

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Филиал БНТУ «Институт повышения квалификации и переподготовки
кадров по новым направлениям развития техники, технологии
и экономики БНТУ»
Кафедра «Метрология и Энергетика»

Пантелеенко Ф.И., Саранцев В.В., Какошко Е.С.

ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Учебно-методическое пособие для слушателей курсов повышения
квалификации энергетиков и студентов энергетического факультета БНТУ
1-43 01 78 Диагностика и техническое обслуживание энергооборудования организаций

Электронный учебный материал

Минск ◊ БНТУ ◊ 2015

УДК

ББК

К

Авторы:

Пантелеенко Ф.И., Саранцев В.В., Какошко Е.С.

Рецензент:

Седнин В.А. д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Промышленная теплотехника и теплоэнергетика»

Пособие предназначено для курсов повышения квалификации энергетиков и может быть использовано специалистами предприятий энергетики и студентами энергетических специальностей.

Белорусский национальный технический университет,

пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь

Тел. 2964732

E-mail: rectorat@ipk.by

© БНТУ, 2015

Оглавление

Введение	5
1. Основы металловедения	6
1.1. Общие представления о строении металлов	6
1.1.1. Общие сведения	6
1.1.2. Понятие о плавлении и кристаллизации металлов и сплавов	7
1.1.3. Строение слитка	10
1.2. Структурное строение металлов	11
1.3. Полиморфизм (аллотропия)	15
1.4. Реальное строение металлов	16
1.4.1. Точечные дефекты.	17
1.4.2. Линейные дефекты.	17
1.5. Диаграмма прочность – плотность дефектов	19
1.6. Строение сплавов.	20
1.7. Твердые растворы.	21
1.8. Химические соединения	23
1.9. Механические смеси.	23
1.10. Правило фаз (закон Гиббса)	24
1.11. Правило обрезков или правило рычага.	27
1.12. Диаграмма состояния 1-го рода для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов.	28
1.13. Диаграмма состояния 2-го рода для сплавов с полной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии.	29
1.14. Диаграмма состояния 3 рода для сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии.	30
1.15. Диаграмма состояния 4 рода сплавов образующих химические соединения.	32
1.16. Диаграммы состояния системы с наличием полиморфного превращения.	34
1.17. Связь между типом диаграммы состояния и свойствами сплавов.	35
2. Железо и его соединение с углеродом.	36
2.1. Диаграмма состояния Fe – цементит (метастабильная)	36
2.2. Классификация сталей.	39
3. Физико-механические свойства материалов.	51
3.1. Общие сведения.	51
3.2. Определение механических свойств при растяжении.	54
3.3. Ударная вязкость.	58
3.4. Твердость материалов.	60
3.4.1. Статические методы определения твердости.	60
3.4.2. Динамические методы определения твердости.	62

4. Коррозионнотстойкие, жаростойкие и жаропрочные сплавы. . . .	64
5. Керамические и металлокерамические материалы.	70
6. Огнеупорные теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащих компонентов, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для тепло- и огнезащиты энергетических установок.	73
6.1. Термодинамическое моделирование СВС в системах «алюминий–вермикулит–углерод», «алюминий–перлит–углерод» и «алюминий–трепел–углерод»	73
6.2. Создание новых огнеупорных теплоизоляционных материалов в системах «алюминий–вермикулит–углерод» и «алюминий–перлит–углерод» методом СВС	79
6.2.1 Синтез СВС-материалов из порошковых смесей «алюминий–вермикулит–углерод» и «алюминий–перлит–углерод»	79
6.2.2 Синтез СВС-материалов из порошковых смесей «алюминий–трепел–углерод»	90
Список использованных источников	97

Кафедра

Введение

В настоящее время с увеличением количества строящегося жилья возникает необходимость к повышению производительности строительно-монтажных работ. Основным материалом при строительстве зданий является железобетон. Современные сборные и монолитные железобетонные конструкции характеризуются применением в значительных объемах различных способов и технологий сварки: ручной дуговой сварки покрытыми электродами, механизированной дуговой сварки под флюсом, в углекислом газе и порошковой проволокой, контактной точечной и стыковой сварки и др. Благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, железобетон получил самое широкое распространение в гражданском, промышленном, гидротехническом, сельском и транспортном строительстве.

При строительстве резервуаров нефтехранилищ и газохранилищ используются цельнометаллические конструкции, при изготовлении и монтаже которых используется большое количество сварочных работ различных способов.

Материаловедение – это раздел науки, изучающий изменения свойств материалов. К изучаемым свойствам относятся: структура веществ, электронные, термические, химические, магнитные, оптические свойства этих веществ. Материаловедение можно отнести к тем разделам физики и химии, которые занимаются изучением свойств материалов. Кроме того, эта наука использует целый ряд методов, позволяющих исследовать структуру материалов. При изготовлении наукоёмких изделий в промышленности, особенно при работе с объектами микро- и наноразмеров необходимо детально знать характеристику, свойства и строение материалов. Решить эти задачи и призвана наука — материаловедение.

Металловедение — наука, изучающая строение и свойства металлов и их сплавов, устанавливающая связь между их составом, строением и свойствами и разрабатывающая пути воздействия на их свойства. Теоретическими основами металловедения являются такие науки, как кристаллография, физика твердого тела, физическая химия. В свою очередь на металловедение опираются такие научные дисциплины, как общая металлургия, технология металлов, коррозия металлов, теория прочности и др.

1. ОСНОВЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

1.1. Общие представления о строении металлов

1.1.1. Общие сведения



Из всех известных в настоящее время элементов более половины являются металлами. Металлы – непрозрачные вещества, обладающие специфическим металлическим блеском, пластичностью, высокой теплопроводностью и электропроводностью. Прежде всего металлы можно разделить на две большие группы — черные и цветные металлы.

Черные металлы имеют темно-серый цвет, большую плотность (кроме щелочноземельных), высокую температуру плавления, относительно высокую твердость и во многих случаях обладают полиморфизмом. Наиболее типичным металлом этой группы является железо.

Цветные металлы чаще всего имеют характерную окраску: красную, желтую, белую. Обладают большой пластичностью, малой твердостью, относительно низкой температурой плавления, для них характерно отсутствие полиморфизма. Наиболее типичным металлом этой группы является медь.

Черные металлы в свою очередь можно подразделить следующим образом:

1. *Железные металлы* — железо, кобальт, никель (так называемые ферромагнетики) и близкий к ним по свойствам марганец. Кобальт, никель и марганец часто применяют как добавки к сплавам железа, а также в качестве основы для соответствующих сплавов, похожих по своим свойствам на высоколегированные стали.

2. *Тугоплавкие металлы*, температура плавления которых выше, чем железа (т.е. выше 1539°C) Применяют как добавки к легированным сталям, а также в качестве основы для соответствующих сплавов.

3. *Урановые металлы* — актиниды, имеющие преимущественное применение в сплавах для атомной энергетики.

4. *Редкоземельные металлы* (РЗМ) — лантан, церий, неодим, празеодим и др., объединяемые под названием лантаноидов, и сходные с ними по свойствам иттрий и скандий. Эти металлы обладают весьма близкими химическими свойствами, но довольно различными физическими (температура плавления и др.). Их применяют как присадки к сплавам других элементов.

5. *Щелочноземельные металлы* в свободном металлическом состоянии не применяются, за исключением особых случаев.

Цветные металлы подразделяются на:

1. *Легкие металлы* — бериллий, магний, алюминий, обладающие малой плотностью.

2. *Благородные металлы* — серебро, золото, металлы платиновой группы (платина, палладий, иридий, родий, осмий, рутений). К ним может быть отнесена и «полублагородная» медь. Обладают высокой устойчивостью против коррозии.

3. *Легкоплавкие металлы* — цинк, кадмий, ртуть, олово, свинец, висмут, таллий, сурьма и элементы с ослабленными металлическими свойствами — галлий, германий.

Первыми используемыми человеком металлами были золото и медь, т.к. они встречаются в природе в виде самородков. Более редким металлом в виде самородка является железо, поэтому самым древним железным изделием (IV тысячелетие до н.э.), сохранившимся до наших дней, является ожерелье, найденное в Египте.

В современном мире на каждого человека приходится около 4-5 тон металла в виде сооружений, техники и множества других изделий.

1.1.2. Понятие о плавлении и кристаллизации металлов и сплавов

Около 80% химических элементов приходится на долю металлов.

Но зачастую дешевле, прочнее и практичнее не сами чистые Me, а вещества получаемые их сплавлением т.е. сплавы.

Например: $\sigma_{\text{вAl}}=60$ МПа, $\sigma_{\text{вД16}}=540$ МПа,
 $\sigma_{\text{вCu}}=150$ МПа, $\sigma_{\text{вЛ80}}=550$ МПа, $\sigma_{\text{вВРФ7-0,2}}=920$ МПа.

Сплавы получают сплавлением 2-х и больше химических элементов, методами порошковой металлургии, диффузии и др.

Известно, что вещества могут находиться в зависимости от температуры в твердом, жидком, газообразном, плазменном агрегатных состояниях.

Переход металлов и сплавов из твердого состояния в жидкое называют плавлением, а из жидкого в твердое — кристаллизацией.

Следует заметить, что при невысоких скоростях охлаждения металлических расплавов они приобретают упорядоченное (кристаллическое) строение.

Сверхвысокие (порядка более 10^5 °C/сек) скорости охлаждения практически фиксируют характерное для жидкого расплава неупорядоченное расположение атомов после затвердевания. Так получают аморфные (металлические) стекла, имеющие специфические свойства.

Остановимся на рассмотрении классических положений процессов протекающих при равновесных (обычных для практики) плавлении и кристаллизации. С термодинамической точки зрения протекания всех явлений в природе вызвано стремлением любой системы к минимальному запасу свободной энергии. Поэтому естественно шарик более устойчив в положении 2 нежели 1 (**рисунок 1**).

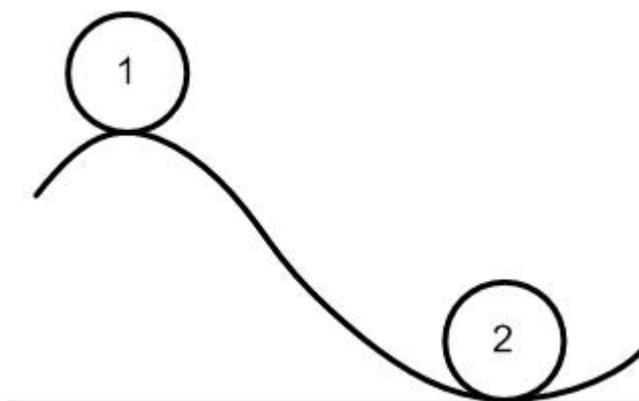


Рисунок 1 – Схематическое представление состояния системы

Если обозначить изменение свободных энергий жидкого и твердого металла графиками (рисунок 2) то точка T_s при переходе слева направо является температурой плавления и наоборот – кристаллизации. При температуре равной T_s жидкая и твердая фаза обладают одинаковой энергией, металл в обоих состояниях находится в равновесии, поэтому две фазы могут существовать одновременно бесконечно долго. Температура T_s – равновесная или теоретическая температура кристаллизации.

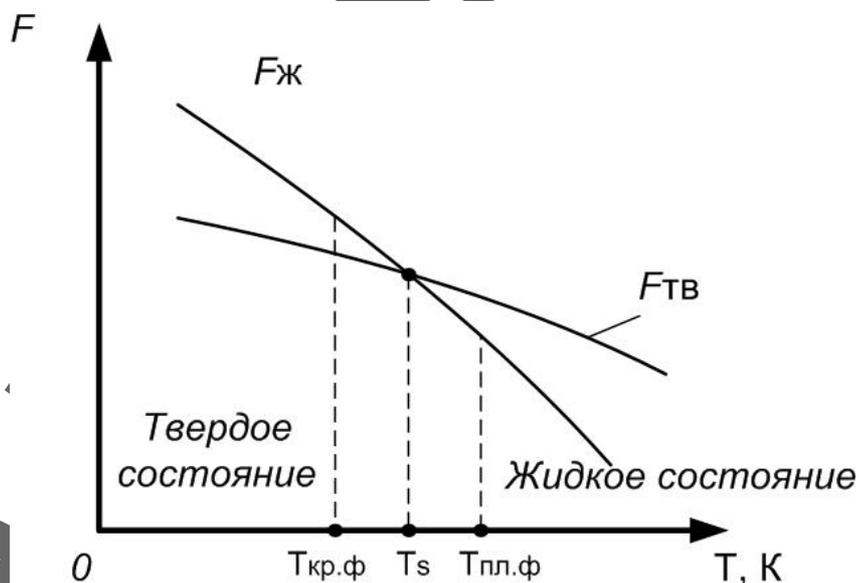


Рисунок 2 – Изменение свободной энергии в зависимости от температуры

Но для плавления недостаточно достигнуть температуры равновесия T_s , необходим некоторый энергетический толчок – перегрев $\Delta T_{II} = T_{пл.ф} - T_s$, равно как и для кристаллизации – переохлаждение $\Delta T_K = T_s - T_{кр.ф}$.

Этим и объясняется некоторый температурный гистерезис реальных температур плавления или кристаллизации (по сравнению с теоретической).

Кривая охлаждения (**рисунок 3**) чистого металла из жидкого состояния показывает: чем быстрее охлаждение расплава, тем больше ΔT_{Π} (степень переохлаждения), тем ниже реальная T кристаллизации. Причем, чем меньше примесей в металле, тем больше он склонен к переохлаждению (до 10 – 30°C).

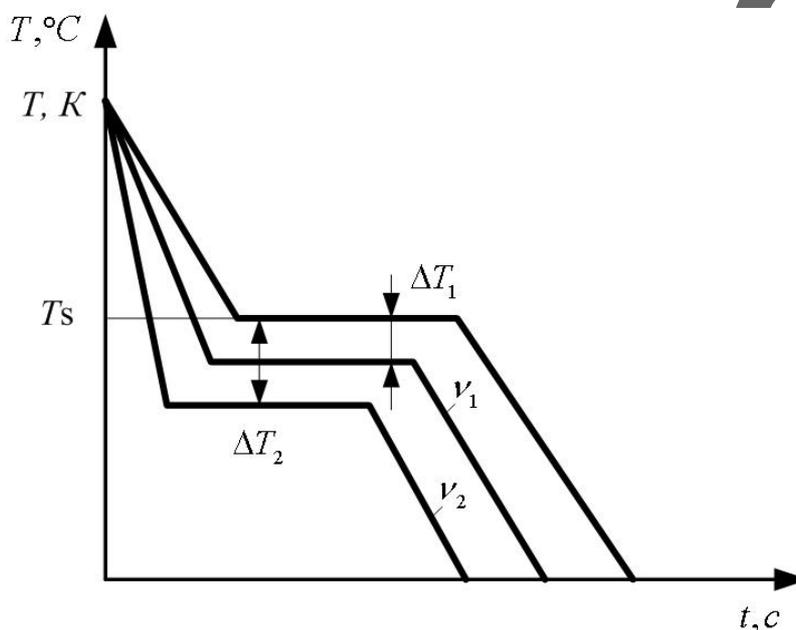


Рисунок 3 – Кривые охлаждения при кристаллизации

В конце XIX в Д.К.Чернов предложил, а затем Тамман, Богвар, Миркин развили теорию кристаллизации. В первом приближении можно рассмотреть как показано на **рисунке 4**.

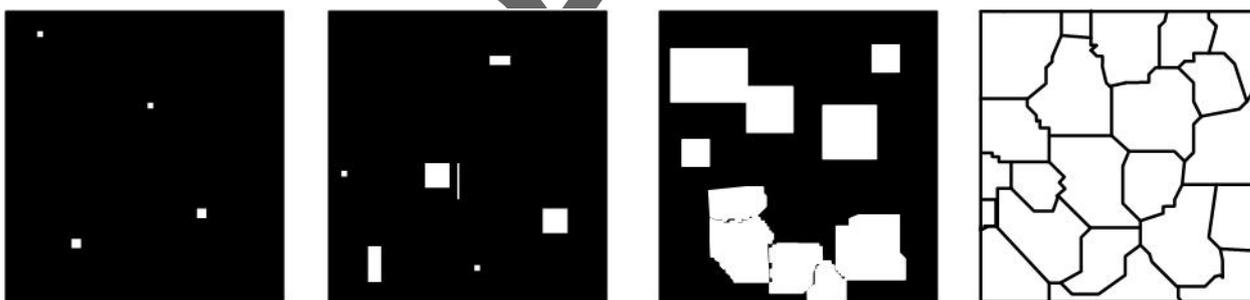


Рисунок 4 – Схема процесса кристаллизации

Процесс кристаллизации состоит из 2-х этапов: появления зародышей кристаллов и их роста (**рисунок 5**). Поскольку для нормальных металлов реализуются восходящие ветви кривых, то

- для получения *крупнозернистой* структуры нужно ΔT_{\min} (малое переохлаждение). При этом Ч.Ц. – мало, С.К. – велико.
 - для получения *мелкозернистой* структуры – ΔT_{\max} .
- Мелкозернистый металл – более прочен.

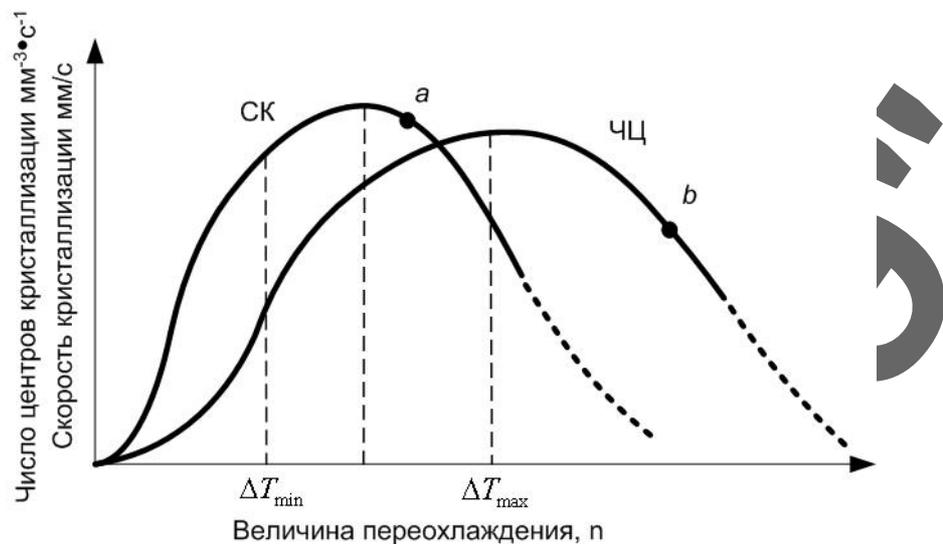


Рисунок 5 – Зависимость числа центров кристаллизации (а) и скорости роста кристаллов (б) от степени переохлаждения

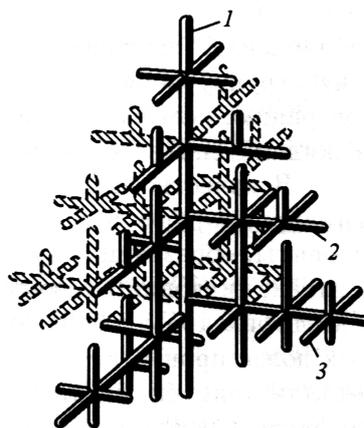
Самопроизвольное (спонтанное) зарождение центров затруднительно, поэтому, добавляя изоморфные (параметр решетки $\leq 9\%$) примеси порошков, можно увеличить число центров. Данный процесс называется *модифицированием*. По механизму воздействия различают:

1. Вещества не растворяющиеся в жидком металле – выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации.
2. Поверхностно – активные вещества, которые растворяются в металле, и, осаждаясь на поверхности растущих кристаллов, препятствуют их росту.

Магниевые сплавы модифицируют магнезитом, графитом, мелом;
 алюминиевые – Ti, V, Zr ;
 стали – Al, Ti ;
 чугун – Mg .

1.1.3. Строение слитка

При охлаждении из расплава образуются древовидные разветвленные кристаллы. Рост зерна происходит по дендритной (древовидной) схеме (рисунок 6). Установлено, что максимальная скорость роста кристаллов наблюдается по таким плоскостям и направлениям, которые имеют наибольшую плотность упаковки атомов. В результате вырастают длинные ветви, которые называются осями первого порядка. По мере роста на осях первого порядка появляются и начинают расти ветви второго порядка, от которых отходят ветви третьего порядка и т.д. В последнюю очередь идет кристаллизация в участках между осями дендритов.



1-3 – оси соответственно первого, второго и третьего порядков

Рисунок 6 – Схема строения дендрита

Дендриты растут до тех пор, пока не соприкоснутся между собой. После этого окончательно заполняются межосные пространства, и дендриты превращаются в полновесные кристаллы с неправильной внешней огранкой. Такие кристаллы называют *зернами* или *кристаллитами*. При недостатке жидкого металла для заполнения межосных пространств (например, на открытой поверхности слитка или в усадочной раковине) кристалл сохраняет дендритную форму. Такой дендрит обнаружен Д.К. Черновым на поверхности усадочной раковины стального слитка массой 100 т (**рисунок 7**). На границах между зернами в участках между осями дендритов накапливаются примеси, появляются поры из-за усадки и трудностей подхода жидкого металла к фронту кристаллизации.

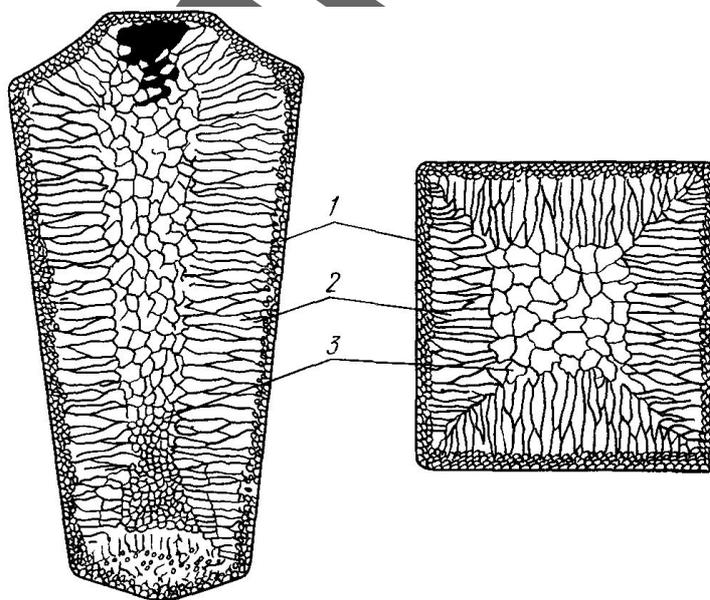
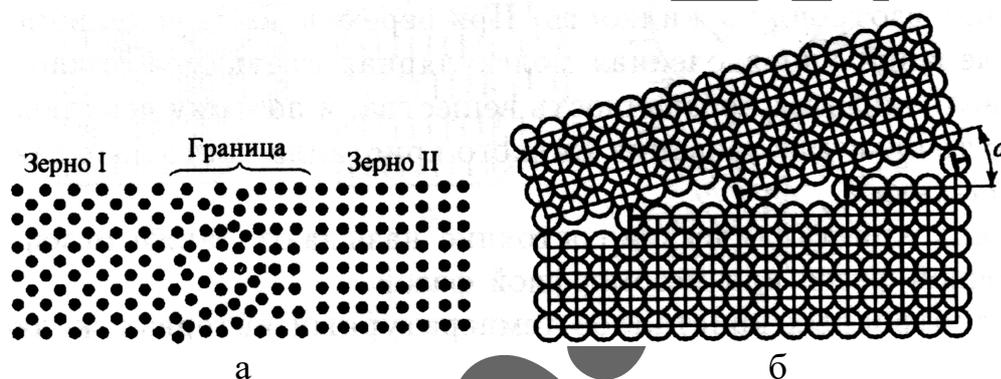


Рисунок 7 – Схема строения слитка

- 1 – мелкозернистые равноосные кристаллы ($\Delta T_{\text{перехл.}} - \text{max}$);
- 2 – крупные столбчатые кристаллы ($\Delta T_{\text{перехл.}} - \text{min}$);
- 3 – зона равноосных кристаллов.

1.2. Структурное строение металлов

При изучении в металлографическом микроскопе строения металла ($\times 200$) можно обнаружить зернистую структуру отделенную границами. Зерна могут быть разориентированны под углами в несколько десятков градусов (рисунок 8, а). Каждое зерно металлов состоит из фрагментов, которые разориентированы относительно друг друга на угол в несколько градусов. При более тщательном рассмотрении фрагментов (с использованием электронной микроскопии $\times 10000$) можно обнаружить большое количество субзерен (блоков) (размер блоков 10^3-10^5 \AA) разориентированных с углами в несколько минут (рисунок 8, б). Однако такое деление не всегда наблюдается. Иногда зерна могут состоять только из фрагментов без внутренней блочной системы или наоборот только из блоков.



Правильно расположенные атомы образуют *пространственную* или *кристаллическую решетку*.

Главной отличительной особенностью кристаллических твердых тел является периодическое расположение в пространстве их атомов, образующих пространственную трехмерную кристаллическую решетку. С периодическим расположением атомов связана и естественная огранка кристаллов. Анизотропное расположение атомов в кристаллической решетке объясняет анизотропию многих физических свойств твердых тел, широко используемую в технике. Тепловые свойства кристалла вытекают из анализа колебаний его кристаллической решетки. Рассмотрение движения электронов в периодическом потенциале кристаллической решетки объясняет электрические свойства кристаллов.

Атомы в кристаллическом твердом теле располагаются в пространстве закономерно, периодически повторяясь в трех измерениях через строго определенные расстояния, т.е. образуют *кристаллическую решетку*. Кристаллическую решетку можно «построить», выбрав для этого определенный «строительный блок» (аналогично постройке стены из кирпичей) и многократно смещая этот блок по трем непараллельным направлениям. Такая «строительная» единица кристаллической решетки имеет форму параллелепипеда и называется элементарной ячейкой. Все

элементарные ячейки, составляющие кристаллическую решетку, имеют одинаковую форму и объемы. Атомы могут располагаться как в вершинах элементарной ячейки, так и в других ее точках (в узлах кристаллической решетки). В первом случае элементарные ячейки называются простыми (примитивными), во втором — сложными. Если форма элементарной ячейки определена и известно расположение всех атомов внутри нее, то имеется полное геометрическое описание кристалла, т.е. известна его атомно-кристаллическая структура.

В кристаллографии рассматривают 14 типов элементарных ячеек. Их называют пространственными решетками Бравэ. Для характеристики элементарной ячейки задают шесть величин: три ребра ячейки a , b , c и три угла между ними α , β , γ (рисунок 9). Эти величины называются параметрами элементарной ячейки (кристаллической решетки). Все 14 решеток Бравэ распределены по семи кристаллическим системам (сингониям) в соответствии с ориентацией и относительными величинами параметров решетки (таблица – 1). Каждая кристаллическая система включает одну или несколько типов пространственных кристаллических решеток. В простой решетке атомы располагаются только по вершинам решетки, в объемно-центрированной еще один атом в центре решетки, в гранецентрированной еще по одному в центре каждой грани, а в базоцентрированной еще по одному атому в центрах пары параллельных граней.

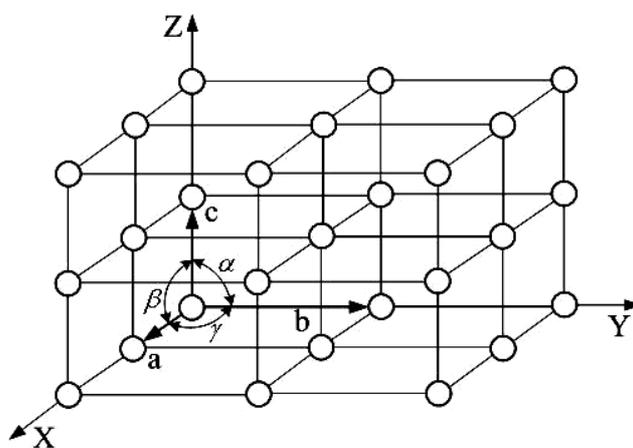
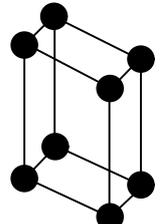
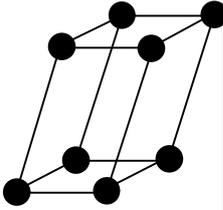
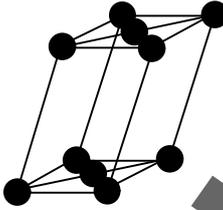
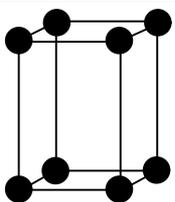
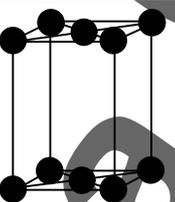
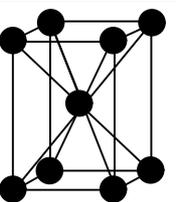
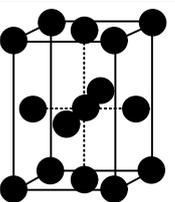
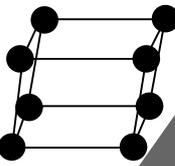
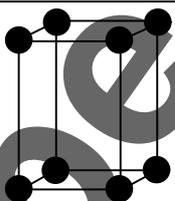
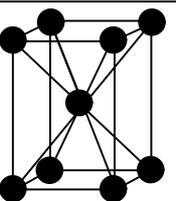
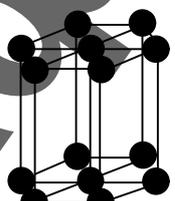
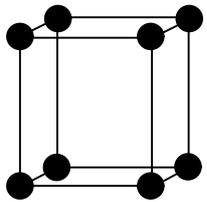
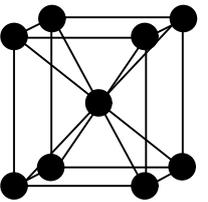
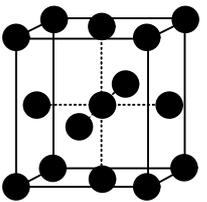


Рисунок 9 – Кристаллическая решетка (выделена элементарная ячейка с параметрами a , b , c , α , β , γ)

Размеры кристаллической решетки характеризуются параметрами или периодами решетки. Кубическую решетку определяет только один параметр – длина ребра куба a , который измеряется в ангстремах Å ($a_{Cr}=2,878 \text{ Å}$; $a_{Al}=4,041 \text{ Å}$). Существенное значение для свойств металла или сплава имеет число атомов находящихся во взаимном контакте. Число атомов находящихся на наиболее близком и равном расстоянии от данного атома называется координационным числом. Для простой кубической К6, для ОЦК – К8, ГЦК – К12, ГПУ – Г12, гексагональной – Г6.

Таблица 1 – Решетки Бравэ

Системы и примеры	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентрированная	Объемоцентрированная	Гранецентрированная
Триклинная $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$ K_2CrO_7				
Моноклинная $\alpha - \gamma \neq 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$ S_β				
Ромбическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$ $S_a; Fe_3C$				
Тригональная (ромбоэдрическая) $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$ As, Bi				
Тетрагональная $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$ Sn_β, TiO_2				
Гексогональная $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$ Zn, Cd				
Кубическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$ $Cu, Fe, NaCl, Cr, W$				

Число атомов в различных сечениях пространственной кристаллической решетки неодинаково. Вследствие этого механические, электрические и другие свойства кристаллических тел в различных направлениях будут различными. Это явление называют *анизотропией*. Например $\sigma_{\text{вCu}}$ от 140 до 360 МПа, δ от 10 до 50%.

Для удаленной от начала координат ячейки координаты узла определяются как $x=ma$, $y=nb$, $z=pc$, где m , n , p — целые числа. Если за единицу измерения длин вдоль осей решетки выбрать величины a , b , c , то координаты узла будут просто числа m , n , p . Они называются *индексами узла* и записываются $[mnp]$. Например для узла с координатами $x=1a$, $y=1b$, $z=1c$ индексы равны $[111]$ (рисунок 10, а). Для отрицательных индексов узла (отрицательные значения m , n , p) над индексом ставится знак минус. Положение плоскостей в пространстве определяется отрезками, отсекаемыми плоскостью по координатным осям. За индексы плоскостей берут обратные отрезки: $h=1/m$, $k=1/n$, $l=1/p$. Три числа (hkl) — *индексы плоскости* (рисунок 10, б).

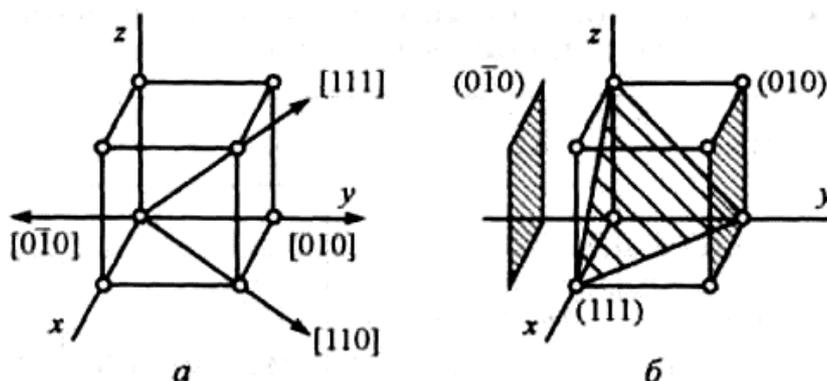


Рисунок 10 – Кристаллографические индексы направлений (а) и плоскостей (б)

1.3. Полиморфизм (аллотропия)

Некоторые Ме (*Fe, Sn, Ti, Co* и др.) способны испытывать превращение кристаллической решетки при изменении t° .

