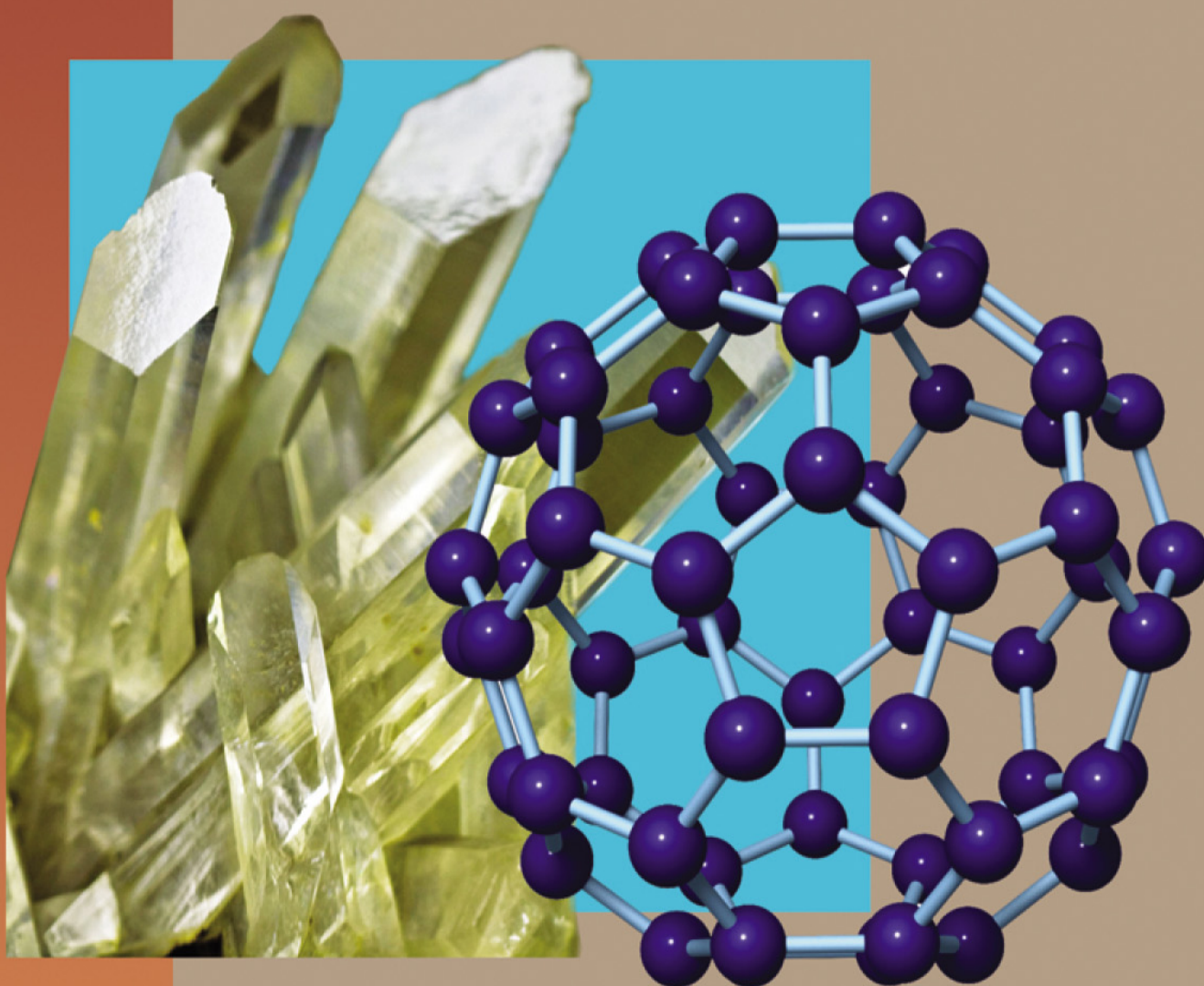


А.К. Федотов В.М. Анищик
М.С. Тиванов

Физическое материаловедение

Материалы энергетики
и энергосбережения



Для студентов учреждений высшего образования

А.К. Федотов В.М. Анищик
М.С. Тиванов

Физическое материаловедение

В 3 частях

Часть 3. Материалы энергетики
и энергосбережения

*Допущено
Министерством образования
Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов учреждений
высшего образования
по специальности «Физика (ядерная физика
и технологии)»*



Минск
«Вышэйшая школа»
2015

УДК 620.9:620.22(075.8)

ББК 31я73

Ф34

Рецензенты: кафедра «Машины и технология обработки металлов давлением» Белорусского национального технического университета (заведующий кафедрой доктор технических наук, профессор *К.Е. Белявин*); доктор технических наук, профессор, академик Национальной академии наук Беларуси *А.И. Гордиенко*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства.

Федотов, А. К.

Ф34 Физическое материаловедение : учеб. пособие. В 3 ч.
Ч. 3. Материалы энергетики и энергосбережения / А. К. Федотов, В. М. Анищик, М. С. Тиванов. – Минск : Вышэйшая школа, 2015. – 463 с. : ил.
ISBN 978-985-06-2556-4.

В третьей части рассмотрены основные виды материалов, применяемых в ядерной, тепловой, возобновляемой и альтернативной энергетике, а также в целях повышения энергоэффективности и энергосбережения. Главное внимание уделяется изложению базовых принципов придания материалам специальных функциональных свойств и сохранения последних под влиянием термических, механических и радиационных воздействий.

Первая часть «Физическое материаловедение. Физика твердого тела» вышла в 2010 г., вторая часть «Физическое материаловедение. Фазовые превращения в металлах и сплавах» – в 2012 г.

Для студентов учреждений высшего образования по специальности «Физика (ядерная физика и технологии)». Будет полезно аспирантам, магистрантам, инженерам и исследователям, работающим в области физических исследований и контроля свойств специальных материалов.

УДК 620.9:620.22(075.8)

ББК 31я73

ISBN 978-985-06-2556-4 (ч. 3)

ISBN 978-985-06-1924-2

© Федотов А.К., Анищик В.М.,
Тиванов М.С., 2015

© Оформление. УП «Издательство
“Вышэйшая школа”», 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Материалы, обеспечивающие эффективную работу ядерных и теплоэнергетических установок обладают широким спектром функциональных свойств, которые не должны ухудшаться в условиях разного рода внешних воздействий. Применительно к ядерной энергетике к числу таких воздействий относятся не только термические, механические, химические воздействия, а также их комбинации, но и радиационные воздействия. В связи с этим среди других разделов современной науки и инженерии подготовка студентов-физиков и (или) инженеров-технологов, специализирующихся в области энергоматериаловедения по направлению «ядерные энергетические установки», вызывает необходимость давать им глубокие знания в области технологии получения, функционирования и диагностики материалов со специальными свойствами (механическими, тепловыми, прочностными, коррозионными, электрическими, магнитными, радиационными и др.). Без таких знаний невозможно проектировать, создавать и обеспечивать эффективную эксплуатацию ядерных, тепловых и электрических контуров атомных электростанций (АЭС): ядерных энергетических установок (ЯЭУ), теплоэнергетических агрегатов (котлов, паропроводов, парогенераторов, турбин и т.д.) и многих других узлов, устройств и систем современных АЭС, включая системы передачи тепловой и электрической энергии, хранения ядерных отходов, радиационной защиты и др.

Значительная часть узлов и агрегатов в ЯЭУ и тепловом контуре АЭС функционирует в условиях интенсивных термических и механических воздействий, на которые накладывается влияние радиационных полей. Все это может приводить к существенной интенсификации в них процессов тепло- и массопереноса и, как следствие, к интенсивному образованию (либо значительной перестройке) дефектов кристаллической структуры, изменению зеренной структуры и фазового состояния материала. Последнее, в свою очередь, может вызвать радикальные изменения физико-химических свойств материала, включая их полную деградацию и выход отдельных деталей и узлов из строя.

В данной части учебного пособия демонстрируется глубокая взаимосвязь между структурой и свойствами материалов,

которые используются собственно в энергетике (включая ядерную, тепло- и электроэнергетику), возобновляемой энергетике, а также способствуют повышению энергоэффективности применяемых технологий и энергосбережению (включая материалы, используемые в датчиках, преобразователях и сенсорах систем контроля). Изучение указанной взаимосвязи базируется на представлениях об атомно-электронной структуре, а также механизмах фазовых превращений в материалах, которые были изложены в предыдущих двух частях данного учебного пособия.

Настоящее издание стало возможным благодаря богатому опыту авторов в чтении курсов по физике твердого тела, физическому и радиационному материаловедению и ряду смежных вопросов. Она, в частности, создана на базе системы специальных лекционных курсов «Материалы ядерной техники», «Физическое материаловедение», «Энергоматериаловедение», «Специальные материалы для энергетики и энергосбережения», «Материалы со специальными теплофизическими свойствами», читавшихся сотрудниками физического факультета Белорусского государственного университета профессорами А.К. Федотовым и В.М. Анищиком, а также доцентом М.С. Тивановым для студентов кафедры физики твердого тела, кафедры физики полупроводников и кафедры энергофизики по специализациям «Физика твердого тела», «Радиационное материаловедение», «Энергофизика», «Теплофизика», «Новые материалы» и др., а также необходимых книг, приведенных в списке литературы.

При создании этой завершающей части учебного пособия по физическому материаловедению перед авторами стояла непростая задача. С одной стороны, предлагаемый студентам текст должен базироваться на тех физических принципах «конструирования» материалов с особыми функциональными свойствами, которые были изложены в предыдущих двух частях данного пособия. С другой стороны, он должен быть хорошо иллюстрирован и понятен студентами с разным исходным уровнем подготовки в области физики (она весьма существенно различается в классических и технических университетах). Кроме того, изложение материала должно быть достаточно лаконичным, поскольку количество учебников и учебных пособий, используемых для подготовки студентов в области материалов для энергетики и энергосбережения, весьма велико. В связи с этим относительная краткость описа-

ния свойств и областей применения специальных материалов в энергетике и энергосбережении, а также излагаемых принципов их создания выглядит вполне оправданной.

Учебное пособие содержит контрольные вопросы и задания разного типа, выполнение которых позволит читателю вести самоконтроль за изучаемым материалом.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

В ч. 1 данного учебного пособия указывалось, что обеспечение роста экономического благосостояния любого современного государства до сих пор вызывало непрерывное наращивание потребления энергии. Такой сценарий развития энергетики привел к ряду отрицательных последствий. В результате специалисты осознали наличие глобальной энергетической проблемы, что заставило их пересмотреть экстенсивный путь развития энергетики как единственный способ улучшения жизни человечества. По этой причине в XXI в. глобальная стратегия развития энергетики, а следовательно, и всей цивилизованной жизни на Земле строится, исходя из признания существования так называемой 3Э-трилеммы (рис. В.1), которая устанавливает взаимосвязь между развитием экономики, энергетики и экологии. При развитии цивилизации по стандартному капиталистическому пути для активизирования экономического развития (Э: Экономика) необходимо увеличивать расход (значит и производство) энергии (Э: Энергетика), что создает серьезные экологические проблемы (Э: Экология) вследствие увеличения выбросов вредных веществ в окружающую среду. И, наоборот, если политический выбор государств и мирового сообщества в целом на-

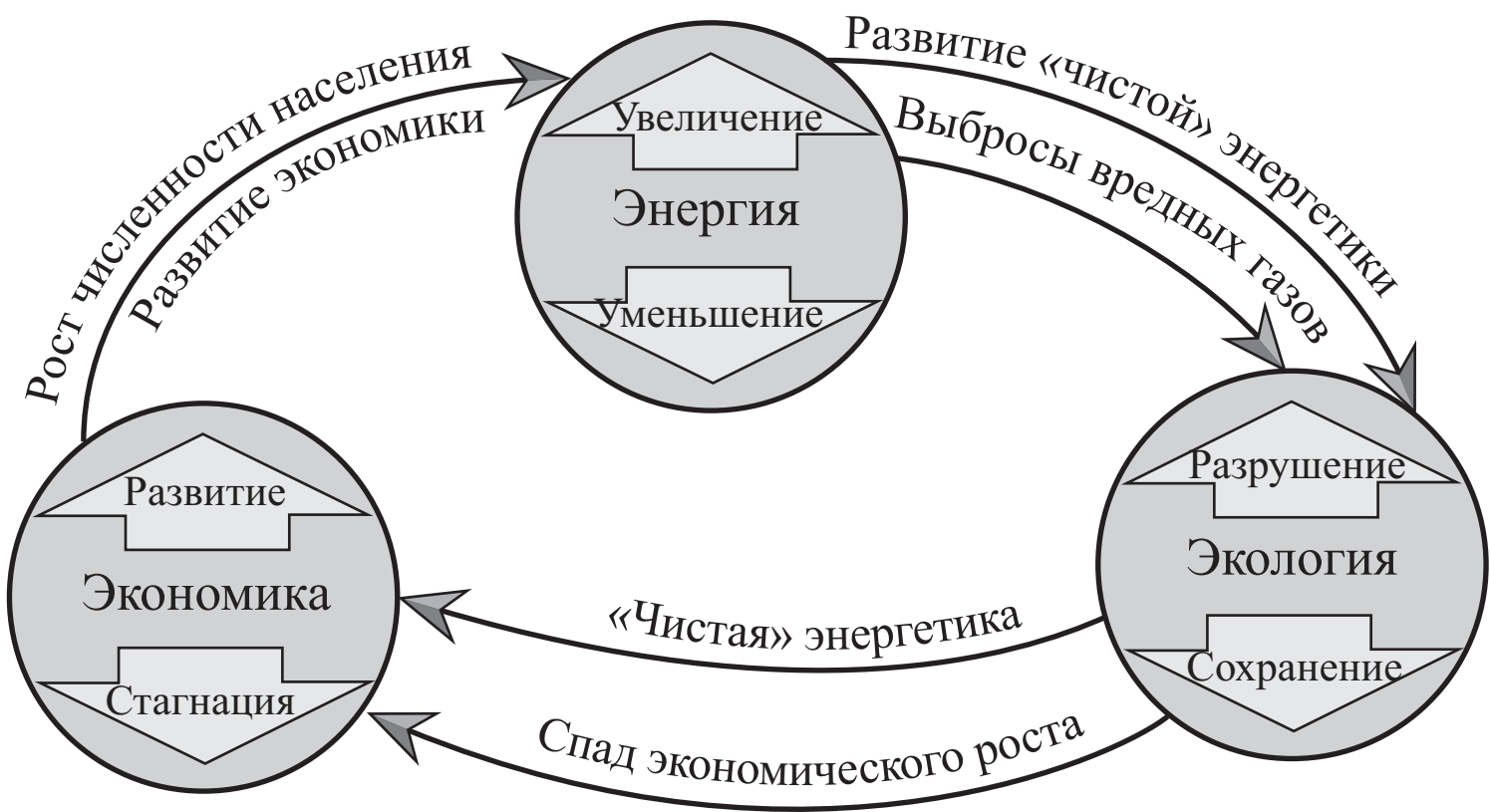


Рис. В.1. Диаграмма взаимосвязи между развитием экономики, энергетики и экологии

правляется на снижение вредных выбросов, развитие экономики тормозится. В этом и состоит суть 3Э-трилеммы!

Естественным способом разрешения данной трилеммы, который снижает нагрузку на экосистему Земли и не приводит к ухудшению уровня жизни людей, является повышение эффективности использования энергии, в том числе за счет *усовершенствования энергетических технологий*, включая развитие экологически чистых технологий производства, передачи, трансформации, хранения и применения энергии, а также *энергосбережения*. В результате такого подхода, начиная с 70-х гг. XX в. в развитых странах мира (в США, Канаде, Германии, Франции, Голландии и др.) отношение валового национального продукта (ВНП) в сопоставимых ценах к уровню потребления энергии стало непрерывно возрастать (тогда как в первой половине XX в. оно оставалось примерно постоянным).

Одна из причин, приведших к такой тенденции, состоит в перераспределении роли разных видов производства и услуг в экономике современных государств. К примеру, возникшие новые виды техники и технологий характеризуются сравнительно низкими уровнями потребления энергии. Это в первую очередь касается высокоинтеллектуальных информационно-коммуникационных технологий, таких как вычислительная техника, телекоммуникационное оборудование, мобильная телефония и многих других. В то же время именно доля данных продуктов выросла наиболее существенно на рынке продуктов и услуг. Сфера обслуживания как важный и быстро растущий сектор экономики также не является такой энергоемкой, как, например, обрабатывающая промышленность, транспорт, строительство, коммунальное или сельское хозяйство.

Другой очевидной причиной является то, что решению сформулированной 3Э-трилеммы способствует разработка новых или значительное улучшение потребительских свойств уже существующих материалов, без чего невозможно как создание современных энергоэффективных технологий, так и энергосбережение. *Материалы могут влиять не только на стоимость производства, передачи и трансформации энергии, но и на эффективность (рациональность) ее потребления*. Во многих секторах экономики эта эффективность все еще низка. Для жилищного и торгового секторов большинства государств характерна эффективность в 65–70%, которая следует из простого отношения тепла, испускаемого отопительными системами, к содержанию энергии в используемом то-

пливе. Однако общая термодинамическая эффективность отопления или кондиционирования зданий на самом деле оказывается еще ниже — 10–20%. В транспортном секторе этот показатель также равен 10–15%. Промышленный сектор является наиболее экономным потребителем энергии, поскольку здесь эффективность колеблется от 10 до 35%. В целом во всей экономике реальная эффективность потребления энергии во многих странах не превышает 20%.

Такая относительно низкая эффективность использования энергии при создании продукции и услуг объясняется как невысокими коэффициентами полезного действия (КПД) самих технологий (по-крайней мере, большинства из них), так и потерями на пути применения произведенной энергии. Рассмотрим различные стадии процесса, при котором химическая энергия нефти преобразуется в механическую работу движения автомобиля. Стадии добычи сырой нефти и ее переработки для получения бензина и его последующей транспортировки относительно эффективны, поскольку в целом поглощают не более 20% всей энергии, содержащейся в нефти. В результате остаток равен 80%. Общая эффективность на стадии сжигания бензина в двигателе внутреннего сгорания автомобиля оставляет от 80% энергии не более 25–30%, так как КПД двигателя не превышает 30–35%. Возникающие при передаче вращения от двигателя на колеса и при взаимодействии колес с дорожным покрытием дополнительные механические потери приводят к тому, что в конечном счете лишь около 10% всей энергии, заключенной в сырой нефти, расходуется на перемещение автомобиля.

В связи с этим в мире постоянно идет борьба за увеличение эффективности производства и потребления энергии путем оптимизации конструкций энергетических установок и их частей, создания более энергоэффективных технологий использования энергии, в том числе за счет улучшения функциональных свойств специальных материалов. Например, для увеличения эффективности тепловых турбин необходимо повышать температуру пара. С этой целью следует использовать либо керамические лопатки на основе нитрида или карбида кремния, либо специальные композиционные материалы, которые могут выдерживать температуры выше 1473 К.

Другая принципиальная возможность повышения КПД энергетических установок, например электрических систем, заключается в понижении рабочих температур (при замене

обычных электрических проводов из алюминия и меди на сверхпроводниковые, последние при низких температурах будут терять свойство электрического сопротивления). Сверхпроводящие кабели, в которых токонесущие сверхпроводящие жилы охлаждаются ниже критической температуры (при этом данный материал и становится сверхпроводником), могут заменить воздушные линии электропередач с громоздкими мачтами и передавать энергию с меньшими потерями. Дополнительные затраты на их охлаждение окупаются на территории больших городов (на относительно небольших расстояниях) или там, где устройство воздушных линий электропередач запрещено.

Влияние материалов на использование энергии проявляется еще и в том, что они могут повышать надежность и безопасность производства и преобразования энергии. Надежность является результатом хорошего проектирования, тщательного анализа и предварительных испытаний и основывается на понимании того, как ведут себя применяемые материалы при рабочих условиях (температурах, давлении, радиации, механических и химических воздействиях и т.д.). Значение фактора безопасности в энергетике неуклонно возрастает, и в будущем она должна стать в полном смысле слова безаварийной.

Безопасная технология необходима для организации длительного хранения радиоактивных отходов. Общепринятая стратегия в данной области предусматривает три последовательные стадии. Сначала удаляемый материал инкорпорируется в относительно нерастворимое твердое вещество, которое затем заключается в герметичный высокопрочный контейнер, и лишь потом производится захоронение контейнеров в местах, где существует сухая и стабильная геологическая структура. Для первых двух стадий требуется разработка специальных материалов, которые не допускают утечек радиоактивных веществ, в том числе под влиянием влажности и механических воздействий.

Показано, что боросиликатное стекло прекрасно капсулирует радиоактивные отходы, т.е. может служить подходящим материалом для первой из описанных выше стадий. Идут поиски стабильных керамических материалов в качестве ловушек для радиоактивных атомов (например, в виде смеси минералов, включающих оксиды титана и циркония). Природные виды этих минералов абсолютно нерастворимы и, как установлено, могут удерживать атомы радиоактивных элементов,

включая уран и торий, в течение сотен миллионов лет. Однако проблема состоит в том, чтобы разработать материалы, пригодные для стабилизации смесей не только радиоактивных элементов, но и их соединений с другими химически активными элементами, входящими в различные виды отходов.

На второй стадии захоронения радиоактивных отходов нужно обеспечить непроницаемую преграду между отходами и окружающей геологической средой хранилища. В настоящее время в качестве материала для оболочек используют специальный титановый сплав, на поверхности которого в воздушной атмосфере образуется оксидная пленка, защищающая его от коррозии.

В данной части учебного пособия рассматриваются материалы, которые не только применяются собственно в энергетике (включая ядерную), но и способствуют повышению энергоэффективности используемых технологий и энергосбережению (в том числе применяемые в датчиках и сенсорах систем контроля). Настоящее издание состоит из четырех разделов – материалы ядерной энергетике; металлические материалы теплоэнергетики и энергосбережения; неметаллические материалы теплоэнергетики и энергосбережения; специальные материалы энергетике и энергосбережения. Такая структура обусловлена тем, что при реализации ядерно-энергетических технологий для обеспечения повышения энергоэффективности в тепло- и электроэнергетике и тепловых контурах ядерных станций, а также при разработке новых энергосберегающих технологий необходимо использовать материалы, которые должны обладать набором особых (часто взаимоисключающих друг друга) функциональных свойств.

Вклад материаловедения в повышение эффективности извлечения, преобразования, передачи, хранения и использования энергии является решающим для экономики. Можно надеяться, что дальнейшие достижения материаловедения обеспечат получение и потребление энергии в количествах, необходимых для непрерывного роста экономического благосостояния во всем мире (на фоне возрастания народонаселения Земли) и одновременно снижения экологической нагрузки на окружающую среду. Однако для этого нужно точно понимать, какие виды материалов требуются и какими свойствами они должны обладать. Следует отметить, что различные области энергетике предъявляют разные требования к новым материалам. В табл. В.1 они сгруппированы

по классам (см. верхний ряд в таблице) в зависимости от областей энергетических технологий, которые представлены в левой колонке. Эти требования определяются такими факторами, как возникающие в процессе работы механические напряжения, температура, давление, химический состав рабочей среды, радиация и другие, которые воздействуют на работу частей ЯЭУ, а также тепловых и электрических агрегатов АЭС и теплоэлектростанций.

