификационным признаком чугунов является содержание углерода в сплаве, которое может быть в интервале 2,14... 6,67 %.

Различают чугуны белые и графитизированные. Белые чугуны имеют ограниченное применение. В машиностроении используют графитизированные чугуны. По форме графитовых включений различают серые, ковкие и высокопрочные чугуны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреева А. В.* Основы физико-химии и технологии композитов : учеб. пособие для студ. высш. техн. учеб. заведений / А. В. Андреева. — М. : Изд-во ПРЖР, 2001. — 192 с.
2. *Батаев А. А.* Композиционные материалы : учебник для студ. высш. техн. учеб. заведений / А. А. Батаев, В. А. Батаев. — Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2002. — 384 с.
3. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. — М. : Физматлит МАИК-Наука, 2001. — 222 с.
4. *Керамика для машиностроения* / [А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов]. — М. : Научтехиздат, 2003. — 384 с.
5. *Костиков В. И.* Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. — М. : Интернет инжиниринг, 2003. — 558 с.
6. *Материаловедение : учебник для студ. высш. техн. учеб. заведений* / [Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин и др.] ; под ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. — 648 с.
7. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии : Прогноз направления исследований* : пер. с англ. / [Д. Уайтсайд, Д. Эйглер, Р. Андерс и др.] ; под ред. М. К. Роко. — М. : Мир, 2002. — 292 с.
8. *Сидоров Л. Н.* Фуллерены : учеб. пособие для студ. высш. техн. учеб. заведений / Л. Н. Сидоров. — М. : Экзамен, 2005. — 687 с.
9. *Стали и сплавы. Марочник : справочник* / [сост. В. Г. Сорокин, В. С. Палеев]. — М. : Интернет инжиниринг, 2001. — 608 с.
10. *Стекло и керамика XXI : Перспективы развития : сб. статей* / [редакторы В. А. Жабрев, В. Г. Конаков, М. М. Шульц ; ред. группа : С. А. Беседина, Г. Г. Бойко, Н. П. Данилова и др.] ; под ред. В. А. Жабрева. — СПб. : Янус, 2001. — 303 с.
11. *Фетисов Г. П.* Материаловедение и технология металлов : учебник для студ. высш. техн. учеб. заведений / [Г. П. Фетисов, М. Г. Карпман, В. М. Матюнин и др.] ; под ред. Г. П. Фетисова. — М. : Высш. шк., 2005. — 862 с.
12. *Фиалков А. С.* НИИ электроугольных изделий : Итоги работы и взгляд в будущее / А. С. Фиалков. — М. : Информэлектро, 2003. — 176 с.
13. *Химическая технология керамики : учеб. пособие для студ. высш. техн. учеб. заведений* / [Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ Стройматериалы, 2003. — 493 с.
14. *Хохлов А. Р.* Лекции по физико-химии полимеров / А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. — М. : Мир, 2000. — 192 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-------------------	---

Раздел I. ВВЕДЕНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Глава 1. Классификация материалов	5
1.1. Роль материалов в развитии техники	5
1.2. Химические вещества	8
1.3. Типы химической связи	10
1.4. Кристаллы	12
1.5. Аллотропные модификации кристаллических веществ	18
1.6. Надкристаллическая структура	18
1.7. Дисперсная структура	19
1.8. Сырьевые ресурсы	20
Глава 2. Критерии оценки материалов	24
2.1. Структура	24
2.2. Механические свойства	27
2.3. Химические свойства	37
2.4. Физические свойства	38

Раздел II. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 3. Строение металлов	41
3.1. Структура металлов	41
3.2. Диаграмма состояния железо—углерод	48
3.3. Углеродистые стали	60
3.4. Чугуны	69
3.4.1. Виды чугунов	69
3.4.2. Маркировка и применение	73
Глава 4. Термическая обработка	76
4.1. Классификация	76
4.2. Отжиг и нормализация	78
4.2.1. Отжиг I рода	78
4.2.2. Отжиг II рода	80
4.2.3. Нормализация	83
4.2.4. Дефекты отжига и нормализации	84
4.3. Закалка и отпуск	86
4.3.1. Теория	86
4.3.2. Технология	96

4.4. Закаливаемость и прокаливаемость	108
Глава 5. Химико-термическая обработка	113
5.1. Основы химико-термической обработки	113
5.2. Цементация	114
5.3. Нитроцементация	118
5.4. Азотирование	119
Глава 6. Легированные стали	122
6.1. Преимущества легированных сталей	122
6.2. Дефекты	123
6.3. Взаимодействие легирующих элементов с компонентами сталей	125
6.4. Особенности термической обработки	127
6.5. Маркировка	129
6.6. Классификация	131
6.7. Стали конструкционного назначения	136
6.8. Стали с особыми свойствами	141
6.9. Инструментальные стали	156
Глава 7. Цветные металлы и сплавы	166
7.1. Медь и ее сплавы	166
7.2. Алюминий и его сплавы	173
7.3. Баббиты	178
7.4. Магний и его сплавы	179
7.5. Титан и его сплавы	180
7.6. Никель и его сплавы	182
7.7. Сплавы с особыми физическими свойствами	184
7.8. Тугоплавкие металлы	188
Раздел III. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	
Глава 8. Полимеры	190
8.1. Классификация	190
8.2. Органические полимеры	198
8.2.1. Полимеризационные полимеры	198
8.2.2. Поликонденсационные полимеры	202
8.3. Элементоорганические полимеры	206
8.4. Природные неорганические полимеры	208
8.4.1. Углерод	208
8.4.2. Слюда	219
8.4.3. Асбест	220
8.5. Технические продукты на основе полимеров	220
Глава 9. Керамика	232
9.1. Классификация	232
9.2. Огнеупоры	238