Существование одного Ме в нескольких кристаллических формах с различным расположением атомов в элементарной ячейке называется *аллотропией*, а процесс изменения кристаллической решетки — *аллотропическим* или *полиморфным* превращением. Точки полиморфного превращения называют критическими и обозначают буквой *A*. Для отличия критических точек нагрева от охлаждения добавляют индекс *A_с* или *A_г*, соответственно. Аллотропичные формы называют модификациями и обозначают буквами греческого алфавита (α , β , γ , δ) (рисунок 11). Как отмечалось ранее существуют отклонения фактический от теоретической температуры превращения металла при охлаждении или нагреве.

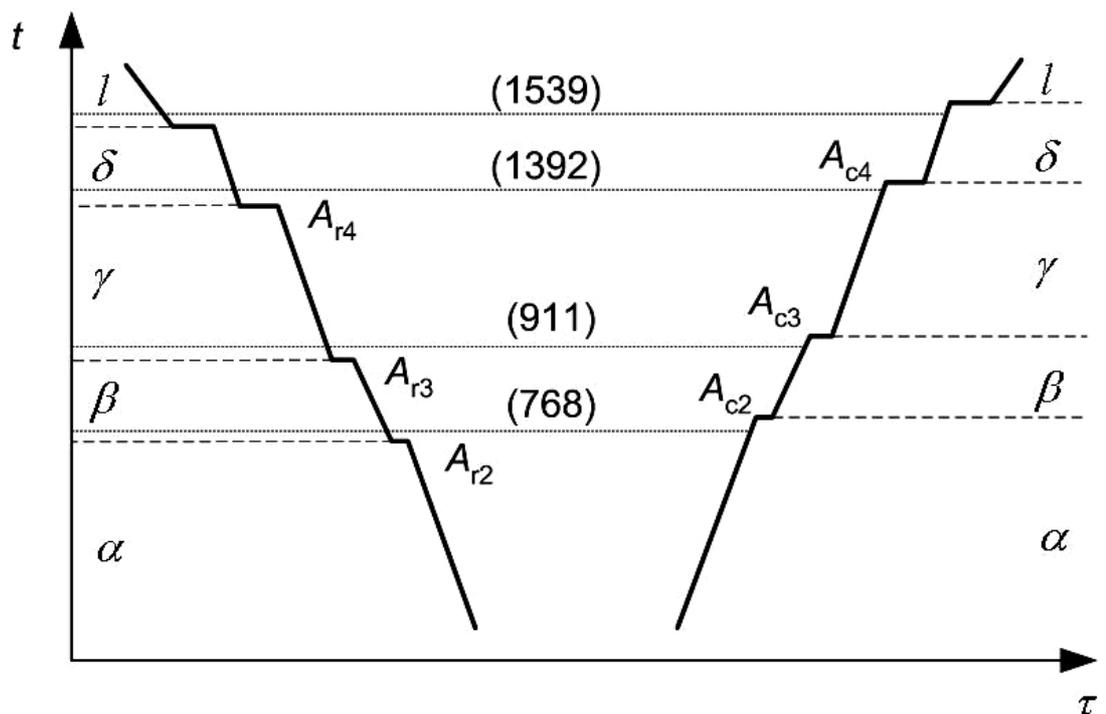


Рисунок 11 – Кривая охлаждения и нагрева железа

1.4. Реальное строение металлов

Дефекты кристаллического строения Ме. Кристалл металла, состоящий, из нескольких элементарных ячеек называют *монокристаллом*. Монокристалл имеет небольшие размеры (несколько десятков или сотен ангстрем) $1\text{Å} = 1 \cdot 10^{-10}\text{ м}$.

На практике ученым, теперь космонавтам удастся выращивать уже ”огромные” монокристаллы (несколько мм длиной).

Как правило, металлы состоят из большого количества монокристаллов, т.е. являются поликристаллическими. В силу ряда причин (о которых будем еще говорить в сегодняшней лекции) кристаллы в поликристаллическом агрегате имеют неправильную форму и называются чаще всего зернами или кристаллитами. В различных зернах кристаллическая решетка по разному ориентирована в пространстве (см. **рисунок 8**).

Применив очень тонкие методы исследования, удалось установить, что и монокристалл не является таким идеальным, как кажется на первый взгляд. Он имеет нарушение в строении кристаллической решетки, иначе говоря, *дефекты кристаллической решетки*.

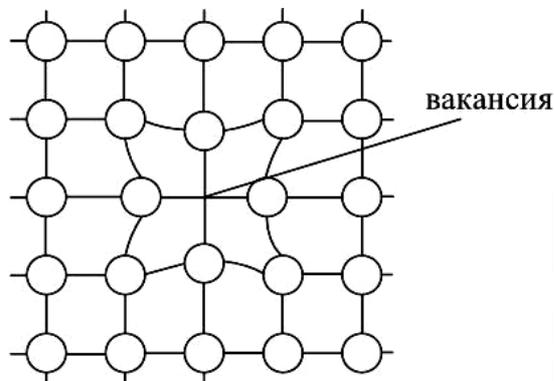
Различают:

- точечные (нульмерные);
- линейные (одномерные);
- двумерные (поверхностные) дефекты;
- объемные (трехмерные).

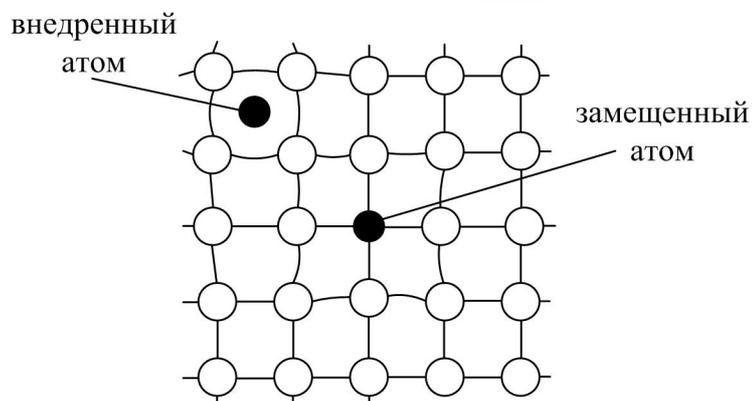
1.4.1. Точечные дефекты

К точечным дефектам относятся:

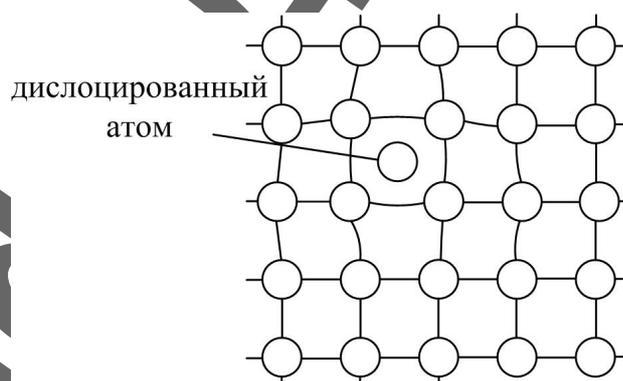
а) вакансии (атомные дырки) их количество обычно составляет ~ 1 вакансия на 10^{18} атомов. С увеличением температуры материала их количество резко увеличивается.



а



б



в

Рисунок 12 – Схематическое изображение точечных дефектов

- б) примесные атомы замещения или внедрения
- в) дислоцированный (межузельный) атом

1.4.2. Линейные дефекты

К линейным дефектам относятся

Дислокации – линии, вдоль и вблизи которых нарушено правильное периодическое расположение атомных плоскостей кристалла.

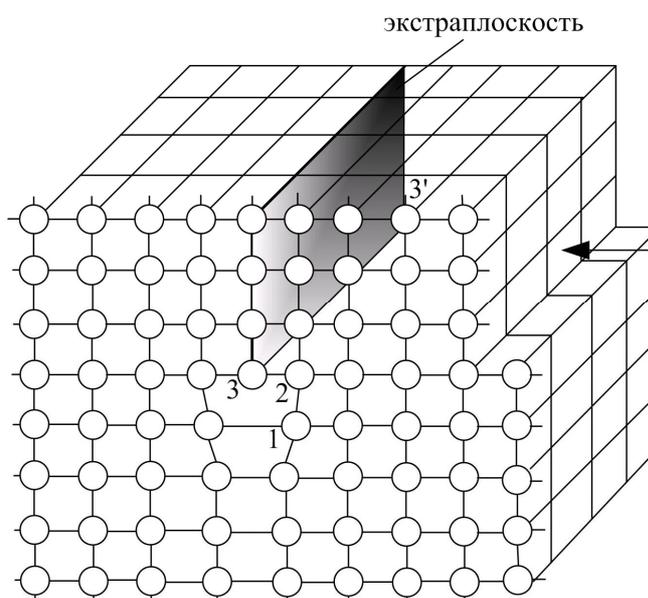


Рисунок 13 – Дислокация в кристаллической решетке

Краевые (линейные) дислокации возникают вследствие появления в кристалле неполной атомной плоскости, которая называется *экстраплоскостью*. Линия 3–3', т.е. край экстраплоскости, и будет краевой дислокацией. Длина дислокаций может достигать размера всего кристалла, в поперечном же сечении размеры дефекта невелики и не превышают нескольких межатомных расстояний. Она может быть прямой, изгибаться или быть *винтовой дислокацией*. Обозначается дислокация (рисунок 13) \perp и называется положительной, а ∇ – отрицательной.

Образование дислокаций происходит обычно в процессе первичной кристаллизации. Однако при пластической деформации, термической обработке и других процессах плотность дислокаций может существенно изменяться, оказывая очень сильное влияние на механические свойства металлов и сплавов. Наиболее простой и наглядный способ образования дислокаций в кристалле — *сдвиг* (см. рисунок 13). Если верхнюю часть кристалла сдвинуть относительно нижней на одно межатомное расстояние и зафиксировать положение, когда сдвиг охватил не всю плоскость скольжения, а только ее часть, то граница 3–3' между участком, где скольжение уже произошло, и участком в плоскости скольжения, в котором скольжение еще не произошло, и будет линейной дислокацией.

Поверхностные дефекты (рисунок 8) представляют собой поверхности раздела (границы) между отдельными зернами и субзернами в поликристаллическом металле. Зерна разориентированы, повернуты относительно друг друга на несколько градусов. По границам зерен скапливаются дислокации и вакансии, что еще больше нарушает правильный порядок расположения атомов. К поверхностным дефектам относятся *двойники* (симметрично переориентированные области кристаллической

решетки) и *дефекты упаковки* (локальные изменения расположения плотно упакованных плоскостей в кристалле).

Объемные дефекты представляют собой поры, макротрещины и другие подобные несплошности металла.

Следует отметить важное свойство дислокаций и вакансий – способность мигрировать. Это играет весьма важную роль при протекании процессов обработки металлов давлением. В технически чистых металлах плотность дислокаций, т.е. количество их в 1см^3 колеблется около 1 млн. Если вакансии могут мигрировать самопроизвольно, то для перемещения дислокаций необходимы внешние напряжения.

Суммарная длина дислокаций в единице объема (в 1см^3) именуется *плотностью дислокаций*:

$$\rho = \frac{\sum \text{длина дислок.}}{1 \text{ед. объема}} = \left[\frac{\text{см}}{\text{см}^3} \right] = [\text{см}^{-1}]$$

Совершенство кристаллического строения нарушается точечными и линейными дефектами.

1.5 Диаграмма прочность – плотность дефектов

Современной наукой о металлах установлена значительное влияние дефектов кристаллических решеток на прочность металлов.

Так реальные металлы, содержащие 10^6 - 10^8см^{-2} дислокаций или других дефектов кристаллической решетки по сравнению с идеальными бездефектными металлами в 100 -1000 раз менее прочны. Это по расчетам, т.к. идеальный металл пока получить никому не удалось. Даже в космосе получают лишь приближающиеся к идеальным кристаллы.

В земных условиях ученые успешно изготавливают (выращивают) ”усы“ имеющие очень мало дефектов. Прочность их приближается к теоретической. Но, как показали Одинг И.А. и Бочвар А.А зависимость прочности от плотности дефектов – нелинейная (**рисунок 14**).

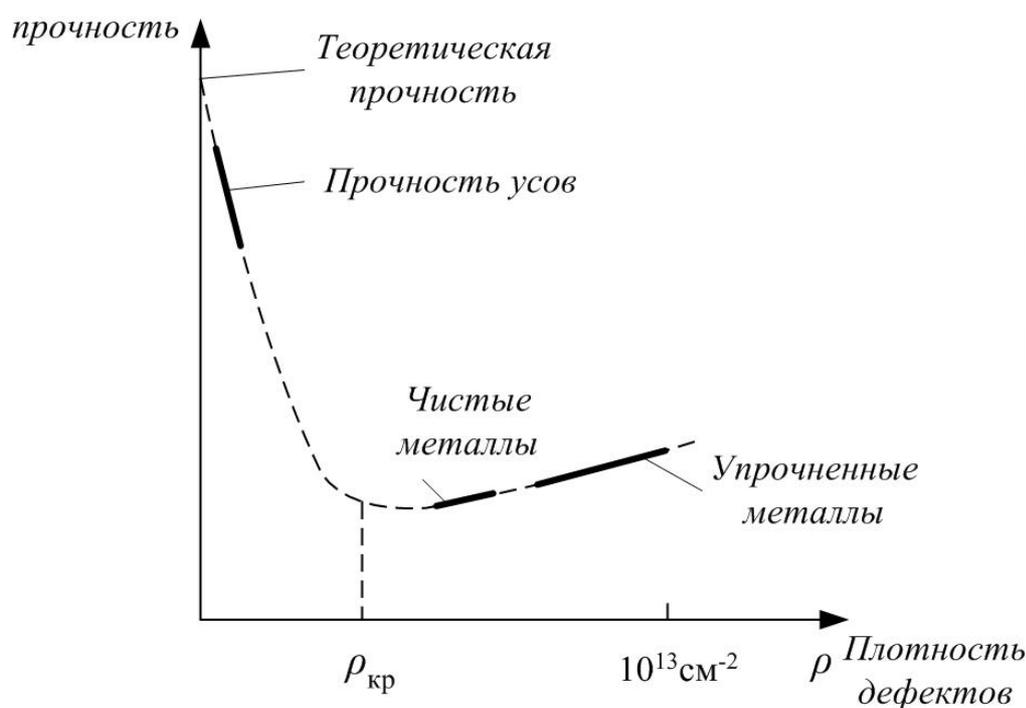


Рисунок 14 – Зависимость прочности от плотности дефектов

При увеличении $\rho > \rho_{кр}$ (например, до 10^{10}см^{-2}) дислокации начинают мешать, тормозить друг друга и прочность \uparrow . Т.е. дело здесь не только в количестве дефектов, сколько в их подвижности. Поэтому мелкозернистый металл прочнее крупнозернистого как заметил Д.К.Чернов.

Правая ветвь (рисунок) – это используемые технологии (легирование, термообработка, все виды обработки металлов давлением), но она обеспечивает до 30% от теоретической прочности. Деформация – упрочняет (например, при изготовлении гвоздей). Если бы металл не был бы способным пластически деформироваться, то происходили бы катастрофы (например, из стекла никто не изготавливает коленчатый вал). Левая ветвь – это новейшие современные технологии.

1.6 Строение сплавов

Сплав – это вещество, полученное сплавлением двух или более элементов. Химические элементы или вещества, образующие сплав принято называть компонентами.

В жидком состоянии металлы чаще растворимы друг в друге и представляют одну фазу. Некоторые металлы (Pb и Fe, Pb и Zn) нерастворимы друг в друге, но их очень мало. А что такое фаза?

Фазой называют однородную часть неоднородной системы, отделенную от других ее частей поверхностями раздела, при переходе которых свойства меняются скачком.

Система включает все фазы, из которых состоит данный сплав в данный момент независимо от внешних условий

Компоненты сплава могут по-разному взаимодействовать при затвердевании:

- 1) могут растворяться друг в друге, образуя твердые растворы
- 2) вступать в химическое взаимодействие, образуя химические соединения
- 3) не взаимодействовать друг с другом, образуя механические смеси.

1.7 Твердые растворы

Как уже было сказано, в жидком состоянии большинство металлов в неограниченных количествах растворяются друг в друге, т.е. образуют однородную жидкость или жидкие растворы.

При переходе в твердое состояние во многих таких сплавах однородность сохраняется, следовательно, сохраняется и растворимость. Имеет место твердый раствор.

Наблюдая такой сплав в металлографическом микроскопе нельзя по структуре отличить его от чистого металла. Тип кристаллической решетки в обоих случаях одинаков.

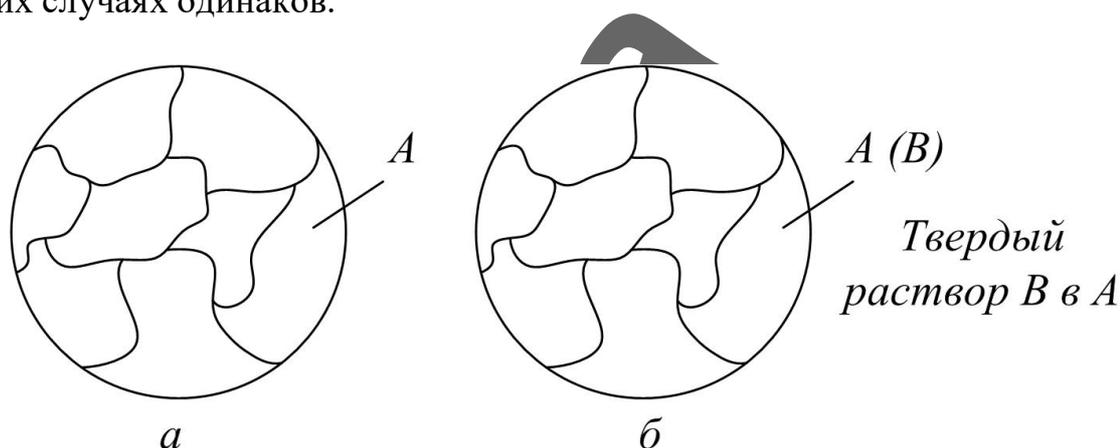


Рисунок 15 – Схема металлографического изображения твердого раствора

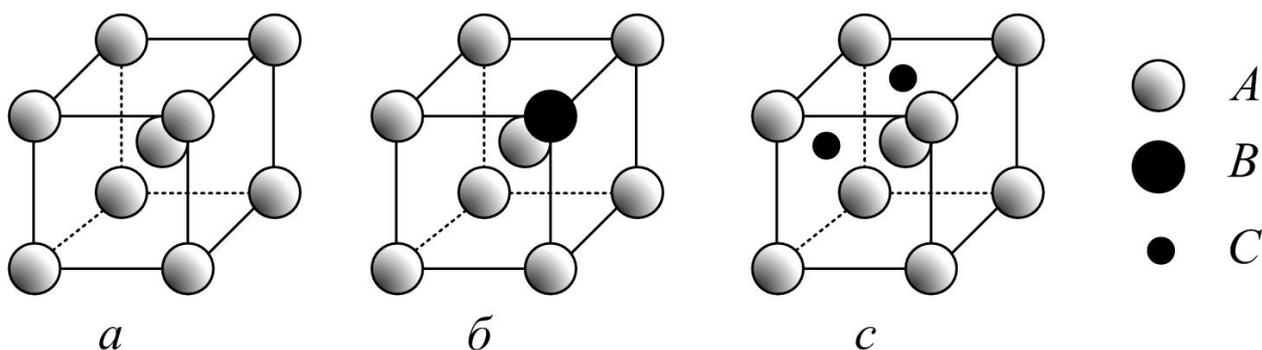
Вместе с тем химический анализ показывает в случае (см. рисунок 15)

- а) – один компонент
- б) – два компонента

Твердый раствор является *однофазным*, если состоит из одного вида кристаллов, имеет одну кристаллическую решетку.

Строение твердых растворов таково, что в решетку одного из компонентов (А) внедряются или замещаются атомы А – атомы компонента В, т.е. возможно образование твердых растворов двух типов:

- 1) твердых растворов замещения (б)
- 2) твердых растворов внедрения (в)



а – решетка компонента А, б – твердый раствор замещения,
в – твердый раствор внедрения

Рисунок 16 – Схематическое представление твердых растворов

Твердые растворы замещения могут быть *ограниченные* и *неограниченные*. При неограниченной растворимости любое количество атомов А, может быть замещено любым количеством атомов В, вплоть до чистого компонента В.

Конечно, это возможно в том случаи, когда:

1) оба металла имеют одинаковую кристаллическую решетку, т.е. изоморфны (или весьма близки г.ц.к. и тетрагонал. решетка)

2) атомные радиусы также должны быть близки (в Fe не должны отличаться, > чем на 8 %). Если же радиусы отличаются сильно, то могут образоваться *ограниченные твердые растворы*.

3) элементы должны быть рядом в таблице Менделеева, т.е. иметь одинаковую физическую природу и близкое строение валентных оболочек.

Например: *Cu-Ni, Se-Te, Ag-Au*.

Чем больше отличие элементов в размерах атомов и свойствах, тем растворимость меньше.

При образовании твердых растворов внедрения параметры решетки увеличиваются, т.к. размеры внедряющихся атомов (ионов) больше, чем размеры межатомных промежутков.

Поэтому, понятно, что размеры атомов В должны быть невелики, а внутри решетки А должно быть достаточно места для их внедрения.

Действительно, внедряющимися являются элементы I и II периодов (H, N, C, O, B). N и B твердые растворы внедрения для сталей и чугунов. Обозначаются твердые растворы – А (В) где А – растворитель, В – растворимый элемент В. А чаще всего γ , β , γ , δ и т.д.

В некоторых сплавах (например Cu-Au, Fe-Al, Fe-Si) образующихся при высоких температурах твердые растворы замещения с беспорядочным расположением атомов компонентов при медленном охлаждении или длительных выдержках при определенных температурах претерпевают процесс перераспределения и упорядочения атомов. Это так называемые упорядоченные *твердые растворы* или *сверхструктуры*.

Чаще они образуются при соотношениях компонентов, равных целым числам (1:1, 1:3) и поэтому их иногда обозначают *CuAu*, *Cu₃Au*. Свойства их – меняются.

Сверхструктуры это нечто промежуточное между твердыми растворами и химическими соединениями. Ведь правильное расположение атомов и резкое изменение свойств характерно для химических соединений. Однако главное отличие их от химических соединений – сохранения решетки растворителя.

1.8 Химические соединения

При образовании химического соединения:

а) соотношение чисел атомов соответствует стехиометрической пропорции A_mB_n ;

б) образуется отличная от элементов, составляющей химические соединения кристаллическая решетка.

Химические соединения обладают *сингулярностью* свойств (постоянной $t^{\circ}_{пл.}$, скачкообразным изменением свойств при изменении состава и т.д.).

Если химическое соединение образовано металлами, то состав не постоянный, не соблюдаются законы валентности. (твердый раствор на базе химического соединения например, Fe_4V_2 , $(Fe, Cr)_4(V, C)_2$).

Имеет место нежесткая металлическая связь. Это интерметаллиды.

Если химического соединения образуют металл и неметалл – возникает, ионная связь и соблюдаются законы валентности.

Среди химического соединения различают фазы внедрения (карбиды, нитриды, гибриды) образуемые переходными металлами Fe, Mn, Cr, Mo и др. с C, N, H (элементы с малым $R_{ат}$).

На базе фаз внедрения легко образуются твердые растворы вычитания (где избыток атомов растворенного элемента и дефицит – растворителя).

Электронные соединения. Между одновалентными Cu, Ag, Au, Na или переходящими металлами Mn, Fe, Co и простым 2-5 валентным Be, Mg, Zn, Al и т.д. с определенным соотношением (число валентных электронов)/(число атомов) = n; при n=1,5 они подобны химическим соединениям. Фазы Лавесса (AB_2) например $MgZn_2$. Фазы со структурой $NiAs$. Итак, химические соединения такие же как и металлы или твердые растворы.

1.9 Механические смеси

$Pb-Sb$, $Pb-Bi$ и др. обладая мизерной взаимной растворимостью, присутствуя в сплаве в количествах, превышающем их предельную растворимость, образуют механические смеси фаз (рисунок 17).

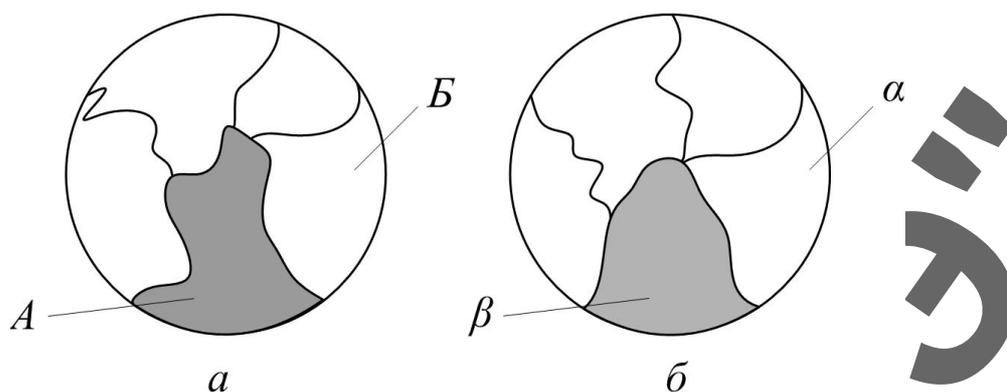


Рисунок 17 – Гетерогенная структура механических смесей

1.10 Правило фаз (закон Гиббса)

Процесс кристаллизации металлических сплавов и закономерности строения сплавов описывают с помощью *диаграмм состояния* или *диаграмм фазового равновесия*.

Равновесное состояние соответствует F_{\min} – свободной энергии, характеризуется числом и концентрацией образовавшихся фаз и зависит от внешних условий (t° и P).

Закономерность изменения числа фаз в сплаве определяется правилом фаз.

$$C = K - \Phi + 2 \quad (1)$$

где C – число степеней свободы системы (или вариантности) (t , P , концентрация);

K – число компонентов, образующих систему;

Φ – число равновесных фаз;

2 – число внешних факторов (t° и P);

Можно принять $P = \text{const}$, тогда

$$C = K - \Phi + 1 \quad (2)$$

Т.к. C не может быть < 0 или быть дробным

$$K - \Phi + 1 \geq 0, \Phi \leq K + 1$$

$C = 0$ (инвариантная), $C = 1$ (моновариантная), $C = 2$ (бивариантная).

Рассмотрим принцип построения двойной ДС системы $Pb-Sb$ (рисунок 18).

Как правило, диаграмма состояния строится на основе экспериментальных данных, полученных путем *термического анализа*. В дополнении можно применить металлографический, рентгеноструктурный метод или дилатометрический и др. методы анализа.

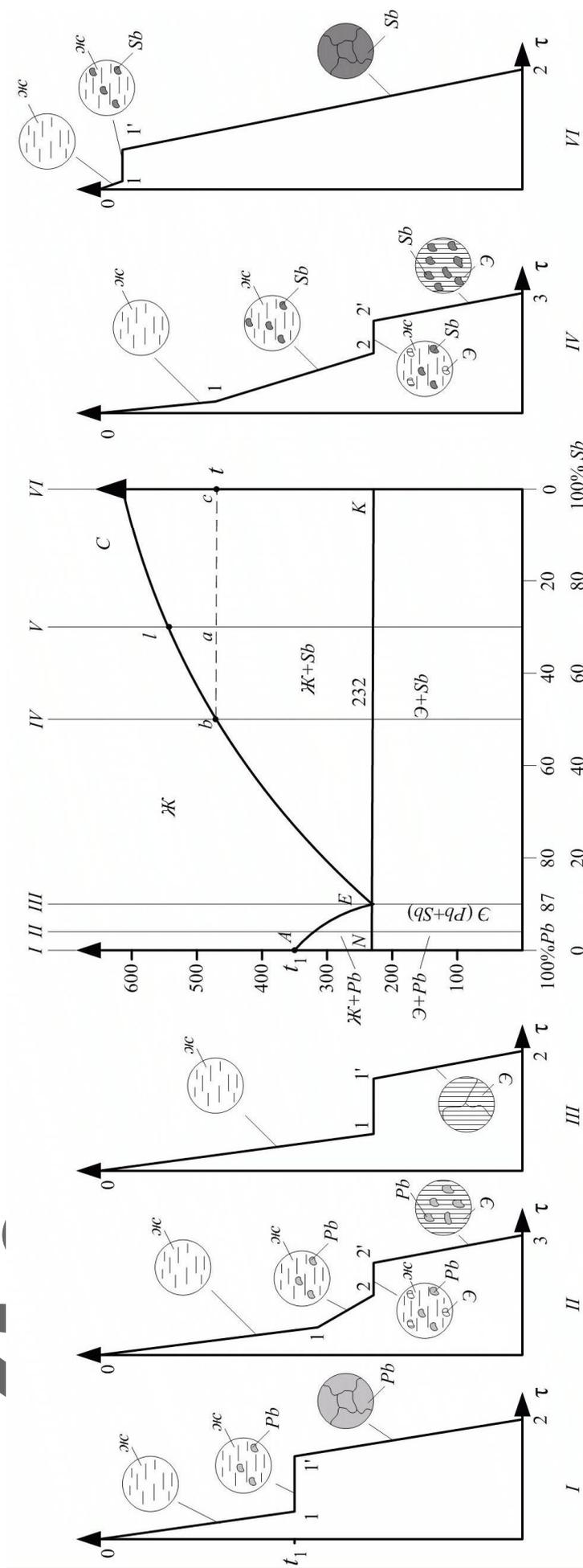
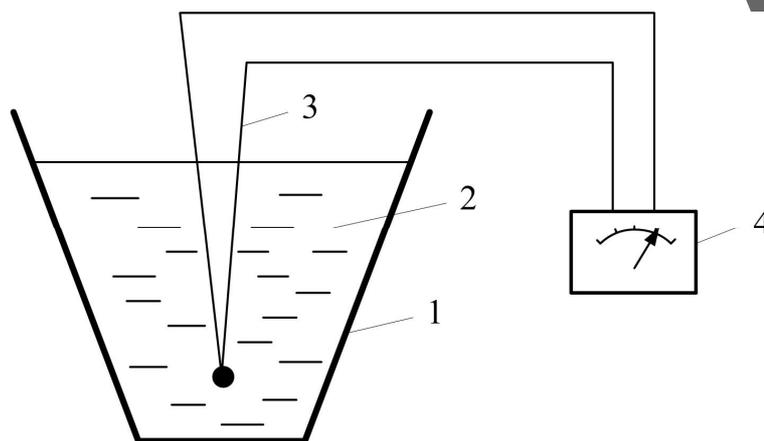


Рисунок 18 – Диаграмма состояния Pb-Sb

Берут несколько сплавов, схватывающих всю концентрационную ось (например, *I*, *II*, *III*, *IV*, *VI*) нагревают их до полного расплавления в электрической печи, а затем поочередно исследуют процесс их охлаждения в такой установке. Охлаждение должно быть медленным, чтобы успевали происходить необходимые превращения. Т.е. через равные промежутки времени (например, 10 сек) замеряют, температуру сплавов. Полученные данные строят в виде графика в координатах $t - \tau$, т.е. в виде кривой охлаждения. Поведения сплава изучают до комнатной температуры.



1 – тигель; 2 – расплав; 3 – термопара; 4 – гальванометр

Рисунок 19 – Схема установки для изучения процесса кристаллизации

Вначале металл (0-1) находится в жидком состоянии, при этом t° его со временем плавно \downarrow , затем (1-1') в течении определенного времени t° не меняется, это значит началась кристаллизация металла и потери тепла во внешнюю среду (охлаждение) компенсируется теплом, выделяющимся при кристаллизации металла. Правило фаз подтверждает это: $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. К моменту в точке 1' металл затвердевает полностью и далее (1'-2) происходит его охлаждение при этом $C = 1 - 1 + 1 = 1$. То, что структура выглядит именно так, узнаем путем металлографического анализа.

Полученную критическую температуру t , переносим на ДС. По аналогии изучаем поведение сплавов *I*, *II*, *III*, *IV*, *VI* и т.д.

Сплав *III*, затвердевающий при $t = \text{const}$ и состоящий из 87%*Pb* и 13%*Sb* называют эвтектическим. При его кристаллизации образуется эвтектика – мелкая механическая смесь кристаллов *Pb* и *Sb*.

Применив, правило фаз к кривой *III* убедимся в правильности эксперимента.

$$C = K - \Phi + 1$$

$$0-1 \rightarrow C=2;$$

$$1-1' \rightarrow C=0;$$

$$1'-2 \rightarrow C=1.$$

Итак, сплав, проходящий через точку *E* – эвтектический. Изучив поведение всех сплавов, соединим точки начала затвердевания.