Накапливаемые в процессе работы деталей и узлов механические напряжения могут приводить к их деформации, вызывая появление микротрещин в материале и выводя изделия из строя (в том числе вследствие коробления, разрушения и т.п.).

Температурный диапазон работы современных материалов энергетики очень широк – от 4 до 2773 К. Для обеспечения работоспособности при высоких температурах от материала требуется жаропрочность, тогда как при работе в области низких температур он должен обладать хладостойкостью. К примеру, оборудование, используемое при добыче топлива (бурильное, электроника), а также в геотермальных системах (трубопроводы для геотермальной жидкости), должно выдерживать высокие температуры в земной коре и агрессивность подземных вод.

Среда, в которой работает изделие, может быть жидкой, газообразной, ионизированной, химически агрессивной или нейтральной, радиоактивной и т.д. В связи с этим внешняя среда часто оказывает отрицательное влияние на механические и другие свойства материалов, снижая работоспособность изделий. В частности, рабочая среда может вызывать повреждение поверхности вследствие коррозионного растрескивания и окисления (образования окалины), приводить к изменению химического состава поверхностного слоя детали в результате насыщения нежелательными элементами (например, водородом, который приводит к повышению хрупкости многих материалов). Кроме того, в результате действия ядерных и других ионизирующих излучений возможно «распухание» и локальное разрушение материала.

Для того чтобы противостоять действию рабочей среды, материал должен обладать не только высокими механическими, но и другими важными физико-химическими свойствами, такими, как устойчивость к электрохимической и химической коррозии, жаростойкость, радиационная стойкость, влагостойкость, способность работать в условиях вакуума и др.

Таблица В.1.1. Использование материалов в энергетике

Процесс	Электрические материалы	Керамика	Полимеры	Композиты	Металлы и сплавы с особыми свойствами
Добыча ископаемого топлива	Высокотемпературная электроника	Твердые буровые головки	Сальники и уплотнения	—	Коррозионно-стойкие металлы и сплавы
Обогащение топлива	—	Катализаторы	—	—	Коррозионно-стойкие металлы и сплавы
Обогащение и сжигание угля	—	Катализаторы; износостойкая керамика	—	Износостойкие композиты	—
Ядерная энергетика	Радиационно стойкая электроника	Иммобилизаторы радиоактивных отходов; изоляторы плазмы	—	—	Контейнеры для радиоактивных отходов; высокотемпературные радиационно стойкие сплавы
Производство и передача электроэнергии	Сверхпроводники	Детали турбин	Изоляторы	—	Лопатки турбин
					Элементы парового контура
Солнечная энергетика	Дешевые солнечные элементы	Избирательные светофильтры	Оболочки солнечных элементов	—	—
Геотермальная энергетика	Высокотемпературная электроника	—	—	—	Коррозионно-стойкие металлы и сплавы
Сохранение и накопление энергии	Эффективные магниты	Элементы теплообменников	Легкие элементы транспортных средств	Легкие элементы транспортных средств	Высокотемпературные сплавы
	Энергоуправляющие системы				Переработка

Материалы, применяемые в электрических машинах, системах передачи электроэнергии, трансформаторах, должны характеризоваться особыми магнитными и электрическими свойствами. В ряде случаев, когда требуется высокая стабильность размеров узлов и механизмов (особенно высокоточных деталей и приборов контроля) в условиях эксплуатации, материал должен иметь тепловые свойства, очень слабо зависящие от температуры.

Значительная часть материалов энергетики и энергосбережения формируется на основе чистых металлов и металлических сплавов, используемых как в тепло- и электроэнергетике, так и в ЯЭУ. Многие из них применяются для обеспечения прочности различных силовых конструкций и агрегатов, в том числе при воздействии высоких или низких температур, химически агрессивных газовых или жидких сред, а также широкого спектра радиационных воздействий. Необходимы металлические материалы с особыми тепловыми свойствами – высокотеплопроводящими (в теплообменниках) и низкотеплопроводящими (в криогенных системах), низким или, наоборот, высоким коэффициентом теплового расширения и др. Для эффективной работы электрических агрегатов, управляющих датчиков (сенсоров) измерительных электроприборов в системах контроля и управления нужны металлы и сплавы с особыми электрическими, магнитными и диэлектрическими характеристиками (высоко- или низкоэлектропроводящими, слабо- или сильномагнитными, сверхпроводящими).

В то же время в ряде узлов АЭС и теплоэлектростанций (ТЭС) нельзя обойтись без неметаллических материалов. К ним относятся в первую очередь природные минералы (камень, песок, руды), а также дерево. Песок, камень и дерево часто используются при создании разного рода ограждающих конструкций (стен, крыш, полов, дверей и окон зданий). Керамики (кирпич, бетон), композиты (смеси разнородных веществ), стекла, а также полимеры получают искусственными способами и относят к материалам со специальными свойствами.

Для понимания того, для каких целей и каким образом можно использовать такой широкий круг современных материалов, необходимо глубокое понимание взаимосвязи между протекающими в материалах физическими явлениями, эффектами и процессами (основы которых изложены в ч. 1 и 2), характером сформированной при их получении фазовой структуры (ч. 2) и теми физико-химическими свойствами, которые данные материалы приобретают в процессе синтеза. Именно этому и посвящена завершающая часть учебного пособия.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АБС	– акрилонитрилбутадиенстирольный (полистерол)
АЭС	– атомная электростанция
АЭУ	– атомные энергетические установки
ВАХ	– вольт-амперная характеристика
ВВЭР	– водо-водяной энергетический реактор
ВИЭ	– возобновляемые источники энергии
ВНП	– валовой национальный продукт
ВТСП	– высокотемпературные сверхпроводники
ГУК-решетка	– гранецентрированная кубическая решетка
ДЯТ	– дисперсное ядерное топливо
ККМ	– керамические композиционные материалы
КМ	– композиционные материалы
КПД	– коэффициент полезного действия
МГД-генератор	– магнетогидродинамический генератор
МКМ	– металлические композиционные материалы
ННМ	– неметаллические неорганические материалы
НТСП	– низкотемпературные сверхпроводники
ОПЗ	– область пространственного заряда
ОЦК-решетка	– объемно-центрированная кубическая решетка
ПАН	– полиакрилонитрил
ПКМ	– полимерные композиционные материалы
РИТЭГ	– радиоактивные изотопы термоэлектрических генераторов
РКТЭ	– расплав-карбонатный топливный элемент
САП	– спеченная алюминиевая пудра
СТЭГ	– солнечные термоэлектрические генераторы
СЭ	– солнечные элементы
ТКР	– температурный коэффициент расширения
ТКС	– температурный коэффициент сопротивления
ТОТЭ	– твердооксидный топливный элемент
ТПТЭ	– твердополимерный топливный элемент
ТЭ	– топливный элемент
ТЭГ	– термоэлектрические генераторы
ТЭДС	– термоэлектродвижущая сила
ТЭМ	– термомеханические материалы
ТЭС	– теплоэлектростанция
ТЭХ	– термоэлектрические холодильники
УНТ	– углеродные нанотрубки
ФКТЭ	– фосфорно-кислотный топливный элемент
ЩТЭ	– щелочной топливный элемент
ЭДС	– электродвижущая сила
ЯРТЭГ	– ядерные реакторы термоэлектрических генераторов
ЯЭУ	– ядерные энергетические установки

ГЛАВА 1. МАТЕРИАЛЫ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В связи с быстрорастущим объемом выработки электроэнергии проблема выбора (и разработки) материалов для ядерной энергетики остается весьма актуальной. Применяемые материалы должны работать достаточно длительное время без заметных изменений их эксплуатационных характеристик, чтобы обеспечить необходимую безопасность и экономичность ядерных энергетических установок.

Выбор материалов для элементов и конструкций ядерной техники главным образом определяется их физическими, механическими и химическими свойствами. Немаловажным фактором является и их стоимость.

1.1. Общие требования к материалам ядерной энергетики

К основным *физическим* свойствам, обуславливающим возможность использования того или иного материала в ядерной технике, относятся сечение захвата нейтронов, а также теплофизические характеристики (коэффициент термического расширения, теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность, температура плавления, плотность давления паров и наличие фазовых превращений). Особые требования предъявляются к радиационной стойкости материалов.

Сечение захвата нейтронов является очень важной характеристикой. В случае реактора на тепловых нейтронах конструкционные материалы должны иметь малое сечение захвата тепловых нейтронов, поскольку в противном случае может нарушиться баланс нейтронов в активной зоне. В системах управления и защиты реактора применяют материалы с большим сечением захвата нейтронов.

Теплофизические характеристики во многом определяют выбор материала для использования в реакторостроении, где необходимо добиваться низких значений теплоемкости, коэффициента термического расширения, плотности и высоких значений температуры плавления, теплопроводности. Так, низкий коэффициент теплопроводности приводит к появлению больших перепадов температуры в объеме материала, что, в свою очередь, может создать термические напряжения, угрожающие целостности детали.

В процессе работы материалы, применяемые в активной зоне реактора, подвергаются интенсивному облучению высокими флюенсами нейтронов, что существенно изменяет их эксплуатационные характеристики. Отсюда следует, что реакторные материалы должны обладать высокой радиационной стойкостью.

Механические свойства определяют поведение элементов конструкции ядерных энергетических установок — прочность, работоспособность, долговечность и надежность в условиях высоких температур и напряжений. В случае длительной эксплуатации при достаточно высоких температурах (выше 473 К — для сплавов циркония, 473–573 К — для сплавов алюминия, 723 К — для коррозионностойкой стали) и вследствие ползучести материал будет деформироваться при напряжениях, меньших предела текучести. При режимах эксплуатации материала, связанных с цикличностью механических нагрузок, работоспособность будет зависеть от циклической прочности, которая определяется пределом выносливости материала.

Высокая коррозионная стойкость реакторных материалов — необходимое требование, поскольку в процессе эксплуатации они соприкасаются с теплоносителем (водой, газами, жидкими металлами, солями металлов) и ядерным топливом, которые являются коррозионно-активными. Коррозионные процессы могут привести к разрушению материала, например, выделяющийся в процессе коррозии водород вызывает водородное охрупчивание и растрескивание детали. Интенсивное облучение, имеющее место в реакторе, приводит к возрастанию скорости коррозии и связанных с ней эффектов.

Важная характеристика реакторных материалов — совместимость. Материалы считаются совместимыми в конкретных условиях, если химическое взаимодействие между ними либо отсутствует, либо настолько мало, что не изменяет их состав, структуру и свойства. Подобрать совместимые материалы часто бывает трудно, например материал оболочки твэла. В водо-водяном энергетическом реакторе (ВВЭР) оболочка твэла снаружи контактирует с водой и паром, а изнутри — с ядерным топливом и продуктами его деления. Ядерное топливо, в свою очередь, должно иметь высокую радиационную стойкость, теплопроводность и температуру плавления, обеспечивать высокое тепловыделение и выгорание; в нем должны отсутствовать фазовые переходы в области рабочих температур.

В некоторых случаях реакторные материалы должны соответствовать требованиям газоплотности. Это связано с тем, что проникновение газообразных осколков деления через оболочки ТВЭЛОВ или стенки трубопроводов ухудшает радиационную обстановку и усложняет обслуживание оборудования АЭС. Наиболее жесткие требования предъявляются к материалам, используемым в активной зоне реактора. Требования к материалам оболочек ТВЭЛОВ:

- механическая прочность, способность противостоять термическим напряжениям и сохранять форму и размеры оболочки;
- коррозионная стойкость, сопротивление эрозии в потоке теплоносителя;
- совместимость с ядерным топливом, химический состав которого изменяется по мере выгорания;
- минимальное значение сечения захвата нейтронов;
- высокие теплотехнические характеристики;
- высокая радиационная стойкость;
- хорошие технологические характеристики.

Корпус реактора должен обладать высокой надежностью для обеспечения его безопасной работы в течение заданного срока. В связи с этим основное требование – прочность при достаточном уровне пластичности. Для уменьшения величины термических напряжений материал корпуса должен характеризоваться хорошей теплопроводностью, низким коэффициентом теплового расширения, стойкостью к коррозии всех видов. Серьезной проблемой является радиационное охрупчивание, поэтому материалу корпуса реактора необходимо иметь высокую радиационную стойкость, хорошие технологические свойства.

Основным требованием к материалу замедлителя и отражателя нейтронов является чистота (особенно для элементов с высоким сечением захвата нейтронов). Для графитовых замедлителей также важны чистота и плотность графита, радиационная стойкость и стойкость к окислению.

Среди требований, предъявляемых к поглощающим материалам системы управления и защиты, можно выделить следующие:

- большое сечение захвата нейтронов;
- высокая радиационная стойкость;
- хорошая коррозионная стойкость;
- хорошие жаропрочность и жаростойкость;
- высокие прочностные характеристики.

У теплоносителя должны быть малое сечение захвата нейтронов, высокие теплофизические характеристики, хорошая совместимость с материалом ТВЭЛов и конструкцией, приемлемая химическая активность.

К материалам, работающим вне активной зоны реактора, также предъявляются определенные требования – хорошие прочностные характеристики, способность противостоять хрупкому разрушению, высокая стойкость к коррозии, эрозии и малоцикловой усталости.

1.2. Ядерное топливо

Под *ядерным топливом* понимают вещество, в котором протекают ядерные реакции деления с выделением энергии. К делящимся веществам относятся изотопы ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu , способные делиться при взаимодействии с нейтронами любых энергий (беспороговое деление) и, следовательно, способные поддерживать цепную реакцию деления, а также изотопы ^{232}Th и ^{238}U , которые делятся под действием быстрых нейтронов (пороговое деление).

К природным изотопам относятся ^{235}U , ^{238}U и ^{232}Th , к искусственным – ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu . Единственный природный изотоп, делящийся под действием нейтронов любых энергий, – ^{235}U – называется первичным ядерным топливом, остальные пять изотопов – вторичными. Самоподдерживающаяся реакция деления происходит только на ^{235}U .

В зависимости от вида делящихся и воспроизводящих нуклидов ядерное топливо можно разделить:

- на топливо на основе урана природного изотопного состава – используется редко, так как не позволяет достигать больших глубин выгорания;
- топливо на обогащенном уране – основной вид ядерного топлива, обычный уровень обогащения для реакторов на тепловых нейтронах составляет 1,8–4,2 вес.%, а для реакторов на быстрых нейтронах – 15–30 вес.%;
- уран-плутониевое топливо (делящимся изотопом является ^{239}Pu , его содержание составляет 15–30 вес.%) – основное топливо для реакторов на быстрых нейтронах, поскольку в таком случае происходит расширенное воспроизводство ядерного топлива; в последнее время с целью сжигания запасов оружейного плутония оно используется в тепловых реакторах, по-

сколькx содержание ^{239}Pu составляет до 5 вес.% и расширенного воспроизводства не происходит;

- уран-ториевое топливо (делящийся нуклид ^{233}U или ^{235}U для наработки ^{233}U в начале топливного цикла, воспроизводящий нуклид ^{232}Th) – в связи с жестким γ -излучением продуктов распада ^{232}U используется редко.

По химическому составу ядерное топливо может быть металлическим (включая сплавы), оксидным, карбидным, нитридным, силицидным и др.; по агрегатному состоянию – твердым, жидким, газообразным, дисперсным и микротвэльным. Ядерное горючее для гетерогенных атомных реакторов изготавливается в виде порошка, сфер или таблеток.

1.2.1. Уран

Уран – металл серебристого цвета, тускнеет на воздухе, в течение нескольких часов становясь сначала золотистым с синеватым оттенком, а затем темно-серым. Температура плавления урана составляет 1402 К, а температура кипения равна 4091 К. Уран широко распространен в большом числе природных объектов, его содержание в земной коре составляет $(2-4) \cdot 10^{-4}$ вес.%. Всего известно около 200 минералов урана, около 100 из них содержат уран в значительных количествах (более 1%).

Уран имеет 14 изотопов, при этом только три из них встречаются в природе. Природный уран состоит из смеси трех изотопов – ^{238}U (99,28%), ^{235}U (0,7%) и ^{234}U (0,006%).

Ядерно-физические свойства естественного урана и некоторых его нуклидов при взаимодействии с тепловыми и быстрыми нейтронами приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Ядерно-физические свойства естественного урана

Нуклид	Период полураспада	Сечения реакций, барн					
		Тепловые нейтроны с $E = 0,025$ эВ			Быстрые нейтроны с $E = 1,8$ МэВ		
		деления	захвата	поглощения	деления	захвата	поглощения
^{233}U	$1,62 \cdot 10^5$	531,10	47,70	578,80	1,902	0,0951	1,9971
^{235}U	$7,13 \cdot 10^8$	582,20	98,60	680,80	1,274	0,0764	1,3504
^{238}U	$4,51 \cdot 10^9$	0,00	2,71	2,71	0,535	0,0428	0,5778
Естественный U	–	4,18	3,51	7,69	0,535	0,0428	0,5778

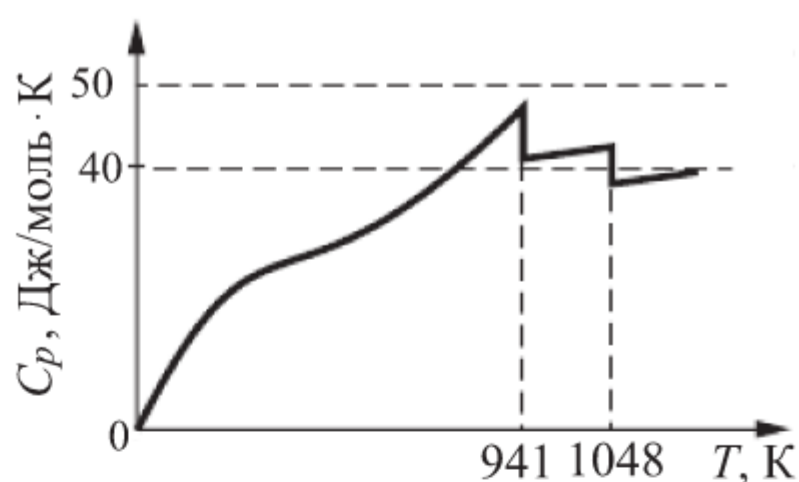


Рис. 1.1. Зависимость теплоемкости урана при постоянном давлении C_p от температуры

ют при α - β -превращении около 1,05%, при β - γ -превращении приблизительно 0,7% и при переходе из твердого состояния в жидкое около 7,6%, физические свойства урана в данном случае изменяются скачкообразно (рис. 1.1).

Орторомбическая структура α -урана может быть представлена в виде гофрированных слоев атомов, параллельных плоскости (010) (рис. 1.2). Связь между атомами в таких слоях является ковалентной, в то время как между слоями связь имеет более слабый металлический характер. Вследствие этого α -уран обладает большой анизотропией свойств по разным направлениям. Так, термический коэффициент линейного расширения α -урана сильно зависит от кристаллографического направления, а также от способа получения и обработки образца, в температурном интервале 298–373 К может иметь значения $(6,8-14,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

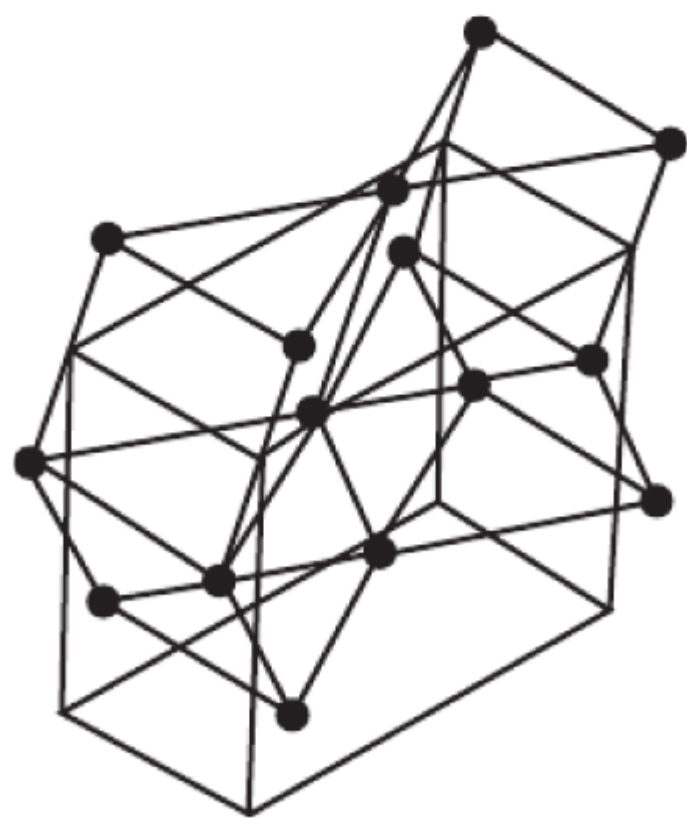


Рис. 1.2. Схема элементарной ячейки кристаллической решетки α -фазы урана

Уран обладает тремя аллотропными модификациями: α , β и γ . Температура для α - β -превращения – 940 К, для β - γ -превращения – 1048 К, причем примеси могут несколько изменить эти значения.

При аллотропных превращениях наблюдаются значительные объемные изменения, которые составля-

ют при α - β -превращении около 1,05%, при β - γ -превращении приблизительно 0,7% и при переходе из твердого состояния в жидкое около 7,6%, физические свойства урана в данном случае изменяются скачкообразно (рис. 1.1).

Сложная тетрагональная решетка β -фазы является слоистой и обладает анизотропией свойств, которая, однако, не такая сильная, как в α -уране. Кристаллическая структура γ -урана, имеющего ОЦК-решетку, анизотропией не обладает.

Уран относится к металлам с самой высокой плотностью; в этом отношении его превосходят только некоторые металлы платиновой группы, а также α -Np и α -Pu. Плотность металли-

ческого высокочистого урана, полученного путем направленной кристаллизации, при температуре 298 К составляет $19,07 (\pm 0,02)$ г/см³; плотность технического урана в зависимости от примесей и пористости – 18,7–19,06 г/см³.

Упругие свойства, теплопроводность и удельное электросопротивление сильно отличаются по разным направлениям (последние две характеристики, кроме того, зависят от чистоты и состояния металла). Уран относительно плохой проводник электричества, его электропроводность близка к электропроводности железа; при температуре ниже 1 К уран становится сверхпроводником. Теплопроводность урана в 2 раза меньше, чем у железа, и в 13 раз меньше, чем у меди, и составляет 27,6 Вт/м · К (при 300 К). Теплопроводность урана увеличивается с ростом температуры, зависит от чистоты металла и от того, в каком направлении относительно кристаллографических осей она измерена. При малых уровнях легирования она меняется слабо. Легирование в значительных количествах существенно изменяет ее: теплопроводность сплава урана с 28% Мо при 473 К в 2 раза меньше, чем теплопроводность чистого урана, но его термические и механические свойства намного лучше.

По сравнению с конструкционными металлами уран обладает плохими механическими характеристиками: относительно трудно обрабатывается. На его свойства сильно влияет текстура, которая, в свою очередь, обусловлена технологией изготовления изделия и режимами термической обработки.