9.3. Теплоизоляционные материалы	241
9.4. Конструкционный графит	248
9.4.1. Основы классификации	248
9.4.2. Формирование структуры	250
9.4.3. Техническое применение	257
9.5. Конструкционная керамика	269
9.5.1. Виды конструкционной керамики	269
9.5.2. Техническое применение	273
9.5.3. Технологические свойства	278
9.6. Стекло	283
9.6.1. Состав и строение стекла	283
9.6.2. Свойства стекла	285
9.6.3. Применение	289
9.6.4. Растворимое стекло	290
9.7. Вяжущие материалы	291

Раздел IV. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 10. Микромеханика композиционных материалов	294
10.1. Общая характеристика	294
10.2. Композиционные материалы с зернистым наполнителем	298
10.3. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем	299
10.4. Контактное взаимодействие компонентов	307
Глава 11. Компоненты композиционных материалов	311
11.1. Матрица	311
11.1.1. Общие сведения	311
11.1.2. Металлическая матрица	312
11.1.3. Полимерная матрица	314
11.2. Наполнитель	318
11.2.1. Зернистый наполнитель	318
11.2.2. Волокнистый наполнитель	325
Глава 12. Свойства и применение композиционных материалов	334
12.1. Волокнистые композиционные материалы	334
12.2. Порошковые композиционные материалы	344
12.3. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы	353
12.4. Антифрикционные самосмазывающиеся композиционные материалы	355

Раздел V. НАНОМАТЕРИАЛЫ

Глава 13. Нанотехнология	357
13.1. Влияние дисперсности на свойства вещества	357
13.2. Критический диаметр наночастиц	359
13.3. Нанотехнология макрообъектов	361

Глава 14. Технические приложения нанотехнологии	366
14.1. Конструкционные наноматериалы	366
14.2. Функциональные наноматериалы	372
14.3. Наноматериалы семейства фуллеренов	375
14.4. Наноматериалы в микроэлектронике	380
Приложение. Контрольные задания к лабораторным работам	384
Лабораторная работа № 1. Сплавы железа с углеродом	385
Лабораторная работа № 2. Закалка и отпуск стали	386
Лабораторная работа № 3. Легированные стали	388
Лабораторная работа № 4. Сплавы цветных металлов	388
Лабораторная работа № 5. Композиционные материалы	389
Лабораторная работа № 6. Наноматериалы	390
Краткая справка об основных материалах	391
Список литературы	394

Учебное издание

**Волков Георгий Михайлович,
Зув Виктор Максимович**

Материаловедение

Учебник

Редактор *Л. А. Левченкова*
Технический редактор *Н. И. Горбачёва*
Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева*
Корректоры *С. Ю. Свиридова, Т. Н. Морозова*

Изд. № 101112451. Подписано в печать 29.12.2007. Формат 60×90/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 25,0.
Тираж 3 000 экз. Заказ № 7032

Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.0047963.07.04 от 20.07.2004.
117342, Москва, ул. Буглерова, 17-Б, к. 360. Тел./факс: (495)330-1092, 334-8337.

Отпечатано с электронных носителей издательства.
ОАО "Тверской полиграфический комбинат". 170024, г. Тверь, пр-т Ленина, 5.
Телефон: (4822) 44-52-03, 44-50-34, Телефон/факс: (4822)44-42-15
Home page - www.tverpk.ru Электронная почта (E-mail) - sales@tverpk.ru



Издательский центр «Академия»

*Учебная литература
для профессионального
образования*

Наши книги можно приобрести (оптом и в розницу)

Москва 129085, Москва, пр-т Мира, д. 101 в, стр. 1
(м. Алексеевская)
Тел./факс: (495) 648-0507, 330-1092, 334-1563
E-mail: sale@academia-moscow.ru

Филиалы: Северо-Западный

198020, Санкт-Петербург, наб. Обводного канала,
д. 211-213, литер «В»
Тел.: (812) 251-9253, 252-5789, 575-3229
Факс: (812) 251-9253, 252-5789
E-mail: fspbacad@peterstar.ru

Приволжский

603005, Нижний Новгород, ул. Алексеевская, д. 24г и 24д
Тел.: (8312)-18-1678
E-mail: pf-academia@bk.ru

Уральский

620144, Екатеринбург, ул. Щорса, д. 92а, корп. 4
Тел.: (343) 257-1006
Факс: (343) 257-3473
E-mail: academia-ural@mail.ru

Сибирский

630108, Новосибирск, ул. Станционная, д. 30
Тел. / факс: (383) 300-1005
E-mail: academia_sibir@mail.ru

Дальневосточный

680014, Хабаровск, Восточное шоссе, д. 2а
Тел. / факс: (4212) 27-6022,
E-mail: filialdv-academia@yandex.ru

Южный

344037, Ростов-на-Дону, ул. 22-я линия, д. 5/7
Тел.: (863) 253-8566
Факс: (863) 251-6690
E-mail: academia-rostov@skytс.ru

Представительство в Республике Татарстан

420094, Казань, Ново-Савиновский район,
ул. Голубятникова, д. 18
Тел. / факс: (843) 520-7258, 556-7258
E-mail: academia_kazan@mail.ru

www.academia-moscow.ru