Геометрическое место точек начала затвердевания при охлаждении или наоборот конца плавления при перегреве – линия ликвидус (*A E C*).

Геометрическое место точек конца затвердевание сплавов при охлаждении или начало плавления при нагреве – *солидус* ($N E K$).

1.11 Правило обрезков или правило рычага

При охлаждении жидкого сплава и его кристаллизации или наличии в сплаве 2-х фаз их концентрация и количество меняются. Точно определить какие фазы, в каком количестве и какой концентрации имеются, в данном сплаве при данной температуре поможет, правило отрезков.

Например, нас интересует сплав V при температуре t . Проведем через точку a изотерму.

Отрезок изотермы, ограниченный ближайшими линиями диаграммы состояния называют *конодой*. Итак, bc – конода.

Левый конец коноды указывает, что в сплаве содержится $Ж$ фаза, а правый – кристаллы Sb .

Выше точки l сплав находится в жидком состоянии и концентрация компонентов в этой фазе определяется проекцией точки l на ось концентраций. При охлаждении сплава ниже точки из него начинают выделяться кристаллы Sb , следовательно, остающаяся жидкая фаза обогащается Pb . Уже при t точки a концентрация компонентов в жидкой фазе определяется проекцией точки v .

По мере охлаждения сплава ниже точки l концентрация компонентов в жидкой фазе меняется по линии LE . Правая крайняя точка коноды c показывает концентрацию твердой фазы (Sb).

Сформулируем *1-е положение правила отрезков*:

Чтобы определить концентрации компонентов в фазах, через данную точку, характеризующую состояние сплава, проводят коноду; проекции крайних точек коноды на ось концентраций показывают составы фаз.

Количество фаз определяется просто.

Если вся конода bc соответствует количеству всего сплава, то ac – отрезок противолежащий от жидкой фазы соответствует количеству жидкой среде, а отрезок ab – твердой.

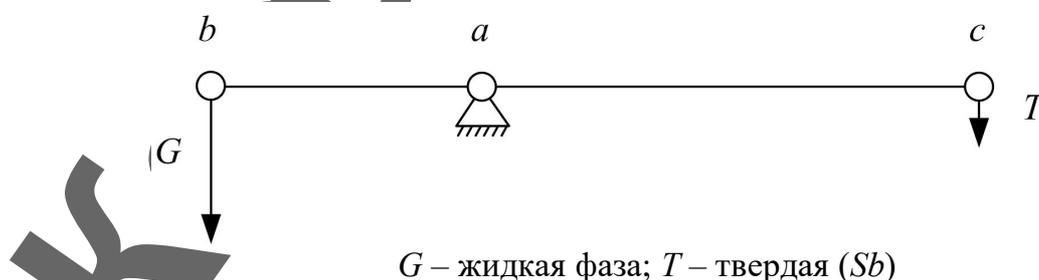


Рисунок 20 – Схематическое изображение правила рычага

Условие равновесия рычага будет таким:

$$G \cdot ab = T \cdot ac, \text{ или } G/T = ac/ab.$$

Сумму G и T можно принять за 1, тогда

$$\frac{G}{G+T} = \frac{ac}{ac+ab} = \frac{ac}{bc} \text{ и } G = \frac{ac}{bc} \cdot 100\%$$

Длину отрезков можно выразить и через концентрацию определенного элемента, например, Sb .

точка b – 50% Sb

точка a – 60% Sb

точка c – 100% Sb

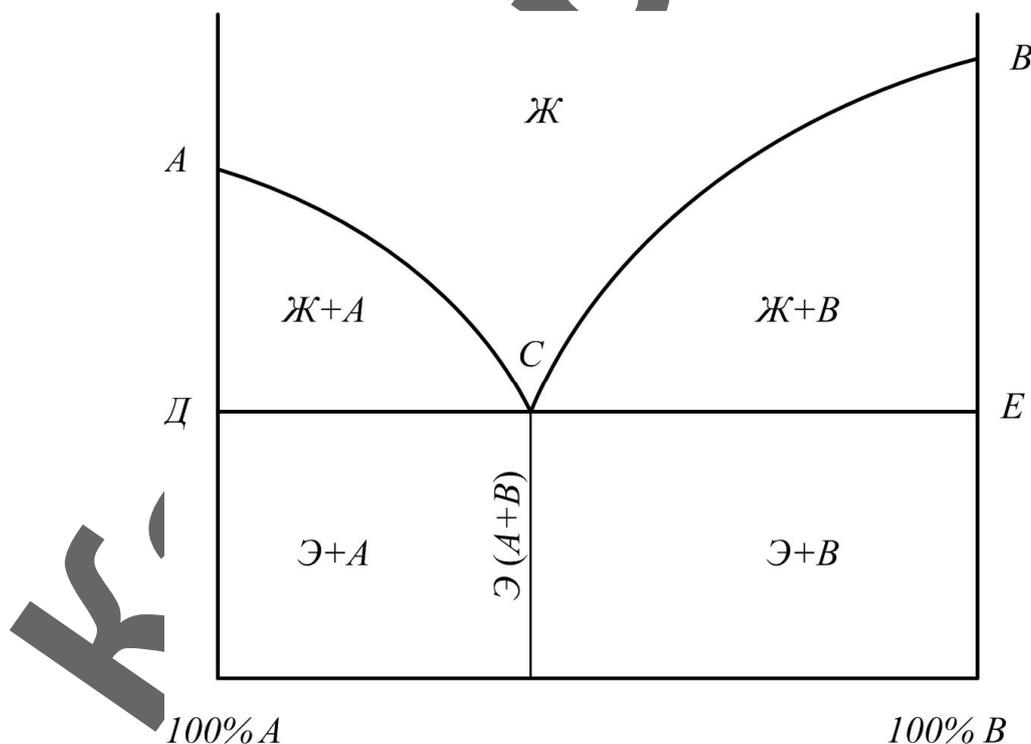
Количественно соотношение жидкой фазы и твердой (кристаллы Sb) в сплаве при t точка a равно $\frac{100-60}{60-50} = \frac{40}{10} = 4$.

Сформируем 2-е положение правила отрезков.

Чтобы определить количественное соотношение фаз через заданную точку проводят коноду. Отрезки коноды между заданной точкой и точками, определяющими составы фаз обратно пропорциональны количествам этих фаз.

1.12 Диаграмма состояния 1-го рода для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов

Данная диаграмма состояния по сути уже рассмотрена выше. Ее образуют $Pb-Sb$, $Pb-Ag$, $Ag-Si$ и т.д. (рисунок 21).



A и B – компоненты

Рисунок 21 – Диаграмма состояния первого рода

Как видим для данной ДС оба компонента в жидком состоянии неограниченно растворимы, в твердом состоянии нерастворимы, не образуют химических соединений, а образуют в твердом состоянии механическую смесь из чистых компонентов A и B .

Задание по ДС.

Рассмотреть 1, 2 сплава полностью (кривая охлаждения, правила Гиббса, отрезков, фазы, компоненты).

1.13 Диаграмма состояния 2-го рода для сплавов с полной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии

Ее образуют сплавы системы: $Cu-Ni$, $Fe-Ni$, $Ag-Au$ и др.

В этом случае оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений. Компоненты: A и B . Фазы: $Ж$ и α . ДС имеет вид представленный на **рисунке 22**.

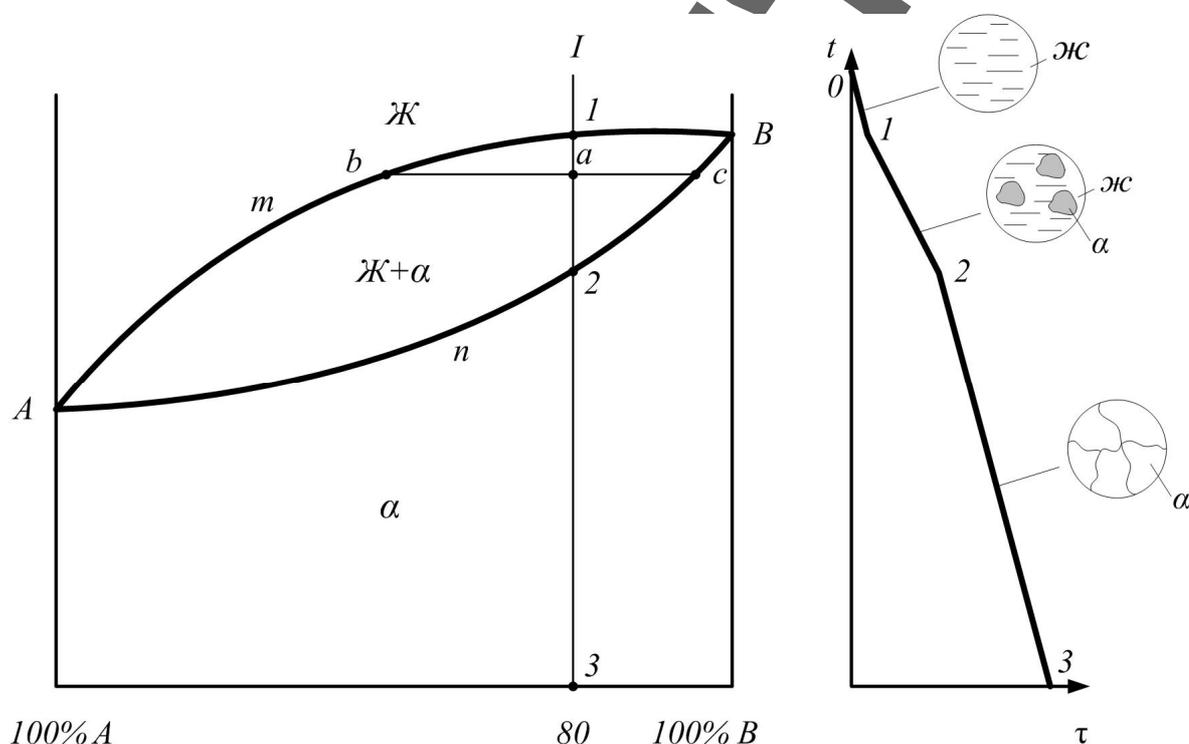


Рисунок 22 – Диаграмма состояния второго рода

Когда два компонента полностью и в любых, соотношениях растворимы друг в друге в жидком состоянии, то существует 1 фаза – однородный жидкий раствор, если в твердом – то однородный твердый раствор.

Твердые растворы, обозначают греческими буквами: α , δ , γ , β и т.д.

Следовательно, 3-х фаз и горизонтальных участков на ДС быть не может, а там количество фаз 2 – $Ж$ или α .

Чистые A и B могут быть только в 2 частных случаях.

Рассмотрим сплав 1.

Выше линии ликвидус A_mB_n , т.е. > точки 1 сплав находится в жидком состоянии и содержит 80%B и 20%A.

При этом $C=K-\Phi+1=2-1+1=2$, т.е. можно, в определенных пределах, менять t° и концентрацию (2 степени свободы) не меняя Φ . В точке a сплав состоит из 2-х фаз: \mathcal{J} и α .

Здесь в области A_mB_n $C=2-2+1=1$, т.е. можно менять 1 фактор (например, $t^\circ C$), при этом концентрация – будет зависеть от t° .

$$\text{Количество } Q_{\mathcal{J}} = \frac{ac}{bc} \cdot 100\%, \text{ а } Q_{\alpha} = \frac{ab}{bc} \cdot 100\%.$$

Состав жидкой фазы сплава точки a определяется проекцией точки b , а α фазы – точки c . Окончательно сплав затвердевает в точке 2, т.е. на линии солидуса.

Ниже – охлаждение однородного твердого раствора α ($C=2-1+1=2$).

При этом наблюдаемая неоднородность химического состава в разных точках сплава называется ликвацией или сегрегацией. Она установлена в 1866 г. Лавровым и Калакуцким.

1.14 Диаграмма состояния 3 рода для сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Этот тип диаграмм состояния имеют $Fe-C$, $Cu-P$, $Al-Li$, $Sn-Si$ и др. При этом оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно в твердом, не образуют химических соединений.

Возможны 2 варианта:

а) диаграмма с эвтектикой $Fe-C$, $Cu-Al$, $Ti-Al$

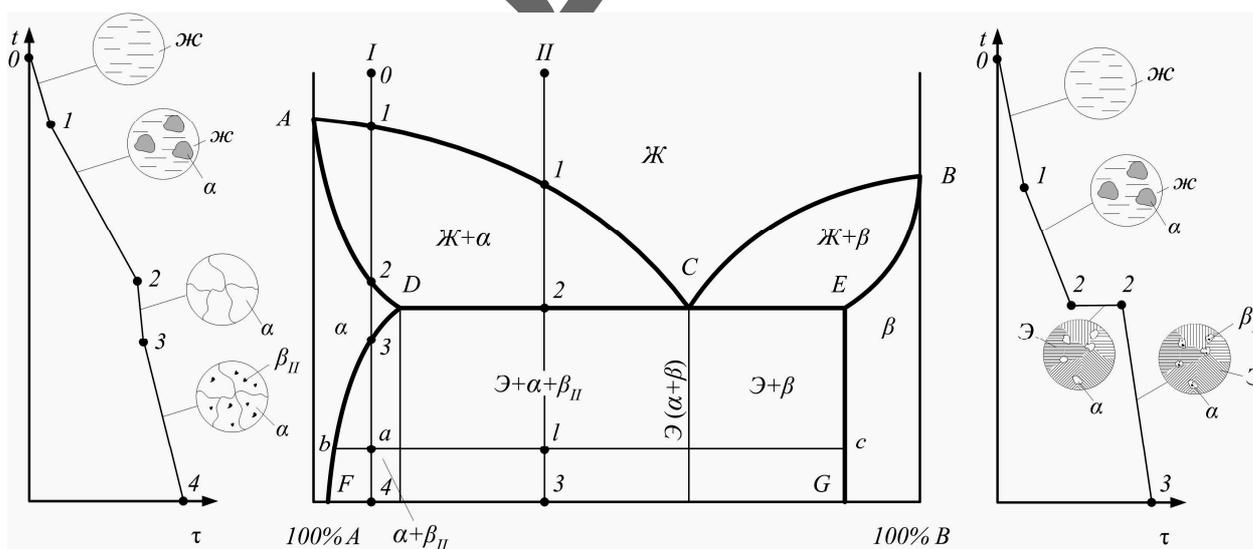


Рисунок 23 – Диаграмма состояния третьего рода с эвтектикой

Участки ADC и BEC – половинки DC 2-го ряда. ACB – линия ликвидус. ADCEB – линия солидус.

Рассмотрим превращения, возникающие при охлаждении сплава 1. Кристаллы β , выделившиеся из твердого α , раствора ниже точки 3 – вторичные β_{II} . Это процесс вторичной кристаллизации. С понижением температуры растворимость компоненты B в A уменьшается. Количество $\beta = \frac{ab}{bc} \cdot 100\%$ возрастает.

Превращения, возникающие при охлаждении сплава 2 в отличие от сплава 1 протекают в точке 2 с наличием 3-х фаз ($Ж, \alpha, \beta$). В этой системе из жидкого могут выделиться только твердые α (твердый раствор компонент B в A) и β (твердый раствор компонент A в B). В точке C из жидкости образуется 100% эвтектический сплав. Из жидкости выделяются кристаллы обоих твердых растворов $\alpha+\beta$. Реакция неинвариантная $C=0$.

Задание по ДС.

С использованием правила отрезком заполнить все области диаграммы.

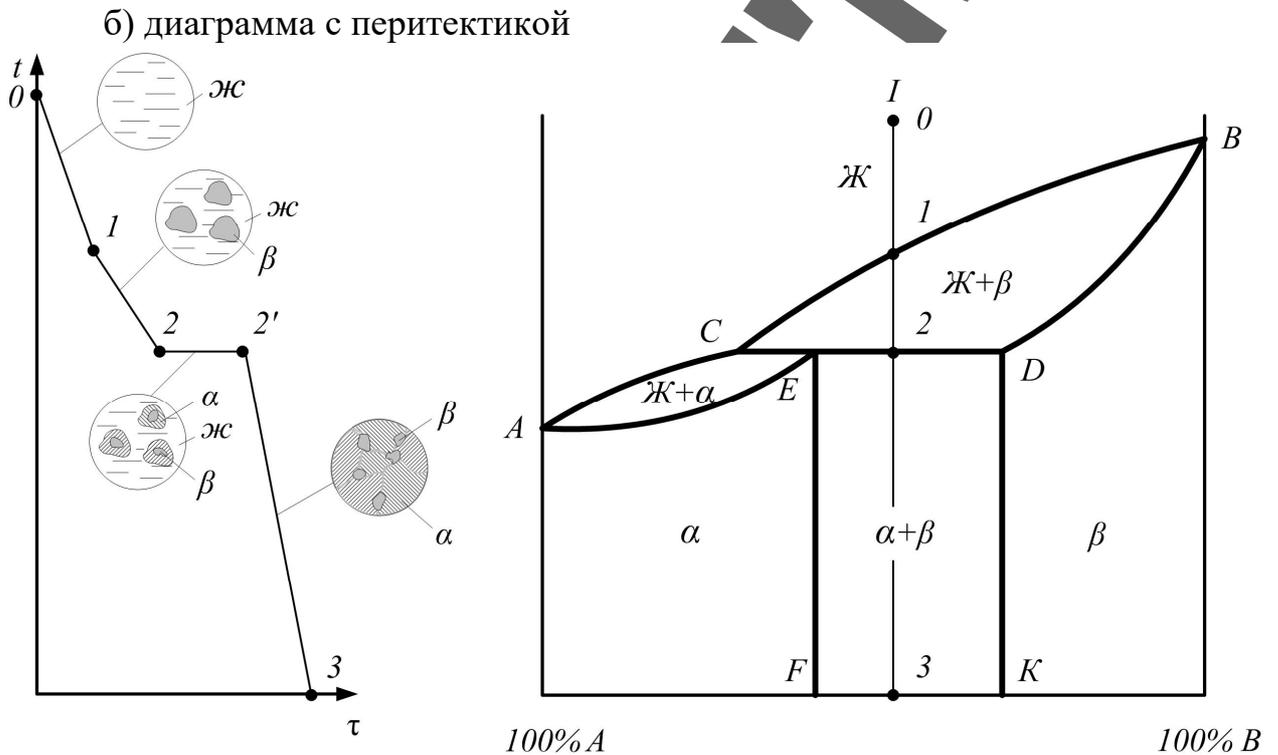


Рисунок 24 – Диаграмма состояния третьего рода с перитектикой

Реакция по линии CD $Ж_c + \beta_D \xrightarrow{t=const} \alpha_E$ называется *перитектической*, когда жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами и образует новый вид кристаллов. Линия ACB – ликвидус, а $AEDB$ – солидус. α -фаза появляется на границе реагирующих жидкости и β -кристаллов.

1.15 Диаграмма состояния 4 рода сплавов образующих химические соединения

Химическое соединение характеризуется строгим стехиометрическим соотношением компонентов, например A_nB_m . Если при нагреве до расплавления химическое соединение не разлагается – оно устойчиво

а) ДС с устойчивым химическим соединением.

Химическое соединение считается устойчивым потому что при нагреве не разлагается вплоть до температуры плавления.

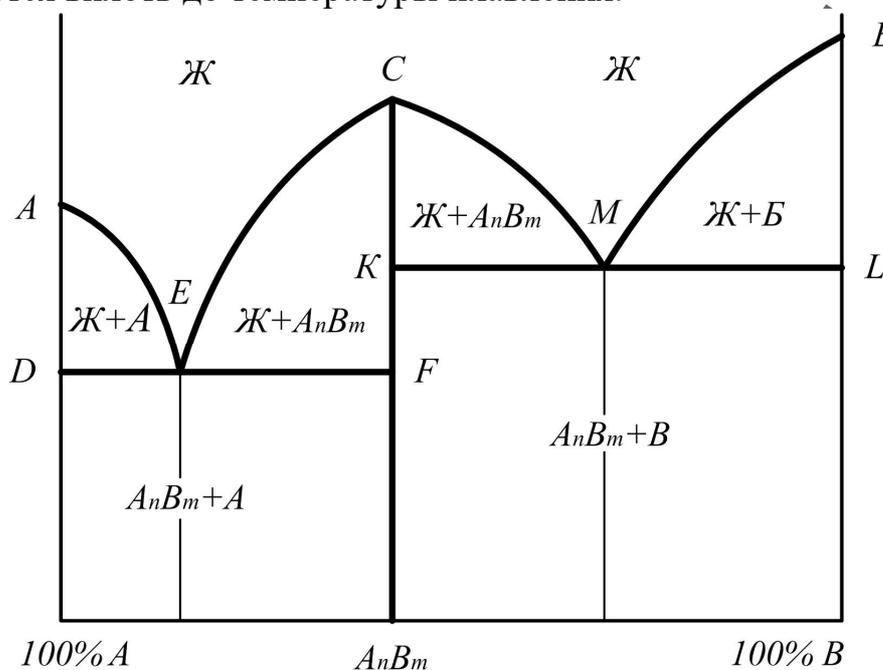


Рисунок 25 – Диаграмма состояния четвертого рода с устойчивым химическим соединением

$AECMB$ – ликвидус, $DEFKML$ – солидус.

Химическое соединение удобнее рассмотреть как 1 компоненту. Диаграмма представляет 2 приставленные друг к другу диаграммы состояния 1-го рода.

Компоненты могут образовывать и несколько химических соединений, тогда диаграмма состояния имеет вид и рассматривается как составленная из 3-х диаграмм 1 рода (см.рисунок 21).

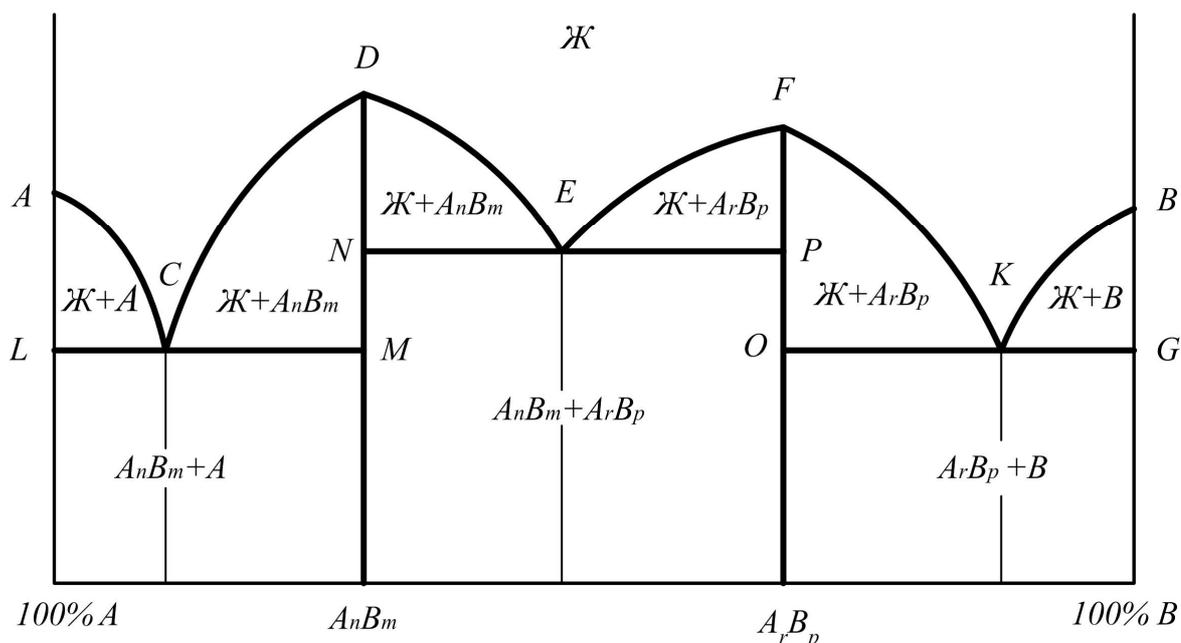


Рисунок 26 – Диаграмма состояния четвертого рода с двумя устойчивым химическим соединением

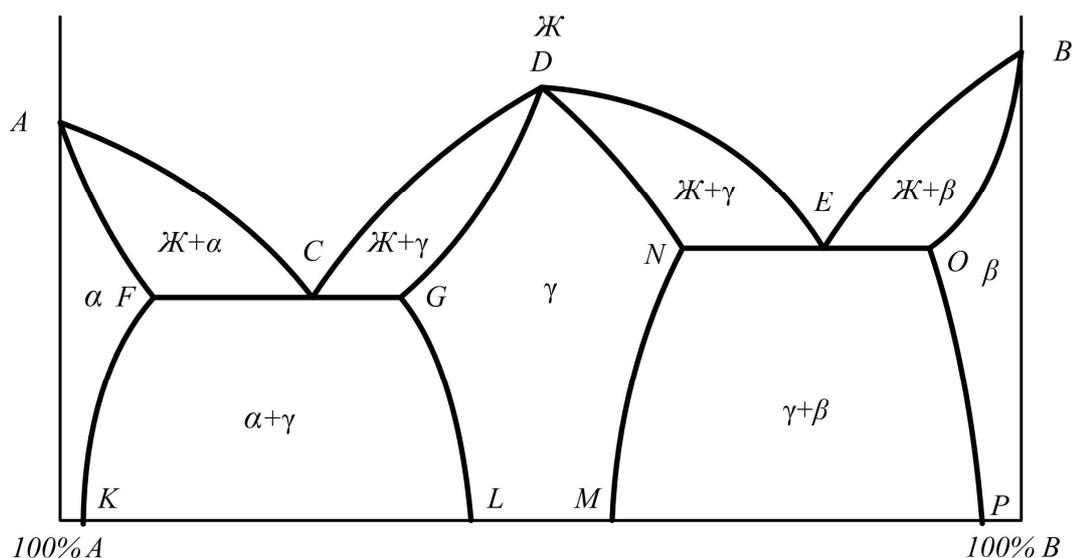


Рисунок 27 – Диаграмма состояния четвертого рода с раствором на базе химического соединения

α - и β -твердые растворы на базе чистых компонент A и B , а γ -твердый раствор на базе химического соединения A_nB_m .

Б) диаграмма состояния с неустойчивым химическим соединением, т.е. когда химическое соединение разлагается на жидкость и один из компонентов, но не расплавляется полностью.

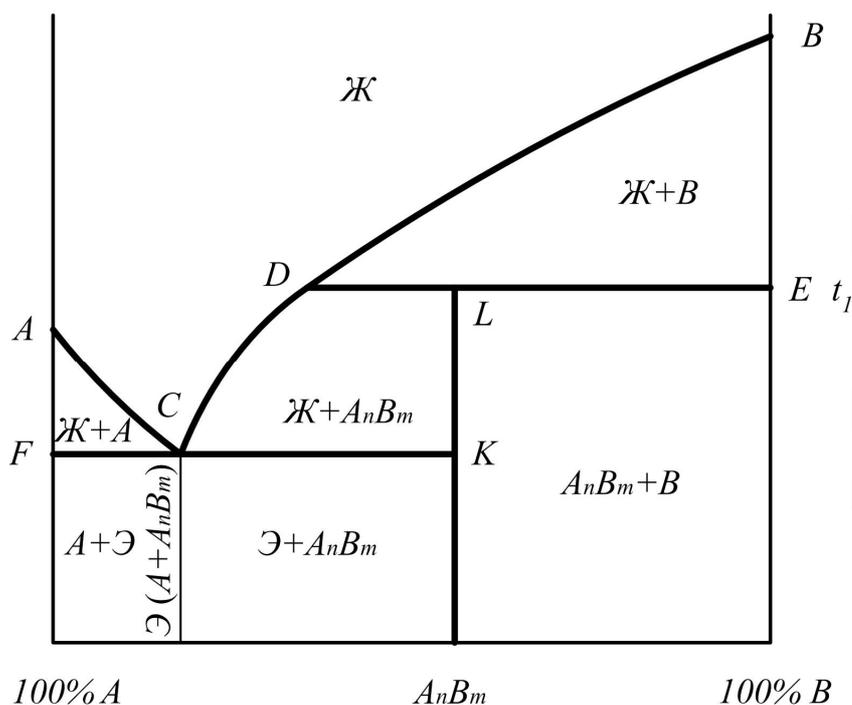


Рисунок 28 – Диаграмма состояния четвертого рода с неустойчивым химическим соединением

При нагреве при $t=t_1$ будет происходить перитектическая реакция по схеме $A_nB_m \xrightarrow{t} Ж_D + B_E$.

1.16 Диаграммы состояния системы с наличием полиморфного превращения

В предыдущих ДС преимущественно мы рассматривали процессы кристаллизации из жидкого сплава.

Часто же уже после затвердевания сплавов в них возможна вторичная кристаллизация, а особенно когда хоть один из компонентов обладает полиморфизмом (например, *Fe, Co, Sn, Ti* и др.)

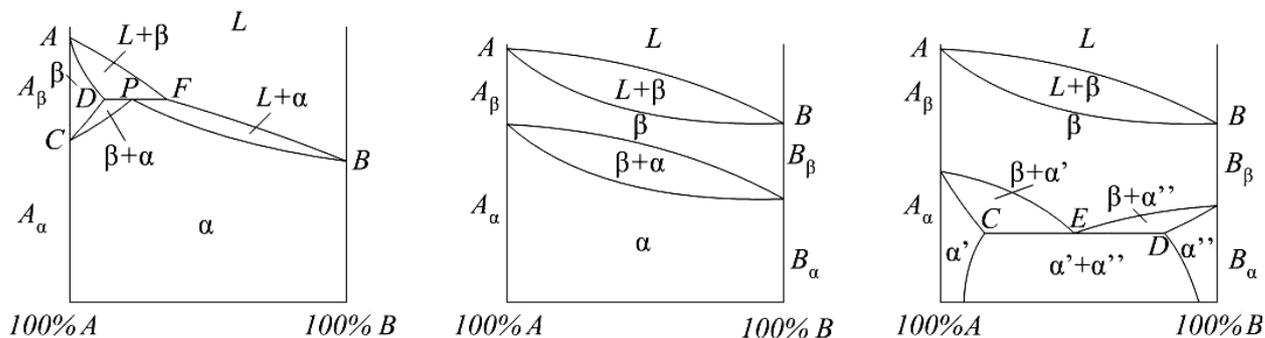


Рисунок 29 – Диаграммы с полиморфными состояниями

1.17 Связь между типом диаграммы состояния и свойствами сплавов

Вид диаграммы состояния зависит от того, какие фазы образуют компоненты, а свойства сильно зависят от типа фаз. Итак, должна быть четкая связь типа диаграмма состояния – свойства.

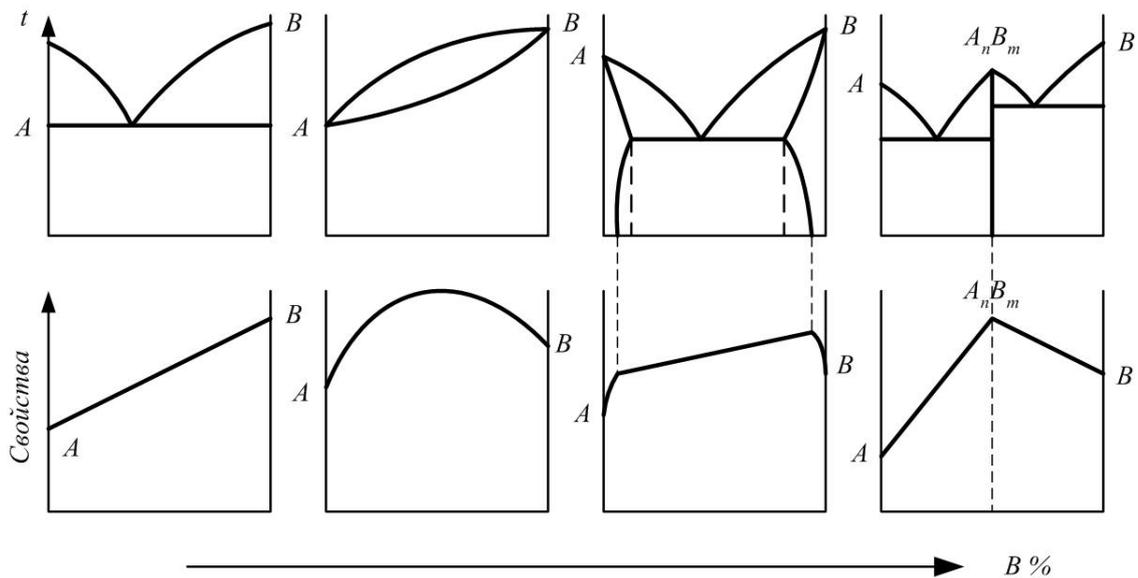


Рисунок 30 – Свойства сплавов и вид их диаграмм состояния по Курнакова Н.С.

Диаграмма состояния состав – свойства – основа физика – химического метода анализа Курнакова.

2. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЕ С УГЛЕРОДОМ

Железо – основной компонент сталей и чугунов, важнейших металлических сплавов современной техники. Не случайно наш XX–й век остается веком железным.

20 лет назад – карикатура в газетах: могучий конь (надпись на боку ”химия,, и старая костлявая кляча – „металлургия”). Но жизнь преподала серьезный урок – недооценка роли и значения металлов в н.т.р., что по словам академика Б.Патона спустя годы обернулось досадными просчетами и диспропорциями.