Механические свойства урана в значительной степени определяются типом кристаллической решетки (α -фаза – пластичная, β -фаза – хрупкая и γ -фаза – мягкая) и во многом зависят от чистоты, вида и содержания примесей, а также от температуры. Заметную роль играет и состояние металла. При комнатной температуре существенное влияние на механические свойства оказывает углерод, изменение содержания которого от 0,01 до 0,2% приводит к увеличению пределов прочности и текучести урана при комнатной температуре на 40–50%. Прочность урана также повышают примеси железа, кремния и алюминия.

Литой уран обладает низкими прочностными и пластическими характеристиками. Подобные свойства имеет уран после прокатки в γ -области с быстрым охлаждением, а также в α -области и отожженный в γ -области. Прочность и пластичность существенно повышаются в результате закалки из γ - или

β -фаз и обработки давлением в α -фазе. Отжиг в α -фазе несколько снижает прочность. Механические свойства сильнодеформированного урана анизотропны. Так, в случае листового урана прочность вдоль направления прокатки выше, чем поперек.

Примеси железа (до 0,1 вес.%) и алюминия (до $5 \cdot 10^{-2}$ вес.%) увеличивают температуру хрупковязкого перехода почти на 473 К (рис. 1.3). Особенно сильно влияет на механические свойства урана присутствие в нем водорода. Уран, содержащий $(0,3-0,8) \cdot 10^{-4}$ вес.% водорода, переходит в хрупкое состояние при комнатной температуре. Наиболее сильное охрупчивание наблюдалось при содержании в нем $2,5 \cdot 10^{-4}$ вес.% водорода.

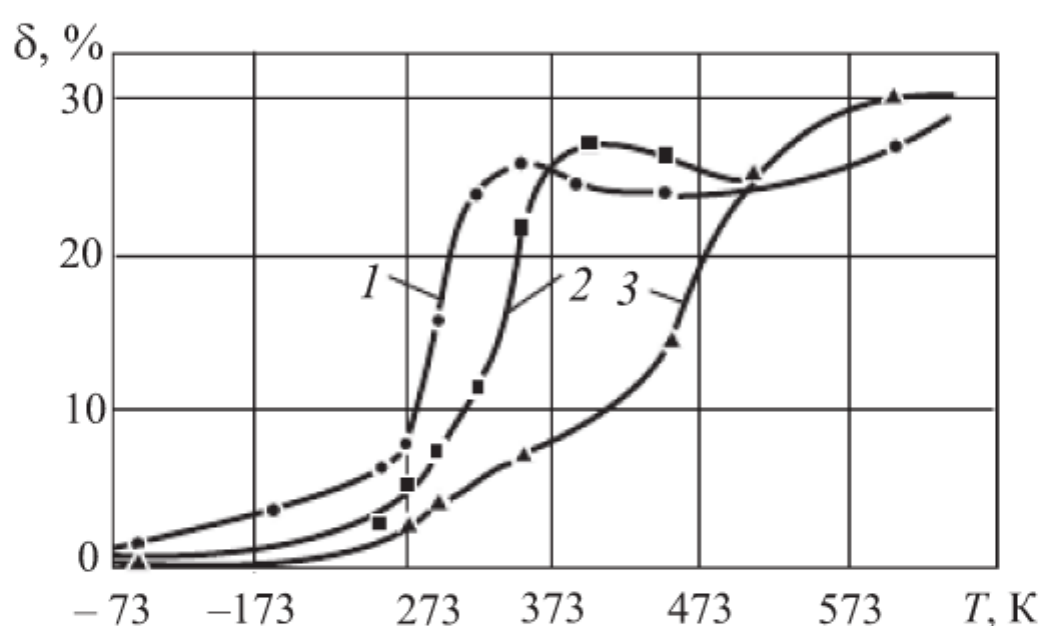


Рис. 1.3. Влияние малых добавок железа и алюминия на температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное для урана, отожженного в β -области:
 1 – 0,005% Fe, 0,006% Al, размер зерна 0,45 мм; 2 – 0,05% Fe, 0,025% Al, размер зерна 0,30 мм; 3 – 0,1% Fe, 0,02% Al, размер зерна 0,12 мм

С повышением температуры твердость урана быстро падает. При переходе в β -область твердость резко возрастает, а при переходе в γ -область – сильно уменьшается и остается незначительной. Деформация и легирование увеличивают твердость урана. Закалка урана повышает его твердость, а высокотемпературный отжиг – снижает.

Пластическая деформация в α -уране осуществляется за счет двойникования, скольжения и сброса. Однако каждый из этих механизмов является преобладающим в разных температурных областях. Основным механизмом деформации α -урана при температурах ниже 623–673 К – двойникование, обусловленное в указанной температурной области существованием сильных ковалентных связей, которые при этом не нарушают-

ся (что имеет место при скольжении), а перестраиваются. Наиболее часто в α -уране встречаются двойники, имеющие плоскость двойникования (130) и направление двойникования [310]. Двойники в уране образуются не только при деформации, но и при нагревании и охлаждении. Их появление — следствие релаксации внутренних напряжений в смежных, различно ориентированных кристаллах, возникающих в результате большой анизотропии коэффициента термического расширения кристаллов α -урана.

При температуре деформации урана выше 623–673 К роль двойникования уменьшается, и начинает преобладать скольжение, что связано с быстрым снижением критического сдвигающего напряжения с ростом температуры. При температуре 773 К и выше деформация идет только за счет скольжения. При скольжении движение ограничено одной плоскостью или тонким слоем, параллельным этой плоскости. В α -уране основной системой скольжения является система (010)[100].

Деформация поликристаллического α -урана, а также некоторые виды термической обработки приводят к образованию в нем текстуры, которая зависит от вида обработки и предшествующего состояния металла, степени и температуры деформации, вида и концентрации легирующих элементов. Характер текстуры осложняется и неоднородной степенью деформации по сечению обрабатываемого изделия: поверхностные слои обычно деформируются больше, чем внутренние области. Все это может приводить к образованию многокомпонентной текстуры.

Монокристаллический уран имеет сильную анизотропию упругих свойств. Модуль Юнга максимален в плоскости (100) в направлении, составляющем угол приблизительно 3° с направлением [001], и минимален в направлении [010].

Упругие характеристики поликристаллического α -урана зависят от предшествующей обработки образцов. Для любого урана при комнатной температуре средние значения модуля Юнга E и модуля сдвига G равны соответственно 205 и 83,4 ГПа, а коэффициент Пуассона μ составляет 0,23. В то же время для закаленного из β -фазы урана эти значения следующие: $E = 175$ ГПа; $G = 70$ ГПа; $\mu = 0,25$.

Уран является слабопарамагнитным материалом. Магнитная восприимчивость урана, содержащего 0,1% примесей, составляет при комнатной температуре $1,1 \cdot 10^{-6}$; с повышением температуры ее значение изменяется и при 468 К составляет

$1,66 \cdot 10^{-6}$, а при 1393 К – $2,16 \cdot 10^{-6}$. Было обнаружено, что при температурах 971 и 1075 К величина его магнитной восприимчивости резко возрастает.

Химически уран очень активный металл: мелкий порошок самовоспламеняется на воздухе – зажигается при температуре 423–448 К, образуя U_3O_8 . Уран легко взаимодействует со всеми металлоидами, а также образует интерметаллические соединения с Hg, Sn, Cu, Pb, Al, Bi, Fe, Ni, Mn, Co, Zn, Be, Ce, In, Ir, P, Pt и др. Уран растворяется в соляной, азотной и других кислотах, образуя четырехвалентные соли и выделяя водород, зато не взаимодействует со щелочами. Он вытесняет водород из неорганических кислот и солевых растворов таких металлов, как ртуть, серебро, медь, олово, платина и золото.

С практической точки зрения наиболее важны реакции урана с кислородом, азотом и водой. Взаимодействие урана с газами, растворенными в воде и вызывающими коррозию, обуславливает необходимость его защиты от контакта с водой в реакторах с водяным охлаждением или при использовании воды в качестве замедлителя нейтронов.

Уран имеет четыре степени окисления – III–VI. Шестивалентные соединения включают в себя триоксид уранила UO_3 и уранилхлорид урана UO_2Cl_2 . Тетрахлорид урана UCl_4 и диоксид урана UO_2 – примеры четырехвалентного урана. Вещества, содержащие четырехвалентный уран, обычно нестабильны и обращаются в шестивалентные при длительном пребывании на воздухе.

В системе уран – углерод существуют следующие соединения: UC (δ -фаза), U_2C_3 (ϵ -фаза), UC_2 (ϵ - и δ_2 -фазы). Свойства карбидов урана еще недостаточно изучены. Дикарбид урана является пирофорным. На воздухе воспламеняется при температуре 673 К, а в кислороде загорается при 643 К и сгорает с образованием оксидов углерода. UC_2 наиболее химически активен в ряду карбидов и наименее устойчив термически.

Карбиды урана реагируют с разбавленными HCl, HNO_3 , H_2SO_4 ; с концентрированными кислотами реакция идет медленно, при нагревании – энергично. Карбиды урана легко разлагаются щелочами, все карбиды – под действием воды при высоких температурах. При их гидролизе помимо водорода образуются метан, этан, а также твердые и жидкие углеводороды.

В системе уран–азот известно четыре фазы: UN; αU_2N_3 ; βU_2N_3 ; UN_2 ($UN_{1,9}$). Оба высших нитрида термически менее

устойчивы по сравнению с мононитридом и при температурах выше 1273 К переходят в последний. U_2N_3 теряет азот в вакууме уже при температуре 973 К.

Теплопроводность и плотность мононитрида урана больше, чем у UO_2 , поэтому он рассматривается как потенциальное ядерное топливо для реакторов-размножителей. Монокарбид и мононитрид урана являются наиболее перспективными видами ядерного топлива, что в основном обусловлено их большей плотностью по сравнению с диоксидом урана.

Уран легко реагирует со всеми галогенами с образованием соответствующих галогенидов урана. К настоящему времени получены и описаны шесть фторидов урана: UF_3 , UF_4 , U_4F_{17} , U_2F_9 , UF_5 , UF_6 . Первые пять фторидов считаются нелетучими, а гексафторид – летуч. Среди фторидов наибольшее значение имеют UF_4 и UF_6 . Тетрафторид урана применяется в промышленности в качестве исходного соединения при получении металлического урана и гексафторида урана.

По характеру физико-химического взаимодействия с ураном легирующие элементы можно подразделить на две группы. К первой группе относят элементы, имеющие малую растворимость в α -, β - и γ -фазах урана: Al, Be, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Pt, Ru, Rh, Sn, Si, Re, Cr, Mg, Ta, Th, W и др. Во вторую группу входят элементы, обладающие большой растворимостью в γ -фазе: Nb, Zr, Ti, Pu, Hf – полная взаимная растворимость; Mo, V, Re и др. – растворимость более 10% (ат.).

Растворимость алюминия во всех модификациях урана весьма мала и составляет, по разным данным, в α -уране – менее 0,01 вес.% при температуре 923 К, в β -уране – от 0,045 до 0,11 вес.% при температуре 1030 К, в γ -уране – 0,44–0,7 вес.% при температуре 1273 К. В системе уран–алюминий три интерметаллических соединения (UAl_2 , UAl_3 и UAl_4), из которых наиболее важное значение для дисперсионных твэлов имеет соединение UAl_4 . Растворимость урана в алюминии незначительна, и при температуре 919 К она равна $0,06 \pm 0,02$ вес.%; при пониженной температуре 623 К растворимость падает до менее 0,04 вес.%.

Между ниобием и γ -фазой урана существует непрерывный ряд твердых растворов. Период решетки закаленных γ -твердых растворов при изменении концентрации ниобия изменяется по закону Вегарда. Максимальная растворимость ниобия в α -фазе урана незначительна и соответствует 0,25 вес.%, в β -фазе она несколько больше и равна 0,5 вес.%.

Цирконий и γ -уран образуют непрерывный ряд твердых растворов. Введение циркония в уран снижает температуру γ - β -превращений и повышает температуру β - α -превращений. Между ураном и цирконием образуется промежуточная δ -фаза, имеющая гексагональную решетку с периодами по оси $a = 5,03 \text{ \AA}$, по оси $c = 3,08 \text{ \AA}$ и $c/a \approx 0,6$.

Введение молибдена в уран повышает температуру плавления последнего; при 1557 К имеет место перитектическое превращение по реакции $\text{Mo} + \text{Ж} = \gamma\text{-U}$. Растворимость молибдена в γ -уране при температуре 1172 К составляет 35–37 ат.%. Период кристаллической решетки γ -твердого раствора уменьшается с ростом концентрации молибдена линейно по закону Вегарда. Растворимость Mo в β - и α -уране невелика и при температурах 912 и 837 К равна 1,4–3,0 и около 0,1 ат.% соответственно.

Растворимость хрома в α -фазе урана практически отсутствует, а его максимальная растворимость в β - и γ -фазах составляет соответственно 0,42 и 0,8 вес.%, т.е. заметно выше, чем растворимость алюминия, кремния и железа.

Растворимость железа в уране невелика. При температуре 1063 К в γ -уране она равна около 0,25–0,33 вес.%, при температуре 1036 К, когда имеет место превращение $\beta + \text{U}_6\text{Fe} = \gamma$, растворимость железа в β -уране составляет 0,079 вес.%, а в α -уране при температуре 934 К она не превышает 0,003 вес.%. В системе U–Fe установлено существование двух интерметаллических соединений U_6Fe и UFe_2 .

В процессе эксплуатации реактора уран и его сплавы длительное время контактируют с оболочкой твэлов. Диффузионные процессы, протекающие при этом, могут привести к разгерметизации и разрушению твэлов, поэтому вопросы совместимости материалов, используемых в реакторостроении, являются очень важными. Тепловыделяющие элементы с сердечником из металлического урана и оболочкой из алюминия или его сплавов применяют в реакторах на тепловых нейтронах. С увеличением температуры от 484 до 993 К скорость взаимодействия урана с алюминием возрастает в 10^4 раз. Диффузионный слой, образующийся между ураном и алюминием, состоит в основном из интерметаллида UAl_3 . При температуре 573 К между обоими металлами возникает слой интерметаллических соединений, за 2000 ч достигающий толщины 0,025 мм. Скорость диффузии зависит также и от давления. При неблагоприятных условиях диффузионный слой, состоящий из интерметаллида, выходит на поверхность алюминия-

вой оболочки, в результате чего происходят взаимодействие с теплоносителем и разгерметизация твэла. Для повышения стойкости твэлов из урана с алюминиевой оболочкой применяют промежуточные слои, чаще никелевые.

Цирконий совместим с нелегированным ураном и его сплавом с 10% Мо примерно до 773 К, а со сплавами урана, содержащими 2–80% Zr или 80–90% Nb, приблизительно до 973 К. Со сплавами урана, содержащими 75–84% Al, цирконий плохо совместим; взаимодействие начинается уже при температуре 773 К. Магний совместим с ураном и его сплавами до температуры 773 К.

Совместимость аустенитной нержавеющей стали типа 1Х18Н10Т с ураном можно охарактеризовать следующим образом. При температуре 773 К за 1 год в стали образуется слой урансодержащих интерметаллидов толщиной 0,03–0,04 мм. При 873 и 973 К толщина слоя составляет 0,25 и 0,5 мм соответственно. Такое быстрое возрастание скорости взаимодействия с увеличением температуры и опасность локального перегрева оболочки заставляют либо снизить номинальную расчетную температуру, либо изолировать сталь от урана оксидированием последнего слоем натриево-калиевой эвтектики и т.д.

Существенное влияние на физико-механические свойства урана оказывает облучение нейтронами, вызывающее увеличение размеров, изменение формы, а также резкое ухудшение механических свойств (ползучесть, охрупчивание) урановых блоков (твэлов) в процессе работы ядерного реактора. Увеличение объема обусловлено накоплением в уране при делении примесей элементов с меньшей плотностью (перевод 1% урана в осколочные элементы увеличивает объем на 3,4%). Так, при облучении в области температур 423–573 К и выгорании 0,08% предел текучести урана увеличивается от 270 до 560 МПа. Предел прочности несколько снижается с увеличением флюенса, а затем возрастает. Ударная вязкость урана после облучения флюенсом нейтронов 10^{19} см² снижается с 20–30 до 6–9 Дж/см². Охрупчивание урана под облучением начинается при малых флюенсах (10^{16} см²). Отжиг облученного урана в некоторой степени восстанавливает пределы прочности и текучести, но не восстанавливает пластичности. Радиационные повреждения не снимаются отжигом.

Важной особенностью такого поведения урана под облучением является резко выраженная ползучесть – так называемая

радиационная ползучесть. Под действием нейтронного облучения ползучесть закаленного, отожженного и текстурированного урана превосходит его ползучесть вне нейтронного потока в десятки и сотни раз.

Под оксидным ядерным топливом понимают простые и сложные оксиды урана, плутония и тория. Наиболее широко в качестве топлива используются диоксид урана и смешанные оксиды урана и плутония. Эти соединения имеют высокие температуры плавления, хорошую радиационную стойкость и совместимы со многими конструкционными материалами и теплоносителями. Среди недостатков оксидного топлива можно отметить невысокое удельное содержание урана и плутония в единице объема топлива, а также низкую теплопроводность.

Смешанные оксиды урана и плутония $(U, Pu)O_2$, получившие название МОХ-топлива, представляют большую ценность для быстрых реакторов, где их применение в качестве топлива дает возможность получать коэффициент воспроизводства существенно больше единицы. Однако появилась тенденция к использованию МОХ-топлива и в реакторах на тепловых нейтронах. МОХ-топливо характеризуется высокой радиационной стабильностью и хорошей совместимостью с конструкционными материалами, что позволяет достигать больших глубин выгорания. К недостаткам МОХ-топлива следует отнести низкую теплопроводность, а также невысокое содержание урана и плутония в единице объема топлива.

Диоксид урана совместим со многими материалами, что является его весьма ценным свойством. Совместимость же смешанных диоксидов урана и плутония с конструкционными материалами во вне реакторных условиях несколько хуже совместимости с ними диоксида урана.

Важные виды ядерного топлива – монокарбид урана и смешанные монокарбиды урана и плутония. Они имеют высокую размерную стабильность под облучением, их использование в ядерных реакторах позволяет достигнуть глубокого выгорания и, следовательно, снизить стоимость ядерного топливного цикла. Характерными особенностями простых и смешанных карбидов урана и плутония являются высокая по сравнению с оксидами теплопроводность и повышенная плотность.

Преимущества использования карбидов в качестве ядерного топлива:

- топливные сердечники вследствие более высокой теплопроводности могут иметь больший диаметр, что уменьшит стоимость изготовления;
- рабочая температура топлива является более низкой по сравнению с температурой оксидного топлива даже при более высокой удельной мощности;
- рабочая температура карбидного топлива существенно ниже его предельной тепловой нагрузки, что приводит к потенциальному увеличению уровня безопасной работы;
- совместимость карбидного топлива с жидкометаллическими теплоносителями повышает безопасность работы быстрых ядерных реакторов.

Недостатки:

- высокая химическая активность по отношению к влаге и кислороду на воздухе, что требует применения инертной атмосферы;
- относительно более высокая скорость распухания, что ограничивает выгорание.

Нитридное топливо пока не используется как ядерное для реакторов на быстрых нейтронах, и его свойства менее изучены, чем свойства карбидного и тем более оксидного топлива. В то же время нитридное топливо имеет и ряд преимуществ перед другими видами топлива – высокую плотность и столь же высокую, как у карбида урана, теплопроводность. Нитридное топливо совместимо с натрием, кроме того, по сравнению с карбидным, оно обладает лучшей растворимостью в азотной кислоте, более стойко на воздухе.

Вид ядерного топлива, в котором делящийся материал в виде мелких частиц из сплавов, интерметаллидов или соединений урана и плутония распределен по объему неделящейся матрицы из конструкционного материала, получил название дисперсного ядерного топлива (ДЯТ). Большой выбор материалов матрицы и делящихся материалов позволяет создавать дисперсные композиции с необходимыми эксплуатационными характеристиками, которые превосходят соответствующие свойства металлического и керамического ядерного топлива. Дисперсное ядерное топливо с металлическими матрицами имеет высокие прочность и теплопроводность при больших тепловых потоках, хорошую коррозионную стойкость во многих теплоносителях. Оно удерживает продукты деления, слабо изменяет свои размеры под облучением и обеспечивает достижение глубоких выгораний.

1.2.2. Торий

Торий – металл серебристо-белого цвета, однако при выдерживании на воздухе становится темно-серым. По распространенности (по различным данным, от $8 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ вес.%) торий занимает 35-е место среди элементов; его содержание сравнимо с содержанием бериллия и свинца и почти в 3 раза больше, чем урана.

Природный торий содержит два изотопа: первый – Th – долгоживущий с периодом полураспада $T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$ лет; второй – находящийся в равновесии с $T = 1,91$ года. Четыре изотопа тория входят в семейства ^{238}U и ^{235}U , поэтому они всегда в незначительных количествах присутствуют в урановых рудах. Кроме того, к настоящему времени синтезировано 19 искусственных изотопов тория с массовыми числами от 212 до 236.

При комнатной температуре торий имеет гранецентрированную кубическую решетку. Фазовый α - β -переход происходит при температуре 1400 ± 25 К; β -фаза имеет объемно центрированную решетку. Значение теплопроводности тория составляет 54 Вт/м · К, что в 2 раза больше, чем у урана. Удельное электросопротивление тория довольно велико (в 5 раз выше, чем у ртути) и сильно зависит от содержания примесей; его значения колеблются в пределах 18–25 мкОм · см. При температурах ниже 1,3–1,7 К торий обладает сверхпроводимостью. В отличие от других актиноидов металлический торий изотропен: его теплопроводность и электропроводность не зависят от направления измерения относительно кристаллографических осей.

Металлический торий проявляет диамагнитные свойства. Он становится сверхпроводящим при температуре ниже 1,4 К. Торий является слабоспаренным сверхпроводником I рода, критическое магнитное поле которого обнаруживает параболическую зависимость от температуры. Металлический торий по таким свойствам, как электронная удельная теплоемкость, магнитная восприимчивость, зависимость сопротивления от давления, напоминает переходные металлы, а по сверхпроводимости и гальваномагнитным свойствам – свинец, олово, алюминий.

Чистый торий пластичен и легко деформируется в холодном состоянии. Наличие небольших количеств примесей существенно сказывается на его механических свойствах.

В зависимости от способа получения варьируются предел прочности (140–220 МПа), предел текучести (80–130 МПа), относительное удлинение (20–50%). Примеси большинства элементов, особенно углерода, заметно упрочняют торий, а примеси кислорода и азота почти не влияют на его механические характеристики. Прочность тория быстро падает с ростом температуры.

Торий весьма реакционноспособный электроположительный металл. Потенциал пары $\text{Th}^{4+}/\text{Th}^0$ при нормальных условиях составляет (–1,90) В, что примерно соответствует электроположительности магния. Это означает, что электролизом водных растворов солей тория его невозможно выделить в виде металла, он является химически активным. Свежий срез металла на воздухе тускнеет, тонкодисперсный порошок тория пирофорен самовозгорается на воздухе до диоксида. При исследовании окисления тория кислородом установлено, что в интервале температур 523–623 К скорость окисления мала (подчиняется параболическому закону), а после 623 К она увеличивается по линейному закону. В дистиллированной воде торий стоек до температуры 273 К. С дальнейшим повышением температуры скорость его коррозии в воде резко возрастает. Легирование титаном, цирконием, бериллием повышает стойкость тория.

С водородом торий реагирует, в результате чего появляются твердые растворы и гидриды. Активное поглощение водорода наблюдается при температуре 673–873 К, в данном случае образуются два гидрида: ThH_2 и Th_4H_{15} ($\text{ThH}_{3,75}$); ThH_2 получается при давлении водорода 1 атм и температуре 873–923 К, Th_4H_{15} – при более низкой температуре 523–623 К. Образование гидридов происходит со значительным увеличением объема, хрупкие гидриды легко размалываются в порошок. В вакууме при температуре 973–1023 К гидриды диссоциируют, т.е. происходит дегидрирование.

При нагревании тория с азотом выше 1073 К возникают нитриды ThN и Th_2N_3 . Наиболее устойчив мононитрид ThN – это тугоплавкое вещество с температурой плавления 2903 К. В системе Th–C обнаружены соединения ThC и ThC_2 с температурами плавления 2897 К и 2928 К соответственно.

Торий реагирует со многими неметаллами (Si, P, S) с образованием соответствующих соединений: большое число интерметаллических соединений, особенно с переходными эле-

ментами четвертого периода; известны сплавы с Al, Be, Bi, Ge, La, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Nb.

Разбавленные плавиковая, азотная, серная, а также концентрированная ортофосфорная кислоты медленно взаимодействуют с компактным металлом с образованием соответствующих солей. Концентрированная азотная кислота пассивирует металл. Торий легко растворяется в соляной кислоте различной концентрации и в царской водке. Растворы щелочей практически не взаимодействуют с металлическим торием, сказывается лишь воздействие самого растворителя – воды.

Диоксид тория ThO_2 является одним из важнейших соединений в технологии тория. Основные физические свойства: порошок белого цвета; плотность – $9,7 \text{ г/см}^3$; температура плавления – 3323 К (по другим данным 3493 К ; 3623 К); температура кипения около 4673 К .

В зависимости от температуры получения диоксид тория может быть аморфным или кристаллическим. Аморфный получается при прокаливании гидроксида или пероксида при $350\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$; кристаллический – при более высоких температурах.

В жидкометаллических теплоносителях торий стоек. Загрязнение жидких металлов кислородом снижает его стойкость. В связи с тем что до температуры 1673 К торий имеет ГЦК-решетку, ожидать размерной нестабильности и анизотропных свойств при облучении, характерных для урана, не приходится. Так, после облучения флюенсом нейтронов 10^{21} см^{-2} диаметр ториевых блоков увеличился на $0,02\%$. Сплавы тория с ураном радиационно-стойкие, хорошо сопротивляются газовому распуханию. Отличную размерную стабильность при облучении показали и сплавы тория, легированные плутонием.

1.2.3. Плутоний

Плутоний – серебристо-белый металл, при температурах от комнатной до 913 К имеет шесть аллотропных модификаций: альфа (моноклинная), бета (моноклинная), гамма (ромбическая), дельта (кубическая), эпсилон (кубическая), дельта-штрих (тетрагональная). Температуры переходов: $\alpha\text{--}\beta$ – 395 К , $\beta\text{--}\gamma$ – 476 К , $\gamma\text{--}\delta$ – 590 К , $\delta\text{--}\delta$ – 726 К , $\delta\text{--}\epsilon$ – 750 К . Энергетические уровни данных фаз довольно близки, поэтому плутоний очень чувствителен к изменениям температуры, давления и химического состава. Среди его шести аллотропных моди-

фикаций наибольший научный и практический интерес представляют α - и δ -фазы. Аллотропные превращения Pu сопровождаются скачкообразными изменениями плотности. Уникальная особенность металлического плутония состоит в том, что при нагревании от 583 до 753 К он не расширяется, как другие металлы, а сжимается. Плотность варьируется от 19,8 (α -плутония) до 15,9 (δ -плутония) г/см³.

При нагреве плутония от комнатной температуры до температуры выше 423 К происходит быстрое превращение α -фазы в одну из высокотемпературных фаз. На кинетику α - β -превращения вплоть до 403 К влияют величина зерна α -фазы и примеси, а также форма и объем образца. Максимальная скорость β - α -превращения лежит в интервале от 253 до 233 К. Скорость уменьшается при предшествующей пластической деформации в β -области и увеличении размеров образцов. Превращение β - α может происходить как диффузионным, так и сдвиговым путем.

Превращение β - γ при температурах выше 473 К протекает очень быстро: при 523 К начинается через 1–2 с и заканчивается через 20 с. При 468 К оно протекает очень медленно: начинается через 15 мин и заканчивается через 24 ч. Фазовые превращения в плутонии, сопровождаемые большими объемными изменениями, которые могут иметь разные знаки, вызывают появление в нем микротрещин. Их количество и размеры значительно возрастают при циклических нагревах и охлаждениях металла через температуру α - β -превращения.

Прямые наблюдения фазовых превращений в плутонии – задача очень сложная из-за его химической активности и радиоактивной природы. Кроме того, большое число аллотропных модификаций и сильные искажения поверхности образцов также затрудняют такие наблюдения. В связи с этим значительная часть информации о механизмах превращений в плутонии и его сплавах основана на косвенных данных, полученных методами дилатометрии, дифференциального термического анализа и другими методами, используемыми для изучения кинетики реакций.

Плутоний стабильных изотопов не имеет. В настоящее время известно его 16 изотопов. Они все являются радиоактивными. Из них наиболее важен α -радиоактивный ^{239}Pu ($T_{1/2} = 2,4 \cdot 10^4$ лет), которому обычно сопутствуют изотопы ^{240}Pu , ^{241}Pu и ^{242}Pu . При длительном хранении изотопный состав плутония изменяется. Так, ^{241}Pu в результате β -распада пре-

вращается в ^{241}Am , что уменьшает общее содержание делящихся изотопов. При хранении в течение 10 лет потери делящегося плутония могут достигать 9%, а в течение 20 лет – 14%. Ядра ^{239}Pu способны к цепной реакции деления под действием нейтронов. В природе плутоний находится преимущественно в виде диоксида PuO_2 , количество которого настолько мало, что добыча его нецелесообразна. Конфигурация трех внешних электронных оболочек атома плутония – $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^2 7s^2$. Плутоний существует в четырех валентных состояниях: (III), (IV), (V), (VI). Имеется несколько соединений, например PuS , в которых валентное состояние плутония равно (II), однако считается, что связь в них главным образом металлическая. Различные валентности плутония возникают вследствие близости электронных энергетических уровней.

Химические свойства плутония во многом сходны со свойствами урана. Плутоний образует соединения со степенями окисления от +2 до +7. Известны оксиды PuO , Pu_2O_3 , PuO_2 и фаза переменного состава $\text{Pu}_2\text{O}_3 - \text{Pu}_4\text{O}_7$. В соединениях с галогенами плутоний обычно проявляет степень окисления +3, но известны также галогениды PuF_4 , PuF_6 и PuCl_4 . Плутоний образует устойчивые соединения со всеми неметаллами, за исключением редких газов. Большинство простых неорганических соединений плутония довольно устойчивы. Почти все его соединения могут быть переведены в диоксид PuO_2 прокаливанием на воздухе при температуре 1273 К. Коррозия плутония на воздухе при повышенных температурах зависит от его фазового состояния (рис. 1.4).

При температуре 478 К, когда устойчива β -фаза плутония, скорость окисления имеет линейный характер, что свидетельствует об образовании пористой оксидной пленки. С наиболее высокой скоростью окисляется γ -плутоний (при температуре 578 К), в то время как скорость окисления δ -плутония (при температуре 689 К) значительно меньше, и она подчиняется параболическому закону (оксидная пленка является защитной). Скорость окисления ε -фазы вначале изменяется по параболическому закону, но затем быстро возрастает (в результате увеличения температуры за счет теплоты реакции при 487 °С), что приводит к самопроизвольному воспламенению плутония.

Со щелочными металлами плутоний в твердом состоянии не взаимодействует. Для большинства соединений щелочные металлы являются активными восстановителями. Установле-

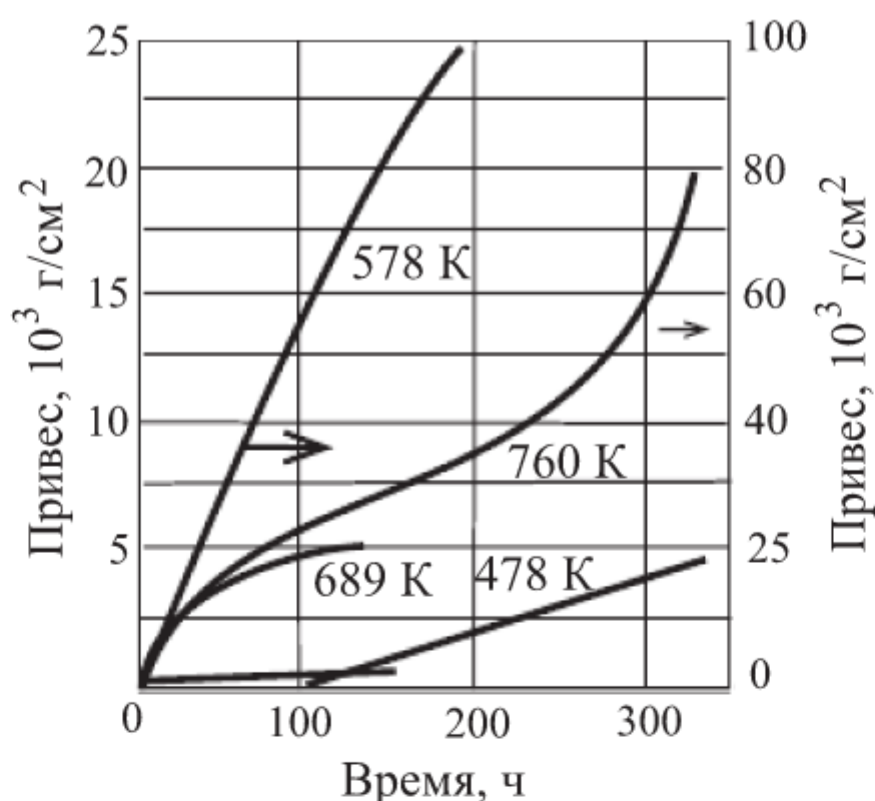


Рис. 1.4. Коррозия чистого плутония на воздухе при различных температурах

но, что с медью плутоний образует ряд соединений: PuCu_4 и PuCu_6 . Из щелочно-земельных металлов плутоний образует химические соединения с бериллием и магнием.

С элементами III группы плутоний образует области твердых растворов на основе ϵ - и δ -фаз, причем растворимость элементов зависит от порядкового номера, изменяясь, например, для δ -фазы от 13,6 ат.% в системе плутоний–алюминий до 3% в системе плутоний–таллий. Типичным примером является система плутоний–алюминий, которая характеризуется наличием пяти химических соединений: Pu_3Al , PuAl , PuAl_2 , PuAl_3 , PuAl_4 .

В алюминии плутоний практически нерастворим во всем интервале температур. Сплавы на основе алюминия состоят из включений интерметаллида PuAl_4 в алюминиевой матрице, что позволяет их использовать в дисперсных твэлах.

С индием и таллием, имеющими значительно больший атомный радиус, чем алюминий, количество химических соединений уменьшается. С элементами IV группы – кремнием, германием, оловом и свинцом – плутоний образует ряд химических соединений, однако способность к формированию химических соединений понижается с увеличением атомного номера элемента. Плутоний взаимодействует с элементом V группы – висмутом, с переходными элементами IV группы – титаном, цирконием и гафнием образует твердые растворы на основе решеток ϵ - и δ -фаз.

С торием и ураном плутоний создает области твердых растворов. Непрерывные ряды твердых растворов образуют

ϵ -плутоний и γ -уран. Растворимость урана в α - и особенно в β -фазе плутония значительна, в то время как в γ - и δ -фазах она невелика. Такой характер взаимодействия является следствием близкой химической природы металлов, принадлежащих к группе $5f$ -элементов и обладающих сходным строением внешней части электронной оболочки.

Металлический плутоний имеет низкую радиационную стойкость. Так, облучение нелегированного плутония при температуре 623–673 К (область δ -фазы) с 44 циклами охлаждения до температуры γ - и β -фаз (423–473 К) привело к разрушению образца и показало полную непригодность этого металла для использования в чистом виде в качестве ядерного горючего. Уран-плутониевые сплавы с 7,5 и 10 ат.% плутония, облученные при температуре 773–973 К и 588–673 К соответственно, также имеют недостаточную радиационную стойкость: как и в случае чистого урана, причиной их размерной нестабильности следует считать радиационный рост (выше 673 К). Необходимо отметить, что у образцов, выдавленных в α -фазе, при облучении наблюдается удлинение, обратное по направлению тому, которое испытывает текстурированный уран, причем величина удлинения зависит от содержания плутония. Предотвратить радиационный рост позволяет термообработка данных сплавов.

Радиационная стойкость уран-плутониевых сплавов (до 10–15% Pu) повышается при дополнительном легировании их молибденом в количестве 28% атомного содержания. Радиационная стойкость сплавов системы Th–Pu выше, чем у сплавов системы U–Pu. Известно большое число сплавов и интерметаллических соединений плутония с Al, Be, Co, Fe, Mg, Ni, Ag.

При комнатной температуре предел прочности плутония составляет 356 МПа, предел текучести – 225 МПа, относительное удлинение – 0,068%. При температуре 598 К эти значения составляют соответственно 14,1 МПа, 11,5 МПа и 50,1%.

Механическая прочность α - и β -фаз поликристаллического нелегированного плутония сильно зависит от температуры. При комнатной температуре плутоний обладает высокой прочностью и низкой пластичностью, т.е. является хрупким металлом. В области α -фазы из-за высокой хрупкости он с трудом поддается деформации. В области δ -фазы (583–723 К) плутоний пластичен и может быть подвергнут всем видам обработки давлением: прессованию, ковке, штамповке, вытяжке.

Типичные кривые напряжение–деформация при комнатной температуре для нелегированного моноклинного α -плутония и гранецентрированного кубического δ -фазного сплава Pu с 1,7 ат.% Ga приведены на рис. 1.5. Для α -плутония предел упругости практически совпадает с напряжением разрушения. Пластичный сплав Pu–1,7 ат.% Ga испытывает деформационное упрочнение при пластическом течении до вязкого разрушения.

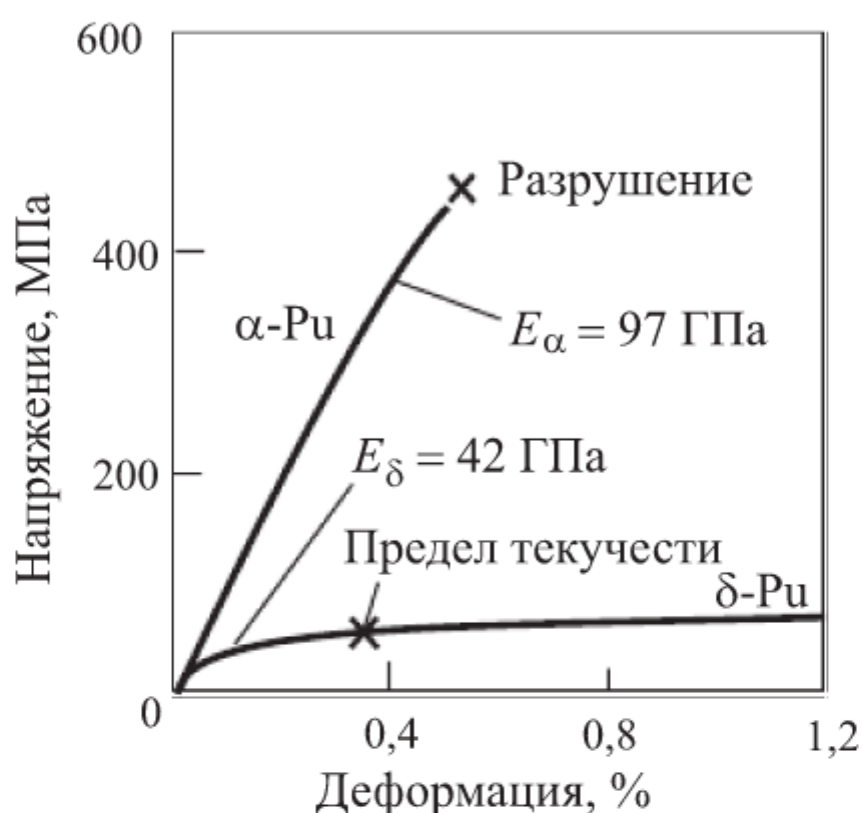


Рис. 1.5. Кривая напряжение–деформация для плутония при растяжении

Упругие постоянные монокристаллов δ -фазных сплавов плутония обнаруживают высокую анизотропию при комнатной температуре.

1.3. Конструкционные материалы для ядерной энергетики

В качестве конструкционных материалов в ядерной технике используют металлы и сплавы, а также керамики и бетоны (элементы защиты). Из неметаллических материалов следует отметить бор и графит, из которого изготавливают кладку в канальных реакторах. Основными материалами, применяемыми в реакторостроении, являются сплавы на основе алюминия, циркония, магния, бериллия, никеля, меди, титана. Широко распространены сплавы на основе железа — аустенитные нержавеющие хромоникелевые, перлитные и хромистые нержавеющие стали.

1.3.1. Алюминий и его сплавы

Алюминий – серебристо-белый металл, имеющий гранецентрированную кубическую решетку (далее ГЦК-решетку) с периодом $a = 0,4041$ нм, легкий (плотность – $2,7$ г/см³, температура плавления – 933 К), прочный, пластичный, обладает высокой электро- и теплопроводностью, химической активностью, с малым сечением захвата нейтронов. В соединениях алюминий трехвалентен. Он легко окисляется на воздухе, образуя на поверхности плотную пленку оксида Al_2O_3 , что обуславливает его высокую коррозионную стойкость – концентрированная азотная кислота на алюминий не действует, в то же время он растворяется в щелочах, разбавленных соляной и серной кислотами.

Механические свойства алюминия невысоки: предел прочности на разрыв составляет порядка $8\text{--}10$ кг/мм², удлинение при разрыве – свыше 40% , сужение – $80\text{--}95\%$. Вследствие этого алюминий обычно применяется для изготовления ненагруженных деталей, когда от конструкции требуется легкость, свариваемость, пластичность. В других случаях используют сплавы алюминия. За счет малой плотности удельные значения предела прочности, предела текучести и модуля упругости (соответствующие величины, поделенные на величину плотности) для некоторых алюминиевых сплавов сопоставимы с соответствующими значениями удельных величин для стали и титановых сплавов.

Основными элементами, применяемыми для легирования алюминиевых сплавов, являются Cu, Mg, Si, Zn, Al, Ni, Ti, многие из которых образуют с алюминием твердые растворы и промежуточные фазы. В зависимости от уровня технологических свойств и назначения алюминиевые сплавы делятся на сплавы высокой, средней и пониженной прочности; коррозионностойкие, свариваемые, криогенные, сплавы со специальными свойствами и др.

Алюминиевые сплавы можно также разделить на деформируемые (сплавы, деформируемые обработкой) и литейные. Граница между деформируемыми и литейными сплавами – максимальная растворимость легирующего элемента и появление в структуре эвтектики (рис. 1.6). Наличие эвтектики заметно снижает пластичность, но в то же время существенно повышает жидкотекучесть.

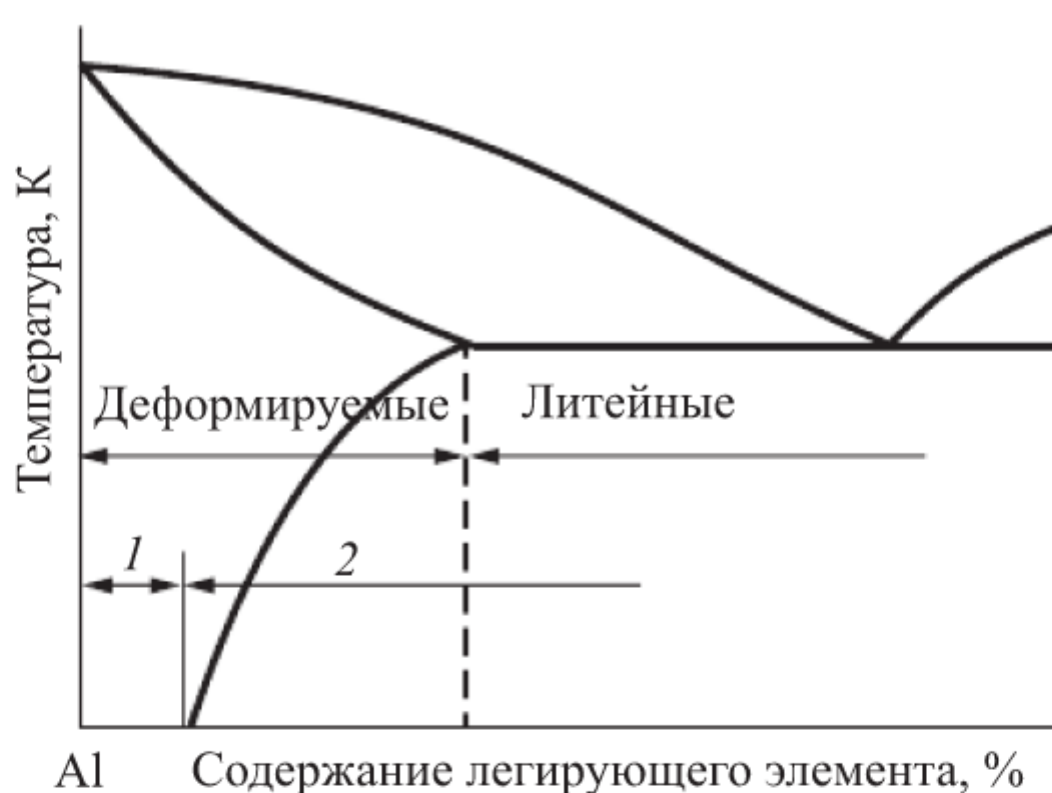


Рис. 1.6. Классификация алюминиевых сплавов по диаграмме состояния:
1 – сплавы, не упрочняемые термической обработкой; 2 – сплавы, упрочняемые термической обработкой

Деформируемые сплавы. Они делятся на неупрочняемые и упрочняемые термической обработкой.

К деформируемым сплавам, неупрочняемым термической обработкой, относятся сплавы систем Al–Mn (АМц) и Al–Mg (АМг₁, АМг₂, АМг₃, АМг₄, АМг₅, АМг₆). Данные сплавы характеризуются сравнительно невысокой прочностью, хорошей пластичностью и коррозионной стойкостью, поэтому они используются главным образом для изделий, получаемых глубокой вытяжкой.

Деформируемые сплавы, упрочняемые термической обработкой, можно разделить на высокопрочные (В95, ВАД23), среднепрочные (Д1, Д16, Д19), жаропрочные (АК4-1, Д20, Д21), коррозионностойкие (АМц, АМг, АД31, АД33). Сплавы системы Al–Mg–Si, вне зависимости от состояния материала, не склонны к коррозионному растрескиванию под напряжением. Они удовлетворительно обрабатываются резанием в закаленном и состаренном состоянии, а также свариваются. Бóльшей коррозионной стойкостью обладают сплавы АД31 и АД33, работающие в интервале температур 203–323 К.