Героические усилия последних лет – и у нас 151млн.т. (1/5 мирового производства, больше, чем где). Но – проблема – экономия. В отходы у нас 20 млн. тонн стали – ежегодно (из них 8 млн. тонн – в стружки).

Техническое железо: $\sim 99,8 \div 99,8\% Fe + 0,1 \div 0,2\%$ примесей ($\sim 0,02\% C + \sim 0,1\% Cu$). Температура плавления технического железа $1539^\circ C$. Имеет α и γ полиморфных состояния (см. выше рисунок 11). $\Sigma_t = 250$ Мпа, $\sigma_b = 250$ Мпа, $\delta = 50\%$, $\psi = 85\%$, НВ 80, $\rho_{Fe} = 7,86$ г/см³.

С углеродом *Fe* может образовать:

1) твердые растворы

- в α -*Fe* растворяется 0,02%С (поры кристаллической решетки имеют размер 0,62 Å°).

Твердый раствор углерода и других элементов в α -*Fe* – феррит.

- в γ -*Fe* – до 2,14%С (поры – 1,02 Å°).

Твердый раствор углерода в γ -*Fe* – аустенит.

2) химическое соединение *Fe* и *C* – цементит Fe_3C (карбид железа).

Сложная решетка из октаэдров $t_{пл. Fe_3C} = 1250^\circ C$, %С – 6,67, НВ=800. О Цементит при длительном нагреве может распадаться с образованием свободного С (графита).

2.1 Диаграмма состояния Fe – цементит (метастабильная)

Представлена на рисунке .

ABCD – ликвидус

АНЕССF – солидус

Фазы: жидкость, *Ц* – цементит, Φ – феррит, *A* – аустенит

Таблица – Координаты точек

точка	<i>t</i>	%С	точка	<i>t</i>	%С
<i>A</i>	1539	0	<i>F</i>	1147	6.67
<i>H</i>	1499	0.1	<i>G</i>	911	0
<i>J</i>	1499	0.16	<i>P</i>	727	0.02
<i>B</i>	1499	0.5	<i>S</i>	727	0.8
<i>N</i>	1392	0	<i>K</i>	727	6.67
<i>E</i>	1147	2.14	<i>Q</i>	600	0.01
<i>C</i>	1147	4.3			

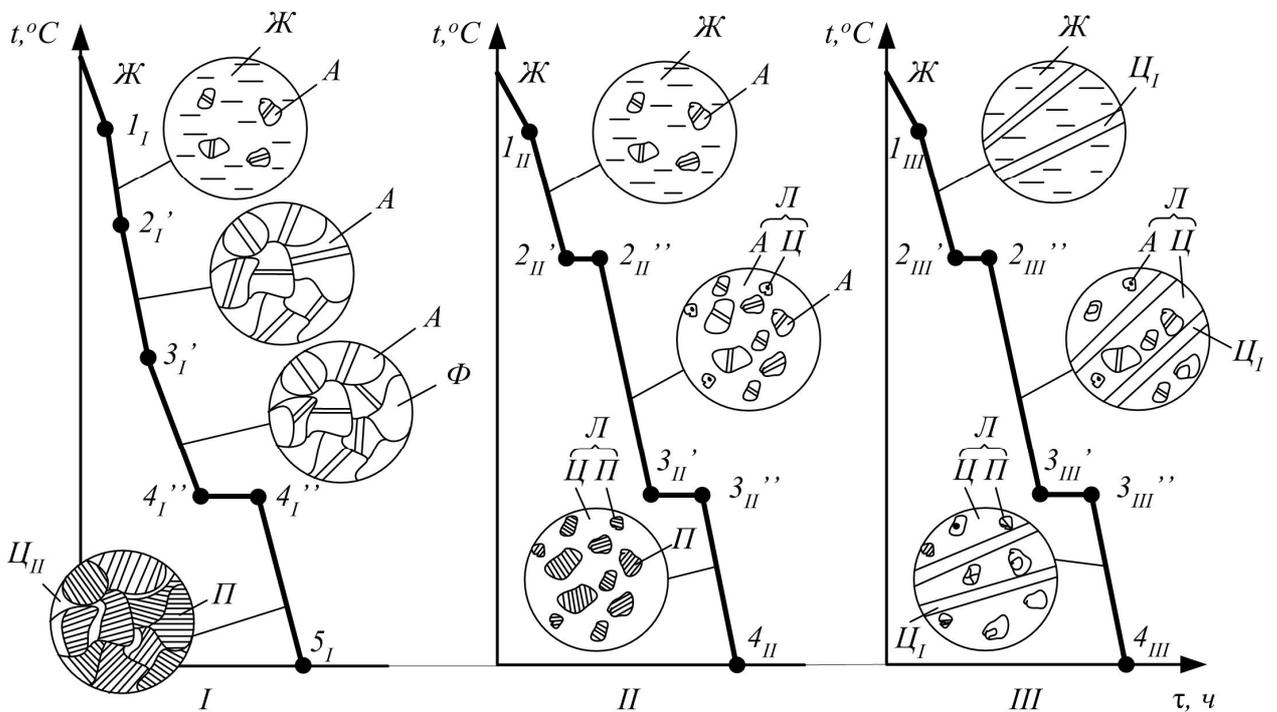
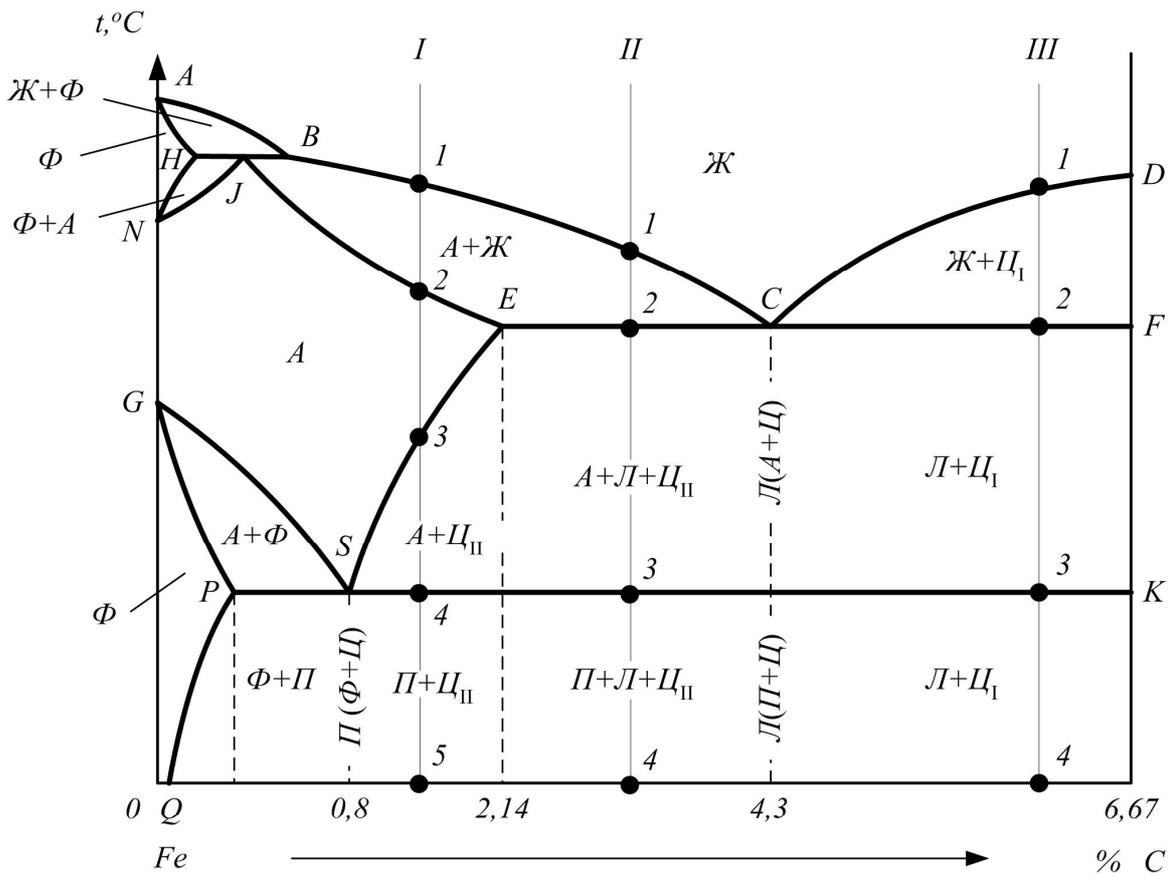


Рисунок 31 – Диаграмма состояния железо – цементит

Остановимся на более детальном рассмотрении диаграммы состояния $Fe - C$, а точнее диаграмма состояния $Fe - Fe_3C$. Fe_3C (Ц) – цементит это химическое соединение с постоянным составом.

Линия $ABCD$ выше, которой все $Fe-C$ сплавы находятся в жидком состоянии – линия *ликвидус* (от лат. *Liquidus* – жидкий, расплавленный).

Линия $AHIECF$ – являющаяся геометрическим местом точек конца затвердевания или кристаллизации $Fe-C$ сплавов, – линия *солидус* (от лат. *Solidus* – плотный, твердый). Ниже линии солидус все сплавы находятся в твердом состоянии.

Кроме того, что Fe образует химическое соединение Fe_3C , оно может существовать в 2-х аллотропических модификациях α и γ (полиморфизм Fe).

Поэтому в системе $Fe - Fe_3C$ кроме названных выше жидкой фазы и цементита могут существовать такие фазы:

Феррит (Φ) – представляющий собой твердый раствор углерода в $\alpha-Fe$. Зачастую Φ обозначают α . Ферритной является область GPQ .

Аустенит (A) – твердый раствор углерода в $\gamma-Fe$. Может быть обозначен γ . Аустенитная область – $GSEA$.

В A содержится гораздо больше углерода, чем в феррите – предельно 2,14% и минимум – 0,02% соответственно.

В областях, прилегающих к линии цементита $DFKL$ несомненно будет, имеется цементит ($Ц$).

В промежуточных областях ACE и GSP используя правила отрезков.

Для всех $Fe - C$ сплавов, содержащих от 2,14 до 6,67 %C, т.е. тех при охлаждении которых пересекаем линию ECF , при $t^\circ=1147^\circ C$ протекает эвтектическая реакция:



Полученную мелкую механическую смесь A и $Ц$ называют *эвтектикой* (\mathcal{E}) или *ледебуритом* ($Л$).

При температуре $727^\circ C$ все $Fe - C$ сплавы, содержащие 0,02-6,67 %C, т.е. при охлаждении пересекающие линию PSK , претерпевают аналогичное превращение:



Однако, поскольку жидкая фаза отсутствует в этом превращении, а протекает оно в уже затвердевших сплавах, данное превращение называют не эвтектическим, а *эвтектоидным*. Тонкую механическую смесь $\Phi + Ц$, полученную при $727^\circ C$ называют эвтектоидом или *перлитом* ($П$), т.к. имеет вид перламутра.

Сплавы, содержащие 0 – 0,02%С – техническое железо
0,02 – 2,14%С – стали
2,14 – 6,67%С – чугуны

Стали делятся на до- и заэвтектоидные; чугуны делятся на до- и заэвтектические.

Следует отметить еще линии CD , SE и PQ .

Линия CD – геометрическое место точек выделения из жидких $Fe - C$ сплавов кристаллов цементита. Поскольку это первые кристаллы цементита, выделяющиеся из жидкости их обозначают $Ц_I$. При дальнейшем охлаждении в интервале температур 1147-727 из A по линии SE выделяются кристаллы $Ц_{II}$, благодаря падению растворимости углерода в аустените. Аналогично при охлаждении ниже 727°C из феррита выделяются кристаллы $Ц_{III}$.

На примере сплава $Fe - C$, допустим заэвтектического чугуна содержащего 5 %C и 95 %Fe, рассмотрим происходящие с ним при охлаждении превращения.

Как правило, превращения, происходящие со сплавом отражают в виде графической зависимости $t^\circ - \tau$. Суть ее построения – измерение t° во времени.

- отмечаем сплав I, II, III ;
- отмечаем характерные точки пересечения его с линиями диаграммы 1, 2, 3, 4, 5 и переносим их на график $t^\circ - \tau$;
- проводим кривую охлаждения.

2.2 Классификация сталей

Углеродистые стали. Классификация, маркировка, области применения.

Сталь – основная продукция черной металлургии.

Из всей производимой в постсоветском пространстве стали 90% – углеродистая, т.е. такая, в которой основными элементами являются Fe и C и 10% – легированная, т.е. такая в которую специально добавляют другие элементы (Cr, Ni, W, V, Mn и др.).

Помимо Fe и C в этих сталях неизбежно присутствуют постоянные примеси Mn и Si, S, P, O, N, H и др. Причем если присутствие Mn и Si в стали обусловлено технологией ее производства, то присутствие S, P, O, N, H связано с невозможностью полного удаления их из стали. Присутствие иных примесей Cr, Ni связано чаще со случайными обстоятельствами.

Влияние постоянных примесей на свойства стали.

Постоянными примесями сталей считают Mn, Si, P, S , а также газы H_2, N_2, O_2 в тех или иных количествах присутствующих постоянно в стали. Обычно количество этих элементов в стали не превышает таких пределов в % 0,8 Mn; 0,5 Si; 0,05 P, 0,05 S.

Если указанные элементы специально вводят в стали в больших количествах, то такие называют специальными или легированными, а названные элементы – легирующими элементами.

Влияние Si и Mn

Si и Mn раскисляют сталь, т.е. соединяя с кислородом закиси железа (FeO) переводят его в шлак.



Процессы раскисления в итоге улучшают свойства стали.

Mn заметно повышает прочность, практически не снижая пластичности и резко уменьшая красноломкость стали, т.е. хрупкость при температурах красного каления стали, вызванную вредным влиянием серы.

Избыточный после раскисления *Si*, растворяясь в феррите, сильно повышает σ_T , чем снижает способность стали к вытяжке, и особенно к холодной высадке.

Влияние серы

S – вредная примесь в стали. С железом *S* образует химическое соединение *FeS*, нерастворимое в железе в твердом состоянии. *FeS* образует при нагреве с железом легкоплавкую эвтектику ($t_{\text{ил.э}}^{\circ}=988^{\circ}\text{C}$). Легкоплавкая эвтектика расположена преимущественно по границам зерен. При нагревании стали до температурыковки или прокатки $\sim 1000-1200^{\circ}\text{C}$ эвтектика расплавляясь нарушает сплошность стали, в местах ее присутствия образуются трещины, надрывы.

Явление охрупчивания стали при 800°C и выше, т.е. в районе температур красного каления, вследствие наличия в стали *S* называют явлением красноломкости. Особенно опасна в плохо раскисленной стали образуя тройную *FeS-FeO-Fe* эвтектику с $\min t_{\text{пл}}$.

Mn, обладая большим сродством к *S*, чем *Fe*, образует тугоплавкий ($t_{\text{пл}}^{\circ}=1620^{\circ}\text{C}$) сульфид, и исключает явление красноломкости.

Сернистые включения снижают механические свойства KCV , δ , ψ , σ_B , ухудшают свариваемость и коррозионную стойкость стали. Поэтому в зависимости от качества стали количество *S* не должно превышать 0,035-0,06%.

Влияние фосфора

P растворяется в $\alpha\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Fe}$, а при высоком содержании образует фосфид *Fe₃P*, содержащий 15,62% *P*.

Растворяясь в феррите, фосфор сильно искажает кристаллическую решетку и увеличивает пределы σ_B и σ_T , но сильно уменьшает пластичность и вязкость.

Растворяясь в феррите, *P* резко повышает температуру перехода в хрупкое состояние или иначе – вызывает хладноломкость стали. Чем больше углерода в стали, тем значительнее охрупчивание стали.

Вредное влияние *P* усугубляется его большой склонностью к ликвации (особенно в срединных слоях слитка).

Содержание *P* в стали в зависимости от ее качества допускается $\leq 0,025-0,08\%$.

Влияние N_2 , O_2 и H_2

N , O , H могут присутствовать в стали в следующих формах: находится в различных несплошностях раковины, трещины и т.д. в газообразном состоянии, в виде твердого раствора или в виде хрупких неметаллических включений оксидов, нитридов (FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_4N и др.).

Примеси внедрения (N , O), концентрируясь в зернограничных объемах и образуя выделения нитридов и оксидов по границам зерен, повышает порог хладноломкости и понижает сопротивление хрупкому разрушению.

Неметаллические включения (оксиды, нитриды, шлак) при их значительных количествах служат концентратом напряжений и в сильной степени $\downarrow \sigma_B$.

Очень вредно влияние растворенного в стали водорода.

Он H не только охрупчивает сталь, но приводит к образованию в катаных заготовках и поковках флокенов.

Флокены – это очень тонкие трещины овальной формы, имеющие в изломе вид пятен – хлопьев серебристого цвета. Металл с флокенами нельзя использовать в промышленности.

Наводороживание стали, возможно, при сварке, при травлении стали, при работе стали в контакте с водородом, особенно при высоких давлениях.

В настоящее время широко применяют ряд мер для очистки стали от вышеназванных вредных примесей в процессе получения сталей.

Так вакуумируя жидкую сталь, достигают высокой степени очистки ее от O_2 , H . С этой же целью применяют полное раскисление стали от O_2 , Mn , Si , Al .

Электрошлаковый переплав, обработка стали специальными синтетическими шлаками, глубоко очищают металл от S .

Труднее всего избавиться от P , поэтому здесь пока самый надежный выход – $\min P$ в исходной руде.

Среди различных способов выплавки (бессемер., кислородно-конверторный, мартеновский, электросталеплавильный) наиболее чистую по примесям сталь получают последним способом.

Классификация, маркировка и области применения углеродистых сталей.

Стали – это сплавы на основе железа, содержание углерода в которых не превышает 2,14%.

Сталь классифицируют по ряду признаков.

1. **По способу производства** различают мартеновскую основную и кислую, бессемеровскую, томасовскую, кислородно-конверторную, тигельную и электросталь основную и кислую. По характеру футеровки различают сталь основную и кислую. По раскислению: кп – кипящая, пс – полуспокойная, сп – спокойная (наиболее качественная). Кипящую сталь получают при неполном раскислении металла с содержанием до 0,05% кремния. Спокойная сталь имеет однородное плотное строение и содержит не менее 0,12% кремния. Полуспокойная сталь занимает промежуточное

положение между кипящей и спокойной сталями и содержит 0,05 - 0,12% кремния.

2. По химическому составу стали классифицируют на углеродистые и легированные.

Углеродистые стали в зависимости от содержания углерода делятся на:

- а) низкоуглеродистые $\leq 0,25\%C$
- б) среднеуглеродистые 0,25-0,60%С
- в) высокоуглеродистые 0,60-2,00%С

Все названные стали могут встречаться и под такими названиями:

- низкоуглеродистые или цементуемые, т.е. такие, которые можно подвергать цементации. Для сварки конструкций необходимо иметь небольшое содержание углерода не более 0,22%;

- среднеуглеродистые или улучшаемые, т.е. поддающиеся термообработке (закалке и высокому отпуску);

И низкоуглеродистые и среднеуглеродистые – это конструкционные стали. Высокоуглеродистые – это инструментальные стали.

3. Качество стали определяется в первую очередь количеством содержащихся в ней вредных примесей (S, P и др.). Чем больше вредных примесей в стали, тем ниже ее качество. По качеству углеродистые стали делятся на:

- стали обыкновенного качества (S – 0,04 %, P – 0,05 %)
- качественные (S – 0,035 %, P – 0,035 %)
- высококачественные (S – 0,025 %, P – 0,025 %)
- особовысококачественные (S \leq 0,015 %, P \leq 0,025 %)

4. Сталь также классифицируют в зависимости от **структурного состояния** при определенных условиях. Существует ряд классификаций по этому признаку. По равновесной структуре в отожженном состоянии различают шесть классов сталей:

доэвтектоидные, в структуре которых избыточный феррит присутствует наряду с перлитной составляющей;

эвтектоидные, имеющие перлитную структуру;

заэвтектоидные, в структуре которых кроме перлита содержатся избыточные карбиды вторичного происхождения (выделившиеся из аустенита);

ледебуритные, имеющие в структуре первичные карбиды эвтектического происхождения;

ферритные;

аустенитные.

5. По назначению стали делят на:

- конструкционные (строительные и машиностроительные (котельная, арматурная), шарикоподшипниковые (ШХ), рессорно-пружинные, бандажные и т.д.)

Строительные – до 0,3%С.

Машиностроительные:

- а) цементуемые 0,025-0,3%С

б) улучшаемые 0,3-0,5%С
в) пружинные 0,5-0,8%С
г) инструментальные (от 0,7 до 1,3%С) (для режущего, мерительного, горячее- и холодноштампового инструмента, быстрорежущие и т.д.)

д) сталь с особыми свойствами (нержавеющие, жаропрочные, со специальными физическими свойствами и др.)

б) **По методу придания формы и размеров** различают стали:

- литые (стальное фасонное литье);
- кованные (поковки свободнойковки и штамповки);
- катаные (прокат различного профиля – прутки, лента, лист, проволока, специальные профили и т.д.).

- сортовая 

- фасонная , лист

Углеродистые конструкционные стали в большинстве являющиеся доэвтектоидными сталями делятся на 2 класса:

1 – стали обыкновенного качества, поставляемые потребителям по ГОСТ 380-2005;

2 – качественные стали (ГОСТ 1050-88)

Углеродистая сталь обыкновенного качества

Применяется для строительных конструкций, листового и профильного проката, труб и др.

Обозначают буквами Ст 0, 1 6. Цифры указывают условный номер марки в зависимости от механических свойств и химсостава (справочник). Такая сталь с гарантируемыми механическими свойствами нужна там, где она не подвергается термообработке и важно знать ее σ_b , σ_T , δ .

После марки стали могут быть индексы, обозначающие степень раскисления. *Раскисление* – процесс удаления из жидкой стали кислорода.

кп – кипящая раскислена мало, только Mn, что недостаточно для полного удаления газов. (Кипящие стали наиболее дешёвые (вследствие меньшего расхода раскислителей), однако из-за повышенной газонасыщенности они хуже свариваются и более склонны к хрупкому разрушению).

пс – полуспокойная (раскисляют марганцем и небольшим количеством кремния, или марганцем и небольшими количествами кремния и алюминия, или марганцем с небольшим количеством алюминия).

сп – спокойная (получают, раскисляя металл в печи, а затем в ковше марганцем, кремнием и алюминием). Спокойная сталь более однородна по химическому составу в слитке и содержит меньше растворённых газов. По сравнению с кипящей она менее склонна к хрупкому разрушению.

Существует 20 марок сталей:

Ст 0

Ст 1, Ст 2 и Ст 3 кп, пс, сп

Ст 4 пс и кп

Ст 5, Ст6 сп и пс

Поскольку стали, обыкновенного качества содержат много серы и фосфора (0,05% и 0,04% соответственно) (для Ст0 0,06 и 0,07%) из них изготавливают неответственные детали:

- горячекатаный рядовой прокат (балки, прутки, швеллеры, уголки, листы, трубы, поковки, работающие при относительно невысоких напряжениях).

Их широко применяют в сварочных, клепаных, болтовых конструкциях (балки, фермы, краны, котлы, драги и др.) малоответственные детали машин (оси, валы, шестерни, втулки, метизы).

Стали обыкновенного качества, поставляемые в виде листов, балок, уголков, прутков идут для изготовления строительных конструкций и неответственных деталей машин.

Сварные конструкции изготавливают из сп и пс сталей. Она идет для более ответственных конструкций в мостостроении и судостроении, с/х машиностроении. Ст 3 используют мостостроении.

Качественные конструкционные углеродистые стали

ГОСТ 1050-88

Они содержат $\leq 0,04\%S$ и $\leq 0,035-0,04\% P$, < неметаллических включений по сравнению с обыкновенного качества.

Качественную конструкционную углеродистую сталь применяют для деталей, требующих более высокой пластичности и ударной вязкости. Из качественной стали изготавливают металлоконструкции, трубопроводы, сосуды, работающие под давлением.

Согласно ГОСТу 1050-88, сталь изготавливается следующих марок 08, 10, 15, 20 и т.д. до 60. В марке стали двузначные цифры обозначают среднее содержание углерода в сотых долях процента. Качественная сталь отличается от стали обыкновенного качества пониженным содержанием серы и фосфора, а также более высокой пластичностью.

Содержание серы и фосфора в высококачественной стали не должно превышать соответственно 0,03 и 0,035%. Она также имеет повышенную чистоту по неметаллическим включениям и обозначается буквой А, помещаемой после обозначения марки.

Сталь, имеющая в своем составе, кроме углерода, легирующие элементы (хром, никель, вольфрам, ванадий и т.д.), называют легированной. В зависимости от процентного содержания легирующих компонентов легированные стали бывают: низколегированные (суммарное содержание легирующих компонентов, кроме углерода менее 2,5%); легированные (суммарное содержание легирующих компонентов кроме, углерода 2,5 - 10%); высоколегированные (суммарное содержание легирующих компонентов, кроме углерода более 10%).

По видам структуры легированные стали условно делят на стали перлитного класса, аустенитного, ферритного, мартенситного и др.

По назначению легированные стали делятся на конструкционную для изготовления деталей машин, инструментальную - для изготовления режущего инструмента и стали с особыми свойствами - жаропрочные, нержавеющие и др.

Для обозначения марок низколегированных сталей применяется специальная буквенно-цифровая система.

Каждый легирующий элемент обозначается буквами:

N Азот А	Nb Ниобий Б	W Вольфрам В	Mn Марганец Г	Cu Медь Д	Se Селен Е
Co Кобальт К	Mo Молибден М	Ni Никель Н	P Фосфор П	B Бор Р	Si Кремний С
Ti Титан Т	C Углерод У	V Ванадий Ф	Cr Хром Х	Zr Цирконий Ц	Al Алюминий Ю

Цифра, стоящая перед обозначением марки, указывает среднее содержание углерода в сотых долях процента. Цифры, стоящие за буквами, указывают среднее содержание данного элемента в процентах. Отсутствие цифры за буквой обозначает, что содержание этого легирующего элемента менее 1%.

Буква А в конце марки обозначает высококачественную сталь, т.е. сталь, в которой содержится значительно меньше серы и фосфора и соблюдены все условия металлургического производства высококачественной стали.

Сталь 08-10 кп – малопрочны и пластичны для малонагруженных деталей (прокладки, шайбы, капоты, тракторов, змеевики), элементы сварных конструкций.

Стали 15...25 – без ТО или нормализованные в виде проката, листа, труб, ленты, проволоки, хорошо свариваются – цементируемые где износ (оси, кулачные валики, толкатели клапанов, пальцы, с/х и общее машиностроение).

Стали 30-50 для деталей с большими нагрузками – нормализация, улучшение и поверхностная закалка (коленвалы, шатуны, шпиндели, плунжеры, траверсы).

Стали 60-85 – более прочны, износостойки.

Износ, трение, вибрация (пружины, рессоры, шпиндели, прокат, валки).
О литых углеродистых сталях 15л, 20л, 25л – общего назначения (к20), ответственного назначения 30л, 35л, 40л, особо ответственный – 45л.

Автоматные стали ГОСТ 1414-75

Хорошо обрабатываются резанием, дают чистую поверхность.

С повышенным содержанием S и P. Короткая и ломкая стружка.

S присутствует в стали в виде MnS.

Маркировка:

A12 – винты, болты, гайки (неответственный ширпотреб).

S – 0,08-0,30%, P – 0,08-0,15%

Строительные стали

Как мы уже говорили строительными, являются, чаще всего стали обыкновенного качества, содержащие не более 0,3%.

Строительная сталь предназначена для изготовления строительных конструкций – мостов, газопроводов и нефтепроводов, ферм, котлов и т.д.

Все строительные конструкции, как правило сварные, поэтому свариваемость – одно из основных свойств строительной стали. Кроме этого строительные стали должны быть пластичны, хорошо обрабатываться резанием.

Стали Ст 1, 2, 3 – широко применяемые строительные стали.

По данным института в электрической сварке им. Патона и Проектстальконструкции оптимальный химический состав строительной малоуглеродистой стали следующий:

0,13 – 0,18% C; 0,1% Si; 0,4 – 0,6% Mn; $\leq 0,035\%$ S; $\leq 0,04\%$ P.

Стальные фасонные гнутые профили изготавливают из стали марок Ст0, Ст1, Ст2, Ст3 (ГОСТ 380-2005) и стали марок от 08 до 25 (ГОСТ 1050-88).

Стали для ответственной конструкции, испытывают на чувствительность к старению после наклепа.

Несущие (расчетные) сварные и клепаные конструкции зданий и сооружений – изготавливают из мартеновской и кислородно-конверторной стали, т.е. с повышенным качеством.

Кровельное железо – мартеновская и конверторная сталь Ст1кп. Листы отожженные 0,38-0,82 мм. Конструкции из листовой стали – резервуары, трубопроводы и другие.

Арматурная сталь

По технологии изготовления арматурную сталь разделяют на две группы: горячекатаную стержневую (поставляемую металлургическими предприятиями в виде прямых стержней) и холоднотянутую проволочную (поставляемую в виде мотков или бухт). На производстве эти группы стали называют тяжелой и легкой. Обработка проволочной и стержневой арматурной стали различна по составу производственных операций.

Арматурная сталь по профилю подразделяется на гладкую и периодического профиля. Сталь периодического профиля является основным типом стали, применяемой в современном строительстве; гладкую применяют в виде проволоки и в виде стержневой арматуры.

По условиям применения арматурная сталь делится на ненапрягаемую (обычную) арматуру и напрягаемую, применяемую в предварительно напряженных конструкциях. Ненапрягаемую арматуру используют в обычных конструкциях и в предварительно напряженных конструкциях (в

сочетании с напряженной).

Классификация по механическим характеристикам устанавливает деление арматурной стали на классы. Условное обозначение классов горячекатаной арматурной стали гладкого и периодического профиля по ГОСТ 5781-82 состоит из буквы А и римской цифры или буквы А и трехзначного индекса, в зависимости от прочностных характеристик по возрастанию предела текучести арматурной стали. В настоящее время применяют арматуру из сталей классов А-I (А240), А-II(А300), А-III(А400), А-IV(А600), А-V(А800), А-VI (А1000). Арматурную сталь по ГОСТ 15781-82 класса А-I (А240) изготавливают гладкой, остальных классов – периодического профиля.

По требованию потребителя сталь классов А-II(А300), А-III(А400), А-IV(А600), А-V(А800) изготавливают гладкой.

При изготовлении арматуры класса А-II(А300) специального назначения к букве А добавляется индекс «с»- Ас-II(Ас300).

Арматурную сталь классов А-I (А240) и А-II(А300) диаметром до 12мм и класса А-III(А400) диаметром до 10мм включительно изготавливают в мотках или стержнях, больших диаметров – в стержнях. Арматурную сталь классов А-IV(А600), А-V(А800), А-VI (А1000) всех размеров изготавливают в стержнях, диаметром 6 и 8мм изготавливают по согласованию с потребителем в мотках.

Пример обозначения арматуры:

20-А-II ГОСТ 5781-82

Арматурная сталь диаметром 20мм, класса А-II(А300)

В таблице представлены основные марки сталей соответствующие тому или иному классу арматуры в зависимости от ее диаметра по ГОСТ 5781-82 .

Таблица 1

Класс арматурной стали	Диаметр профиля, мм	Марка стали
А-I (А240)	6-40	Ст3кп, Ст3сп, Ст3пс
А-II (А300)	10-40 40-80	Ст5сп, Ст5пс 8Г2С
Ас-II(Ас300)	10-32	10ГТ
А-III(А400)	6-40 6-22	35ГС, 25Г2С 35Г2Рпс
А-IV(А600)	10-18 10-32	80С 20ХГ2Ц
А-V(А800)	10-32	23Х2Г2Т
А-VI(А1000)	10-22	22Х2Г2АЮ, 22Х2Г2Р 20Х2Г2СР

В 2007 года в Республике Беларусь введены в действие СТБ 1704-2006 «Арматура ненапрягаемая для железобетонных конструкций. Технические условия» и СТБ 1706-2006 «Арматура напрягаемая для железобетонных конструкций. Технические условия».

Данные СТБ не распространяются на арматуру: гальванизируемую, покрытую эпоксидом, стойкую к коррозии.

СТБ 1704 распространяется на свариваемую и ненапрягаемую арматуру, а СТБ 1706 на несвариваемую и напрягаемую арматуру соответственно.

Ненапрягаемая арматура по СТБ 1704 подразделяется по прочности на классы: S240, S400, S500.

Арматуру класса S240 изготавливают с гладким профилем путем горячей прокатки, классов S400, S500, – с различной конфигурацией периодического профиля.

Пример обозначения арматуры:

5,5 S500 СТБ 1704-2006

Арматурная сталь диаметром 5,5мм класса S500, изготовленная по СТБ 1704-2006.

Напрягаемая арматура по СТБ 1706 подразделяется по прочности на классы: S800, S1200, S1400.

Арматуру классов S800 и S1200 изготавливают в виде стержней с периодическим профилем, класса S1400 – в виде проволоки с гладким или периодическим профилем.

Пример обозначения арматуры:

16 S800 СТБ 1706-2006

Арматурная сталь диаметром 16мм класса S800, изготовленная по СТБ 1706-2006.