Хорошим сочетанием прочности и пластичности отличаются сплавы системы Al–Cu–Mg, дюралюмины Д1, Д16, Д18, Д19, ВД17 и др. Они упрочняются термической обработкой (Д16, Т1: закалка от температуры 767 К, старение при температуре 463 К, 68 ч), хорошо свариваются точечной сваркой, удовлетворительно обрабатываются резанием (в термоупроч-

ненном состоянии), однако склонны к межкристаллической коррозии после нагрева (особенно Д1, Д16 и В65).

Высокопрочные сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu (В93, В95, В96Ц) характеризуются большими значениями временного сопротивления (до 700 МПа). При этом достаточная пластичность, трещиностойкость и сопротивление коррозии достигаются соответствующей термообработкой, а также применением сплавов повышенной (В95пч) и особой (В95оч) чистоты. Рабочая температура высокопрочных сплавов не превышает 393 К. Сплавы используют для изготовления изделий, работающих в условиях сжатия. Высокой пластичностью при горячей обработке давлением обладают ковочные сплавы АК6 и АК8 (система Al–Mg–Si–Cu). Они удовлетворительно свариваются, хорошо обрабатываются резанием, однако склонны к коррозии под напряжением.

Жаропрочные алюминиевые сплавы системы Al–Cu–Mn (Д20, Д21) и Al–Cu–Mg–Fe–Ni (АК4-1) применяются для изготовления деталей, работающих при температурах до 573 К. Жаропрочность достигается за счет легирования сплавов никелем, железом и титаном, которые тормозят диффузионные процессы и образуют мелкодисперсные упрочняющие фазы сложного состава. Сплавы обладают высокой пластичностью и технологичностью в горячем состоянии, хорошо (Д20) или удовлетворительно (Д21, АК-1) свариваются, однако отличаются пониженной коррозионной стойкостью. При температуре 523 К большей жаропрочностью обладают сплавы Д20 и Д21 по сравнению со сплавом АК4-1.

Коррозионностойкие сплавы повышенной пластичности делят на две основные группы:

- сплавы на основе систем Al–Mn (АМц) и Al–Mg (АМг₆), не упрочняемые термической обработкой. Их используют в мягком (отожженном) (М), нагартованном (Н) или полунангартованном (П) состояниях. Эти сплавы хорошо свариваются. Их применяют для изготовления коррозионностойких изделий, получаемых методами глубокой вытяжки и сварки;

- сплавы системы Al–Mg–Si (АВ, АД31, АД33), упрочняемые закалкой при температуре 793–803 К и искусственным старением при температуре 423–443 К в течение 10–12 ч. Данные сплавы, вне зависимости от состояния материала, не склонны к коррозионному растрескиванию под напряжением. Они удовлетворительно обрабатываются резанием в закаленном и состаренном состоянии.

Литейные алюминиевые сплавы. Основные требования – сочетание хороших литейных свойств с оптимальными механическими и химическими (сопротивление коррозии) свойствами. Лучшими литейными свойствами обладают эвтектические или близкие к ним по составу сплавы (Al–Si, Al–Cu, Al–Mg, Al–Cu–Mn, Al–Cu–Mn–Mg и др.). Более широко распространены сплавы на основе систем Al–Si, Al–Cu, Al–Mg. Литейные сплавы в основном являются доэвтектическими, поскольку интерметаллические соединения, присутствующие в заэвтектических сплавах, вызывают охрупчивание.

В группу *высокопрочных и жаропрочных литейных сплавов* входят сплавы систем Al–Cu–Mn (АЛ19), Al–Cu–Mn–Ni (АЛ33) и Al–Si–Cu–Mg (АЛ3, АЛ5). Легирование сплава АЛ19 титаном придает ему высокие механические свойства при комнатной и низких температурах, а дополнительное легирование церием и цирконием – жаропрочность при температурах до 573 К. Сплав отличается хорошей обрабатываемостью резанием и свариваемостью, но пониженной коррозионной стойкостью.

Сплав АЛ33 характеризуется высокой жаропрочностью, хорошей обрабатываемостью резанием, однако имеет пониженные литейные свойства и коррозионную стойкость. Температура работы сплава АЛ33 – до 623 К. Сплавы АЛ3 и АЛ5 отличаются повышенной жаропрочностью при температурах до 523–543 К, но пониженной коррозионной стойкостью.

Сплавы систем Al–Mg (АЛ8, АЛ27) и Al–Mg–Zn (АЛ24) обладают высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, обрабатываются резанием и свариваются. Дополнительное легирование сплавов системы Al–Mg бериллием, титаном и цирконием вызывает измельчение зерна и торможение процесса естественного старения, приводящего к снижению пластичности и коррозионной стойкости. Сплавы АЛ8, АЛ27 и АЛ27-1 характеризуются невысокими литейными свойствами и низкой жаропрочностью (рабочие температуры до 353 К). Сплавы системы Al–Mg–Zn (АЛ24) обладают стабильными механическими свойствами, хорошей жаропрочностью (до 423 К) и удовлетворительными литейными свойствами.

В табл. 1.2 приведены основные группы и химический состав некоторых алюминиевых сплавов.

**Таблица 1.2. Основные группы и химический состав некоторых
алюминиевых сплавов**

По технологии получения заготовок	Основные характеристики (свойства) сплавов	Состав	Марки
Деформируе- мые	Коррозионно- стойкие повы- шенной плотно- сти	Al–Mn Al–Mg Al–Mg–Si	АМц АМг АВ, АД33
	Среднепрочные	Al–Cu–Mg	Д1, Д16
	Высокопрочные	Al–Zn–Mg–Cu	В95
	Жаропрочные	Al–Cu–Mg–Fe–Ni Al–Cu–Mn	АК4-1 Д20, Д21
Литейные	Герметичные	Al–Si Al–Si–Cu–Mg	АЛ2, АЛ4, АЛ9, АЛ4М, АЛ32
	Высокопрочные и жаропрочные	Al–Cu–Mn Al–Si–Cu–Mg	АЛ19, АЛ3, АЛ5
	Коррозионно- стойкие	Al–Mg Al–Mg–Zn	АЛ8, АЛ27 АЛ24

В настоящее время (согласно ГОСТ 4784-97) для алюминия и его сплавов существуют буквенная, буквенно-цифровая и цифровая маркировки. При буквенной маркировке алюминиевых сплавов последовательно указываются компоненты сплава (например, АМг, АМц). При буквенно-цифровой маркировке можно выделить следующие закономерности:

- для деформируемых сплавов буквами в начале марки указывают: А – технический алюминий; Д – сплав типа дуралюмина; К – ковочный сплав; В – высокопрочный сплав. Цифрами обозначен условный номер сплава, после которого буквенно-цифровой маркировкой обозначают состояние сплава с учетом технологии его получения: М – мягкий (отожженный); Т – термически обработанный (закалка и естественное старение); Н – нагартованный (подвергнутый холодной пластической деформации); П – полунагартованный и др.;

- для литейных алюминиевых сплавов: первая буква А означает алюминий, последующие буквы – основные легирующие компоненты (К – кремний, М – медь, Мг – магний, Мц – марганец, Н – никель, И – цинк). Числа, стоящие после букв, показывают среднее содержание данного компонента в процентах по массе. Если содержание компонента меньше единицы, буква, обозначающая данный компонент в марке, как правило, не указывается.

В цифровой маркировке цифра «1» на первом месте означает, что основой является алюминий. Вторая цифра характеризует химический состав, последние две цифры указывают номер сплава. В номере сплава также оговорено, что последняя цифра несет информацию о способе производства и назначении сплава (например, «0» или нечетная цифра – деформируемый сплав; четная цифра – литейный сплав; «9» – металло-керамический сплав; «7» – проволоочный сплав).

1.3.2. Бериллий

Бериллий – светло-серый металл II группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Порядковый номер бериллия – 4, атомная масса – 9,01, температура плавления – 1557 К. Бериллий имеет две полиморфные модификации: α -Be с гексагональной плотноупакованной решеткой в области температур до 1527 К и β -Be с кубической объемноцентрированной решеткой в области температур 1527–1557 К. Фазовый α - β -переход бериллия высокой чистоты сопровождается скачкообразным уменьшением удельного объема от 8,6, до 8,3. Плотность бериллия при 293 К – 1845 кг/м³. С повышением температуры происходит уменьшение плотности, которая приобретает значения: при 473 К – 1837 кг/м³; 673 К – 1820; 873 К – 1800; 1073 К – 1779 и при 1273 К – 1756 кг/м³.

У бериллия высокие теплоемкость, теплопроводность и сечение рассеяния нейтронов, низкие электросопротивление и сечение захвата тепловых нейтронов. Его содержание в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-4}\%$. Известно около 40 минералов бериллия, из которых наибольшее практическое значение имеет берилл. Металлический бериллий получают восстановлением его фторида магнием при высокой температуре (1173–1573 К) или электролизом его хлорида в смеси с хлоридом натрия. Дальнейшей вакуумной дистилляцией бериллий очищают до 99,98%.

Механические свойства бериллия во многом определяются чистотой металла, температурой, величиной зерна и текстурой, которая возникает при его обработке давлением, при этом может появляться анизотропия, зависящая от величины остаточной деформации. Кристаллы бериллия под воздействием приложенной нагрузки могут пластически деформироваться путем скольжения и двойникования. Скольжение происходит по плоскостям базиса – $(0001)\langle 1120 \rangle$, призмы – $\{1010\}\langle 1120 \rangle$

и пирамиды – $\{1122\}\langle 1123\rangle$, а двойникование – в системе $\{1012\}\langle 1011\rangle$, причем критическое напряжение в той или иной системе скольжения может изменяться в достаточно широких пределах в зависимости от структурно-фазового состояния образца и температуры деформации.

Под воздействием сжимающих нагрузок при комнатной температуре в кристаллах бериллия двойникования не наблюдается, поскольку сжатие препятствует росту объема двойника в направлении, перпендикулярном плоскости базиса, и кристалл разрушается хрупко. Вообще низкая пластичность – существенный недостаток бериллия. Одной из ее причин являются примеси. Примесные атомы могут входить в твердый раствор, образовывать дисперсные интерметаллидные фазы, а также находиться в свободном состоянии. Наличие примесей тормозит движение дислокаций и вызывает хладноломкость и красноломкость технического бериллия. Разрушение поликристаллического бериллия при изгибных нагрузках характеризуется хрупким изломом, что может быть связано с высокой концентрацией напряжений, появляющихся в областях места скола по плоскости изгиба.

Кроме скольжения и двойникования при деформации бериллия возможны некоторые типы несимметричной переориентации решетки в виде полос сброса и полос деформации, для которых характерно отсутствие строгих геометрических соответствий между деформированной областью и матрицей. При пластической деформации бериллия в условиях возможного поперечного скольжения винтовых и переползания краевых дислокаций (при температуре выше 473–673 К) образуется мелкоячеистая структура.

Нейтронное облучение способно существенно влиять на механические свойства материала (рис. 1.7). Так, при облучении бериллия высокими флюенсами ($\sim 1\text{--}10^{22}$ нейтр./см²) микротвердость образца увеличивается в несколько раз по сравнению с исходным значением. Изменения механических свойств связаны не только с радиационными дефектами, но и во многом с появлением в материале газовых продуктов ядерных реакций (главным образом атомов гелия).

Гелий и тритий, скапливаясь в порах, могут образовывать газовые пузыри, вызывающие газовое распухание, величина которого при температурах облучения 1073–1173 К и флюенсах нейтронов 10^{20} см³ может достигать 3–5%.

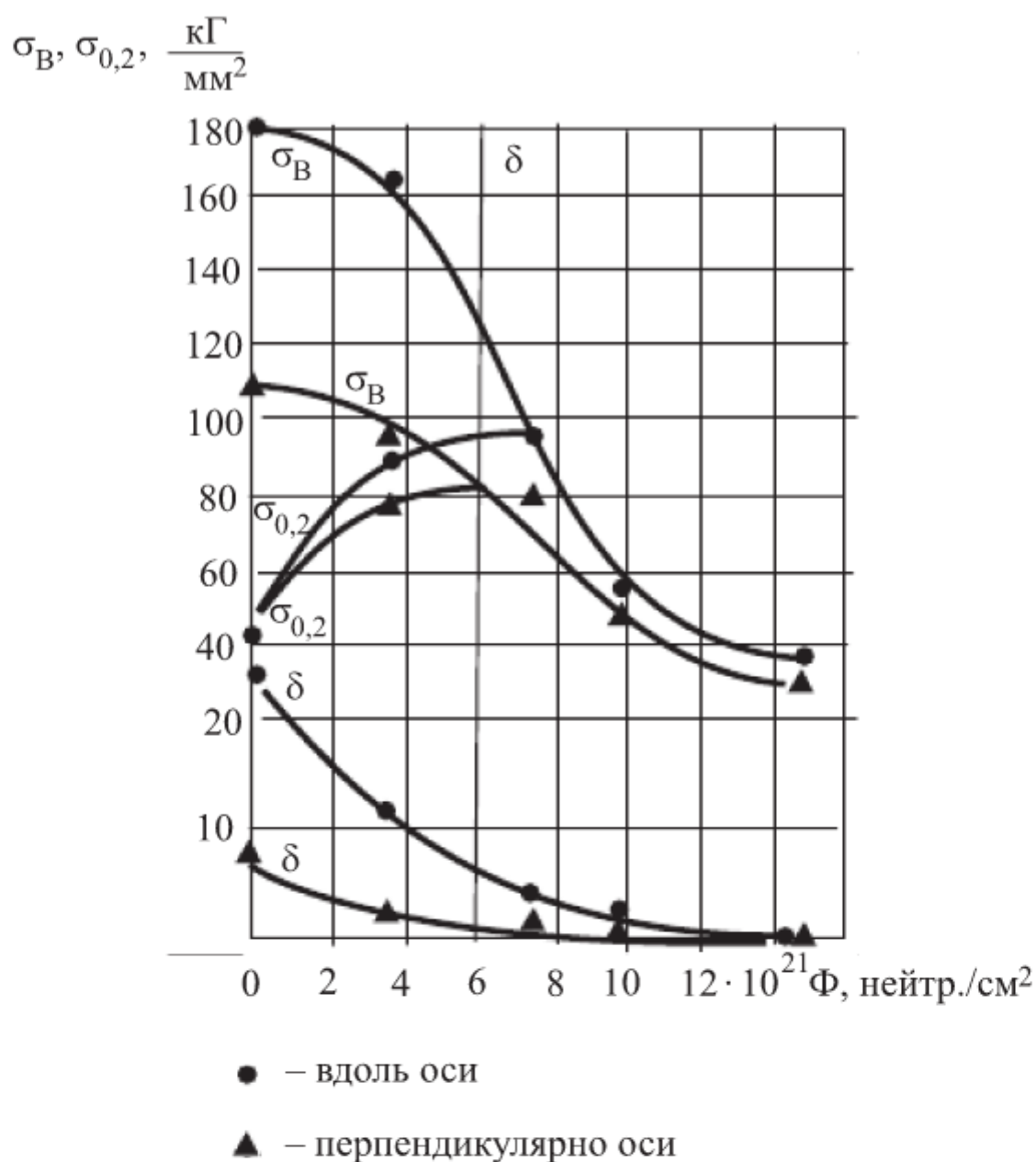


Рис. 1.7. Изменение механических свойств выдавленного бериллия в зависимости от флюенса нейтронов при температуре испытания 293 К

В соединениях бериллий двухвалентен. На воздухе до температуры 873 К скорость коррозии бериллия незначительна, поскольку на нем формируется тонкая, прочная пленка оксида BeO. При нагревании выше 1073 К бериллий быстро окисляется. При комнатной температуре реагирует с фтором, а при повышенных — с другими галогенами. Взаимодействует с азотом при температуре выше 923 К, а в очищенном от кислорода азоте нитрид бериллия образуется при температуре выше 973 К. С водородом практически не реагирует во всем диапазоне температур. Коррозионная стойкость бериллия в среде CO_2 при температурах от 773 до 1273 К достаточно высока, что может быть связано с образованием оксидной пленки на поверхности материала. При наличии в CO_2 влаги наблюдаются повреждение пленки и потеря ее защитных свойств.

С водой до температуры 373 К бериллий практически не взаимодействует. Его коррозионная стойкость в воде сильно зависит от чистоты металла, в первую очередь от содержания в нем карбидов, интерметаллидов и других включений, нали-

чие которых приводит к появлению язвенной коррозии. Причем присутствие в воде ионов хлоридов, сульфатов, железа и меди усиливает коррозионное повреждение материала. Наличие растворенного в воде кислорода значительно уменьшает как местную, так и общую коррозию. Исследование коррозионной стойкости бериллия в воде под облучением показало, что скорость коррозии в потоке тепловых нейтронов 10^{15} нейтр./см² · с сильно зависит от условий испытаний. Так, увеличение температуры от 373 до 393 К приводит к повышению скорости коррозии на 50%.

При высоких температурах бериллий взаимодействует с большинством металлов, образуя бериллиды; с алюминием и кремнием дает эвтектические сплавы. Так, при температуре 773 К он несовместим с железом, никелем и цирконием и совместим с алюминием и магнием.

1.3.3. Графит

Графит – серо-черное, непрозрачное, чешуйчатое, мягкое вещество с металлическим блеском, одна из аллотропных форм углерода. Его свойства зависят от происхождения или способа получения. Углерод имеет несколько аллотропных модификаций, из которых наиболее известны графит и алмаз. Существуют еще графен, фуллерены и нанотрубки (рис. 1.8)

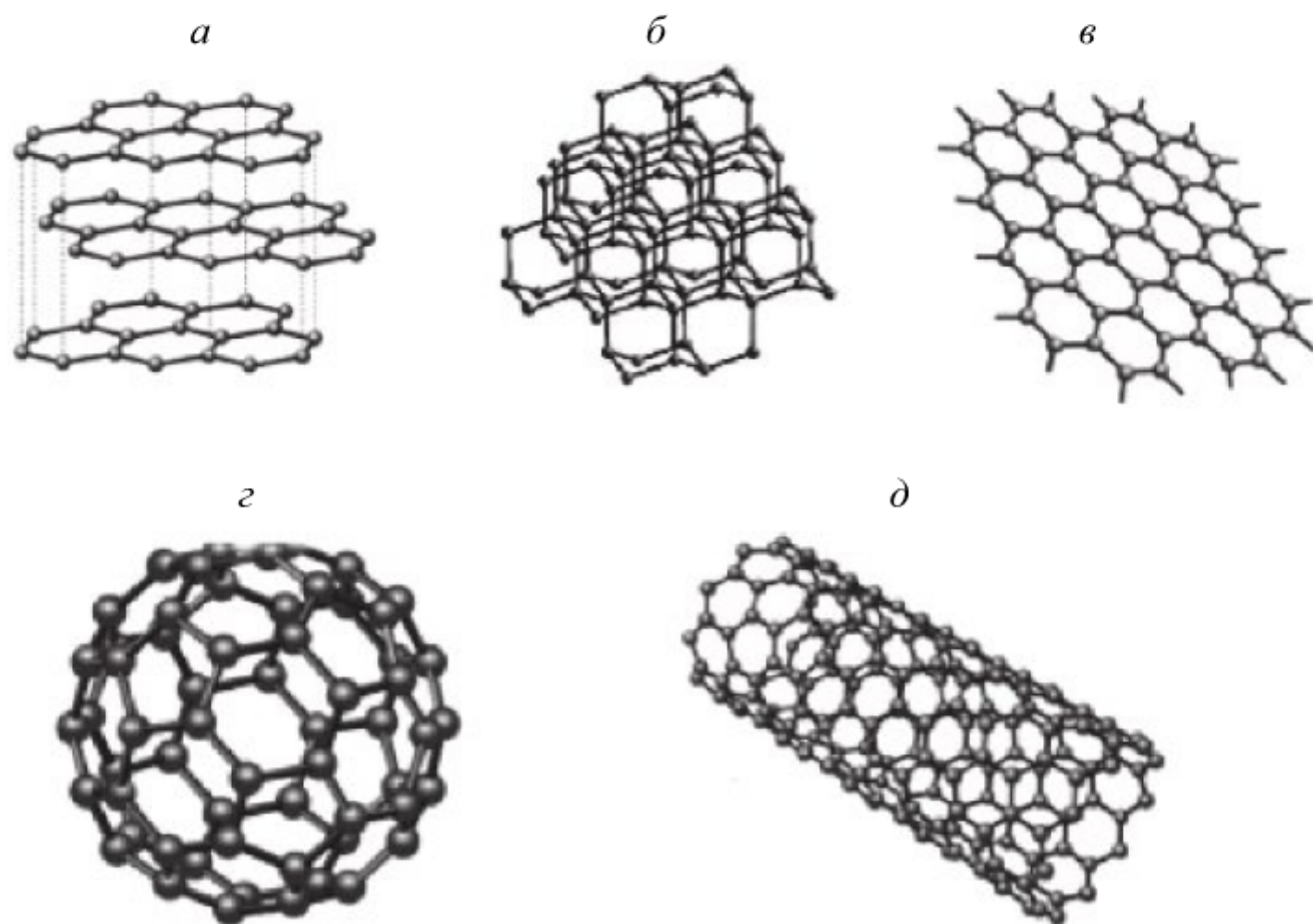


Рис. 1.8. Кристаллические решетки различных форм углерода:

a – графит; *б* – алмаз; *в* – графен; *г* – фуллерен; *д* – нанотрубка

и др., характеризующиеся различным соотношением sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов.

В кристаллической структуре графита различаются две модификации: гексагональная, или α -модификация, и ромбоэдрическая, или β -модификация (метастабильная форма).

В α -графите ($a = 0,24612$ нм, $c = 0,67079$ нм, $z = 4$, пространственная группа C_6/mmc , теоретическая плотность $2,267$ г/см³) каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами sp^3 -гибридными орбиталями, образуя кристаллический слой, состоящий из правильных шестигранников. Каждый слой связан с другим, параллельным ему слоем, за счет ван-дер-ваальсовых сил. Углеродные атомы каждого слоя расположены против центров шестиугольников, находящихся в соседних слоях (нижнем и верхнем); положение слоев повторяется через один, а каждый слой сдвинут относительно другого в горизонтальном направлении на $0,1418$ нм.

В β -графите ($a = 0,3635$ нм, $z = 4$, пространственная группа $R3m$) атомы слоев связаны между собой точно так же, как в α -графите, но положение плоских слоев повторяется не через один слой, как в гексагональной модификации, а через два. В природном графите содержание ромбоэдрического графита доходит до 30%, а в искусственно полученных графитах наблюдается только гексагональная структура. При температуре 2503 – 3303 К ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный.

При производстве графитов в качестве наполнителей обычно используют коксы различной микроструктуры, а в качестве связующих веществ – пеки, получаемые, как правило, из каменноугольных смол. Технология изготовления искусственного реакторного графита достаточно сложна и включает следующие операции: дробление кокса, прокаливание для очистки материала, получение шихты, формование (прессование). Далее следуют отжиг – предварительный (1273 – 1573 К) и продолжительный (723 – 773 К); графитизация ($t > 2873$ К); рафинирование и пропитка углеродосодержащими средами (пеком, спиртом и др.) для увеличения прочности на сжатие.

Особенности структуры определяют значительную анизотропию свойств графита: электропроводность вдоль слоев на 2 порядка выше, чем в направлении, перпендикулярном слоям, теплопроводность в 5 раз выше в направлении, параллельном слоям. В направлении базисных плоскостей тепловое расширение графита до 700 К отрицательно (т.е. графит сжимается),

его абсолютное значение с повышением температуры уменьшается. При температуре выше 700 К тепловое расширение становится положительным. Конструкционный графит также имеет ярко выраженную анизотропию свойств, однако графиты, применяемые в уран-графитовых реакторах, характеризуются сравнительно малой анизотропией (ГР-220, ГР-280). Обычная плотность реакторного графита равна 1600–1700 кг/м³, что существенно меньше теоретической (2260 кг/м³). Такое различие связано с пористостью графита, образующейся в процессе его изготовления. Чем выше плотность графита, тем значительнее его прочность. Площадь поверхности графита с учетом пор оценивается величиной 0,47–0,87 м²/г. Реакторный графит с плотностью 1740 кг/м³ обладает пористостью порядка 23%.

Механические свойства графита существенно зависят от кристаллографического направления и температуры. Для большинства искусственных графитов с повышением температуры значение предела прочности при растяжении возрастает в 1,5–2,5 раза, достигая максимума при 2673–3073 К; предел прочности при сжатии увеличивается в 1,3–1,6 раза в интервале 2473–2573 К; модули упругости и сдвига возрастают в 1,3–1,6 раза в интервале 1873–2473 К. В интервале 293–2273 К графит хрупок. С повышением температуры до 3273 К и выше прочностные свойства довольно резко снижаются и при 3473 К приближаются к свойствам при 293 К. Увеличение механической прочности с температурой связывается со снятием больших внутренних напряжений, возникающих в графите при охлаждении от температуры графитизации, которые обусловлены анизотропией коэффициента теплового расширения. Закономерности ползучести графита аналогичны таковым для металлов. Наблюдается три стадии: неустановившаяся ползучесть (ее скорость снижается со временем), установившаяся (протекает с постоянной скоростью) и ускоренная (скорость растет со временем, что приводит материал к разрушению). Однако они проявляются только при очень высоких температурах. При относительно низкой (до 1773 К) температуре для графита характерна затухающая ползучесть, определяемая чаще всего логарифмической зависимостью от времени.

С химической точки зрения графит достаточно инертен: заметное окисление на воздухе начинается лишь при температуре выше 773 К. Наиболее легко образуются соединения с тя-

желыми щелочными металлами (начиная с калия). Реакции внедрения металла в межслоевое пространство графита экзотермична, и выделение тепла возрастает в ряду $K-Rb-Cs$. Структурные исследования показали, что при внедрении атомов металла слои графита раздвигаются и смещаются таким образом, что атомы становятся точно друг под другом. Расположение ионов лития в межслоевом пространстве графита отличается от описанного выше для тяжелых щелочных металлов: они находятся ближе друг к другу. Ион лития имеет небольшие размеры, поэтому графитовые слои раздвигаются незначительно и расположение их относительно друг друга такое же, как и в графите. С натрием графит взаимодействует хуже всего, хотя при очень больших давлениях и температурах были получены фазы с высоким содержанием металла в графите.

При контакте графита с газообразным или жидким бромом легко образуется соединение, состав которого можно передать формулой C_8Br . В этом соединении графит выступает в роли донора электронов. Соединение с хлором крайне неустойчиво и существует при очень низких температурах (351 К). Иод вообще не взаимодействует с графитом. Фтор не взаимодействует с графитом при обычных условиях, но при повышенных температурах (623–903 К) образуются нестехиометрические соединения состава C_xF ($0,8 < x < 2$).

Графит стоек к действию кислот, растворов солей, расплавов фторидов, сульфидов, теллуридов, органических соединений, жидких углеводородов, реагирует с растворами щелочей, жидкими окислителями и рядом хлор- и фторорганических соединений. Наиболее химически и термически стоек пирографит. Он практически непроницаем для газов и жидкостей, при температуре 873 К его стойкость к окислению во много раз выше, чем у других графитов. В инертной среде пирографит работоспособен при температуре 2273 К в течение длительного времени.

Электропроводность монокристаллического графита в направлении, параллельном базисной плоскости, близка к электропроводности металлов, в перпендикулярном – в сотни раз меньше. Величина электропроводности минимальна в интервале температур 273–1273 К. Наивысшую электрическую проводимость имеет рекристаллизованный графит.

Магнитные свойства графита определяются главным образом круговыми токами, циркулирующими выше и ниже графеновых слоев. Монокристаллы графита диамагнитны, магнит-

ная восприимчивость велика в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, и незначительна – в параллельном направлении. Знак коэффициента Холла меняется с положительного на отрицательный при температуре 2373 К. Отношение значений теплопроводности в направлениях, параллельном и перпендикулярном базисным плоскостям для монокристаллического графита, может достигать пяти и более. Наивысшей теплопроводностью (большей, чем у Cu) обладает рекристаллизованный графит с добавками карбидов титана и циркония. Теплопроводность искусственно полученного поликристаллического графита сильно зависит от его плотности и составляет 92,22; 169,94 и 277,44 Вт/(м · К) при плотности соответственно 1,41; 1,65 и 1,73 г/см³.

При облучении в реакторе происходит изменение свойств графита из-за образования радиационных дефектов, что зависит от температуры облучения, спектра нейтронов, величины интегрального потока, скорости облучения, степени графитизации исходного графита. Обнаружено также влияние предварительного облучения. При этом изменяются такие характеристики, как плотность графита, коэффициент теплового расширения, теплопроводность, удельное электросопротивление и механические свойства. Типичные кривые изменения электро- и теплосоппротивления, модуля упругости и изменения объема графита ГР-280 в процессе облучения при температуре 773–873 К приведены на рис. 1.9.

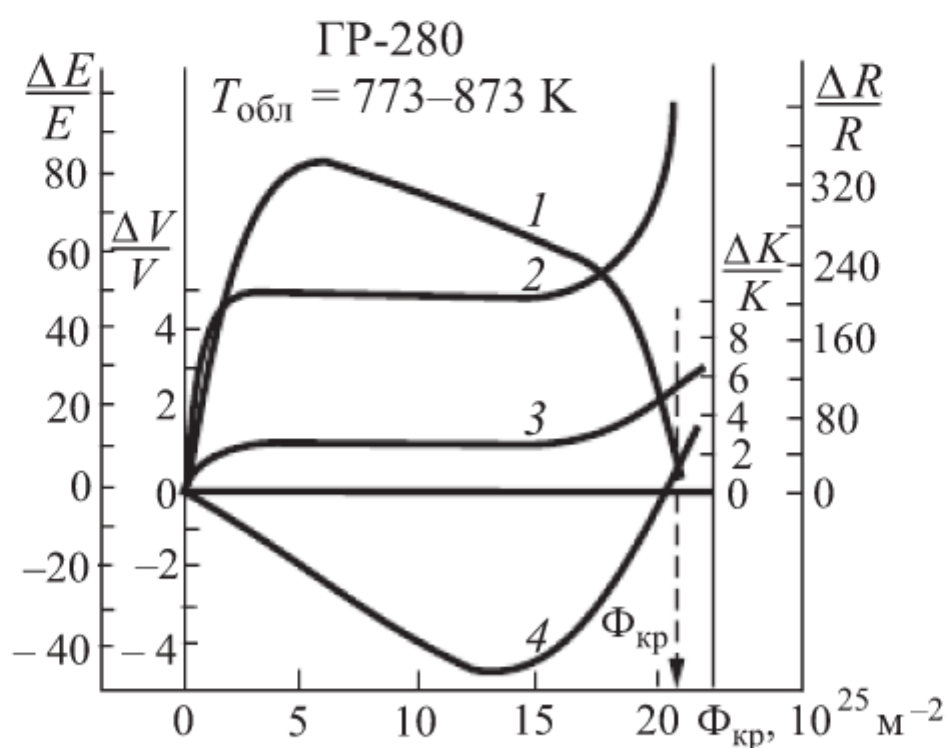


Рис. 1.9. Зависимость относительного изменения линейных размеров и физических свойств графита от флюенса Φ :

1 – модуль упругости $\Delta E/E$; 2 – электросопротивление $\Delta R/R$; 3 – тепловое сопротивление $\Delta K/K$ (отн. ед.); 4 – изменение объема $\Delta V/V$; $\Phi_{кр}$ – критический флюенс

При облучении из-за смещения атомов в кристаллической решетке графита происходит накопление внутренней энергии. При обычных температурах ($< 623 \text{ K}$) и флюенсе 10^{19} нейтр./см² в графите может накопиться до 1,7 МДж/кг. При выделении данной энергии («эффект Вигнера») графит способен нагреться до температуры 1773 К. В связи с этим, если графит в реакторах работает при невысоких температурах, его периодически подвергают отжигу. При высоких температурах такая проблема несущественна, поскольку накопление и выделение энергии происходят непрерывно.

При низких температурах облучения (353–373 К) прочность и модуль упругости увеличиваются в 2–3 раза, что наблюдается на начальном периоде облучения, после чего достигается насыщение. Так же как и для других свойств, уровень насыщения зависит от температуры, снижаясь с увеличением последней, но даже при температуре 1173 К увеличение прочности составляет 20–30%. Облучение резко стимулирует процесс ползучести графита: ползучесть в типичных реакторных условиях становится ощутимой уже при комнатной температуре. Коэффициент радиационной ползучести имеет сложную зависимость от температуры, характеризуемую минимумом в области температур 673–773 К.

1.3.4. Магний и его сплавы

Магний – легкий серебристо-белый блестящий металл, тускнеющий на воздухе вследствие образования на поверхности пленки оксида. Магний кристаллизуется в гексагональной решетке с $a = 32028 \text{ нм}$, $c = 51998 \text{ нм}$ и не имеет аллотропных превращений. Температура его плавления составляет 923 К, температура кипения – 1378 К, плотность – $1,74 \text{ г/см}^3$, удельная теплоемкость (при 293 К) – $1,04 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)}$, теплопроводность (при 293 К) – $1,55 \cdot 10^2 \text{ Вт/(м} \cdot \text{K)}$. Магний в стабильных соединениях двухвалентен (степень окисления +2). Это химически активный металл, при нагреве на воздухе до температуры 773–823 К магний воспламеняется. Он легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах, в концентрированной серной кислоте растворяется плохо, а в плавиковой кислоте не растворяется совсем. С органическими кислотами реагирует легко, с водными растворами щелочей слабо. Чистый магний имеет невысокое относительное удлинение ($\delta < 15\%$), низкие прочностные свойства ($\sigma < 180 \text{ МПа}$) и пластичность (увеличивается с ростом температуры).

Из-за низких механических характеристик чистый магний как конструкционный материал практически не применяется, в то же время сплавы магния широко распространены в самых различных областях, их достоинством является высокая удельная прочность. Основные легирующие элементы магниевых сплавов – литий, алюминий, цинк и марганец. Дополнительно в качестве легирующих примесей используются цирконий, бериллий, кадмий, церий, неодим и другие элементы. Магниевые сплавы (как и алюминиевые) можно разделить на две группы: деформируемые (обозначаются МА) и литейные (МЛ). По механическим свойствам они делятся на сплавы невысокой и средней прочности, высокопрочные и жаропрочные; по склонности к упрочнению с помощью термической обработки – на упрочняемые и неупрочняемые.

К *деформируемым* относятся сплавы с алюминием, цинком и марганцем (сплавы с марганцем термической обработкой не упрочняются). Из деформируемых сплавов наибольшей прочностью обладают сплавы систем Mg–Al и Mg–Zn, легированные цирконием, кадмием, серебром, редкоземельными металлами.

В сплавах системы Mg–Al содержится 0,2–1,5% Zn (МА5). Алюминий и цинк обладают высокой растворимостью в магнии. При повышении их содержания в сплаве прочность увеличивается сначала в результате возрастания концентрации твердого раствора, а затем из-за формирования вторичных фаз Mg_4Al_3 и $Mg_3Zn_3Al_2$. Причем эти фазы характеризуются большой склонностью к коагуляции, начинающейся до достижения полного распада пересыщенного твердого раствора. Примесь цинка повышает не только прочность, но и пластичность данных сплавов.

Кадмий неограниченно растворяется в магнии и не образует собственных фаз в сплавах системы Mg–Al, он повышает прочность и технологическую пластичность сплавов. Серебро обладает значительной (15,5%) растворимостью в магнии. Высокая прочность этих сплавов объясняется наличием высоколегированного алюминием, серебром и кадмием твердого раствора и большого количества упрочняющей фазы Mg_4Al_3 .

Используется также деформируемый сплав системы Mg–Zn–Zr, содержащий 5–6% Zn и 0,3–0,9% Zr (МА14). Его термическая обработка состоит в искусственном старении при температуре 433–443 К в течение 24 ч. Он относится к числу жаропрочных магниевых сплавов. Недостатком подобных сплавов является их плохая свариваемость и образование тре-

щин при горячей прокатке. Сплавы системы Mg–Zn тоже дополнительно легируют кадмием, редкоземельными металлами (МА15, МА19 и др.), которые дополнительно увеличивают прочностные характеристики в результате образования промежуточных интерметаллидных фаз.

Сплавы системы Mg–Zn, легированные литием с добавками кадмия (МА21) или церия (МА18), относятся к сверхлегким. Они обладают хорошей пластичностью, малой анизотропией свойств, высокой прочностью при криогенных температурах.

По химическому составу многие литейные сплавы близки к деформируемым, отличие состоит в несколько бóльшей концентрации легирующих примесей. Широко распространены литейные сплавы на основе системы Mg–Al–Zn, с содержанием 5–10% Al и 0,2–3,0% Zn (МЛ4, МЛ5, МЛ6). Наилучшее сочетание литейных и механических свойств имеют сплавы МЛ5 и МЛ6, структура которых состоит из твердого раствора алюминия в магнии и фазы Mg_4Al_3 .

Механические свойства литейных магниевых сплавов ниже, чем деформируемых, что связано с более крупной зеренной структурой. Механические свойства литейных магниевых сплавов в основном находятся на уровне свойств литейных алюминиевых сплавов, но, обладая меньшей плотностью, магниевые сплавы превосходят их по удельной прочности (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Химический состав и механические свойства некоторых магниевых сплавов*

Сплав	Содержание элементов, вес. %				Механические свойства		
	Al	Zn	Mn	Другие	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Деформируемые сплавы							
МА5	7,8–9,2	0,2–0,8	0,15–0,5	–	320	220	14
МА19	–	5,5–7,0	–	(0,5–1)Zr (0,2–1)Cd (1,4–2)Nd	380	330	5
Литейные сплавы							
МЛ5	7,5–9,0	0,2–0,8	0,15–0,5	–	255	120	6
МЛ15	–	4–5	–	(0,7–1,1)Zr (0,6–1,2)La (2,2–2,8)Nd	210	130	3

* Свойства приведены после закалки и старения для деформируемых сплавов и в литом состоянии для литейных сплавов.

В связи с тем что литейные магниевые сплавы характеризуются сильной ликвацией, для повышения технологических свойств их подвергают гомогенизирующему отжигу. Для деформируемых магниевых сплавов гомогенизацию часто совмещают с нагревом под обработку давлением. Для повышения пластичности проводят рекристаллизационный отжиг; сплавы подвергают также закалке и старению.

Магниевые сплавы систем Mg–Al–Zn, Mg–Zn–Zr используются при рабочей температуре до 423 К, поскольку при более высокой температуре они интенсивно разупрочняются. Более высокие жаропрочные свойства (рабочие температуры до 473–523 К) наблюдаются у сплавов систем Mg–Mn, Mg–Mn–Ce, Mg–Ce–Zr, Mg–Nd–Zr. При рабочей температуре 573 К и выше используются магниевые сплавы систем Mg–Th–Zr, Mg–Th–Mn, Mg–Th–Zn–Zr.

Радиационная стойкость магниевых сплавов достаточно высока, поскольку температура рекристаллизации (около 423 К) и температура диффузионной релаксации гораздо ниже рабочей температуры оболочки твэла из магниевого сплава. В связи с этим при рабочей температуре значительная часть дефектов, образующихся при облучении, будет отжигаться. В данном случае важно, что пластичность сплавов остается на достаточно высоком уровне. Облучение нейтронами до флюенса $2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ незначительно влияет на скорость окисления.

1.3.5. Титан и его сплавы

Титан – металл серебристо-белого цвета, относится к переходным металлам, по распространенности занимает четвертое место, уступая железу, алюминию и магнию; температура плавления – 1941 К, плотность при 273 К составляет $4,5 \text{ г/см}^3$, модуль упругости равен $11,2 \cdot 10^3 \text{ МПа}$. Природный титан состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ^{46}Ti (7,95%), ^{47}Ti (7,75%), ^{48}Ti (73,45%), ^{49}Ti (5,51%), ^{50}Ti (5,34%). Титан имеет две полиморфные модификации: α -модификацию (гексагональная плотноупакованная решетка с периодами $a = 0,296 \text{ нм}$, $c = 0,472 \text{ нм}$) и высокотемпературную β -модификацию (кубическая объемно центрированная решетка с периодом $a = 0,332 \text{ нм}$ при температуре 1173 К). Температура полиморфного α - β -превращения составляет 1155 К, а на температуру α - β -перехода заметное влияние оказывают легирующие элементы. По ока-

зывается действию на устойчивость α - и β -фаз они разделяются на элементы-стабилизаторы α -фазы и элементы-стабилизаторы β -фазы. К первым относятся алюминий, церий, лантан, бор, азот, кислород, углерод, ко вторым – ниобий, тантал, молибден, железо, хром и другие переходные металлы. Легирующие элементы, мало влияющие на устойчивость α - и β -фаз, – олово, цирконий и германий.

Отличительными особенностями титана и его сплавов являются хорошие механические свойства, малая плотность, высокая удельная прочность, неплохие технологические свойства и коррозионная стойкость. К недостаткам следует отнести низкий модуль упругости; взаимодействие при высоких температурах с атмосферными газами вследствие большого сродства к водороду, кислороду, азоту и углероду; технический титан уже при комнатной температуре склонен к ползучести, которая может проявляться даже при напряжениях, составляющих примерно 60% от предела текучести. Несмотря на свою высокую химическую активность, титан во многих агрессивных средах обладает хорошей коррозионной стойкостью, что связано с образованием защитной оксидной пленки на его поверхности.

Существенным недостатком титана является водородное охрупчивание, в результате которого возможно разрушение изделия. В связи с этим в технике обычно используются сплавы титана. Введение в него легирующих элементов приводит к повышению технологических характеристик (рис. 1.10).

Титановые сплавы делятся на *деформируемые* и *литейные*. Подбирая соответствующие легирующие элементы, можно получить однофазные (α - или β -) или двухфазные ($\alpha + \beta$)-сплавы титана. Как правило, α -фазные сплавы имеют структуру твердого раствора и не упрочняются термической обработкой. К этой группе относятся титан технической чистоты (BT1-00, BT1-0); титан, легированный α -стабилизаторами (Ti–Al, Ti–Al–Sn), и сплавы титана, легированные небольшими добавками β - и α -стабилизаторов (системы Ti–Al–Mn, Ti–Al–Sn и др.). Микроструктура α -сплавов зависит от вида и количества легирующих добавок и скорости охлаждения, а упрочнение α -сплавов также достигается увеличением вида и количества легирующих добавок и холодной пластической деформацией. Из деформируемых α -сплавов широкое распространение получил сплав BT5 (легированный 5% Al). В горячем состоянии он хорошо обрабатывается ковкой, прокаткой, штамповкой,

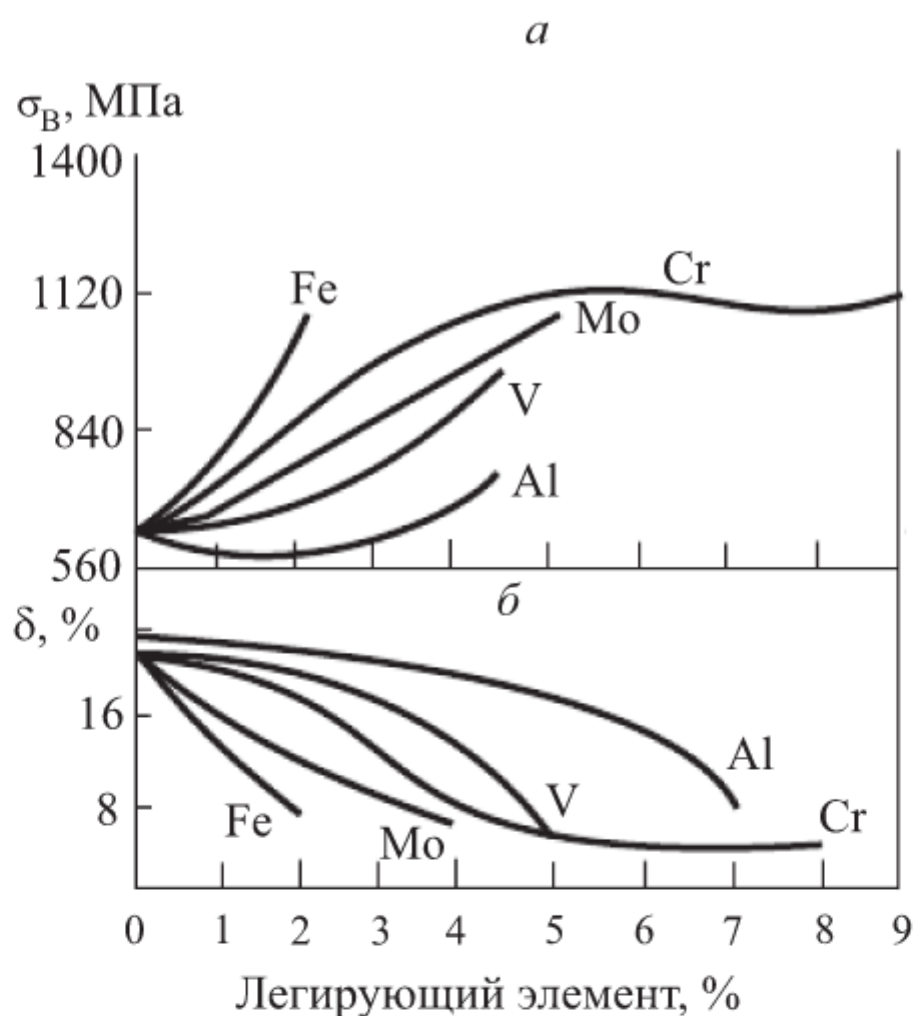


Рис. 1.10. Влияние легирующих элементов на прочность (а) и пластичность (б) титана

сваривается. Аналогичными свойствами характеризуются сплавы, легированные марганцем: ОТ4-0 (1% Al, 15% Mn), ВТ4 (4% Al, 1,5% Mn) и сложнолегированный сплав ВТ 18 (7,5% Al, 1,1% Zr, 0,7% Mo, 1% Nb, 0,3% Si) или ВТ20 (6,5% Al, 2% Zr, 1% Mo, 1% V). Сплавы типа ОТ4-0 и ОТ4-1 (2% Al, 1,5% Mn) – наиболее технологичные. Они деформируются в горячем состоянии и хорошо свариваются всеми видами сварки; α-сплавы титана обладают наиболее оптимальным сочетанием физико-механических, радиационных, коррозионных, технологических и других свойств.