Высокопрочную арматурную проволоку для армирования предварительно напряженных железобетонных конструкций изготавливается по ГОСТ 7348-81 «Проволока из углеродистой стали для армирования предварительно напряженных железобетонных конструкций. Технические условия».

Проволока изготавливается холодноотянутой из углеродистой стали марок 65, 70, 80, 85 по ГОСТ 14959-79.

Проволока подразделяется: по виду:

круглая - В,

периодического профиля - Вр;

по состоянию изготовления:

с отпуском,

с отпуском под напряжением (стабилизированная) - Р;

по точности изготовления на группы: 1, 2, 3.

Стабилизированная проволока изготавливается только круглая. Проволока в зависимости от диаметра и величины условного предела текучести изготавливается классов прочности: 1500, 1400, 1300, 1200, 1100, 1000.

Номинальный диаметр проволоки периодического профиля соответствует номинальному диаметру круглой проволоки до нанесения на ее поверхность профиля.

Пример обозначения проволоки:

Проволока 5В1400-Р1 ГОСТ 7348-81

Проволока диаметром 5 мм, класса прочности 1400, круглая, стабилизированная, группы точности 1.

Проволока 3Вр1500-1 ГОСТ 7348-81.

Проволока диаметром 3 мм, класса прочности 1500, периодического профиля, группы точности 1, с отпуском:

Для армирования железобетонных изделий, как правило, сварных изделиях (сетках и каркасах) применяется гладкая проволока из низкоуглеродистой стали класса В500 по СТБ 1341-2002 «Арматура холоднодеформированная гладкая из низкоуглеродистой стали для железобетонных изделий. Технические условия».

Пример обозначения проволоки:

5В500 СТБ 1341-2002

Проволока диаметром 5,0мм, класса В500

В таблицах 2 и 3 представлено соответствие обозначения классов арматуры по различным ГНПА

Таблица 2 – Ненапрягаемая арматура

Класс арматуры по СТБ 1704	Обозначение согласно изменению №4 к СНиП 2.03.01	Обозначение согласно СНиП 2.03.01	Документ, регламентирующий качество арматуры	Вид арматуры
S240	A240	A-I	ГОСТ5781	Стержневая гладкая
S400	A400	A-III	ГОСТ5781	Стержневая периодического кольцевого профиля
			ТУ РБ 04778771.001 ТУ РБ 190266671.001	Стержневая периодического серповидного профиля
S500	A500	--	ТУ РБ 190266671.001 ТУ РБ 04778771.001	Стержневая периодического серповидного профиля
			ТУ РБ 400074854.025	Стержневая периодического кольцевого профиля
			ТУ РБ 400074854.047	Стержневая гладкая
	B500	--	СТБ 1341	Проволока гладкая

Таблица 3 – Напрягаемая арматура

Класс арматуры по СТБ 1704	Обозначение согласно изменению №4 к СНиП 2.03.01	Обозначение согласно СНиП 2.03.01	Документ, регламентирующий качество арматуры	Вид арматуры
S800	A800	A-V	ГОСТ5781 ТУ РБ 04778771.001	Стержневая периодического кольцевого профиля
			ТУ РБ 04778771.001 ТУ РБ 400074854.037	Стержневая периодического серповидного

				профиля
S1200	A1200	A-VII	ТУ РБ 400074854.037	Стержневая периодического серповидного профиля
			ТУ РБ 04778771.001	Стержневая периодического кольцевого профиля
S1400	Ø3, Ø4, Ø5 В-II	Ø3, Ø4, Ø5 В-II	ГОСТ 7348 -81	Проволока гладкая
	Ø3, Ø4, Ø5 Вр-II	Ø3, Ø4, Ø5 Вр-II		Проволока вмятинами с

Для плоских элементов закладных изделий применяют прокат из углеродистой стали обыкновенного качества: сортовой и фасонный - по ГОСТ 535-2005; листовой - по ГОСТ 14637-89.

Вместо проката из углеродистой стали по ГОСТ 535-2005 допускается применение фасонного и листового проката из углеродистой и низколегированной стали для строительных стальных конструкций по ГОСТ 27772-88. Химический состав углеродистой стали обыкновенного качества по ГОСТ 380-2005, низколегированной стали по ГОСТ 19281-89.

Мостовые металлические конструкции.

Из горячекатаной малоуглеродистой мартеновской стали (ГОСТ6713-53). Стали строительные легированные улучшенной свариваемости. 09Г2С, 15ХСНД, и др – для мостостроения

-
- Клепаные конструкции мостов – мартеновские Ст 3мост
- О высоких механических свойствах их дефектов, мелкозернистости.
- О термической обработке в последнее время строители стали, что ↑ тв на 20-30% и ↓ вес конструкции на 20-30%.
- Строительство стали упрочняют.

3 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

3.1 Общие сведения

Многие физические свойства металлов зависят от их внутреннего строения. Атомы имеют массивное ядро, состоящее из протонов и нейтронов, вокруг которого в пустом пространстве движутся электроны. Атомы очень малы – их размеры порядка 10^{-10} – 10^{-9} м, а размеры ядра еще примерно в 100 000 раз меньше (10^{-15} – 10^{-14} м). Валентные электроны (на внешних орбитах) слабо связаны с ядром.

Основная практическая задача металловедения – изыскание оптимального состава и обработки металлов и сплавов для получения заданных свойств.

Свойства материалов, металлов

Различают:

- физические
- химические
- механические
- технологические
- эксплуатационные

свойства, которые определяют сферы их применения.

Физические свойства металлов – это плотность, электро- и теплопроводность, температуры плавления, кипения, испарения, магнитность, температурные коэффициенты линейного и объемного расширения и др. Физические свойства металлов обусловлены составом и структурой материалов.

К химическим свойствам относят способность металлов к химическому взаимодействию с агрессивными средами.

Технологические свойства характеризуют способность материалов подвергаться различным видам горячей и холодной обработки и важны для выбора способов формообразования и получения заготовок деталей машин.

Свариваемость – способность материалов образовывать качественные неразъемные сварные соединения без дефектов и с высокой прочностью.

Деформируемость – способность материала принимать требуемую форму без разрушения в результате пластической деформации.

Прокаливаемость – способность металла воспринимать закалку на некоторую глубину от поверхности.

Эксплуатационные свойства – это свойства материала непосредственно влияющие на показатели, характеризующие служебное назначение машины.

Коррозионная стойкость – сопротивляемость материала воздействию агрессивных сред (кислотных, щелочных, солевых и др.)

Жаропрочность – способность материала сохранять требуемые механические свойства при высоких рабочих температурах.

Жаростойкость – способность материала сопротивляться окислению в газовой среде при высоких температурах.

Хладостойкость – способность материала сохранять требуемую пластичность и ударную вязкость при низких рабочих температурах.

Антифрикционность – способность материала прирабатываться по трущимся поверхностям к другому материалу.

Механические свойства характеризуют способности материалов противостоять механическим нагрузкам и играют определяющую роль при выборе материалов для изготовления деталей машин в машиностроении.

К ним относят прочность, упругость, пластичность, ударную вязкость, твердость и выносливость.

По этим свойствам можно провести сравнительную оценку различных материалов, а также контроль их качества на производстве при изготовлении изделий.

Механические свойства определяются в процессе механических испытаний.

Так, например, сварные соединения испытывают на растяжения, ударную вязкость, изгиб или сплющивание.

По характеру изменения во времени нагрузки могут быть статическими, динамическими и повторно-переменными.

Статическая нагрузка – это однократно приложенная нагрузка, плавно и относительно медленно возрастающая от нуля до своей максимальной величины. Статические нагрузки подразделяют на постоянные и временные, последние могут быть подвижными и неподвижными (например, масса стеллажей и бункеров в складских помещениях).

Динамическая (ударная) нагрузка — это однократно приложенная нагрузка, действующая на материал резко и с большой скоростью возрастающая от нуля до своей максимальной величины.

Повторно-переменная нагрузка — это нагрузка, многократно прикладываемая к материалу, причем скорости возрастания и убывания нагрузки могут быть различные.

По направлению действия различаются растягивающие, сжимающие, изгибающие, скручивающие и срезающие нагрузки (**рисунок 32**).

Растягивающими являются равные по величине нагрузки, приложенные к центрам тяжести концевых сечений прямолинейного бруса и направленные в противоположные друг от друга стороны вдоль главной оси бруса (*a*).

При прямо противоположном направлении сил P нагрузки являются сжимающими (*б*).

Изгибающие нагрузки действуют перпендикулярно оси в плоскости симметрии прямолинейного бруса (*в*).

Срезающие - это нагрузки, вызывающие скольжение (сдвиг) одних частей материала относительно других в плоскости сечения (*г*).

Скручивающие нагрузки — пара сил, т.е. две равные по абсолютному значению и противоположные по направлению параллельные силы, действующие в плоскостях поперечных сечений стержня (δ).

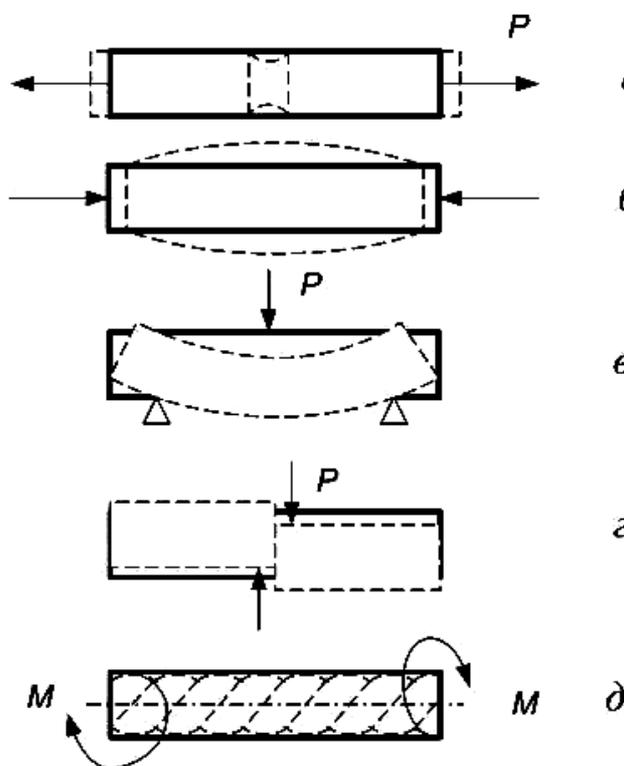


Рисунок 32 – Механические испытания образцов

При эксплуатации материалов возможна реализация нескольких схем одновременно.

При приложении нагрузки в твердом теле возникают напряжения и деформации.

Напряжение – это величина нагрузки P [Н], отнесенная к единице площади сечения F [мм²] испытываемого образца:

$$\sigma = \frac{P}{F}, \text{ МПа} \quad (7)$$

Напряжения могут быть нормальными и касательными. Действительными (рабочими) напряжениями считаются те, которые фактически будут существовать.

Предельно-опасные напряжения возникают тогда, когда внутренние силы (силы молекулярного противодействия) достигли такого значения, при котором нарушается работоспособность детали в силу появления необратимых пластических деформаций (для пластичных металлов) либо разрушения (для хрупких металлов).

Допускаемые напряжения — это напряжения, обеспечивающие нормальную и безопасную работу изделий и конструкций, они в несколько раз меньше предельно опасных напряжений и характеризуются нормативным коэффициентом запаса прочности.

Таким образом, прочность любой детали обеспечена, если действительные напряжения меньше или равны допускаемым напряжениям.

Внутренние напряжения подразделяют на напряжения I рода, уравнивающиеся в объеме всего тела (макронапряжения); II рода, уравнивающиеся в объеме одного зерна (кристаллита) или нескольких блоков (микронапряжения); III рода, уравнивающиеся в объемах порядка размеров кристаллической ячейки (субмикроскопические).

Приложенные к телу внешние силы вызывают деформацию. Деформация – изменение формы и размеров материалов под действием нагрузки. В твердых телах различают два основных вида деформаций – упругую и пластическую, физическая сущность которых различна.

3.2 Определение механических свойств при растяжении

Для определения прочности, упругости и пластичности чаще всего материалы подвергают испытанию на растяжение на специальных машинах (например, Р – 20, Р – 50 или зарубежных фирм Инстрон, Цвик и др.).

Стандартные образцы (ГОСТ 1497 – 84) круглой или плоской формы подвергают растяжению постоянно фиксируя при этом величину нагрузки и степень деформации записывая их прибором – самописцем в виде диаграммы (рисунок 33).

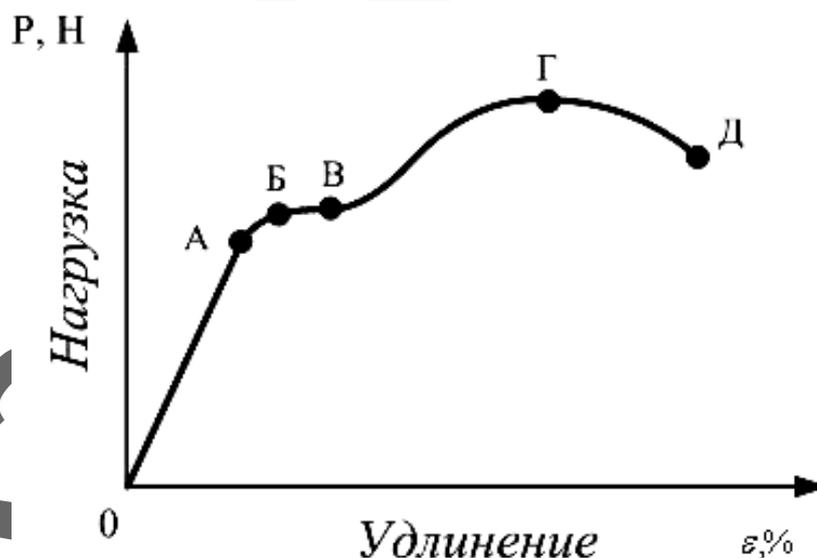


Рисунок 33 – Диаграмма растяжения

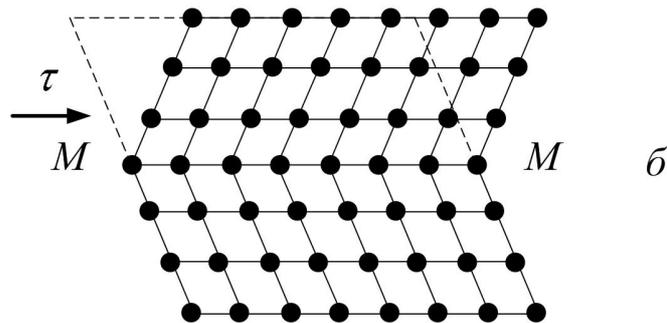
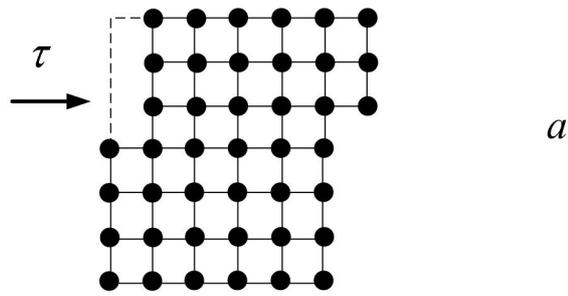
На диаграмме растяжения (см. рисунок 33) можно выделить несколько характерных участков:

Участок 0-А – зона упругих деформаций. Под действием приложенных сил происходит только незначительное смещение атомов или поворот блоков кристалла. После снятия нагрузки, смещенные атомы под действием сил притяжения или отталкивания возвращаются в исходное равновесное состояние, и кристаллы приобретают свою первоначальную форму и размеры. Упругая деформация характеризуется прямо пропорциональной зависимостью от напряжения и упругим изменением размеров межуатомных расстояний.

Участок А-Б – начало пластических деформаций в отдельных зернах.

Участок Б-Г – упруго-пластические деформации (у нескольких материалов сталь ст.1, ст.2 может наблюдаться площадка текучести материала – участок Б-Г). При снятии нагрузки устраняется лишь упругая составляющая деформации. Пластическая часть деформации остается. Пластическая (остаточная, необратимая) деформация, остающаяся после снятия нагрузки, связана с перемещением атомов внутри кристаллов на относительно большие расстояния и вызывает остаточные изменения формы, структуры и свойств без макроскопических нарушений сплошности металла. Пластическая деформация в кристаллах может осуществляться скольжением и двойникованием. Скольжение – это смещение отдельных частей кристалла (одной части относительно другой) под действием касательных напряжений, когда эти напряжения в плоскости и направлении скольжения достигают определенной критической величины (рисунок 34, а). Двойникование – это перестройка при деформации части кристалла в новое положение, зеркально симметричное к недеформированной части кристалла относительно плоскости, называемой плоскостью двойникования ММ (рисунок 34, б). Скольжение (сдвиг) в кристаллической решетке протекает по наиболее плотно усеянным атомами кристаллическим плоскостям и кристаллографическим направлениям, где величина сопротивления сдвигу наименьшая. Это объясняется тем, что расстояние между соседними атомными плоскостями наибольшее, а связь между ними наименьшая.

Каф



а – сдвигом, б – двойникованием

Рисунок 34 – Схемы деформации

Участок Г-Д – стадия разрушения материала. При наличии данного участка после достижения точки Г (предела прочности) происходит образование шейки (местного утончения образца).

Прочность – способность материала сопротивляться разрушению под действием нагрузок. Она оценивается пределом текучести и пределом прочности.

Упругость – способность материала восстанавливать первоначальные формы и размеры после снятия нагрузки. Такая закономерность для материалов наблюдается при нагрузках до P_A .

Максимальное напряжение до которого материал ведет себя практически упруго (остаточная деформация не превышает выше 0,05%) называется пределом упругости:

$$\sigma_{0,05} = \frac{P_{0,05}}{F_0}, \text{ [МПа]} \quad (8)$$

где $P_{0,05}$ – нагрузка, Н,

F_0 – площадь поперечного сечения, мм².

Предел текучести физический (σ_τ) – это наименьшее напряжение, при котором образец деформируется без заметного увеличения нагрузки (участок Б-В, см. рисунок 33):

$$\sigma_{\tau} = \frac{P_{\tau}}{F_0}, [\text{МПа}] \quad (9)$$

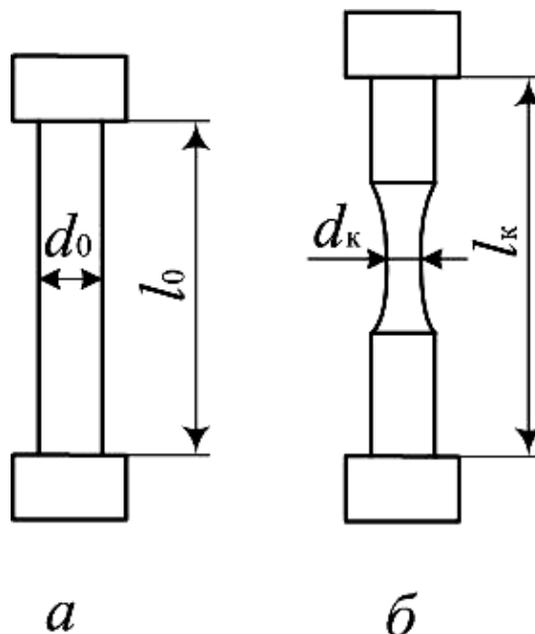
При этом для пластичных материалов, например, отожженной низкоуглеродистой стали наблюдается площадка текучести.

Малопластичные материалы не имеют площадки текучести, поэтому их характеризуют условным пределом текучести $\sigma_{0,2}$, т.е. таким напряжением, при котором остаточная деформация составляет 0,2%.

Предел прочности σ_b или временное сопротивление – это максимальное напряжение соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующее разрушению образца:

$$\sigma_{\sigma} = \frac{P_{\max}}{F_0}, [\text{МПа}] \quad (10)$$

В момент, соответствующий нагрузке P_{\max} появляется заметное местное сужение образца (шейка). Если до этого момента образец имел цилиндрическую форму, то теперь растяжение образца сосредоточивается в области шейки. Участку Г-Д соответствует быстрое уменьшение сечения шейки, вследствие этого растягивающая сила уменьшается, хотя напряжение растет (площадь сечения в шейке $F_k < F_0$; **рисунок 35**).



а – в исходном состоянии, б – после растяжения

Рисунок 35 – Образец для растяжения

При дальнейшей деформации шейка сужается и образец разрывается по наименьшему сечению F_k , где напряжения в действительности достигают наибольшего значения. Моменту разрыва соответствует точка Д, усилие

разрыва обозначим P_k . Отношение разрывающего усилия к действительной площади сечения в месте разрыва F_k называется истинным сопротивлением разрыву:

$$S_k = \frac{P_k}{F_k}, [\text{МПа}] \quad (11)$$

Аналогичным образом, меняя схему нагружения (изгиб, сжатие, кручение), можно определить пределы прочности материалов при $\sigma_{и}$, $\sigma_{сж}$, $\sigma_{кр}$.

Пластичность – способность материала изменять форму и размеры под действием внешних сил, при этом не разрушаясь. Пластичность оценивается относительным удлинением δ и относительным сужением ψ .

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad (12)$$

$$\psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} \cdot 100\% \quad (13)$$

где l_k , l_0 – длина образца до растяжения и после соответственно, мм
 F_0 , F_k – площадь сечения образца до растяжения и после соответственно, мм²

Чем пластичнее материал, тем больше значение ψ и δ . У хрупких материалов они стремятся к нулю.

3.3 Ударная вязкость

Ударная вязкость – способность материала сопротивляться ударной динамической нагрузке.

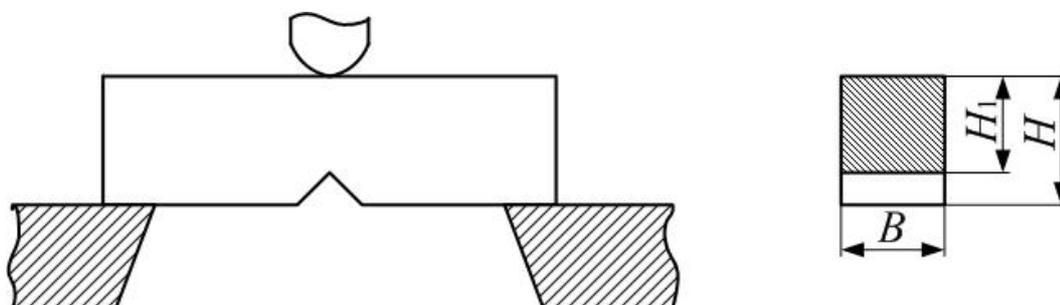


Рисунок 36 – Схема процесса испытания образца на ударную вязкость

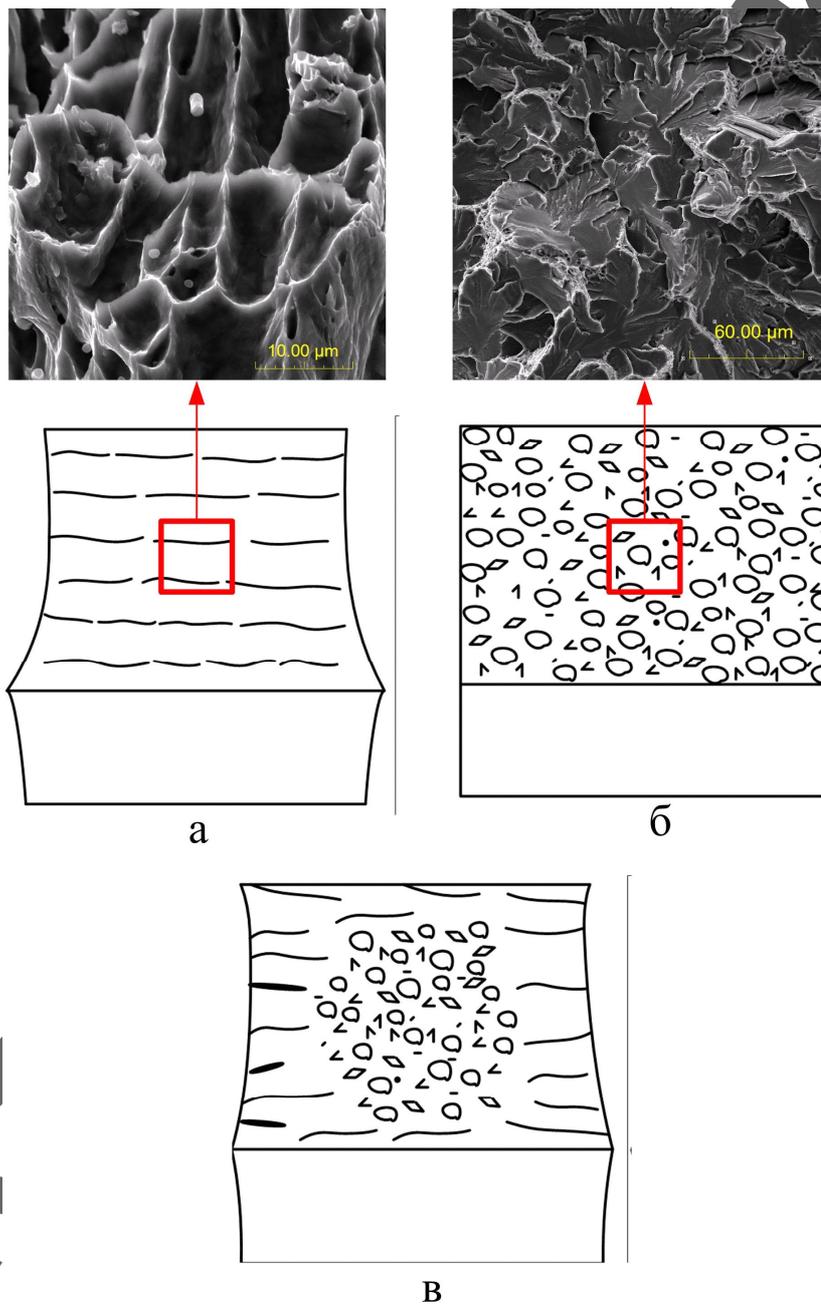
Под ударной вязкостью следует понимать работу удара, отнесенную к начальной площади поперечного сечения образца в месте концентратора.

$$KC = \frac{K_0 - K_1}{F_0} = \frac{K}{F_0}, [\text{Дж/см}^2] \quad (14)$$

где K – работа удара, Дж;

F_0 – площадь поперечного сечения образца в месте концентратора, см^2 .

ГОСТ 9454-73 предусматривает 20 типов образцов. Различают КСУ, КСВ, КСТ. Разрушение при ударной вязкости может быть хрупким, вязким или смешанным (рисунок 37).



а – хрупкий излом, б – вязкий, в – смешанный

Рисунок 37 – Схематическое представление вида излома

Вязкому разрушению предшествует значительная пластическая деформация.

Степень хрупкости зависит не только от природы материала, но и многих других факторов (размеров зерна, наличия концентраторов напряжений, микродефектов, габаритов, скорости приложения нагрузки). Одним из главных факторов степени хрупкости является температура. Температура перехода из вязкого в хрупкое состояние – называется порог хладноломкости. Хрупким разрушение – это когда в сечении излома более чем 50% хрупкой составляющей.

3.4 Твердость материалов

Твердость – способность материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого тела или, что равнозначно, сопротивляться пластической деформации.

Существует несколько десятков способов определения твердости материалов (наиболее широко применяются способы Бринелля, Роквелла, Виккерса, Польди, Жора и др.).

3.4.1 Статические методы определения твердости

Метод Бринелля ГОСТ 9012-59 основан на внедрении индентера в виде шарика в испытуемый образец, и по диаметру отпечатка можно определить значение твердости.

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \text{ МПа} \quad (15)$$

где P – усилие вдавливания, Н

D и d – диаметр индентера и диаметр отпечатка, соответственно, мм

Однако зачастую используются условные единицы. Для чего значение необходимо разделить на 10. Для упрощения проведения измерений по диаметру отпечатка из составленных таблиц без расчетов определяют значение твердости по Бринеллю.

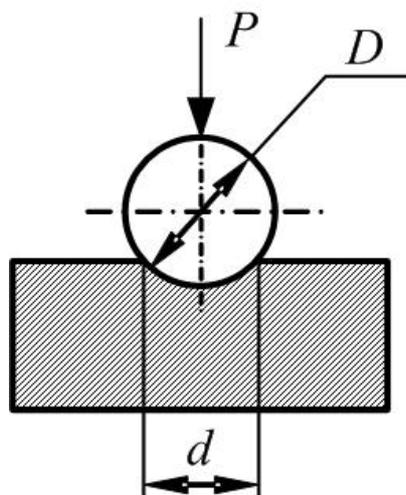


Рисунок 38 – Схематическое представление метода измерения твердости по Бринеллю

Метод Бринелля позволяет измерять твердость в пределах от 8 до 450 единиц *HB* стальным закаленным шариком и от 450 до 650 шариком из твердого сплава.

Метод Роквелла ГОСТ 9013-59. Для вдавливания в материал используют индентор в виде алмазного или твёрдосплавного конуса с углом при вершине 120° , а также закаленного шарика диаметром 1,588 мм. Шариковый индентор используется для измерения твёрдости металлов до 250 *HB*. Индентор в виде алмазного конуса используется для измерения твердости закаленных сталей и других очень твердых материалов. Применение различных инденторов и усилий вдавливания позволяет использовать 9 способов измерения твёрдости по Роквеллу, которые обозначаются *HRA*, *HRB*, *HRC*, *HRD*, *HRE*, *HRF*, *HRG*, *HRH*, *HRK*. В отличие от метода измерения твердости по Бринеллю при измерениях по Роквеллу не нужно определять диаметр отпечатка, а данные снимаются с циферблата прибора.

Метод Виккерса ГОСТ 2999-75. Осуществляется вдавливанием (с нагрузкой от 49 до 1176 Н) четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° в испытываемую поверхность образца. Для определения значения твердости проводят измерение диагоналей сформировавшегося отпечатка.

$$HV = \frac{P}{F} = 1,854 \frac{P}{d^2}, [\text{МПа}] \quad (16)$$

где P – нагрузка вдавливания, Н

d – среднее арифметическое двух диагоналей отпечатка, мм

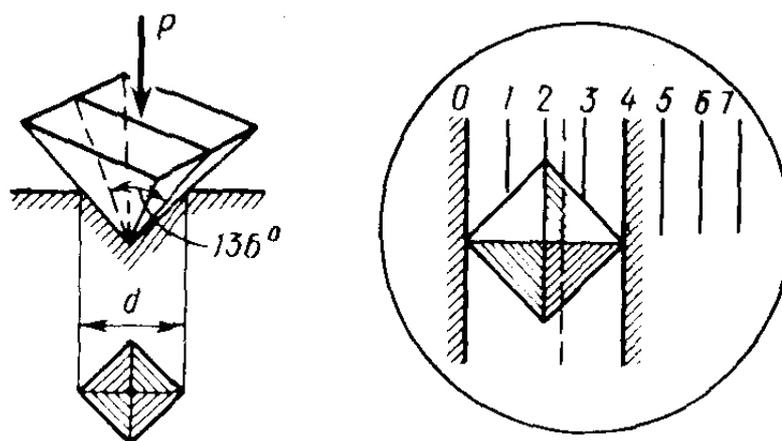


Рисунок 39 – Схематическое представление способа измерения твердости по Виккерсу

Твердость по Виккерсу также как и по Бринеллю определяют табличным способом. До 4000 НВ твердости измеренные по методу Бринелля и Виккерса совпадают.

Микротвердость — это сопротивление пластическому вдавливанию твердого индентора в плоскую поверхность образца или изделия. В качестве индентора обычно используют алмазную пирамиду.

Определение микротвердости отличается от обычных измерений твердости очень малыми нагрузками от 147 до 4905 мН и малыми размерами отпечатка (ГОСТ 9450-76).

Микротвердость позволяет оценивать свойства отдельных структурных составляющих, очень тонких поверхностных слоев, покрытий, фольги, тонкой проволоки, мелких деталей механизмов часов и приборов, металлических нитей, искусственных оксидных пленок, а также очень хрупких тел (стекло, эмалей и др.), которые растрескиваются при использовании обычных методов оценки твердости.

Микротвердость определяется по аналогии с твердостью по Виккерсу только нагрузка P измеряется в мН, а диагональ отпечатка в мкм. Записывается, например $H_{50}=240$, что означает микротвердость 240 единиц при нагрузке на индентор 49 мН.

3.4.2 Динамические методы определения твердости

Метод Польди. Измерение твердости методом ударного отпечатка. Применяется для массивных деталей и конструкций, когда другие способы неприменимы (ГОСТ 18661-73).

Для измерения твердости служит прибор (рисунок 40, а), состоящий из корпуса 4, бойка 3, шарика 1, пружины 2. В прибор закладывают эталон 5 (стальной брусок, твердость которого известна), а прибор устанавливают на поверхность исследуемой детали 6. При ударе молотка по верхней части бойка 3 шарик диаметром 10 мм вдавливается одновременно в испытываемую деталь и эталон, образуя при вдавливании лунки (рисунок 40, б).