Деформируемые (α + β)-сплавы также обладают высокой пластичностью, но термически нестабильны и обычно охрупчиваются после сварки. Структура двухфазных многокомпонентных сплавов титана зависит от степени легирования и термической обработки, определяющих состояние каждого из α- и β-твердых растворов. К данной группе относятся сплавы ВТ6 (6% Al, 5% V) и ВТ3-1 (6% Al, 2% Cr, 2,5% Mo). Сплав ВТ6 характеризуется хорошим сочетанием прочностных, пластических и технологических свойств, неплохо сваривается. Сплавы ВТ14 и ВТ16 на основе Ti–Al–Mo–V (ВТ14 содержит 5,5% Al, 1% V и 3% Mo; ВТ16 – 2,5% Al, 4,5% V и 4,5% Mo) упрочняются путем закалки с 1133–1153 К и последующего старения при температуре 753–773 К в течение 12–

16 ч. Сплав ВТ16 имеет лучшие технологические свойства, чем ВТ14. Следует отметить, что повышение прочности ($\alpha + \beta$)-сплавов в результате термообработки сопровождается значительным снижением пластичности (до $\delta = 5\%$), что затрудняет обработку сплавов давлением. Это может быть связано с тем, что при быстром охлаждении ($\alpha + \beta$)-сплавов из β -области происходит бездиффузионное мартенситное превращение. Образование мартенситной структуры сопровождается значительным повышением σ_B и снижением δ . В табл. 1.4 приведены состав и механические свойства деформируемых сплавов титана.

Таблица 1.4. Химический состав и механические свойства деформируемых сплавов титана

Сплав	Химический состав, %						Механические свойства		
	Al	Mn	V	Mo	Cr	Прочие	σ_B , МПа	δ , %	α_K , кДж/м ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Сплавы со структурой α -фазы									
ВТ5	5	—	—	—	—	—	700–900	10–15	450–600
ВТ5-1	5	—	—	—	—	2,5 Sn	750–950	10–15	500–800
Псевдо- α -сплавы									
ОТ4	3	1,5	—	—	—	—	700–900	10–15	500–1000
ОТ4-2	6	1,5	—	—	—	—	1000–1200	12–20	400–800
ВТ18	7,5	—	—	1,0	—	11 Zr; 1 Nb; 0,3 Si	1100	9	200–400
$(\alpha + \beta)$ -сплавы									
ВТ6*	6	—	4	—	—	—	1100–1150	15	400–800
ВТ8*	6,5	—	—	3,5	—	0,3 Si	1100–1250	10–15	200–600
ВТ9*	6,5	—	—	3,5	—	2 Zr; 0,2 Si	1100–1300	8–14	200–500
ВТ14*	5,5	—	1,0	3,0	—	—	1150–1400	6–10	300
ВТ16*	2,5	—	4,5	4,5	—	—	1250–1450	4–6	400–600
ВТ22*	5,0	—	5,0	5,0	1,0	1 Fe	1200–1600	4–12	300
ВТ3-1	6,0	—	—	2,5	2,0	1 Fe; 0,2 Si	1000–1200	10–16	300–600

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Псевдо- β -сплавы									
BT15	3	—	—	8	11	—	1300–1500	6	250
BT30	—	—	—	11	—	4,5	1400–1500	7–11	—
β -сплавы									
TC6	3	—	6	5	11	—	—	—	—
4201	—	—	—	33	—	—	860–900	16	800

* Свойства сплавов приведены после закалки и старения; свойства псевдо- β -сплавов — после старения; остальных сплавов — в отожженном состоянии.

Однофазные β -сплавы можно получить при значительном легировании титана β -стабилизаторами. Мартенситное превращение в этих сплавах не реализуется, тем не менее быстрое охлаждение сплавов применяется с целью подавления процессов диффузионного распада β -фазы. Формирование заданной структуры β -сплавов осуществляется варьированием термической обработки. Нагрев до температуры 1053–1253 К с последующим охлаждением на воздухе или в воде позволяет получить однородный твердый раствор с необходимой микроструктурой. Механические свойства таких сплавов определяются однородностью β -твердого раствора и микроструктурой.

Регулируя фазовый состав и структуру путем легирования и термической обработки, можно добиться эффективного действия тех или иных механизмов упрочнения и создать жаропрочные титановые сплавы. Так, например, сплав BT20 жаропрочен до 973 К, хорошо сваривается, применяется для изделий, длительное время работающих при температуре 773 К. Сплав BT18 наиболее жаропрочен и может работать длительное время при температуре 823–873 К. В нем кремний повышает жаропрочность, в то же время ухудшая пластичность при его повышенном содержании. Самыми высокими жаропрочными свойствами обладают сплавы на основе титана, легированные Zr, Al, Mo и Sn. Некоторые из них можно использовать для длительной работы при температуре 973 К (непродолжительное время они могут работать даже при 1123 К). Хорошим комплексом жаропрочных свойств обладает сплав AT3 (2,7% Al, 0,6% C, 0,3% Fe, 0,36% Si, 0,01% B).

Из числа литейных сплавов получили распространение ВТ1Л, ВТ5Л, ВТ3Л, ВТ14Л. По составу они совпадают с деформируемыми сплавами. Процесс отливки деталей из них сопряжен с трудностями, обусловленными взаимодействием с газами и формовочными материалами. Литейные сплавы обладают более высокой прочностью, но меньшей ударной вязкостью и сравнительно низким пределом усталости по сравнению с деформируемыми (табл. 1.5), поэтому почти не применимы в условиях циклических нагрузок.

Таблица 1.5. Химический состав и механические свойства литейных титановых сплавов

Сплав	Химический состав, %					Механические свойства		
	Al	Cr	Mo	V	Прочие	σ_B , МПа	δ , %	α_K , кДж/м ²
ВТ1-Д	—	—	—	—	—	450	15	500
ВТ5Л	5,0	—	—	—	—	700–900	6–13	300–700
ВТ3-1Л	5,5	2,0	2,0	—	0,2 Si	1050	5	300
ВТ14Л	5,0	0,5	3,0	1,0	0,5 Fe	900	5	300
ВТЛ1	5,0	—	—	—	1 Si	850	5	150
ВТ21Л	6,6	0,35	0,7	1,2	5 Zr; 0,35 Fe	1000	4	200

Наиболее технологичным из числа литейных сплавов является ВТ5Л, который хорошо сваривается, пластичен, но имеет низкую прочность, наиболее жаропрочным – ВТ3-1Л. Радиационная стойкость титана обусловлена его сопротивлением упрочнению, охрупчиванию и распуханию.

Нейтронное облучение титана, его α -сплавов систем Ti–Al–Zr и Ti–Al–Zr–Nb–V и сплавов Ti – 20% Zr, Ti – 30% Zr в реакторе ВВР-М при плотности потока $(5 \div 7) \cdot 10^{17}$ нейтр./(м² · с) и температуре (523 ± 303) К показало, что быстрые нейтроны ($\Phi_n = 2 \cdot 10^{25}$ м⁻²) вызывают упрочнение сплавов в среднем на 30% и снижение относительного удлинения при комнатной температуре до 3,5 ÷ 6%. Исследование радиационного упрочнения двойных сплавов типа Ti–Al, Ti–V, Ti–Zr свидетельствует о том, что радиационное упрочнение существенно зависит от структурно-фазового состояния сплавов.

1.3.6. Цирконий

Цирконий – металл серебристо-серого цвета; атомный номер 40, атомная масса 91,224, температура плавления – 2128 К.

Цирконий существует в двух аллотропных модификациях: до температуры 1153 К устойчив α -цирконий, кристаллическая решетка – гексагональная (периоды: $a = 0,3223$ нм; $c = 0,5147$ нм; $c/a = 1,59271$); выше температуры 1153 К устойчив β -цирконий с объемно центрированной кубической решеткой (ОЦК-решеткой) (период $a = 0,361$ нм); α - β -превращение носит бездиффузионный мартенситный характер. Плотность α -циркония составляет (293 К) $6,45$ г/см³; температурный коэффициент линейного расширения (273–673 К) – $6,9 \cdot 10^{-6}$; удельное электрическое сопротивление циркония высокой степени чистоты (273 К) – $44,1$ мкОм · см, сечение поглощения тепловых нейтронов $\sigma_A = 0,185 \cdot 10^{-28}$ м². Цирконий парамагнитен; удельная магнитная восприимчивость увеличивается при нагревании и при температуре 600 К равна $1,41 \cdot 10^{-6}$. Наиболее устойчивая валентность циркония +4; соединения двух- и трехвалентного циркония малоустойчивы и являются сильными восстановителями. Природный цирконий состоит из пяти стабильных изотопов ⁹⁰Zr (51,46%), ⁹¹Zr (11,23%), ⁹²Zr (17,11%), ⁹⁴Zr (17,40%) и ⁹⁶Zr (2,80%). Он обладает высокой пластичностью, хорошо поддается всем видам механической обработки, в атмосфере инертных газов легко сваривается. В то же время механические свойства циркония очень чувствительны к содержанию примесей внедрения. Цирконий и его сплавы широко используются в атомной энергетике. Из них изготавливаются оболочки твэлов, детали тепловыделяющих сборок, каналные трубы для реакторов на тепловых нейтронах и др.

В связи с существенной анизотропией свойств циркония (например, теплового расширения) необходим количественный учет данного эффекта, для чего обычно применяют различного рода текстурные параметры. Так, для труб все ориентировки кристаллитов, образующиеся в результате обработки давлением и термической обработки, можно условно свести к трем ориентировкам наиболее характерного для гексагонального кристалла направления (перпендикулярного базисной плоскости), вдоль главных осей трубы: тангенциального, радиального и осевого, совпадающих с главными нормальными напряжениями при трехосном напряженном состоянии (рис. 1.11).

Количественно текстура может быть охарактеризована тремя текстурными показателями fT , fR и fA , представляющими собой эффективные доли базисных нормалей для каждого из

главных направлений и имеющими смысл усредненных квадратов косинусов ориентации базисных нормалей относительно соответствующих осей трубы. Очевидно, что всегда $fT + fR + fA = 1$.

Следует отметить, что более полное и наглядное представление о характере текстуры труб дают прямые полюсные фигуры, с помощью которых можно рассчитать не только текстурные показатели, но и коэффициенты анизотропии в уравнениях течения и ползучести применительно к циркониевым трубам.

Низкие прочностные свойства и жаропрочность чистого циркония ограничивают его использование для изготовления деталей, работающих при высокой температуре и значительных нагрузках, что в некоторой степени можно устранить легированием. По степени растворимости в цирконии элементы периодической системы можно разделить на несколько групп. Неограниченно растворимы в обеих модификациях циркония лишь его аналоги и ближайшие соседи по подгруппе – титан, скандий и гафний. Из тугоплавких металлов Va- и VIa-подгрупп с ОЦК-решеткой неограниченно растворимы в изоморфной им β -фазе циркония лишь ниобий, тантал, торий и уран. Остальные тугоплавкие металлы ограниченно растворимы как в α -, так и в β -модификациях циркония. Растворимость более 10% в α -цирконии имеют только алюминий, азот и кислород, а в β -цирконии – 15 химических элементов, среди которых ванадий, молибден, олово, марганец и алюминий. Растворимость более 1% в α -цирконии имеют иттрий, железо, бор, олово, висмут и другие элементы, а менее 1% – бериллий, ванадий, тантал, хром, молибден, вольфрам, никель, медь, кремний и др. Цирконий образует соединения более чем с 20 химическими элементами, в том числе с применяемыми при его легировании алюминием, железом, бором, углеродом, оловом, бериллием, ванадием, хромом, молибденом, марганцем, никелем, медью, кремнием. С изменением растворимости изменяется и тип диаграмм состояния (рис. 1.12).

Упрочняющие элементы располагаются по убыванию эффективности своего действия в следующем порядке: воль-

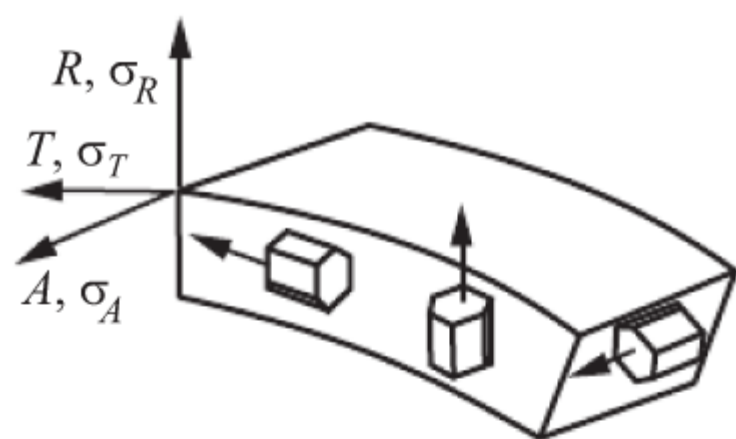


Рис. 1.11. Ориентировка кристаллитов в трубе из циркониевого сплава по отношению к ее осям и главным нормальным напряжениям

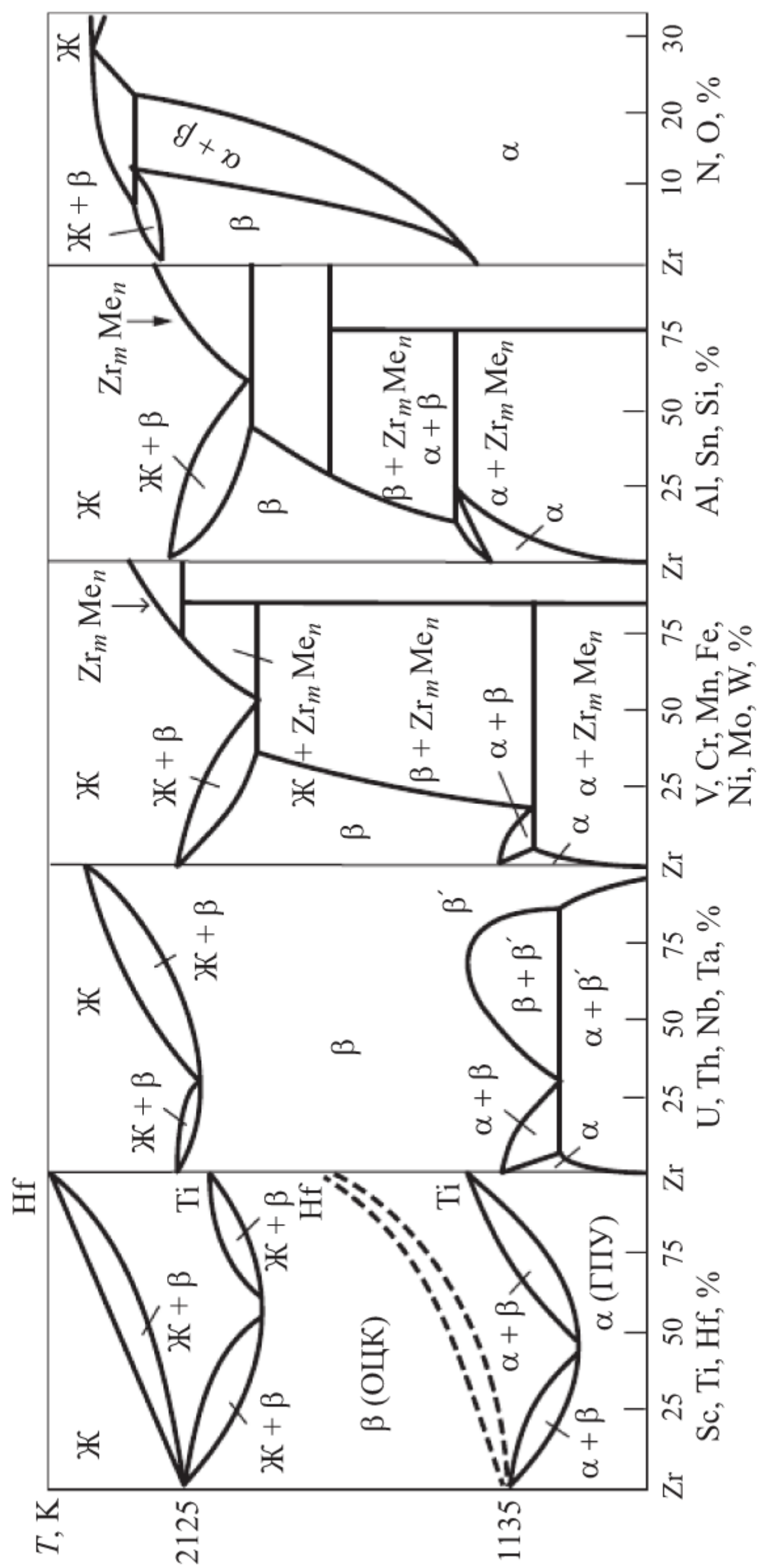


Рис. 1.12. Типы двойных диаграмм состояния сплавов циркония с переходными металлами ($a-b$) и элементами главных подгрупп (c, d)

фрам, тантал, молибден, ниобий, хром, алюминий, олово, железо, титан при 293 К и вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, железо, алюминий, олово, титан при 773 К.

Упрочнение сплавов циркония (рис. 1.12, составы *в, з*) при использовании закалки и отпуска образцов перед механическими испытаниями обусловлено дисперсными интерметаллическими соединениями. Ниобий, как легирующий элемент в цирконии, подходящий для легирования (применительно к работе в водяной и пароводяной средах в температурном интервале 573–623 К), характеризуется следующими положительными свойствами:

- обладает небольшим сечением захвата тепловых нейтронов ($1,1 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$) (может быть добавлен в количестве нескольких процентов без существенного повышения);
- стабилизирует коррозионную стойкость нелегированного циркония (устраняет вредное влияние малых количеств таких примесей, как углерод, алюминий, титан, имеющих в реакторно-чистом цирконии);
- эффективно снижает долю водорода, поглощаемую циркониевым сплавом;
- образует с β -фазой циркония ряд твердых растворов, что объясняется одинаковыми кристаллическими решетками и очень близкими атомными радиусами; в α -фазе ниобий растворяется при монотектоидной температуре в количестве до 1–1,1% (по другим данным, до 1,5%).

На рис. 1.13 приведена диаграмма состояния системы Zr–Nb, используемой в российском реакторостроении. Она является ба-

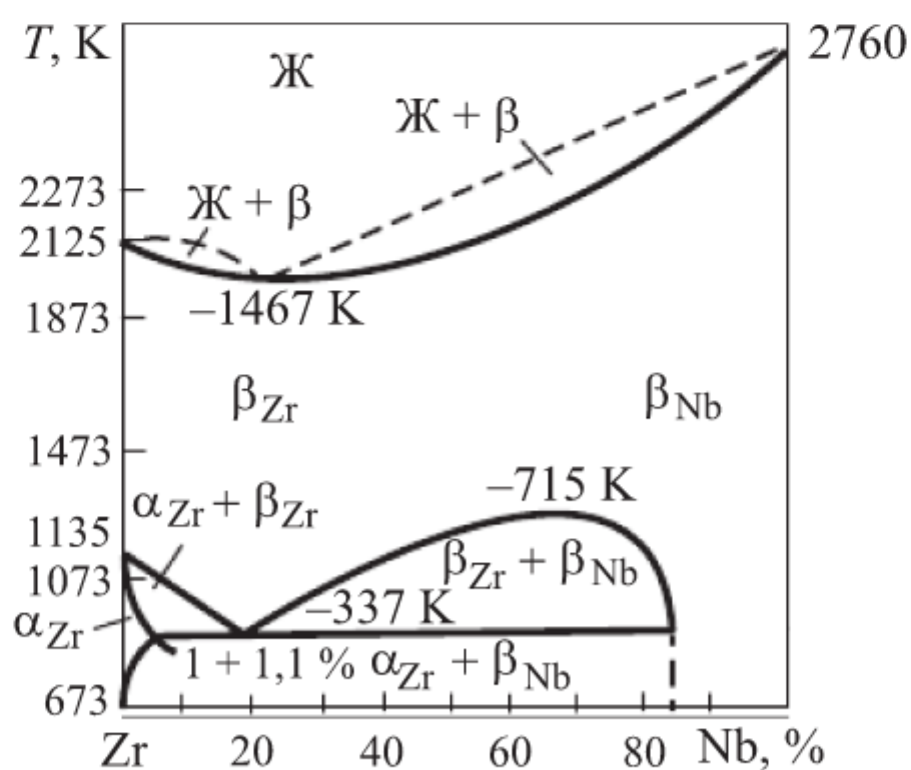


Рис. 1.13. Диаграмма состояния системы Zr–Nb

зой для реакторных циркониевых сплавов, применяемых в активной зоне реакторов на тепловых нейтронах (ВВЭР, РБМК).

Сплав Zr–1% Nb (Э110) – основной материал для оболочек твэлов реакторов РБМК и ВВЭР. Сплав Zr–2,5% Nb (Э125) используется в реакторах РБМК в качестве материала технологических каналов. Химический состав некоторых сплавов циркония приведен в табл. 1.6.