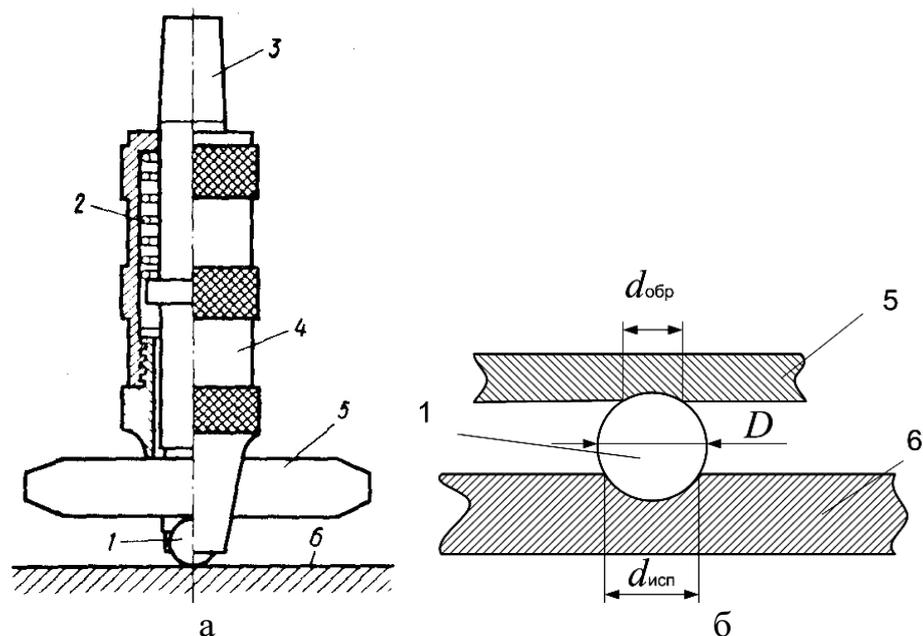


Рисунок 40 – Прибор (а) для испытания твердости и схема (б) испытания металлов методом ударного отпечатка

Чтобы вычислить твердость, измеряют диаметры отпечатков на образце и эталоне и сравнивают их. Твердость детали будет тем выше, чем меньше на ней поверхность отпечатка в сравнении с отпечатком на эталон. Число твердости НР, определенное методом ударного отпечатка, выражается в единицах Бринелля [Н/мм^2 (кгс/мм^2)].

$$HP = H_9 \frac{F_9}{F_{\text{и}}} = H_9 \frac{(D - \sqrt{D^2 - d_9^2})}{(D - \sqrt{D^2 - d_{\text{и}}^2})}, \quad (17)$$

где H_9 – значение твердости по Бринеллю эталона,
 F_9 и $F_{\text{и}}$ – площадь поверхности отпечатка на эталоне и испытуемом образце, мм^2

D – диаметр шарика, (10 мм)

d_9 и $d_{\text{и}}$ – диаметр отпечатка эталона и испытуемого образца, мм

Определение твердости материалов по методу упругого отскока (метод **Шора**). Твердость оценивается в условных единицах, пропорционально высоте отскока бойка (ГОСТ 23273-78). Шкала имеет 140 делений для оценки высоты отскока. Достоинствами этого метода являются простота обращения с прибором, высокая производительность, возможность проверки шлифованных деталей без нарушения качества поверхности.

Важным является тот факт, что существует взаимосвязь всех механических свойств материалов. Например, предел прочности связан с твердостью $\sigma_s = k \cdot HB$.

4. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ, ЖАРОСТОЙКИЕ И ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ

Коррозионностойкие стали и сплавы обладают стойкостью против электрохимической и химической коррозии (атмосферной почвенной, щелочной, кислотной, солевой), межкристаллитной коррозии, коррозии под напряжением и т.д.

Жаростойкие стали и сплавы обладают стойкостью против химического разрушения поверхности в газовых средах при температурах выше 550 °С, работают в нагруженном или слабонагруженном состояниях.

Жаропрочные стали и сплавы способны работать в нагруженном состоянии при высоких температурах в течение определенного времени и обладают при этом достаточной жаростойкостью. Поставляются термически обработанными (отжиг или высокий отпуск)

Высоколегированные коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные стали подразделяются на структурные классы: аустенитный, ферритный, мартенситный, аустенитно-ферритный, аустенитно-мартенситный, мартенситно-ферритный.

Легированная сталь - сталь, которая кроме обычных примесей содержит элементы, специально вводимые в определённых количествах для обеспечения требуемых физических или механических свойств. Эти элементы называются легирующими (таблица 4). Стоящая за буквой цифра обозначает среднее содержание элемента в процентах. Если элемента содержится менее 1 %, то цифры за буквой не ставятся. Первые две цифры указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента, если цифра одна, то содержание углерода в десятых долях процента.

Таблица 4 – Влияние легирующих элементов на свойства сталей

Марк пров ка	Элемент		Влияние легирующего элемента на свойства стали
Б	ниобий	Nb	Улучшает кислотостойкость и способствует уменьшению коррозии в сварных конструкциях.
В	вольфрам	W	Образует в стали очень твердые соединения – карбиды, резко увеличивающие твердость и красностойкость стали. Вольфрам препятствует росту зерен при нагреве, способствует устранению хрупкости при отпуске.
Г	марганец	Mn	Для увеличения прокаливаемости в хромокремнистые стали вводят марганец в количестве 0,8 – 14%. Присутствие в стали марганца приводит к некоторому понижению ее ударной вязкости и запаса вязкости, но при сохранении относительно высокого уровня механических свойств прокаливаемость стали резко возрастает.
Д	медь	Cu	Увеличивает антикоррозионные свойства
К	кобальт	Co	Кобальт является активным упрочнителем аустенитных сталей, особенно при наличии в них других легирующих элементов, вызывающих дисперсное затвердевание. Повышает жаропрочность, магнитные свойства, увеличивает сопротивление удару.
М	молибден	Mo	Увеличивает красностойкость, упругость, предел прочности на

Марк иров ка	Элемент		Влияние легирующего элемента на свойства стали
			растяжение, антикоррозионные свойства и сопротивление окислению при высоких температурах.
Н	никель	Ni	Введением никеля сильно повышается прокаливаемость хромокремнистых сталей и хромансиров. Получаемые в результате этого стали широко используются для деталей больших сечений. Для этих же целей находят применение хромоникелемолибденовые стали. Однако, область их применения сужается за счет кремнесодержащих сталей. Исключением являются стали для цементируемых деталей. Наиболее широко здесь используются хромистые, никелевые, хромоникелевые и хромоникелемолибденовые стали.
С	кремний	Si	Кремний вводится в сталь в количестве 1,0—1,8%. Он положительно влияет на ударную вязкость и запас вязкости стали, понижает ее чувствительность к перегреву и сильно повышает температуру превращения мартенсита в троостит при отпуске стали. Это позволяет повысить температуру низкого отпуска и уменьшить остаточные напряжения закалки. Однако кремний слабо влияет на прокаливаемость стали. По прокаливаемости кремнистые стали мало отличаются от обычных углеродистых сталей. В связи с этим, конструкционные стали помимо кремния легируют еще другими элементами.
Т	титан	Ti	Повышает прочность и плотность стали, способствует измельчению зерна, улучшает обрабатываемость и сопротивление коррозии.
Ф	ванадий	V	Повышает твердость и прочность, измельчает зерно. Увеличивает плотность стали.
Х	хром	Cr	Чаще всего для легирования используется хром в количестве 1,0—1,8%. Хромокремнистые стали обладают высокими механическими свойствами, малой склонностью к перегреву, но прокаливаемость недостаточна. Обеспечивает высокие антикоррозионные свойства стали как при низких, так и при высоких температурах, а также жаростойкость стали (окалиностойкость).
Ю	алюминий	Al	Повышает жаростойкость и окалиностойкость.

Коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные сплавы подразделяются на сплавы:

- на железоникелевой основе (ХН35ВТ, ХН35ВТЮ, ХН32Т, ХН38ВТ, ХН28ВМАБ, 06ХН28МДТ, 03ХН28МДТ, 06ХН28МТ и др.);

- на никелевой основе (Н70МФ, ХН65МВ, ХН60ВТ, ХН60Ю, ХН70Ю, ХН70ВМЮТ, ХН70МВТЮБ, ХН70ВМТЮФ, ХН62МВЮО, ХН55ВМТКЮ и др.).

В марках сплавов указывается только содержание никеля. По свойствам и назначению сплавы подразделяются на коррозионностойкие (06ХН28МДТ, 03ХН28МДТ, Н70МФ, ХН58В, ХН65МВУ и др.), жаростойкие (ХН38ВТ, ХН28ВМАБ, ХН60ВТ, ХН60Ю, ХН70Ю и др.) и жаропрочные (ХН35ВТ, ХН35ВТЮ, ХН32Т, ХН38ВТ, ХН60ВТ, ХН60Ю, ХН70Ю, ХН70ВМЮТ, ХН70МВТЮБ, ХН70ВМТЮФ, ХН62МВКЮ, ХН55ВМТКЮ и др.). Отсюда видно, что у многих сплавов может быть не одно назначение.

Коррозионностойкие сплавы ХН65МВУ применяются при изготовлении теплообменников, реакторов. Жаростойкие сплавы

применяются при изготовлении деталей газовых турбин, например, ХН38ВТ (детали газовых систем), ХН28ВМАБ (листовые детали турбин), ХН70Ю (детали газопроводных систем). Жаропрочные сплавы также используются для изготовления ответственных деталей газовых турбин, например, ХН70ВМЮТ, 26ХН3М2ФА (лопатки газовых турбин, крепежные детали с весьма длительным сроком службы), ХН60ВТ (листовые детали турбин с ограниченным сроком службы), ХН62МВКЮ (лопатки, диски турбин с длительным сроком службы), ХН70МВТЮБ (листовые детали, газопроводы, работающие при умеренных напряжениях, с ограниченным сроком службы).

- 15Х6СЮ, мартенситно-ферритного класса (детали котельных установок, трубы);

- 40Х9СА, мартенситного класса (трубки рекуператоров, теплообменники, колосники, крепежные детали);

- 12Х25Н16Г7АР, аустенитного класса (детали газопроводных систем, изготавливаемые из тонких листов, ленты, сортового проката);

- 12Х18Н10Т, аустенитного класса (сварные аппараты и сосуды, работающие в разбавленных растворах азотной, уксусной, фосфористой кислот, растворах щелочей и солей; детали, работающие под давлением при температурах от -196 до 600 °С, а при наличии агрессивных сред – до 350 °С) и др.

Теплоустойчивые стали перлитного и мартенситного классов предназначены для деталей, работающих в нагруженном состоянии при температуре до 600 °С в течение длительного времени. Перлитные теплоустойчивые стали предназначены для длительной эксплуатации при температурах 450-580 °С; применяются в основном в котлотурбостроении для изготовления паропроводных и пароперегревательных труб.

Примеры марок сталей:

- 12МХ, 12Х1МФ (трубы пароперегревателей трубопроводов, коллекторных установок высокого давления, поковки для котлов и паропроводов, детали цилиндров газовых турбин);

- 20Х1М1Ф1ТР (применяется для длительной – сотни тысяч часов эксплуатации при 450-580 °С в качестве паропроводных и пароперегревательных труб, крепежных деталей турбин и фланцевых соединений в котлотурбостроении).

Мартенситные теплоустойчивые стали предназначены для изделий, работающих при температурах 450-600 °С; отличаются от перлитных сталей повышенной жаростойкостью в атмосфере пара или топочных газов.

Примеры марок сталей:

- 12Х8ВФ (трубы печей);

- 40Х9С2 (крепежные детали).

Мировые производители высоколегированных сталей и сплавов: Special Metals Corporation group, United Technologies Corp, Astralloy Steel Products, Inc, Mond Nickel Company выпускают под своими марками материалы и детали для производителей ПГУ (таблицы 5-7).

Таблица 5 – Химсостав деформируемых жаропрочных сплавов на никелевой основе

Сплав	Содержание химических элементов, %										
	Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Nb	C	B	Zr	др.элементы
Inconel X-750	73,0	18,0	-	-	0,8	2,5	0,9	0,04	-	-	6,8 % Fe
Udimet 500	53,6	18,0	18,5	4,0	2,9	2,9	-	0,08	0,006	0,05	
Udimet 700	53,4	15,0	18,5	5,2	4,3	3,5	-	0,08	0,03	-	
Waspaloy	58,3	19,5	13,5	4,3	1,3	3,0	-	0,08	0,006	0,06	
Astraloy	55,1	15,0	17,0	5,2	4,0	3,5	-	0,06	0,03	-	
Rene 41	55,3	19,0	11,0	10,0	1,5	3,1	-	0,09	0,005	-	
Nimonic 80A	74,7	19,5	1,1	-	1,3	2,5	-	0,06	-	-	
Nimonic 90	57,4	19,5	18,0	-	1,4	2,4	-	0,07	-	-	
Nimonic 105	53,3	14,5	20,0	5,0	1,2	4,5	-	0,2	-	-	
Nimonic 115	57,3	15,0	15,0	3,5	5,0	4,0	-	0,15	-	-	

Таблица 6 – Химсостав литейных жаропрочных сплавов на никелевой основе

Сплав	Содержание химических элементов, %										
	Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Nb	C	B	Zr	др. элементы
B-1900	64,0	8,0	10,0	6,0	6,0	1,0	-	0,10	0,015	0,1	4,0 % Ta
MAR-M200	60,0	9,0	10,0	-	5,0	2,0	1,0	0,13	0,015	0,05	12,0 % W
Inconel 738	61,0	16,0	8,5	1,7	3,4	3,4	0,9	0,12	0,01	0,10	1,7 % Ta, 3,6 % W
Rene 77	58,0	14,6	15,0	4,2	4,3	3,3	-	0,07	0,016	0,04	
Rene 80	60,0	14,0	9,5	4,0	3,0	5,0	-	0,17	0,015	0,03	4,0 % W

Таблица 7 – Содержание химических элементов в рабочих лопатках последних ступеней паровых турбин

Марка стали	Содержание химических элементов, %										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Ni	S	P	
12X13, 12X13-III (1X13-III) (ЭЖ1)	0,09- 0,15	≤0,60	≤0,60	12,0- 14,0	-	-	-	≤0,50	≤0,025	≤0,03	
20X13, 20X13-III (ЭЖ2)	0,16- 0,24	≤0,60	≤0,60	12,0- 14,0	-	-	-	≤0,50	≤0,025	≤0,03	
1X11MФ, 1X11MФ-III (X11MФ)	0,12- 0,19	≤0,5	≤0,70	10,0- 11,5	0,60- 0,80	0,25- 0,40	-	-	≤0,025	≤0,03	
15X11MФ, 15X11MФ-III	0,12- 0,19	≤0,5	≤0,70	10,0- 11,5	0,60- 0,80	0,25- 0,40	-	≤0,60	≤0,025	≤0,03	

13X11H2B2MФ-Ш (ЭИ961-Ш)	0,10-0,16	≤0,60	≤0,60	10,5-12,0	0,35-0,50	0,18-0,30	1,60-2,00	1,50-1,80	≤0,025	≤0,03
-------------------------	-----------	-------	-------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	--------	-------

Ещё в начале XX века компанией Хэйнс (англ. Haynes) были получены патенты на сплавы системы Co – Cr и Co – Cr – W. Эти сплавы, именуемые «стеллитами» использовались вначале для производства режущего инструмента и износостойких деталей. В 1930-х годах был разработан литейный Co – Cr – Mo сплав HS-21 начал использоваться десятилетие спустя в турбонагревателях и газовых турбинах. Тогда же начали использовать сплав системы Co – Ni – Cr для направляющих лопаток газотурбинных двигателей. В 1943 г. был разработан литейный сплав Co – Ni – Cr – W (X-40) также применяемый при изготовлении лопаток. Отечественные производители для защиты от капельной эрозии в паровых установках последних ступеней используют стеллит марки ВЗК, который напаивается или приваривается к рабочей кромке лопатки. Стеллит в последнее время вытеснился сплавами на никелевой основе.

Нимоник — никелевый жаропрочный сплав для изготовления деталей газотурбинных двигателей, работающих при высоких температурах.

Сплав относится к группе гомогенных, не упрочняемых термической обработкой. Хорошо сваривается различными видами сварки. Сплав D S используется в тех случаях, когда от деталей требуется повыш. стойкость в углеродсодержащих средах при высоких температурах. Является наиболее экономичным сплавом (содержит ок. 40% Fe), вследствие добавки кремния обладает высокой окалин стойкостью. Сплавы 80, 80А, 90, 95, 100, 105, 115 относятся к группе высокожаропрочных сплавов с интерметаллидным упрочнением; их жаропрочность тем выше, чем выше степень легирования. Для изготовления рабочих лопаток газотурбинных двигателей вначале применялся сплав 80, но был вскоре заменен более совершенным сплавом 80А; в наст. время этот сплав служит для изготовления рабочих лопаток низших ступеней двигателя. Сплавы 90, 95 имеют более высокую жаропрочность вследствие присадки 15—21% кобальта, а также добавок алюминия и титана. Сплавы 100, 105 при такой же жаропрочности имеют меньшее содержание хрома и титана и повышенного содержание алюминия (до 5%). Сплав 80 применяется при 650—730°, с высокими напряжениями, а при умеренных напряжениях — до 850°С. Сплав 90 применяется до 900°С, а сплавы 100, 105, 115 при 900 – 1000°. Используется в газовых турбинах для колец, корпусов и в различных листовых изделиях.

Ротор газотурбинного агрегата (компрессора и ГТ) вращается в опорных подшипниках, рабочие поверхности которых изготовлены из баббита. Баббит — антифрикционный сплав на основе олова или свинца, предназначенный для использования в виде слоя, залитого или напыленного по корпусу вкладыша подшипника. Одним из лучших антифрикционных материалов, применяемых в подшипниках скольжения паровых турбин, является баббит марки Б-83 (ГОСТ 1320-74). Это – сплав на основе олова (82 – 84%) с добавкой сурьмы (11 – 12%) и меди (5 – 6%). Сплав обладает

малым коэффициентом трения; легко прирабатывается; имеет хорошую теплопроводность, высокую ударную вязкость и совместимость с маслом.

Кафедра "МИЭ"

5. КЕРАМИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Повышение температуры в ГТУ требует разработки новых материалов. Металлы и их сплавы не могут выдержать свои прочностные свойства при высоких температурах. Ученые проводят разработку керамических материалов и технологий изготовления лопаток, сопловых решеток, камер сгорания, что позволит увеличить КПД и мощность установки. Ведется работа по повышению надежности их изготовления, а также по улучшению таких параметров, как вязкость и коррозионная стойкость материалов.

Например, камеры сгорания ГТУ фирмы Siemens имеют двухкорпусную конструкцию. Стабильность внешнего корпуса обеспечивается благодаря литым оболочкам из низколегированной стали, которые полностью охлаждаются выходящим из компрессора воздухом, что защищает их от деформации. Входящая в соприкосновение с горячими газами поверхность камеры сгорания представляет собой мозаичную облицовку в виде мелких плиток из металлокерамики. Плитки на более холодном корпусе имеют эластичное крепление и не подвержены деформациям под воздействием температурных градиентов.

Современной технологией защиты лопаток является плазменное напыление термобарьерных покрытий. Как правило, термобарьерное покрытие состоит из нескольких слоев — подслоя, слой $MeCrAlY$, слой керамики (часто применяют оксид циркония, стабилизированный иттрием). Для разных двигателей аттестованы вакуумное или атмосферное плазменное напыление, однако все современные разработки выполняются на атмосферной плазме, как более дешевой в эксплуатации. Эти покрытия позволяют удлинить срок работы лопаток при температуре газов свыше $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 15 тыс. ч. Конструкция проточной части позволяет заменить любую лопатку без извлечения ротора и дополнительной его балансировки.

Поскольку турбинные лопатки, изготовленные из литейных жаропрочных сплавов работают при высоких температурах и в агрессивной среде, возникает необходимость в их защите от горячей коррозии. С этой целью используют диффузионные покрытия двух типов, т.н. пакетная цементация и покрытия, наносимые в газовой фазе. В процессе покрытия происходит обогащение поверхностного слоя алюминием и образование алюминида никеля, как матрицы покрытия.

Научно-производственное предприятие «Уралавиаспецтехнология» нанесением многослойного вакуумно-плазменного покрытия высокотвердых нитридных соединений: $Ti-TiN$, $Zr-ZrN$

Более 40 лет ОАО «Турбоатом» использует предложенную ЦНИИТМАШем технологию электроискрового легирования рабочих кромок лопаток паровых турбин с использованием твердого сплава T15K6. ОАО ВТИ и БНТУ разработали технологию формирования композиционных металлокерамических покрытий ($TiC-Ni$, $TiC-Co$, $TiC-CrC-Co$), сочетающую процессы ЭИЛ и СВС (самораспространяющегося высокотемпературного

синтеза). Разработанный технологический процесс формирования композиционных металлокерамических покрытий может быть осуществлен:

- на облапаченном роторе непосредственно на турбоагрегате при вскрытой крышке цилиндра;
- на облапаченном роторе, находящемся на опорах ремонтной площадки;
- на новых, восстановленных или демонтированных лопатках в условиях цеха или мастерской (рисунок 41).



Рисунок 41 – Внешний вид лопатки паровой турбины с КМП на рабочей кромке

Современные технологии направлены на получение изделий с бездефектной структурой, что повышает их прочностные свойства. Технология прецизионного вакуумного литья обеспечивает изготовление полых лопаток со сложной системой охлаждающих каналов. Для уменьшения и предотвращения дефектов материала на границах зерна применяются лопатки с направленной кристаллизацией и монокристаллические лопатки (таблицы 8-9). Получаемые при этом преимущества по прочности обеспечивают возможность повышения допустимой температуры поверхности лопаток на 25 °С при направленной кристаллизации и на 50 °С – при монокристаллах (в итоге эта температура достигает 950 °С). Рабочие лопатки первой и второй ступеней ГТ выполняют монокристаллическими, третьей и четвертой — равноосным литьем.

Таблица 8 – Химический состав жаропрочных сплавов, полученных методами направленной кристаллизации

Сплав	Содержание химических элементов, %											
	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Ti	Al	Hf	B	Zr	C
MAR-M200+Hf	9,0	10,0	12,0	-	-	1,0	2,0	5,0	2,0	0,015	0,08	0,14
MAR-M246+Hf	9,0	10,0	10,0	2,5	1,5	-	1,5	5,5	1,5	0,015	0,05	0,15
MAR-M247	8,4	10,0	10,0	0,6	3,0	-	1,0	5,5	1,4	0,015	0,05	0,15
RENE 80H	14,0	9,5	4,0	4,0	-	-	4,8	3,0	0,75	0,015	0,02	0,08

Таблица 9 – Химический состав монокристаллических жаропрочных сплавов

Сплав	Содержание химических элементов, %								
	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Ti	Al	Hf
Pratt & Whitney № 1	10,0	5,0	4,0	-	12,0	-	1,5	5,0	-
Pratt & Whitney № 2 (3 % Re)	5,0	10,0	6,0	2,0	8,7	-	-	5,6	0,1
CMSX-2	8,0	5,0	8,0	0,6	6,0	-	1,0	5,5	-
SRR99	8,5	5,0	9,5	-	2,8	-	2,2	5,5	-

Кафедра "ММ"

6. ОГНЕУПОРНЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ (ВЕРМИКУЛИТ, ПЕРЛИТ, ТРЕПЕЛ), ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА (СВС) ДЛЯ ТЕПЛО- И ОГНЕЗАЩИТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

6.1. Термодинамическое моделирование СВС в системах «алюминий–вермикулит–углерод», «алюминий–перлит–углерод» и «алюминий–трепел–углерод»

Целью термодинамического моделирования (ТМ) является определение адиабатической температуры T_{ad} и равновесного состава системы при T_{ad} в процессе СВС в указанных системах и оценка возможного механизма взаимодействия при СВС.

В качестве основных сырьевых материалов для исследований в системе «алюминий–вермикулит–углерод» выбраны вермикулит Ковдорского месторождения (Мурманская обл.), пудра алюминиевая марки ПА-4 и сажа черная для резинотехнических изделий. Вермикулит имеет следующий состав, %¹: 38–49 SiO_2 ; 0–1,5 TiO_2 ; 20–23,5 MgO ; 0–0,5 Cr_2O_3 ; 12,5–17,5 Al_2O_3 ; 0,1–0,3 MnO ; 5,4–9,3 Fe_2O_3 ; 0–0,5 Cl ; 0–1,2 FeO ; 0–0,6 CO_2 ; 5,2–7,9 K_2O ; 0–0,2 S ; 0–0,8 Na_2O ; 5,2–11,5 H_2O (связанная вода в кристаллической решетке); 0,7–1,5 CaO .

Результаты термодинамического моделирования химически реагирующих гетерогенных систем на основе вермикулита показали, что в области составов, содержащих, мас.%, 50–60 вермикулита, 30–40 алюминия, 10 углерода, реализуется наиболее высокая температура СВС и обеспечивается наиболее полное реагирование компонентов с образованием максимально возможных количеств тугоплавких фаз SiC и Al_2O_3 , достаточно высокого содержания шпинели $MgAlO_4$ и некоторого количества карбида алюминия Al_4C_3 (рисунок 42).

¹ Здесь и далее по тексту, если не оговорено, приведены массовые проценты, мас.%

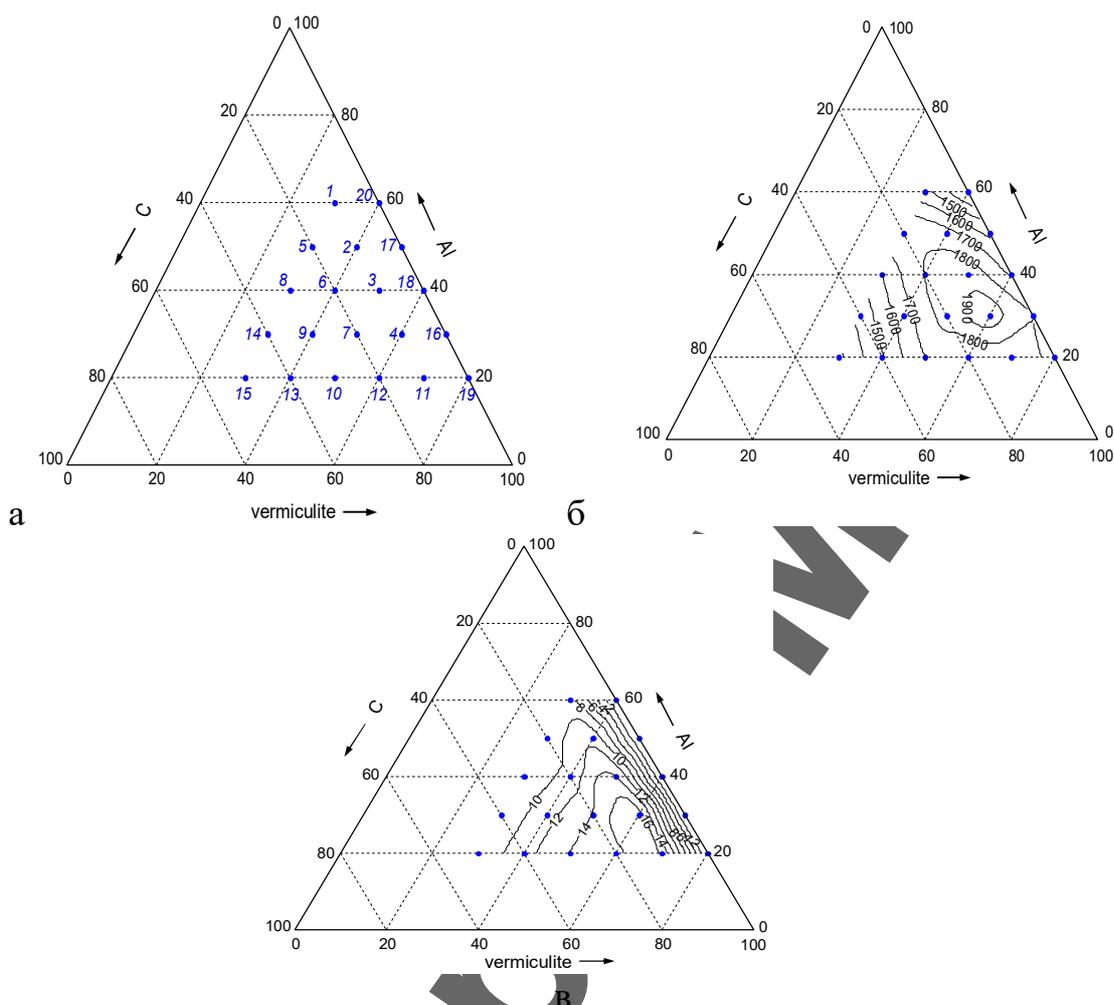


Рисунок 42 – Составы для ТМ адиабатического взаимодействия в системе «алюминий–вермикулит–углерод» (а), рассчитанная адиабатическая температура СВС (б) и концентрация карбида кремния SiC при T_{ad} (в) в виде изолиний на треугольной области

По результатам ТМ в системе «алюминий-вермикулит–углерод» есть смысл проводить СВС в двух областях составов:

1) область, близкая к точке 4, где реализуется наиболее высокая температура СВС ($T_{ad}=1958$ К). Это связано с тем, что при СВС неизбежно имеются теплопотери в окружающую среду, и проведение синтеза в указанной области может обеспечить наиболее полное реагирование с образованием максимально возможных количеств тугоплавких фаз SiC (16,8 %) и Al_2O_3 (16,8 %), достаточно высокого содержания шпинели $MgAlO_4$ (30 %) и некоторого количества карбида алюминия Al_4C_3 (7 %) (по данным ТМ варианта 1 – при отсутствии муллита и оксикарида алюминия), либо максимального количества SiC (16,8 %) и достаточно большой доли шпинели (35 %) и оксикарида Al_4O_4C (35,4 %) (по данным ТМ варианта 2 – с учетом формирования муллита и оксикарида алюминия). При этом, непрореагировавший алюминий отсутствует, а доля непрореагировавшего углерода составляет 2,6 % (по данным ТМ варианта 2);

2) область, близкая к точке 3, где температура адиабатического взаимодействия достаточно высока ($T_{ad}=1958$ К) и образуется максимальное

количество SiC (14,8 %) и значительно большая доля оксида алюминия Al_2O_3 (69%). При этом непрореагировавший алюминий и углерод отсутствует (по данным ТМ варианта 2).

Для исследований в системе «алюминий-перлит-углерод» использовали вспученный перлит Арагацкого месторождения (Армения) марок 75, 100, 150 с насыпной плотностью 75, 100, 150 кг/м³, соответственно. Вспученный перлит получают из природного минерала перлит (вулканическое стекло – разновидность обсидиана) путем нагрева с водой.

Основными компонентами перлита являются диоксид кремния SiO_2 (65–75%), оксид алюминия Al_2O_3 (10–16%), оксиды калия K_2O (до 5%), натрия Na_2O (до 4%), железа Fe_2O_3 (от долей до 3%), магния MgO (от долей до 1%), кальция CaO (до 2%), и связанная вода (2–6%). Для проведения ТМ нами выбран средний состав перлита: 73.5% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 2.5% K_2O , 2% Na_2O , 1.5% Fe_2O_3 , 0.5% MgO , 1% CaO и 4% H_2O .

Порошковые смеси «алюминий-перлит-углерод» готовили путём смешения в сухом виде исходных сырьевых компонентов до получения однородных смесей, которые затем просеивали через сито с размером ячейки 0,5 мм для повышения однородности.

Результаты ТМ химически реагирующих гетерогенных систем на основе вермикулита при использовании алюминия и углерода в качестве восстановителей показали, что в порошковой смеси состава, содержащего, мас. %: 77,5% перлит; 22,5% алюминий; 6% сажи (свыше 100% смеси), имеется термодинамическая возможность получения материала с высоким содержанием муллита (до 71%) и карбида кремния ($\approx 19\%$) практически без чистого восстановленного кремния и остаточного углерода (рисунок 43).

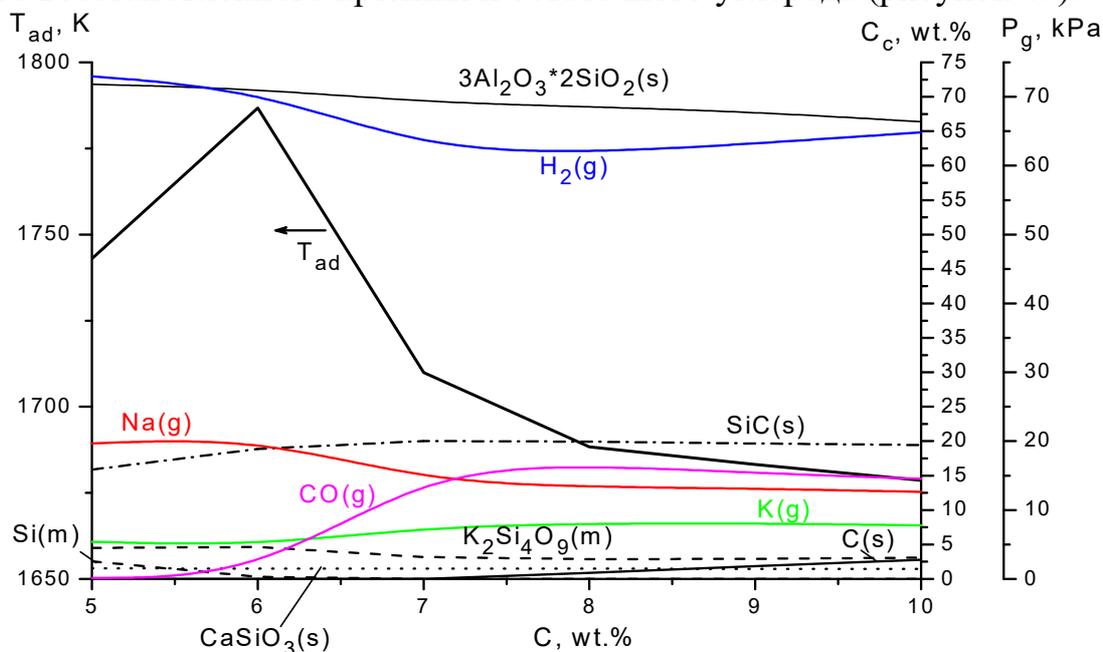


Рисунок 43 – Адиабатическая температура взаимодействия T_{ad} , K, равновесные составы конденсированных фаз (SiO_2 , Al_2O_3 , C, SiC, Al_4C_3 , $K_2Si_4O_9$) C_c , % масс., и парциальные давления основных компонентов газовой фазы (H_2 , CO, SiS) P_g , кПа, при T_{ad} при алюминотермическом восстановлении перлита; s - твердое состояние, l - жидкое, g - газообразное, c - конденсированные фазы (твердые и жидкие)

С целью определения адиабатической температуры и равновесного состава системы «алюминий-трепел–углерод» и оценки возможного механизма взаимодействия при СВС принят трепел месторождения «Стальное» Могилевской области (Республика Беларусь) при использовании алюминия и углерода в качестве восстановителей.

Трепел месторождения «Стальное», единственного в Беларуси, содержит повышенное количество цеолитов, поэтому относится к классу известковых. Минеральный состав: состоит из мельчайших зёрен опала, глинистых минералов, кварца и др.; эта горная порода по физико-химическим свойствам аналогична диатомиту (отличается от него отсутствием органических остатков) и поэтому визуально отличить его от диатомита невозможно.

Трепел Могилевской области Республики Беларусь отличается по своим свойствам от всех известных аналогов значительным содержанием кальцита, вследствие чего его часто называют карбонатным. Кроме этого, кремний, содержащийся в трепеле, находится в активном (аморфном) виде, т.е. отличается от кремния, содержащегося в кварцевом песке, отсутствием кристаллической решетки. Если кремний в кварцевом песке химически стоек, очень прочен, то аморфный кремний трепелов легко вступает в различные химические реакции и очень легко размалывается до мельчайших фракций.

Трепел месторождения «Стальное» Могилевской области представлен, в основном, SiO_2 , CaO и CO_2 . Химический состав трепелов (%): SiO_2 42–67, Al_2O_3 5–8, Fe_2O_3 2–3, CaO 11–24, MgO 0,6–1, 2, прочие компоненты 11–21.

Фазовый состав представляет собой тонкодисперсную полиминеральную систему, состоящую из глины (монтмориллонит – 10 %), карбоната кальция (кальцит – 35 %), кремнезема (опал-кristобалит – 30 %) и цеолита (клиноптилолит – 15 %). Кроме того, в породе встречаются глауконит, обломки кварца, гидрослюда, полевои шпат и другие примеси.

При выполнении термодинамических расчетов принято три серии составов порошковых смесей. В первой серии экспериментов и, соответственно, термодинамических расчетов, при СВС в качестве восстановителя оксидов, входящих в состав трепела, использовали порошок алюминия (алюминиевая пудра) в соотношении (10–35)% Al + (90–65)% трепела. Результаты ТМ процесса СВС в адиабатическом режиме для первой группы составов показаны на рисунке 44. Как видно из данных рисунка, адиабатическая температура при СВС в данной системе возрастает от 1264 до 1755 К с увеличением содержания элемента-восстановителя (алюминия) в шихте от 10 до 32,5%, а далее несколько снижается – до 1695 К при 35% Al . Наличие плато с температурой 1690 К в интервале содержания алюминия 22,5–27,5% связано с плавлением кремния ($T_m(\text{Si}) = 1690 \text{ K}$), который восстанавливается алюминием из SiO_2 .

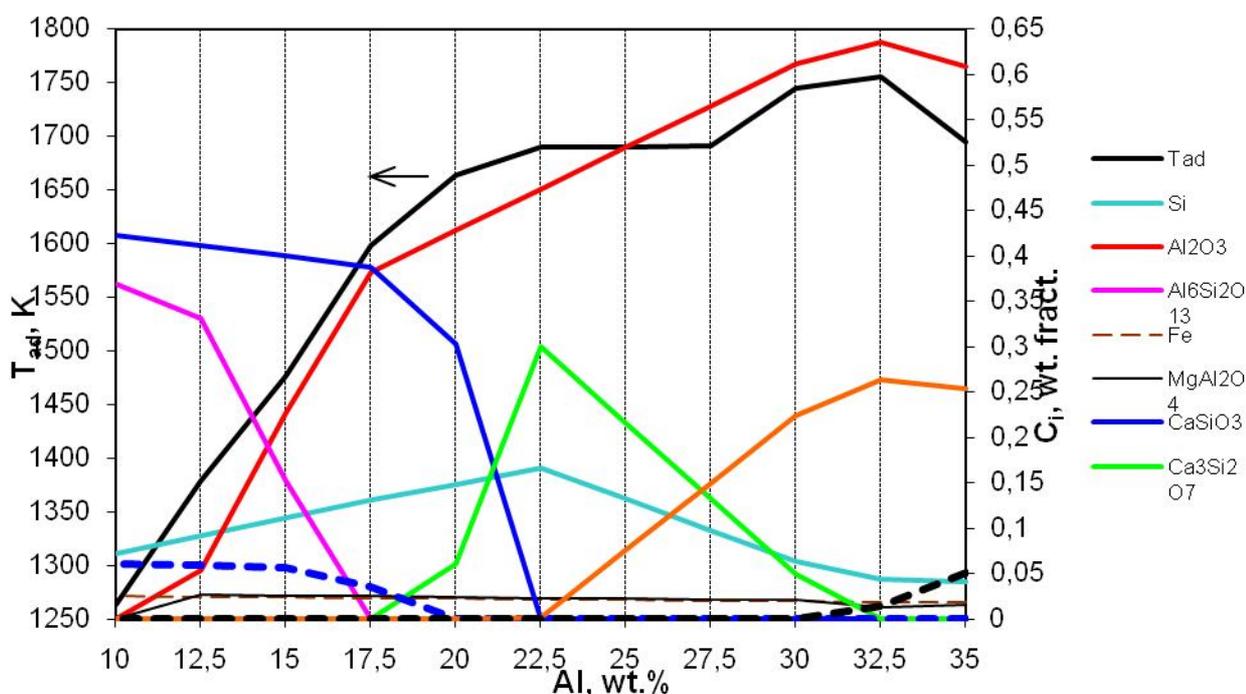


Рисунок 44 – Адиабатическая температура взаимодействия T_{ad} , К, и равновесные составы конденсированных фаз C_i (твердых и жидких), мас.%, при адиабатической температуре для СВС в системах «трепел – алюминий» (группа составов I)

Недостатком синтезированного материала является наличие большого количества (22-26%) относительно легкоплавкого силицида кальция $CaSi_2$ небольшого количества (4-6%) восстановленного свободного кремния, которые будут окисляться с образованием SiO_2 и CaO при эксплуатации синтезированного огнеупорного материала в окислительной среде печи. Поэтому предпринято введение в составы углерод, который может связать восстановленный кремний и кальций, вошедшие в фазу $CaSi_2$, в более стойкие тугоплавкие соединения.

Во второй серии экспериментов в качестве восстановителей использовали алюминий и углерод (сажу) в массовом соотношении (70% трепел + 30% Al) + (5-10)% С.

Как видно на рисунке 45, адиабатическая температура при СВС в данной системе возрастает от 1948 до 1994 К с увеличением содержания углерода в шихте от 5 до 10%. Определено наличие существенных количеств тугоплавких фаз Al_2O_3 , SiC и Al_4O_4C ; последнее соединение является устойчивым при высоких температурах и обладает стойкостью к окислению, высокой коррозионной стойкостью и термостойкостью, что открывает перспективу применения трепела для синтеза огнеупорных материалов методом СВС.

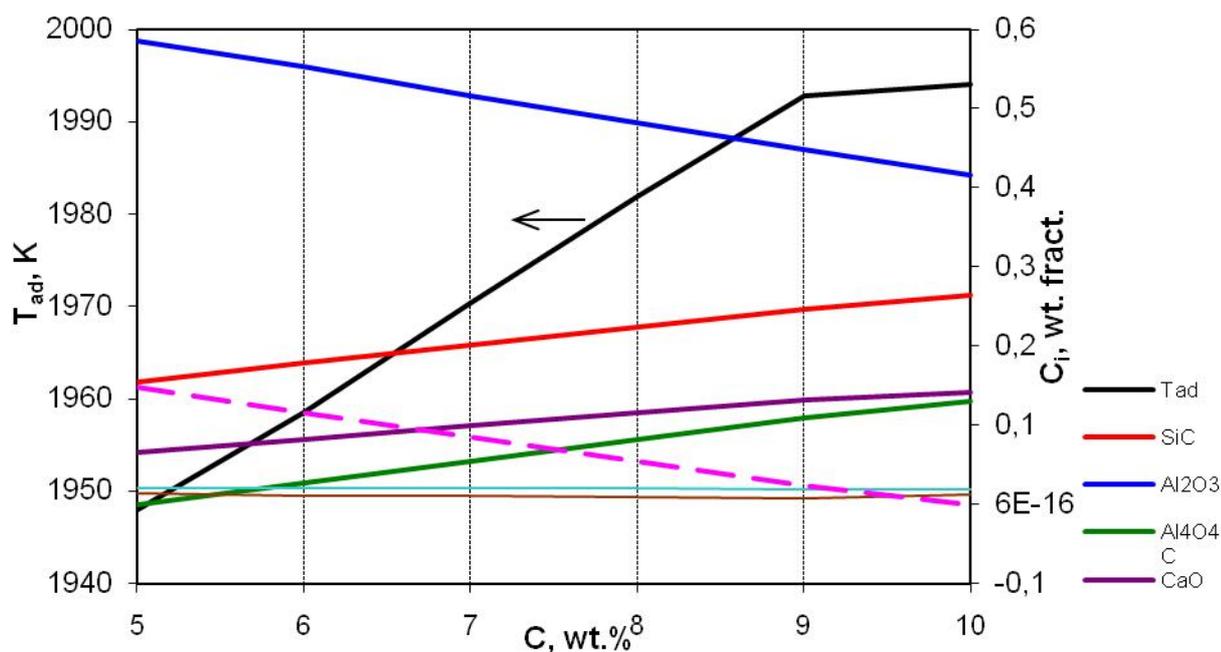


Рисунок 45 – Адиабатическая температура взаимодействия T_{ad} , К, и равновесные составы конденсированных фаз C_i (твердых и жидких), мас. %, при адиабатической температуре для СВС в системе «трепел – алюминий – углерод» (группа составов II)

Недостаток синтезированного материала: в составе продукта имеется невосстановленный CaO, поскольку большая часть алюминия и углерода уходит в оксикарбид Al_4O_4C и, соответственно, меньшая часть элементов-восстановителей расходуется на взаимодействие с оксидом кальция. Наличие CaO в продукте крайне нежелательно, поскольку это вещество активно поглощает влагу из окружающей среды с образованием $Ca(OH)_2$, что сопровождается изменением объема.

В связи с этим при проведении СВС целесообразно дополнительное введение 16-17% SiO_2 в шихту, содержащую 100%(67,5% трепел + 32,5% Al) + 10% C, что позволяет повысить адиабатическую температуру взаимодействия и полностью связать исходный CaO в тугоплавкий оксид $Ca_3Si_2O_7$.

В результате ТМ установлено: в шихте состава 100%(70% трепел + 30% Al) + 10% C + (16-17)% SiO_2 имеется термодинамическая возможность получения огнеупорного композиционного материала методом СВС с достаточно высоким содержанием оксида алюминия и карбида кремния, при этом весь исходный оксид кальция связывается в сложный оксид $Ca_3Si_2O_7$. Этот состав выбран для дальнейших экспериментальных исследований.

6.2 Создание новых огнеупорных теплоизоляционных материалов в системах «алюминий–вермикулит–углерод» и «алюминий–перлит–углерод» методом СВС

6.2.1. Синтез СВС-материалов из порошковых смесей «алюминий–вермикулит–углерод» и «алюминий–перлит–углерод»

На основании результатов термодинамического моделирования химически реагирующих гетерогенных систем на основе вермикулита при использовании алюминия и углерода в качестве восстановителей выбраны оптимальные порошковые смеси составов, приведенных в таблице 10. Для сравнения порошковых смесей, содержащих вермикулит, алюминий и сажу, была принята порошковая смесь без сажи (состав 8).

Таблица 10 – Оптимальные составы порошковых смесей

Номер состава	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Сырьевой компонент	Содержание, мас. %							
Вермикулит Ковдорского месторождения	30	40	50	60	30	40	50	70
Алюминиевая пудра	60	50	40	30	50	40	30	30
Сажа черная для резинотехнических изделий	10	10	10	10	20	20	20	–

Порошковые смеси готовились путём смешения в сухом виде определённого количества исходных сырьевых компонентов до получения однородных смесей, которые затем просеивали через сито с размерами ячейки 0,5 мм для повышения однородности.

Формование опытных образцов из вышеуказанных составов порошковых смесей осуществлялось методом осевого и радиального прессования на гидравлическом прессе при различном давлении 50–200 МПа. Во избежание дефектов прессования в виде расслаивания образцов, применялось трехступенчатое прессование. При этом начальное давление прессования на первой ступени составляло 5–15 МПа, на второй ступени – 20–40 МПа и на последней – 50–200 МПа. Также замечено, что выдержка на второй ступени прессования в течение некоторого времени (около 20с) при постоянном давлении, способствует улучшению свойств получаемых образцов, что объясняется более полным удалением воздуха.

Опытные образцы характеризовались хорошей формуемостью – не разрушались и не осыпались при усилиях прессования 50, 100, 150 и 200 МПа.

Прессовки опытных образцов в виде цилиндров круглого сечения, полученные методом осевого прессования, и в виде балочек прямоугольного и квадратного сечения, полученные методом радиального прессования, высушивались в сушильном шкафу при температуре 120 °С до полного удаления влаги. Сушка производилась при медленном подъеме температуры от 20 °С до максимальной.

После осевого прессования все образцы спекались в режиме объемного нагрева в печи до 700 °С. Данная температура была выбрана из основ СВС процессов, в которых установлено и доказано, что начало процесса считается плавление одной из компонент. В нашем случае это плавление Al (температура плавления алюминия $T_{mAl}=660$ °С). После СВС процесса образцы из SiO₂ кристаллической формы сохранили свою форму и прочность. Только в образце, спрессованном с усилием 50 МПа, видны небольшие трещины.

Для инициирования процесса СВС опытные образцы подвергались нагреву в печи до температуры 700–800 °С. При этом установлено, что для инициирования процесса необходим быстрый подъем температуры; это достигалось помещением опытных образцов в уже разогретую до вышеприведенной температуры печь. Определено, что минимальная температура начала синтеза составила 650 °С.

Изменение температуры предварительного нагрева исходного образца позволяет изменять размеры и форму частиц. При увеличении температуры предварительного нагревания от 400 до 600 °С размер частиц Al₂O₃ увеличивается от 1 до 5 мкм.

После прогрева образцов до необходимой температуры наблюдалось двухволновое прохождение фронта горения, при этом образец раскалялся до ярко белого цвета. Время прогрева образца определялось температурой в печи, а скорость прохождения волны синтеза в среднем составляло 3–5 мм/с в зависимости от состава.

Как известно, каждый керамический материал представляет собой сочетание кристаллического вещества с пустотами – порами. Объем пор, их размеры и характер распределения оказывают решающее влияние на ряд свойств. От величины пористости зависит механическая прочность, теплопроводность, химическая стойкость и т.д. Поэтому для обеспечения высокой плотности и прочности керамических материалов необходимым условием является снижение пористости. Пористость керамических материалов определяется закрытыми, тупиковыми и каналобразующими порами. Пористость керамических материалов характеризуется такими основными свойствами, как кажущаяся плотность, водопоглощение и открытая или кажущаяся пористость.

Пористость и плотность – эти свойства играют большую роль в производстве теплоизоляционной керамики, а также фильтрующей керамики. По характеру проницаемости пористость подразделяют на открытую и закрытую. От пористости зависит прочность материалов: чем выше пористость, тем ниже прочность.

Результаты определения основных характеристик синтезированных материалов приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Физико-химические свойства опытных образцов

Наименование исследуемого показателя	Значение показателя опытного образца из порошковой смеси состава							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Кажущаяся плотность, кг/м ³	910	902	895	892	885	836	810	900
Истинная плотность, кг/м ³	2350	2300	2290	2230	2180	2165	2130	2300
Истинная пористость, %	68	68,4	68,7	69,1	69,6	69,8	70	69
Механическая прочность при сжатии, МПа	4,6	4,56	4,28	4, 12	3,8	3,55	3,4	4,5
Теплопроводность при температуре измерения 200 °С, Вт/м·К	0,20	0,2	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18	0,195

Как видно из приведенных данных таблицы 11, кажущаяся плотность образцов изменяется от 810 до 910 кг/м³. Большую плотность имеют опытные образцы из порошковых смесей составов, содержащих 10 % сажи от 892 до 910 кг/м³, минимальную – содержащие 20 % сажи от 810 до 885 кг/м³. Последнее можно объяснить повышенным газообразованием при СВС-процессе за счет выгорания сажи, что приводит к возрастанию пористости продукта реакции и, как следствие, снижению плотности. Количество расплава при высоком содержании сажи незначительно, поскольку температура процесса снижается из-за уноса тепла из зоны реакции с выделяющимися газами, а также происходит более полное превращение восстановленного кремния в карбид кремния при реакции его с углеродом.

Истинная плотность является важным показателем, характеризующим материал. На основании изменения плотности можно сделать выводы о преобладании того или иного превращения веществ в ходе реакции. Значения истинной плотности, исходя из данных пикнометрического определения для различных составов, сильно отличаются и составляют от 2130 до 2350 кг/м³.

Увеличение плотности от 2130 до 2350 кг/м³ при содержании алюминия 30% с возрастанием количества сажи в исходных составах обусловлено более полным протеканием реакции образования карбида кремния из кремния и углерода. Так, плотность кремния составляет 2130 кг/м³, а плотность карбида кремния – 3210 кг/м³, что подтверждает обоснование полученной зависимости возрастания истинной плотности.

При постоянном содержании углерода (сажи) большое влияние на истинную плотность оказывает количество алюминия, содержащееся в исходных составах. При содержании сажи 10% истинная плотность материала изменяется от 2130 до 2230 кг/м³, причем максимум плотности достигается при концентрации сажи 20 % и алюминия 50 % и составляет 2350 кг/м³. Такое изменение плотности можно объяснить следующим: при возрастании количества алюминия происходит более полное восстановление кремнезема с образованием кремния и оксида алюминия (корунда); в свою очередь кремний дает при реакции с сажей карбид кремния и это влияние рассмотрено выше. Плотность корунда составляет 3800 кг/м³, плотность

кремнезема, который переходит после процесса в кристобалит, – 2334 кг/м³. Более полное восстановление кремнезема алюминием снижает образование кристобалита, при этом соответственно увеличивается содержание корунда, что и приводит к росту истинной плотности.

При отсутствии сажи в составе истинная плотность составляет 2300 кг/м³, что связано с тем, что плотность кремния, образующегося при восстановлении кремнезема алюминием, меньше плотности кристобалита, который является остаточной фазой после процесса синтеза.

Пористость играет большую роль при производстве фильтрующей, теплоизоляционной и других видов керамики. Истинная пористость материала складывается из закрытой и открытой пористости. Прочность материала также напрямую зависит от пористости: чем выше пористость, тем ниже прочность, и наоборот.

Истинная пористость материала, полученного СВС-синтезом, довольно высока и составляет от 68 до 70 %. При этом заметно сказывается влияние компонентов, входящих в состав исходной смеси.

При содержании сажи 20 % пористость полученного материала составляет от 69 до 70 %, что значительно выше пористости материала при том же содержании алюминия, но меньшем сажи, так пористость колеблется от 67 до 68 % в аналогичном пределе содержания алюминия. Явление объясняется высоким газообразованием при выгорании избытка сажи, который не вступает в реакцию с кремнием. При содержании сажи 20 % и менее влияние газообразования не столь значительное, поскольку углерод почти полностью связывается кремнием, образующимся при восстановлении кремнезема алюминием.

Пористость образцов при увеличении содержания алюминия возрастает в связи с тем, что происходит восстановление кремнезема алюминием с образованием оксида алюминия и кремния, который затем реагирует с сажей с образованием карбида кремния.

При этом объем, занимаемый частицами алюминия и кремнезема больше, чем объем, занимаемый частицами кремния и оксида алюминия. Кроме этого, объем, занимаемый в сумме сажей и кремнием меньше объема, занимаемого частицами карбида кремния. За счет некомпенсированности объемов происходит образование пор, что и дает высокую пористость.

На основании проведенных исследований пористости и плотности можно сделать следующие выводы: с увеличением содержания в составе массы сажи их пористость возрастает, что связано с поризирующим действием углерода, как при его выгорании, так и при реакции его с кремнием в процессе СВС-синтеза. Увеличение истинной плотности с возрастанием содержания сажи происходит за счет более полного протекания реакции кремния с сажей с образованием карбида кремния. При возрастании содержания алюминия истинная плотность повышается, что связано с образованием фазы корунда и карбида кремния. Материал с такими свойствами может использоваться в производстве огнеупорной теплоизоляционной керамики.

Как видно из приведенных данных теплопроводность материала при увеличении температуры возрастает и составляет 0,18-0,21 Вт/м·К в интервале температур 25–200 °С. Столь низкие значения теплопроводности по сравнению с корундом (5,8 Вт/м·К) и карбидом кремния (16 Вт/м·К) объясняются наличием пористости, которая составляет в среднем 65 %. Наличие пор препятствует тепловой проводимости, поскольку происходит рассеяние на границах пор и снижение длины свободного пробега тепловых фононов. Разработанные СВС-материалы при низких значениях кажущейся плотности 810–915 кг/м³ имеют высокую для теплоизоляционных материалов механическую прочность 3,32–4,6 МПа, облегчающую их транспортировку, монтаж и работу в тепловых агрегатах.

На основании результатов термодинамического моделирования химически реагирующих гетерогенных систем на основе вспученного перлита при использовании алюминия и углерода в качестве восстановителей выбраны оптимальные порошковые смеси составов, приведенных в таблице 12.

Таблица 12 – Оптимальные составы опытных порошковых смесей

Номер состава	П1	П2	П3	П4	П5
Сырьевой компонент	Содержание, мас. %				
Перлит Арагацкого месторождения	70	75	77,5	77,5	77,5
Алюминиевая пудра	30	25	22,5	22,5	22,5
Сажа черная для резинотехнических изделий	–	–	–	5	10

Приготовление опытных порошковых смесей, представленных в таблице 12, изготовление из них опытных образцов и проведение СВС-процесса осуществляли аналогично, как и образцы на основе вермикулита.

На опытных образцах были исследованы следующие свойства: истинная и кажущаяся плотность, истинная пористость, теплопроводность. Результаты определения основных характеристик синтезированных материалов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Физико-химические свойства опытных образцов

Наименование исследуемого показателя	Значение показателя опытного образца из порошковой смеси состава				
	П1	П2	П3	П4	П5
Кажущаяся плотность, кг/м ³	890	888	880	878	870
Истинная плотность, кг/м ³	2245	2230	2210	2200	2200
Истинная пористость, %	62,2	62,3	62,6	63,4	65,6
Механическая прочность при сжатии, МПа	3,32	3,3	3,68	3,72	3,86
Теплопроводность при температуре измерения 200 °С, Вт/м·К	0,21	0,20	0,19	0,18	0,18

Как видно из приведенных данных таблицы 13, кажущаяся плотность образцов изменяется от 870 до 890 кг/м³. Большую плотность имеют опытные образцы из порошковых смесей составов, не содержащих сажу, минимальную – содержащие 10 % сажи, что объясняется повышенным газообразованием при СВС-процессе за счет выгорания сажи, что приводит к возрастанию пористости продукта реакции и, как следствие, снижению плотности. Количество расплава при высоком содержании сажи незначительно, поскольку температура процесса снижается из-за уноса тепла из зоны реакции с выделяющимися газами, а также происходит более полное превращение восстановленного кремния в карбид кремния при реакции его с углеродом.

Истинная плотность является важным показателем, характеризующим материал. На основании изменения плотности можно сделать выводы о преобладании того или иного превращения веществ в ходе реакции. Значения истинной плотности, исходя из данных пикнометрического определения для различных составов, сильно отличаются и составляют от 2200 до 2245 кг/м³.

При постоянном содержании углерода (сажи) большое влияние на истинную плотность оказывает количество алюминия, содержащееся в исходных составах. При содержании сажи 5–10 % истинная плотность материала составляет 2200 кг/м³ ввиду одинакового содержания алюминия в составах порошковых смесей, в которых происходит восстановление кремнезема с образованием кремния и оксида алюминия (корунда). В свою очередь кремний дает при реакции с сажей карбид кремния, что также отражается на показателях плотности материала. В материалах из порошковых смесей составов 1–3 происходит более полное восстановление кремнезема алюминием, что снижает образование кристобалита, при этом соответственно увеличивается содержание корунда и показатели истинной плотности увеличиваются. При отсутствии сажи в составах истинная плотность составляет 2245–2210 кг/м³, что связано с тем, что плотность кремния, образующегося при восстановлении кремнезема алюминием, меньше плотности кристобалита, который является остаточной фазой после процесса синтеза.

Истинная пористость материала, полученного СВС-синтезом, довольно высока и составляет от 62 до 65 %. При этом заметно сказывается влияние компонентов, входящих в состав исходной смеси. При содержании сажи 5–10 % пористость полученного материала составляет от 63 до 65 %, что выше пористости материала при том же содержании алюминия без сажи (~62 %). Явление объясняется высоким газообразованием при выгорании избытка сажи, который не вступает в реакцию с кремнием. При отсутствии в составах сажи влияние газообразования не столь значительное, поскольку углерод почти полностью связывается кремнием, образующимся при восстановлении кремнезема алюминием.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований созданы новые СВС-материалы, которые могут использоваться в производстве огнеупорной теплоизоляционной керамики:

– СВС-материалы из порошковых смесей оптимальных составов «алюминий–вермикулит–углерод», содержащие 30–40 мас.% алюминиевой пудры, 50–60 мас.% вспученного вермикулита Ковдорского месторождения и 10 мас.% сажи, имеют следующие характеристики: плотность кажущаяся 810–915 кг/м³, плотность истинная 2130–2350 кг/м³, пористость истинная 68–70%, предел прочности при сжатии 3,4–4,6 МПа, теплопроводность при 200 °С 0,18–0,20 Вт/(м·К);

– СВС-материалы из порошковых смесей «алюминий–перлит–углерод» оптимальных составов, содержащих 77,5 мас.% вспученного перлита Арагацкого месторождения, 22,5 мас.% алюминиевой пудры и 5–10 мас.% сажи (сверх 100 %), имеют следующие характеристики: плотность кажущаяся 870–890 кг/м³, плотность истинная 2220–2245 кг/м³, пористость истинная 62–65%, механическая прочность при сжатии 3,32–3,86 МПа, теплопроводность при 200 °С 0,18–0,20 Вт/(м·К).

Кристаллическая структура характеризуется типом кристаллических фаз, количественным соотношением и объемным распределением кристаллической и жидкой фаз, величиной пористости. Поэтому исследования структуры и фазового состава керамики является необходимой частью исследования, позволяющего оценить разработанные керамические материалы, а также выявить зависимость микроструктуры и фазового состава материалов от режима термообработки, определить связь между микроструктурой и фазовым составом со свойствами разработанных керамических материалов.

Для анализа структуры и фазового состава разработанных керамических материалов были использованы современные методы исследований – рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Дифрактограммы расшивали с помощью программы Match и картотеки ASTM. По данным рентгенофазового анализа основными фазами, образующимися в смесях «вермикулит–алюминий–сажа», являются: корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), который идентифицируется пиками с межплоскостным расстоянием (d) 0,2552; 0,2080; 0,1600 нм и карбид кремния (SiC), идентифицируемый пиками 0,2520; 0,2670; 0,2360 нм. Также имеются фазы свободного кремния ($d = 0,3135; 0,1920; 0,1637$ нм) и кристобалита ($d = 0,4040; 0,3136$ нм). При отсутствии в системе углерода основными фазами становятся корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и свободный кремний, также идентифицируется фаза кристобалита, образующегося из непрореагировавшего кремнезема. В некоторых составах имеется фаза муллита, идентифицируемого по пикам с межплоскостным расстоянием 0,3390; 0,2206; 0,152 нм.

Увеличение в исходном составе содержания сажи приводит к повышению выхода карбида кремния, однако при содержании сажи более 20% происходит снижение температуры СВС-процесса в результате возрастания тепловых потерь с выделяющимися при ее горении газами. Что приводит к резкому падению механической прочности и снижению выхода

кристаллических фаз (выражается в снижении интенсивностей дифракционных максимумов на рентгенограммах).

Данные рентгенофазового анализа образцов свидетельствуют о том, что фазовый состав синтезированных материалов зависит от химического состава исходной смеси компонентов.

На рисунках 46 и 47 представлены дифрактограммы опытных образцов, полученных из порошковых смесей методом СВС, приведенных в таблице 12.

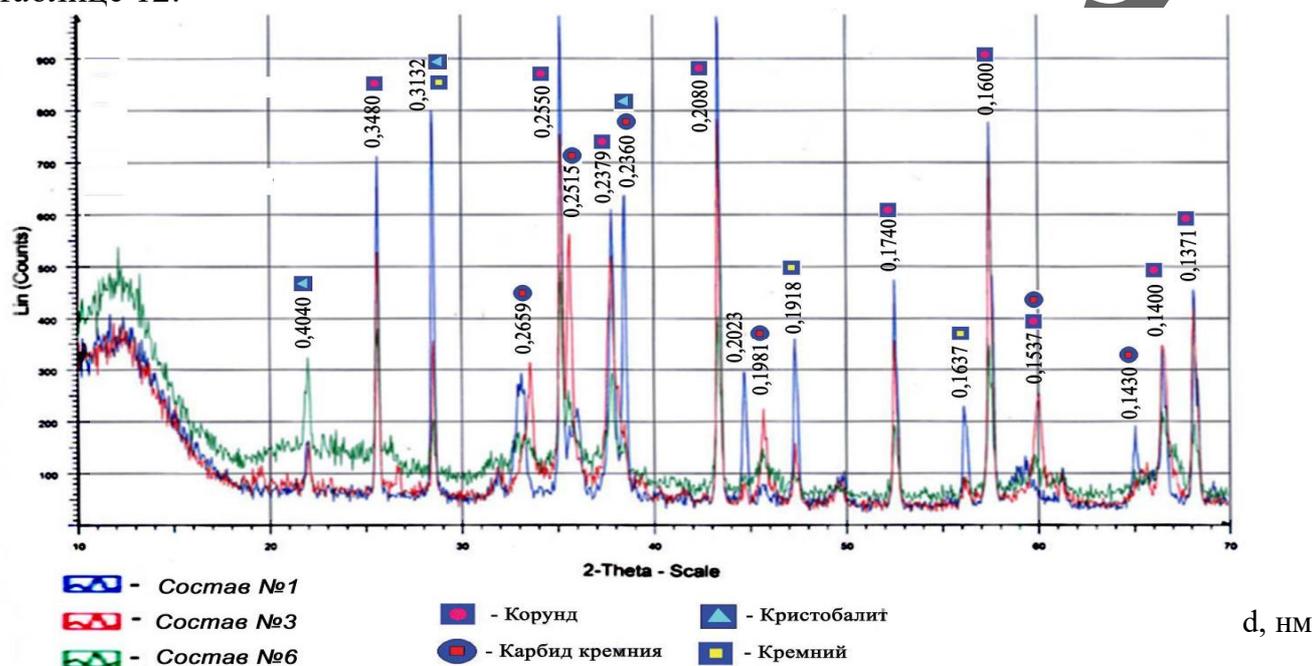


Рисунок 46 – Дифрактограммы опытных образцов (составы В1; В3; В6)

Так, при содержании 50 % алюминия и 10 % и 20 % сажи (составы В2 и В5) образуется фаза муллита, чего не отмечается на остальных рентгенограммах образцов. Фаза кристаллита формируется из непрореагировавшего кремнезема и присутствует практически во всех составах; по количеству этой фазы можно судить о полноте протекания процесса синтеза. При отсутствии исходных смесей сажи (состав В8), как и следовало ожидать, в синтезированных образцах имеется большое количество свободного кремния, который образуется из кремнезема при его восстановлении алюминием в процессе синтеза, а поскольку для его связывания отсутствует компонент, то и происходит его выделение в свободном виде. Свободный кремний присутствует также в остальных составах, но в меньшем количестве, что объясняется неполнотой протекания реакции между углеродом и выделяющимся в процессе реакции кремнием.

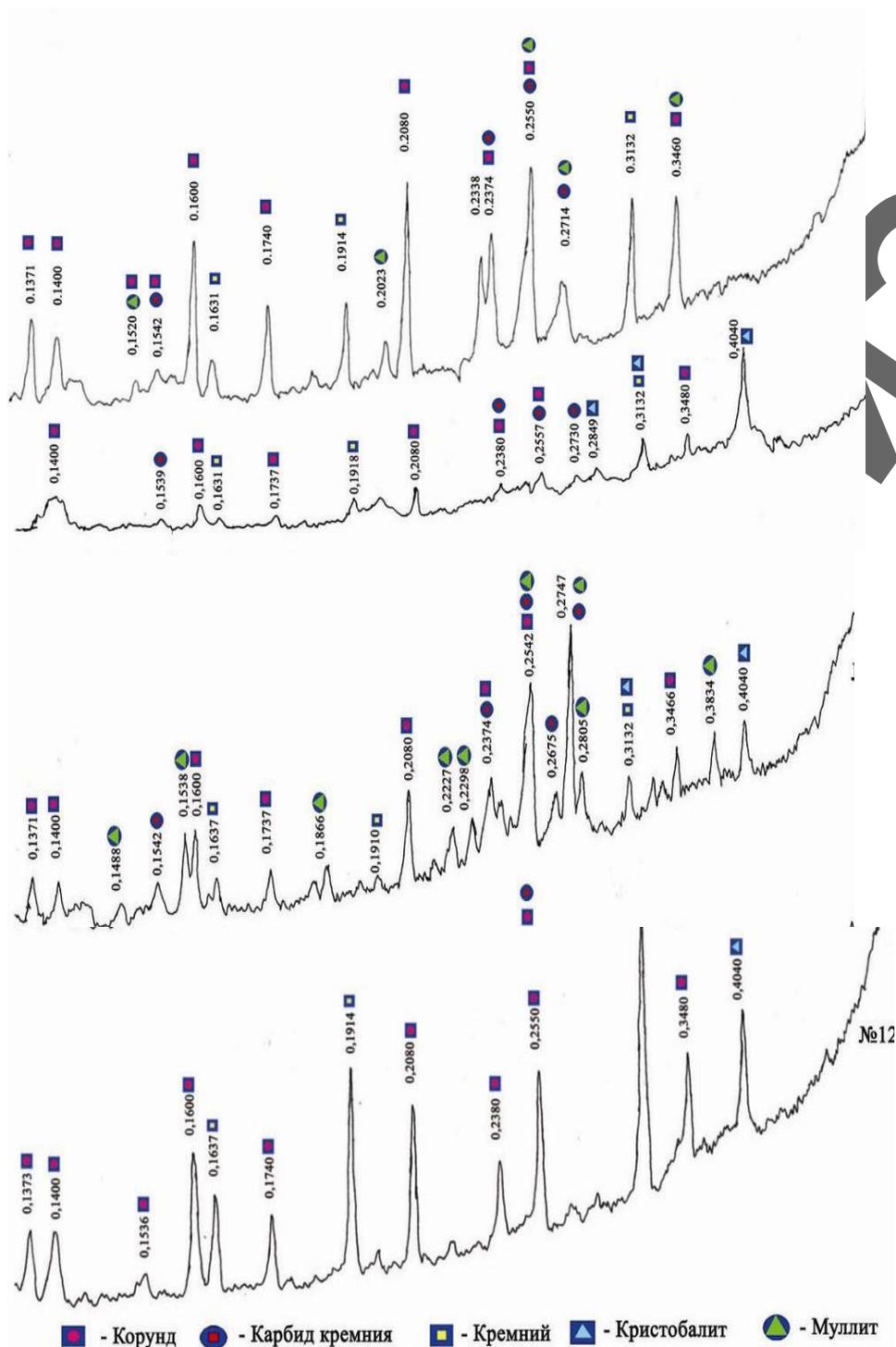


Рисунок 47 – Дифрактограммы опытных образцов (составы B2;B4;B5;B8)

Введение сажи в количестве более 20 % нецелесообразно, ввиду снижения температуры процесса СВС из-за повышенных тепловых потерь с выделяющимися при выгорании сажи газами и потерями на разогрев большого количества сажи до температур, необходимых для нормального протекания процесса.

Из данных рентгенофазового анализа следует, что основной кристаллической фазой при содержании Al от 30 до 60 % (составы B1, B2,

В3, В4) является корунд. Образцы составов с содержанием сажи 20 % (составы В5 и В6) обладают повышенным содержанием карбида кремния, а при отсутствии сажи (состав В8), основной фазой становится фаза кремния.

Исследование фазового состава полученных материалов показало, что основными фазами при СВС-синтезе в системе $Al-SiO_2-C$ являются корунд и карбид кремния; в зависимости от условий и состава могут образовываться муллит, кремний, кристобалит. Показано, что после обжига полученного материала образуется муллит, исчезает кремний, который окисляется при высоких температурах, а также происходит кристаллизация и упорядочение структуры остальных фаз, что выражается в повышении четкости дифракционных максимумов.

Электронно-микроскопические исследования образцов. Исследование микроструктуры образцов составов В4 и В8 (таблица 12), после прохождения СВС-процессов производили на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия), оснащенного микрорентгеноспектральным анализатором (МРСА) «INCA Energy 350» при различном увеличении, что позволило изучить структуру материала на различных уровнях.

На рисунке 48 и 49 приведены электронно-микроскопические снимки СВС-материалов, полученных из порошковых смесей составов 4 и 8, при различном увеличении; участки структуры исследуемых образцов материалов при увеличении 50 мкм (рисунок 48в,д и 49в,д) представлены при большем увеличении 10 мкм (рисунок 48г,е и 49г,е).

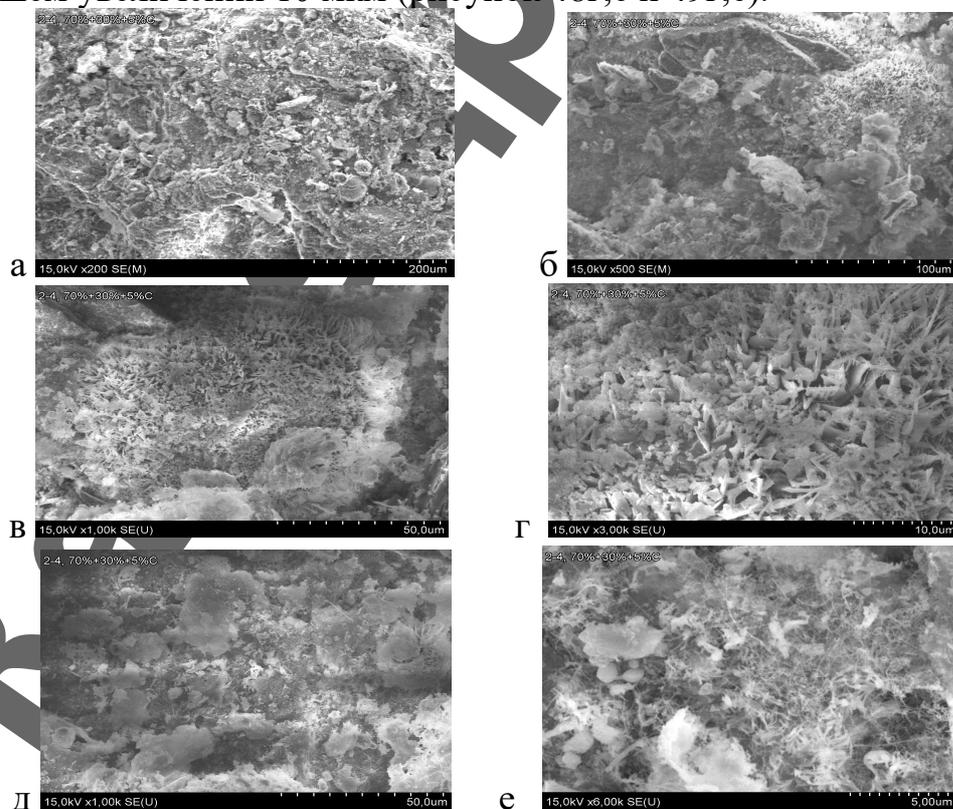


Рисунок 48 – Электронно-микроскопические снимки СВС-материала, полученного из порошковой смеси 4: а – масштаб 200 мкм; б – масштаб 100 мкм; в, д – масштаб 50 мкм; г, е – масштаб 10 мкм

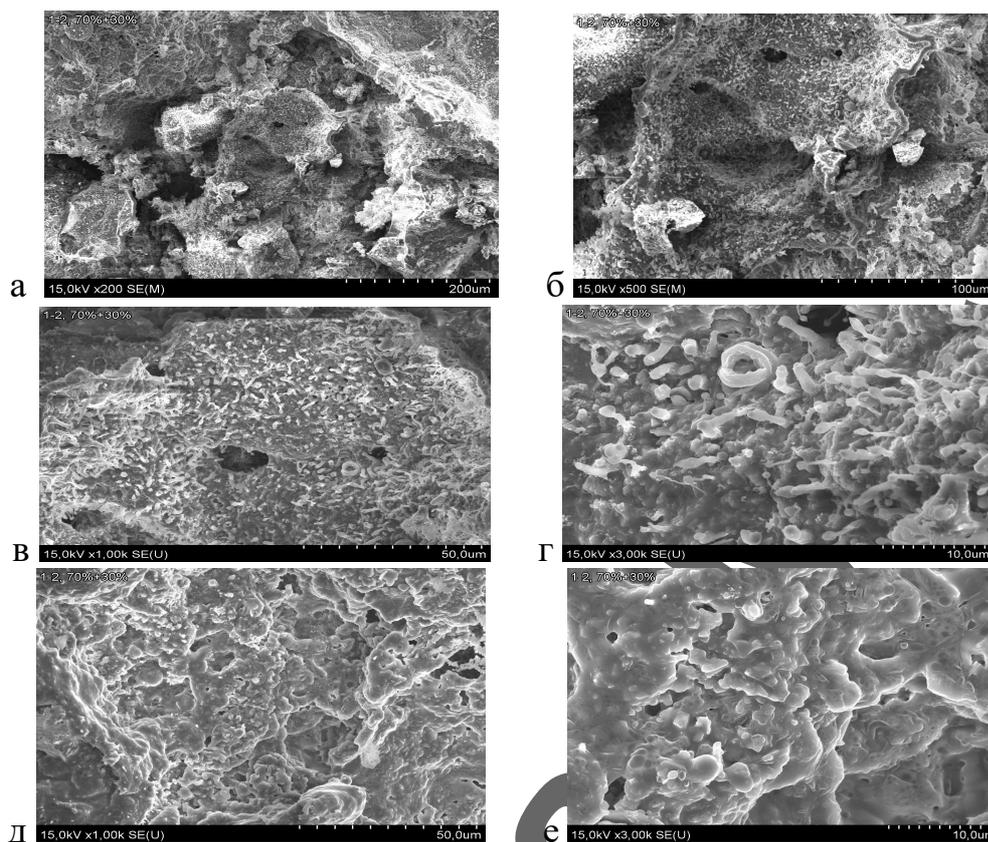


Рисунок 49 – Электронно-микроскопические снимки СВС-материала, полученного из порошковой смеси 8: а – масштаб 200 мкм; б – масштаб 100 мкм; в, д – масштаб 50 мкм; г, е – масштаб 10 мкм

Как видно на электронно-микроскопических снимках, структура образцов представлена стекловидной, газообразной и кристаллической фазами. Структура материала не имеет четко выраженного упорядоченного характера. При этом заметно различие между поверхностной структурой, на которой не заметно наличие крупной пористости, и структурой скола, где имеется крупнопористая структура материала. Пористость проницаемая, поры имеют неправильную вытянутую каналообразующую форму. Стекловидная фаза образуется из расплавленного кремнезема, что свидетельствует о неполноте протекания реакции синтеза конечных фаз. Наличие стекловидной фазы в структуре материала говорит о высокой экзотермичности синтеза, которая приводит к значительному подъему температуры.

Анализ микроструктуры образцов показывает, что керамический материал имеет неравномерно пористую структуру с размерами пор 10–30 мкм, поры имеют вытянутую форму. Кристаллическая структура образца состава 8 представлена кристаллическими образованиями муллита и корунда, а образца состава 4 – нитевидными кристаллами карбида кремния и муллита, толщина нитей составляет 0,3–3 мкм. Кристаллические образования корунда распределены в виде областей различной формы и агрегатов размерами 10–30 мкм.

6.2.2. Синтез СВС-материалов из порошковых смесей «алюминий–трепел–углерод»

Разработка составов и изготовление экспериментальных образцов.

Выполненное термодинамическое моделирование химически реагирующих гетерогенных систем на основе трепела с применением алюминия и углерода в качестве восстановителей, показало, что в шихте состава 100%(70% трепел + 30% Al) + 10% C + (16-17)% SiO₂. имеется термодинамическая возможность получения огнеупорного композиционного материала методом СВС с достаточно высоким содержанием оксида алюминия и карбида кремния, при этом весь исходный оксид кальция связывается в сложный оксид Ca₃Si₂O₇. Этот состав представляется перспективным для дальнейших экспериментальных исследований.

С целью обеспечения необходимой пластичности применялись: высокодисперсный глиносодержащий компонент – измельченная (размер частиц ~ 10 мкм) тугоплавкая глина месторождения «Городное» (и глинофосфатное связующее – тугоплавкая глина месторождения «Городное», обработанная 50% водным раствором ортофосфорной кислоты (H₃PO₄). Используемые компоненты активно участвуют в спекании и большого влияния на повышение пористости спекаемого продукта оказать не могут.

Ортофосфорная кислота при нормальной температуре связывает оксиды: CuO, NiO, FeO, Fe₂O₃, Mn₂O₃. Оксиды Al₂O₃, Cr₂O₃, Co₂O₃, SiO₂, TiO₂, MnO₂, ZrO₂ связываются H₃PO₄ при нагревании в интервале температур 100–300° С. Смеси с Na₂O, MgO и CaO при обычных температурах взаимодействуют бурно, образуя хрупкие структуры.

Глинофосфатная связка образуется при взаимодействии ортофосфорной кислоты с каолинитом. В результате взаимодействия получается ряд соединений в зависимости от температуры реакции и отношения Al₂O₃/P₂O₆. Взаимодействие начинается при 60–80° С и протекает медленно с образованием тетраортофосфата алюминия. С повышением температуры и началом дегидратации каолинита процесс ускоряется. Образование только ортофосфата алюминия AlPO₄ получается при молярном отношении Al₂O₃/P₂O₅ > 1, силикофосфатов (SiO₂·2P₂O₅) и тетраалюмофосфата при Al₂O₃/P₂O₅ < 1.

Дегидратация и кристаллизация образовавшихся фосфатов заканчиваются в интервале 800–1000° С после полной дегидратации каолинита. Плавление силикофосфатов происходит в интервале 1120–1290°С. Наиболее интенсивно расплавленные силикофосфаты и тетраалюмофосфаты разлагаются с выделением газообразного P₂O₅ при 1400–1500°С. Ортофосфат алюминия в этих условиях не плавится и разлагается значительно медленнее. Фосфатные связки при одновременном присутствии глиноземсодержащих добавок при Al₂O₃/P₂O₆ замедляют перерождение кварца в кристобалит.

Поскольку нерудные породы неоднородны по фазовому и химическому составу, обычно имеют высокое содержание кристаллической фазы, что и

лимитирует интенсивное ведение процессов в производстве силикатных и щелочно-алюмосиликатных материалов. Взаимодействие компонентов по типовой технологии в начале процесса происходит в смеси твердых веществ. При этом в химическое взаимодействие вступают вещества с разной кристаллической структурой, что требует больших затрат энергии на их разложение, разрушение кристаллической структуры, оплавление массы и гомогенизацию расплава путем диффузии. При гидротермально-щелочной обработке кремнеземсодержащих горных пород в результате воздействия химически активной жидкой фазы (NaOH, KOH) образуются новые химические соединения – растворимые силикаты щелочных металлов. Скорость взаимодействия щелочного раствора с кремнеземом породы при одних и тех же технологических параметрах зависят от структуры породы (активности SiO₂).

В трепеле месторождения «Стальное» кремний содержится в аморфном состоянии, поэтому целесообразно подвергнуть его щелочной обработке, в результате которой порода обедняется кремнеземом, обогащается щелочами и одновременно гидратируется.

В отличие от глинистых материалов кремнеземистое сырье менее активно при спекании, поэтому изменяя его вид и размер частиц можно реально влиять на пористость и проницаемость спекаемой керамики.

На основе базового оптимального состава, содержащего 70 мас.% трепела и 30 мас.% алюминия, синтезировано четыре состава порошковых смесей, отличающихся различными комбинациями вводимых добавок (сверх 100 %): измельченная (размер частиц ~ 10 мкм) тугоплавкая глина месторождения «Городное» в количестве 10 мас.% (состав А); глинофосфатное связующее – тугоплавкая глина месторождения «Городное», обработанная 50% водным раствором ортофосфорной кислоты (H₃PO₄), в количестве 10 мас.% (состав В). Поскольку в трепеле кремний содержится в аморфном состоянии, порода была подвергнута щелочной обработке, в результате которой она обедняется кремнеземом, обогащается щелочами с образованием гидросиликатов (состав С: 70 мас.% трепела, обработанного щелочью; 30 мас.% алюминия; состав D: 70 мас.% трепела, обработанного щелочью; 30 мас.% алюминия и 10 мас.% глинофосфатного связующего). Составы порошковых смесей представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Составы порошковых смесей

Наименование компонента	Содержание компонента в порошковой смеси состава, мас. %			
	А	В	С	Д
Трепел	70	70	–	–
Алюминиевая пудра	30	30	30	30
Тугоплавкая глина	10	–	–	–
Глинофосфатная связка	–	10	–	10
Трепел, обработанный щелочью	–	–	70	70

Определение физико-химических свойств экспериментальных образцов. Результаты определения основных характеристик синтезированных материалов приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Физико-химические свойства опытных образцов

Наименование исследуемого показателя	Значение показателя опытного образца из порошковой смеси состава			
	A	B	C	D
Кажущаяся плотность, кг/м ³	800	940	1380	1540
Истинная плотность, кг/м ³	2200	2360	2540	2650
Истинная пористость, %	65	63	63	62
Механическая прочность при сжатии, МПа	2,4	2,8	3,4	3,8
Теплопроводность при температуре измерения 200 °С, Вт/м·К	0,18	0,18	0,19	0,20

Как видно из приведенных данных таблицы 15, кажущаяся плотность образцов изменяется от 800 до 1540 кг/м³. Большую плотность имеют опытные образцы из порошковых смесей составов, содержащих трепел, обработанный щелочью и глинофосфатную связку (тугоплавкую глину месторождения «Городное», обработанную 50% водным раствором ортофосфорной кислоты (H₃PO₄)) от 1380 до 1540 кг/м³, минимальную – содержащие тугоплавкую глину и глинофосфатную связку от 800 до 940 кг/м³. Последнее можно объяснить повышенным газообразованием при СВС-процессе, что приводит к возрастанию пористости продукта реакции и, как следствие, снижению плотности. Количество расплава незначительно, поскольку температура процесса снижается из-за уноса тепла из зоны реакции с выделяющимися газами.

Истинная плотность является важным показателем, характеризующим материал. На основании изменения плотности можно сделать выводы о преобладании того или иного превращения веществ в ходе реакции. Значения истинной плотности, исходя из данных пикнометрического определения для различных составов, сильно отличаются и составляют от 2200 до 2650 кг/м³.

Увеличение плотности образцов от 2200 до 2650 кг/м³ обусловлено содержанием в смесях трепела, обработанного щелочью. Такое изменение плотности можно объяснить следующим: при возрастании количества алюминия происходит более полное восстановление кремнезема с образованием кремния и оксида алюминия (корунда). Плотность корунда составляет 3800 кг/м³, плотность кремнезема, который переходит после процесса в кристобалит, – 2334 кг/м³. Более полное восстановление кремнезема алюминием снижает образование кристобалита, при этом соответственно увеличивается содержание корунда, что и приводит к росту истинной плотности. Следовательно, истинная плотность составляет 2650 кг/м³, что связано с тем, что плотность кремния, образующегося при

восстановлении кремнезема алюминием, меньше плотности кристобалита, который является остаточной фазой после процесса синтеза.

Пористость играет большую роль при производстве фильтрующей, теплоизоляционной и других видов керамики. Истинная пористость материала складывается из закрытой и открытой пористости. Прочность материала также напрямую зависит от пористости: чем выше пористость, тем ниже прочность, и наоборот.

Истинная пористость материала, полученного СВС-синтезом, довольно высока и составляет от 62 до 65 %. При этом заметно сказывается влияние компонентов, входящих в состав исходной смеси. Так, при содержании в смесях трепела, обработанного щелочью значения пористости полученного материала составляют 62 %, что в сравнении с образцами из смесей с необработанным трепелом ниже, значения которых составляют 65 %.

Как видно из приведенных данных теплопроводность материала при увеличении температуры возрастает и составляет 0,18-0,20 Вт/м·К в интервале температур 25–200 °С. Столь низкие значения теплопроводности по сравнению с корундом (5,8 Вт/м·К) объясняются наличием пористости, которая составляет в среднем 65 %. Наличие пор препятствует тепловой проводимости, поскольку происходит рассеяние на границах пор и снижение длины свободного пробега тепловых фононов. Разработанные СВС-материалы при низких значениях кажущейся плотности 810–915 кг/м³ имеют высокую для теплоизоляционных материалов механическую прочность 2,4–3,8 МПа, облегчающую их транспортировку, монтаж и работу в тепловых агрегатах.

Таким образом, в результате определены показатели основных свойств синтезированных СВС-материалов: плотность кажущаяся 800–1540 кг/м³, плотность истинная 2200–2650 кг/м³, пористость истинная 62–65%, механическая прочность при сжатии 2,4–3,8 МПа, теплопроводность при 200 °С 0,18–0,20 Вт/(м·К). Для дальнейших исследований выбраны СВС-материалы из порошковых смесей составов С и D, содержащие 70 мас.% трепела, обработанного щелочью.

Исследование фазового состава и структуры экспериментальных образцов. Исследование фазового состава образцов из порошковых смесей В, С и D (номер регистрации при поступлении в ГНУ ИПМ – 3996) проводилось на дифрактометре рентгеновском ДРОН-3 в S_{α} -излучении. По данным рентгенофазового анализа основными фазами, образующимися в СВС-смесях состава В, являются корунд (α - Al_2O_3) – 65%, свободный кремний (Si) – 26% и силицид кальция ($CaSi_2$) – 9 %. Основными фазами, образующимися в СВС-смесях с трепелом, обработанным щелочью, являются: для образцов состава С – свободный кремний (Si) – 69%, оксид алюминия (Al_2O_3) – 14%, силицид кальция ($CaSi_2$) – 13 %, корунд (α - Al_2O_3) – 4%; для образцов состава D – свободный кремний (Si) – 33%, корунд (α - Al_2O_3) – 31%; шпинель ($MgAl_2O_4$) – 11%, оксид алюминия (Al_2O_3) – 14%, силицид кальция ($CaSi_2$) – 2 %, а также присутствуют фазы $Ca(OH)_2$ – 12%, Na_2CO_3 – 11 %.

Исследование микроструктуры образцов, после прохождения СВС-процессов, проводили на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия), оснащенного микро-рентгеноспектральным анализатором (МРСА) «INCA Energy 350» при различном увеличении, что позволило изучить структуру материала на различных уровнях (рисунки 50–52).

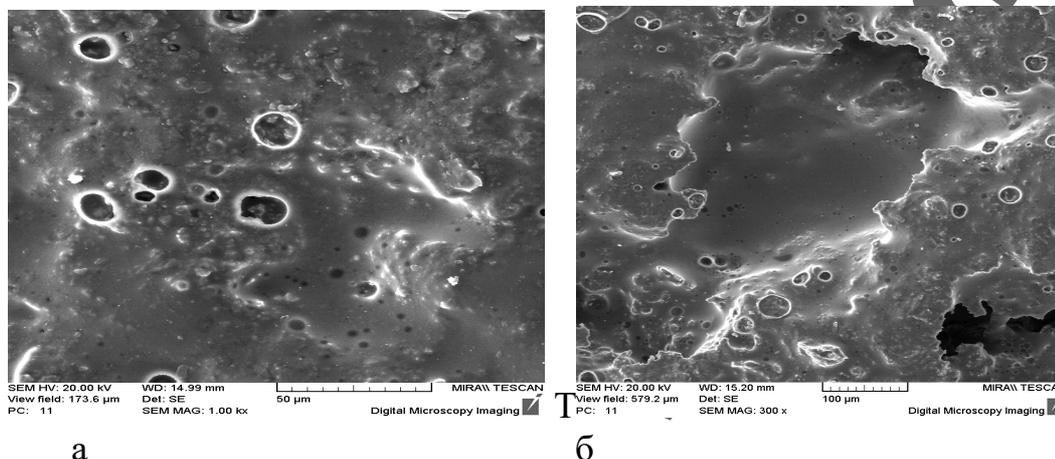


Рисунок 50 – Электронно-микроскопические снимки поверхности СВС-материала, полученного из порошковой смеси состава В: а – масштаб 50 мкм; б – масштаб 100 мкм

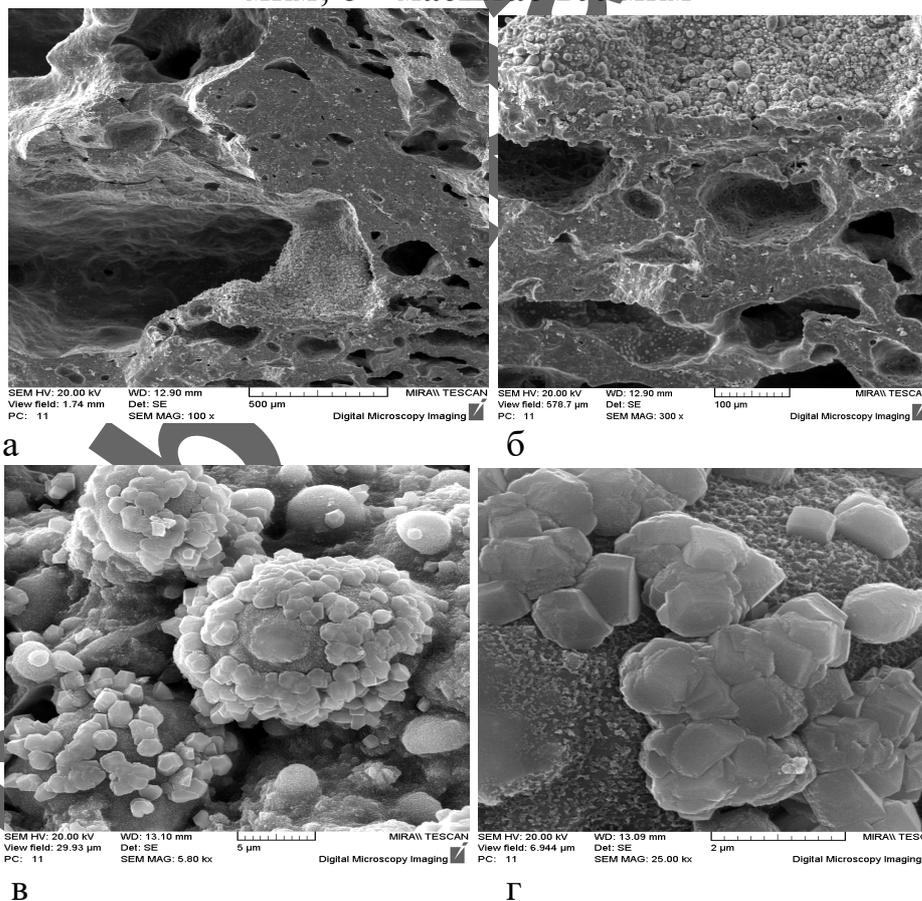
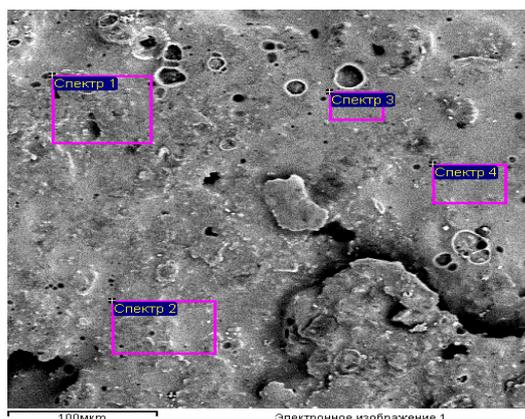
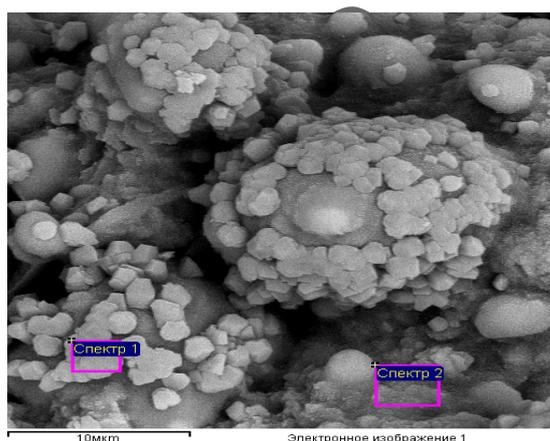


Рисунок 51 – Электронно-микроскопические снимки поверхности скола СВС-материала, полученного из порошковой смеси В: а – масштаб 50 мкм; б – масштаб 100 мкм; в – масштаб 5 мкм; г – масштаб 2 мкм



а

Спектр	Содержание элемента, мас. %						
	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	O
Спектр 1	0.5	30.7	10.9	0.9	6.6	0.5	остальное
Спектр 2	0.6	26.6	12.1	0.6	9.4	0.5	остальное
Спектр 3	1.1	18.7	15.9	0.7	15.5	0.2	остальное
Спектр 4	0.7	23.6	15.7	1.0	12.1	0.6	остальное
Среднее	0.7	24.9	13.7	0.8	10.9	0.5	остальное



б

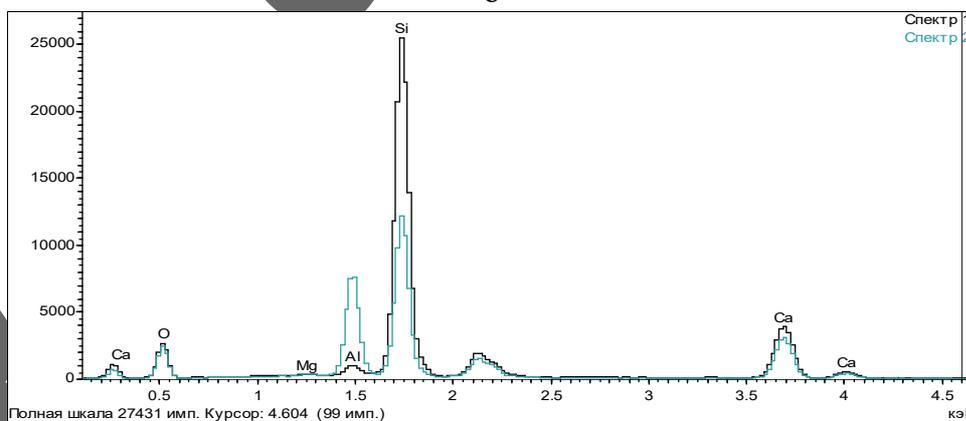


Рисунок 52 – Результаты микро-рентгеноспектрального анализа поверхности (а) и скола (б) СВС-материала, полученного из порошковой смеси состава В

Анализ микроструктуры образцов показал, что синтезированные СВС-материалы не имеют четко выраженного упорядоченного характера. При этом заметно различие между поверхностной структурой, на которой не заметно наличие крупной пористости, и структурой скола, где имеется крупнопористая структура материала (размеры пор 50-500 мкм). Пористость проницаемая, поры имеют неправильную вытянутую каналобразующую форму. Наличие стекловидной фазы в структуре материала говорит о высокой экзотермичности синтеза, которая приводит к значительному подъему температуры. Кристаллические образования распределены в виде областей различной формы и агрегатов размерами 10–30 мкм.

Кафедра "ММФ"

Список использованных источников

Термическая обработка в машиностроении: Справочник / Под ред. Лахтина Ю.М., Рахштадт А.Г. М.: Машиностроение, 1980. 783 с.

Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. Гуляев А.П. М.: Металлургия, 1986. 544 с.

Металлургия и материаловедение: Справочник. Циммерман Р., Гюнтер К. / перевод с немецкого Левина Б.И., Ашмарина Г.М. под ред. Полухина П.И., Бернштейна М.Л. – М.: Металлургия, 1982. – 478 с.

Марочник сталей и сплавов / 2-е изд., доп. и испр. / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский и др. Под общ. ред. Зубченко А.С. – М.: Машиностроение, 2003. 784 с.:

Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова.—2-е изд., испр. и доп.— М.: Машиностроение, 1986.— 384 с.

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

ГОСТ 380-2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества.

ГОСТ 1050-88. Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия.

Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.: ил.

Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.: ил.

Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – 448 с.: ил.