Таблица 1.6. Состав сплавов циркония

Марка	Э100 (КТЦ100)	Э110 (КТЦ110)	Э125 (КТЦ125)
Zr + Hf	99,7	99,5	99,5
Hf	0,01	0,01	0,01
Nb	–	0,9–1,1	2,4–2,7
Be	0,0005	0,003	0,003
Ni	0,01	0,02	0,02
Al	0,005	0,008	0,008
Ti	0,007	0,007	0,007
Cr	0,005	0,02	0,02
Pb	0,005	0,005	0,005
O ₂	0,14	0,10	0,06–0,1

Как видно из рис. 1.14, основные изменения механических характеристик наблюдаются в области до 5% циркония. В результате легирования циркония ниобием упрочнение при крат-

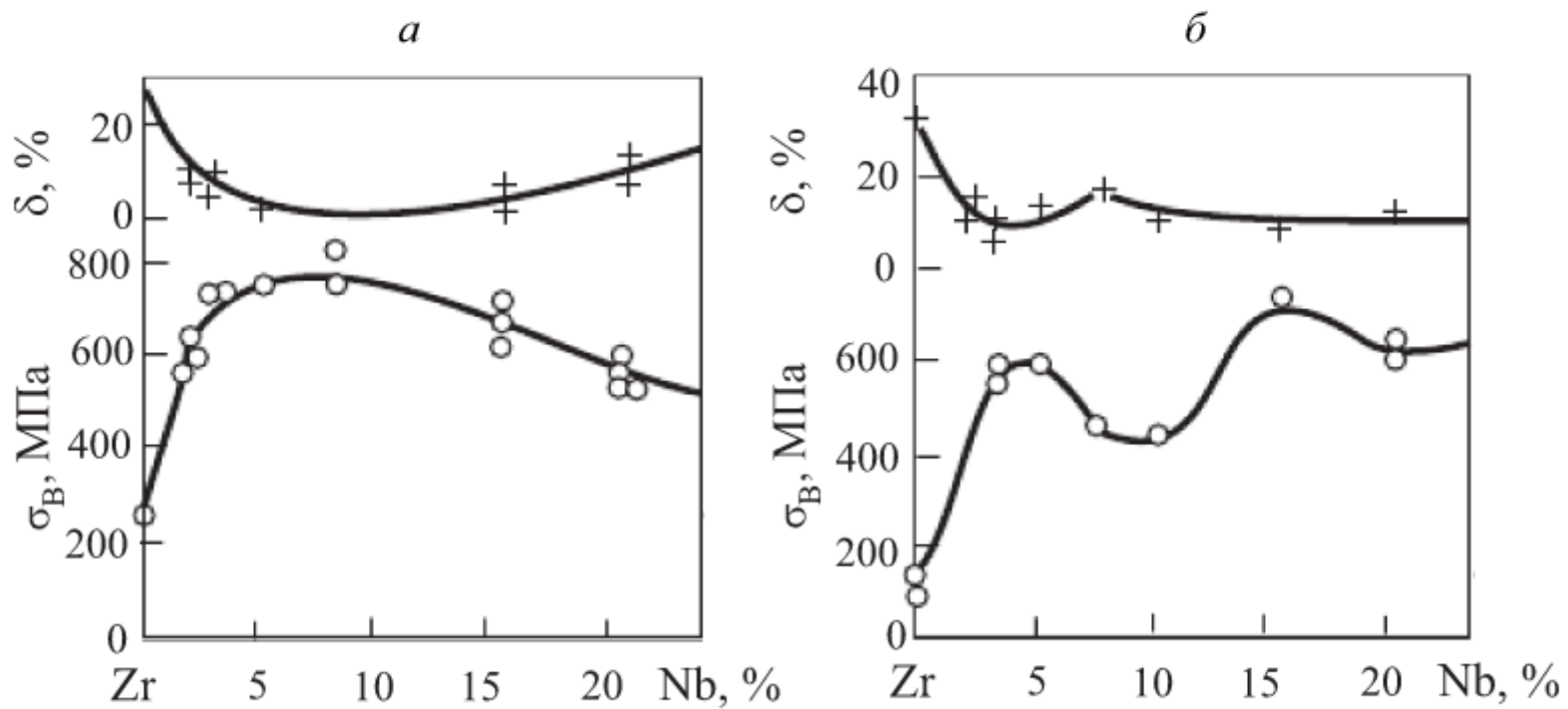


Рис. 1.14. Механические свойства сплавов системы Zr–Nb:

а – холоднокатанный лист, отожженный в вакууме при 1023 К, 1,5 ч ($T_{исп}$ = 293 К);
б – закалка из β -области и отпуск при 773 К, 24 ч ($T_{исп}$ = 773 К)

современных испытаниях при температуре 273 К достигает максимума при концентрациях 3–8% ниобия, при 773 К максимальное упрочнение наблюдается в сплавах с 3–5% ниобия. Следует отметить, что повышение прочности сплавов сопровождается значительным снижением пластичности. При длительной выдержке жаропрочность сплавов циркония с ниобием имеет сложную зависимость от состава (рис. 1.14). Наименьшей скоростью ползучести при 673–773 К обладают сплавы с 3–5% ниобия (сплавы мартенситного класса, у которых растворимость ниобия в α -цирконию превышает предельную) (рис. 1.15). Повышение длительной прочности у отпущенных сплавов связано с гетерогенной структурой, состоящей из α -твердого раствора с включениями дисперсных частиц β -ниобия.

Заметный упрочняющий эффект при комнатной температуре оказывают также элементы, образующие с цирконием твердые растворы внедрения: кислород и азот, причем упрочнение в случае азота выше. Повышение температуры вызывает быстрое снижение упрочняющего воздействия кислорода и азота.

В атомной энергетике стран СНГ широкое распространение получили сплавы системы цирконий – ниобий (Э110 и Э125), а в западных странах – сплавы на основе системы цирконий – олово (циркалой-2 и циркалой-4, содержащий те же элементы, что и циркалой-2, но с ограниченным содержанием никеля). Однако в последнее время появилась необходимость в разработке новых сплавов, обладающих лучшим комплексом свойств, чем существующие. Основой таких сплавов является система цирконий – ниобий – олово. Уже разработан новый сплав Э635 с улучшенными механическими свойствами, жаропрочностью и радиационной стойкостью.

Чистый цирконий обладает высоким сопротивлением окислению в сухом кислороде, однако в области температур 473–673 К он начинает окисляться с образованием пленки оксида циркония ZrO_2 ; выше температуры 1073 К скорость окисления увеличивается. Присутствие азота существенно уменьшает

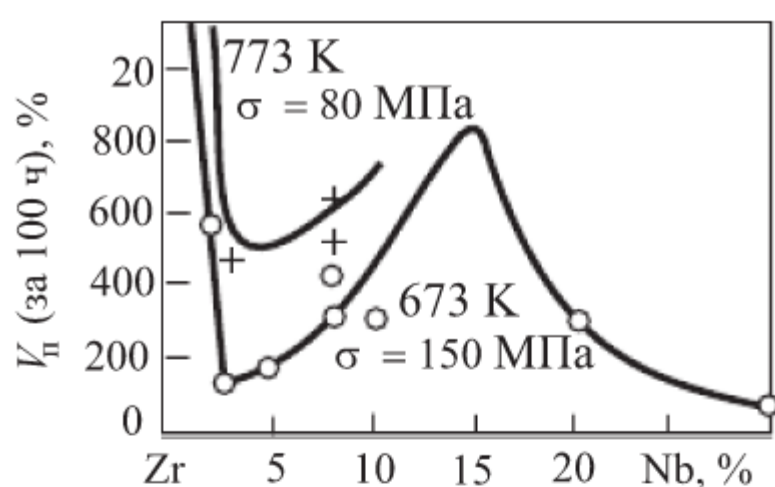


Рис. 1.15. Скорость ползучести (за 100 ч) сплавов системы Zr–Nb (закалка из β -области и отпуск при 773 К, 24 ч) при разных значениях температуры и приложенного напряжения

коррозионную стойкость циркония и его сплавов. С азотом цирконий образует при температуре 973–1073 К нитрид ZrN . К примесям, отрицательно влияющим на коррозионную стойкость циркония, следует отнести и углерод, с которым при температуре выше 1173 К он образует карбид ZrC . С фтором цирконий вступает в реакцию при обычной температуре, с хлором, бромом и йодом – при температуре выше 473 К. Устойчив в воде и водяных парах до 573 К, не реагирует с соляной и серной (до 50%) кислотами, а также с растворами щелочей. С азотной кислотой и царской водкой взаимодействует при температуре выше 373 К. Растворяется в плавиковой и горячей концентрированной (выше 50%) серной кислотах.

В воде и паре примеси и легирующие элементы влияют на коррозионную стойкость циркония следующим образом:

- H, N, C, O, Ti, U, Al, Ca, Mg, Cl, Si, Pb, Mo, Zn, La, Ce, Ga, V, Be, Ta – ускоряют коррозию;
- Sn, Sb, Fe, Cr, Ni – ослабляют вредное действие элементов I группы;
- Hf, Cu, W – нейтральны.

Выбор легирующих элементов зависит от комплекса свойств сплава, необходимого для выполнения своего функционального назначения (например, оболочки ТВЭЛов или каналы-трубы).

Ниобий не только повышает прочностные характеристики циркониевых сплавов, но и в небольших количествах оказывает стабилизирующее действие на их коррозионную стойкость в воде, нейтрализуя влияние вредных примесей. С повышением содержания ниобия коррозионная стойкость сплавов цирконий – ниобий снижается, в связи с этим сплав $Zr - 2,5\% Nb$, обладая повышенными прочностными свойствами, менее коррозионностойкий, чем сплав $Zr + 1\% Nb$.

Следует отметить, что коррозионные характеристики сплавов циркония существенно зависят от их структурного состояния, определяемого, в свою очередь, термической и термомеханической обработкой.

Облучение в реакторе вызывает увеличение прочностных характеристик и уменьшение пластичности циркония и его сплавов, что обусловлено накоплением радиационных дефектов (скоплений вакансий, вакансионных дислокационных петель и петель внедренных атомов). Полагают, что основной вклад в радиационное упрочнение вносят небольшие скопления вакансий. Облучение при низкой температуре (373 К) вы-

зывает существенное повышение пределов текучести и прочности и резкое уменьшение пластичности (табл. 1.7).

Таблица 1.7. Механические свойства циркониевых сплавов до и после облучения нейтронами ($\Phi = 2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 293 \text{ К}$) при двух температурах

Сплав	Облучение	273 К			573 К		
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Zr – 1% Nb	n° –	500–730 350	400–670 200	10–20 30	300–400 200	250–420 120	12–25 33
Zr – 2,5% Nb	n° –	650–660 450	580–610 280	11–12 25	490–510 300	455–460 200	11–13 23
Zr – 1%, Nb – 1% Sn – 0,4% Fe	n° –	780–850 590	660–770 500	2–7 16	– 320	– 230	– 21

Облучение быстрыми нейтронами вызывает размерные изменения, обусловленные как ускорением процесса ползучести под действием напряжений (радиационная ползучесть), так и размерными изменениями, реализующимися в отсутствии напряжений (радиационный рост). В условиях реакторного облучения изменение размеров циркониевых изделий, а также изгиб их вследствие радиационных ползучести и роста являются важнейшими факторами, определяющими работоспособность твэлов и канальных труб энергетических ядерных реакторов.

1.3.7. Стали

В связи с тем что в процессе работы реактора материалы подвергаются воздействию агрессивных сред и высоких температур, к ним предъявляются жесткие требования в отношении их коррозионной стойкости и жаропрочности. Под *жаростойкостью* (окалиностойкостью) понимают сопротивление материалов окислению при высоких температурах, а под *жаропрочностью* – сопротивление пластической деформации (при длительном нагружении) также при высоких температурах.

Стали можно классифицировать по-разному. В зависимости от химического состава стали и сплавы разделяют на классы по основному составляющему элементу: хромистые, хромоникелевые, хромомарганцевые, хромоникельмолибденовые и др. В зависимости от структуры, которая образуется после

высокотемпературного нагрева и охлаждения на воздухе, их можно условно (по структурным признакам) разделить на следующие классы: аустенитный, аустенитно-мартенситный, аустенитно-ферритный (при содержании феррита не менее 10%), мартенситный, мартенситно-ферритный (при содержании феррита не менее 10%), ферритный.

Высокой коррозионной стойкостью (и жаростойкостью) обычно характеризуются стали и сплавы с высоким содержанием хрома. В зависимости от его содержания высокохромистые стали, превращения в которых описываются диаграммой Fe—Cr—C, подразделяют на три большие группы: стали, которые закаливаются на мартенсит (20X13, 30X13, 40X13); стали, которые помимо мартенсита содержат в своей структуре феррит (08X13, 12X13); стали ферритного класса (08X18T, 12X17, 15X25T, 15X28), в которых не происходит фазовых превращений из-за содержания хрома выше 13%. Для получения высоких механических свойств, необходимых для длительной эксплуатации, хромистые стали дополнительно легируют молибденом, вольфрамом, ванадием, ниобием, титаном.

Наиболее широкое применение в качестве коррозионно-стойких (нержавеющих) в энергомашиностроении получили хромоникелевые стали, обладающие, кроме хорошей коррозионной стойкости, высокими механическими свойствами как при комнатной, так и при повышенных температурах. Хромоникелевые стали аустенитного класса представляют собой наиболее распространенную группу коррозионно-стойких сталей. Образованию в них аустенитной структуры, характеризующейся высокой технологичностью, способствует введение никеля (9–12%), а стойкость против межкристаллитной коррозии определяется концентрацией углерода в твердом растворе. Хром и никель оказывают влияние на температурно-временные области, в которых хромоникелевые стали могут быть склонны к межкристаллитной коррозии.

Максимальную коррозионную стойкость стали в окислительных средах обеспечивает однофазное состояние, при котором весь хром находится в твердом растворе. Такое структурное состояние можно получить закалкой стали из однофазной аустенитной области. При нагреве закаленной стали (например, в условиях эксплуатации) аустенит распадается с выделением по границам мелкодисперсных карбидов хрома, в результате чего границы обедняются хромом. Для уменьшения этого эффекта снижают содержание углерода в стали либо вводят более

сильный карбидообразующий элемент, связывающий весь углерод в карбид, а хром остается в твердом растворе. К таким элементам относятся титан и ниобий. Стали 04X18H10, 08X18H10 и 12X18H10T, вследствие малого содержания углерода или дополнительного легирования титаном, не склонны к межкристаллитной коррозии. Их называют стабилизированными.

Термическая обработка нестабилизированных титаном и ниобием хромоникелевых аустенитных сталей (например, 12X18H9) заключается в закалке из однофазной аустенитной области (от 1273 К) в воду. Стали, стабилизированные титаном или ниобием, закалывают из двухфазной области аустенита и специальных карбидов TiC (или NbC), причем температура закалки не зависит от содержания углерода и обычно составляет 1273–1373 К.

После закалки, как правило, проводят последующую термическую обработку – отжиг. Стабилизирующий отжиг для сталей без титана и ниобия необходим для повышения концентрации хрома на границе аустенит – карбид, что существенно повышает сопротивление межкристаллитной коррозии. Для сталей, легированных титаном и ниобием, в процессе отжига возможно превращение карбидов хрома в специальные карбиды (TiC или NbC), что также уменьшает склонность к межкристаллитной коррозии. Температура отжига обычно составляет 1023–1123 К.

К хромоникелевым сталям аустенитного класса относятся стали 12X18H10T, 12X18H9T, 08X18H10, 08X18H10T (ЭИ914), 08X18H12Б (ЭИ402), 03X18H11, 02X18H11, 03X19AG3H10.

Марганец, как и никель, является аустенитообразующим элементом, однако он обладает менее сильным действием на стабилизацию аустенита. Аустенитную структуру в Cr–Mn-сталях можно получить только при содержании более 15% Mn и менее 15% Cr. В связи с тем что, согласно диаграмме состояния Fe–Cr–Mn, аустенитная область составов соответствует содержанию хрома, не превышающему 14%, для получения стабильной аустенитной структуры вводят азот и (или) небольшое количество никеля. В этом случае содержание хрома можно повысить до 22%. Вследствие того что марганец (в отличие от никеля) повышает растворимость углерода в твердом растворе, увеличение содержания марганца приводит к существенному повышению вязкости после отпуска. Коррозионная стойкость хромомарганцевых и хромомарганцево-никелевых сталей во многих агрессивных средах достаточ-

но высока. Хромомарганцевые стали имеют более высокие прочностные свойства, чем хромоникелевые, и большую склонность к образованию мартенсита при деформации. Термическая обработка данных сталей заключается в закалке при температуре 1273–1373 К для получения аустенитной структуры, снятия предшествующего наклепа и уменьшения склонности к межкристаллитной коррозии. К сталям этого класса относятся 12Х13АГ14Д, ЮХ14П4Н4Т (ЭИ711), 03Х20Н16АГ6, 07Х21Г7АН5 (ЭП222).

Структура сталей аустенитно-мартенситного класса после закалки представляет собой неустойчивый аустенит, который может претерпевать мартенситное превращение при низких температурах или пластической деформации. Свойства определяются соотношением количества аустенита и мартенсита в содержании феррито- и аустенитообразующих элементов и заданной температуры мартенситного превращения. Дополнительное упрочнение этих сталей может быть достигнуто в результате дисперсионного твердения мартенсита при температуре 673–773 К. Для этого в стали вводят такие элементы, как алюминий, медь, титан. В процессе отпуска в сталях выделяются карбонитриды молибдена и ванадия, что также повышает прочность. Однако в результате старения ухудшаются характеристики пластичности.

Аустенитно-ферритные стали (по сравнению с аустенитными однофазными) обладают такими преимуществами, как повышенный предел текучести, отсутствие склонности к росту зерна при сохранении двухфазной структуры, меньшее содержание никеля и хорошая свариваемость, меньшая склонность к межкристаллитной коррозии, связанная с более мелкозернистой структурой двухфазных сталей, что приводит к меньшей концентрации карбидных фаз по границам. К аустенитно-ферритным сталям относятся 08Х22Н6Т (ЭП53), 03Х23Н6 (ЗИ68), 08Х21Н6М2Т (ЭП54), 03Х22Н6М2 (ЗИ67), 03Х24Н6АМЗ (ЗИ130).

Перлитные жаропрочные стали – это низкоуглеродистые стали, обычно содержащие до 0,15% С и не более 2–3% карбидообразующих элементов, из которых самые основные – молибден, никель, хром и ванадий. Стали данного класса предназначены для изготовления нагруженных узлов энергетических установок, работающих в условиях длительной эксплуатации при температуре 723–853 К.

Молибден упрочняет ферритную фазу. Растворяясь в феррите, он увеличивает энергию связи атомов и энергию актива-

ции самодиффузии железа и, следовательно, упрочняет ферритную фазу, повышает температуру рекристаллизации, увеличивает длительную прочность. При повышенных температурах происходит частичное перераспределение молибдена из феррита в карбидную фазу, при этом повышается устойчивость сложных карбидов, но несколько снижается длительная прочность. Однако при содержании молибдена более 1% уменьшается ударная вязкость, усиливается обратимая тепловая хрупкость и снижается коррозионная стойкость стали.

Никель улучшает прокаливаемость перлитной стали в результате замедления распада аустенита, повышает прочность стали вследствие упрочнения ферритной составляющей перлитной структуры. Однако при содержании никеля более 1,5–2% увеличивается чувствительность стали к отпускной хрупкости из-за вытеснения углерода на границы зерен и образования там легкокоагулирующих карбидов хрома.

Примесь хрома вводится для улучшения коррозионных свойств. Кроме того, добавка хрома способствует улучшению прокаливаемости стали в массивных заготовках, обеспечению высокого отпуска ($T > 923$ К) сварных швов для устранения остаточных напряжений, и хороших механических свойств в зоне сварных соединений вследствие ускорения карбидообразования при отпуске. Однако с увеличением содержания хрома в стали более 2% снижается ее ударная вязкость.

Ванадий упрочняет сталь за счет образования карбидов. Совместно с хромом, никелем и молибденом. Он способствует образованию волокнистого перлита, что также увеличивает ее прочность. Однако при содержании ванадия выше 0,35% (допустимое отношение $V : C < 3 \div 4$) усиливается склонность стали к растрескиванию в процессе сварки и снижается ее коррозионная стойкость.

Данные по составам, режимам термообработки и некоторым механическим свойствам перлитных сталей приведены в табл. 1.8. В настоящее время для корпусов реакторов ВВЭР-440 используется сталь 15Х2МФАА. Вторая буква А означает, что данная сталь обладает повышенной чистотой. Необходимость повышения чистоты стали возникла в связи с тем, что в стали 15Х2МФА было повышенное содержание Си и Р, в особенности – в сварных швах, где содержание фосфора в некоторых случаях достигало 0,04–0,05%, а содержание меди более 0,2%. Это привело к ухудшению радиационной стойкости сварных швов.

Таблица 1.8. Химический состав реакторных конструкционных сталей перлитного класса и их зарубежные аналоги

Марка стали	Химический состав, %					Аналоги в других странах
	C	Cr	Ni	Mo	V	
22K	0,19–0,26	≤ 0,4	≤ 0,3	–	–	A212B A533C A1
15M	0,10–0,18	–	–	0,4–0,7	–	A302A A302B
12XM	0,9–0,15	0,4–0,6	≤ 0,25	0,4–0,6	–	–
15XM	0,11–0,18	0,8–1,1	≤ 0,25	0,4–0,55	–	–
12X1MФ	0,08–0,15	0,9–1,2	≤ 0,25	0,25–0,35	0,15–0,30	–
12X2MФБ	0,08–0,12	2,1–2,6	≤ 0,25	0,5–0,7	0,2–0,35	–
15X2MФА	0,11–0,21	2,0–3,0	≤ 0,4	0,6–0,8	0,25–0,35	A542
15X2B2ФА	0,18	2,4	–	–	0,24	–
25X3MФА	0,22–0,27	2,5–3,3	≤ 0,4	0,6–0,8	0,25–0,35	–
10XCHД	<0,12	0,6–0,9	0,5–0,8	–	–	–
15ГНМ	0,13–0,18	–	1,0–1,3	0,4–0,55	–	A302C A302D A533B A502-2
10XH1M	0,08–0,12	0,7–1,0	1,1–1,4	0,4–0,6	–	–

10XН2МА	0,08-0,12	0,6-0,9	1,4-1,8	0,4-0,6	-	-	-
10Н3МФА	0,08-0,12	≤ 0,3	2,8-3,7	0,4-0,6	0,03-0,08	-	-
10ГН2МФА	0,08-0,12	≤ 0,3	1,7-2,7	0,4-0,7	0,03-0,07	-	-
15Х2НМФА	0,13-0,18	1,8-2,3	1,0-1,5	0,5-0,7	0,10-0,12	-	-
15Х2НМФАА	0,13-0,18	1,8-2,3	1,0-1,5	0,5-0,7	0,10-0,12	-	-
15Х3НМФА	0,12-0,16	2,2-2,7	0,8-1,3	0,5-0,8	0,08-0,15	-	-
15Х3НМФАА	0,12-0,16	2,2-2,7	0,8-1,3	0,5-0,8	0,08-0,15	-	-

* В сталях содержание Si и Mn менее 1%; S и P – менее 0,035%; Cu – менее 0,3%. В сталях 15Х2НМФАА и 15Х3НМФАА (особовысококачественные стали) для повышения их радиационной стойкости ограничено содержание примесей: P ≤ 0,010%; Cu ≤ 0,10%; Sb ≤ 0,005%; Sn ≤ 0,005%.

Таблица 1.9. Химический состав и свойства сплавов на основе никеля

Сплав	Массовая доля элементов, %						Предел длительной прочности, МПа	
	Cr	Ti	Al	Mo	W	Прочие	$\sigma_{10^3}^{750}$	$\sigma_{10^4}^{750}$
ХН77ТЮР	19–22	2,5–2,9	0,6–1,0	–	–	<0,07C <0,01B	230	–
ХН73М3ТЮР	13–16	2,5–2,7	1,3–1,7	2,8–3,2	–	<0,12C 1,8–2,2Nb	295	210
ХН70ВМТЮ	9–11	1,8–2,3	1,7–2,3	5,0–6,5	4,5–5,5	<0,12C 0,1–0,5V	350	260
ХН55ВМТКЮ	9–12	1,4–2,0	3,6–4,5	4,0–6,0	4,5–6,5	<0,12C 14Co	460	380

В последние годы заканчивается проектный срок службы реакторов, построенных в 60–70 гг. XX в., поэтому с повышением интереса к экологическим проблемам атомной энергетики вопросы, связанные с необходимостью захоронения и утилизации корпусов реакторов атомных энергетических установок (АЭУ), становятся весьма важными. В результате этого создание новых конструкционных материалов для ядерной энергетики, отличающихся высокой радиационной стойкостью и одновременно пониженным уровнем активации в нейтронных полях и способностью к быстрому спаду наведенной активности, становится приоритетной задачей радиационного материаловедения. В России во Всероссийском научно-исследовательском институте неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара разработана малоактивируемая высокопрочная свариваемая сталь, предназначенная для корпусов водо-водяных энергетических реакторов. За базовую основу взята хорошо зарекомендовавшая себя в производстве и эксплуатации сталь марки 15Х2НМФАА, в которой молибден заменен на его аналог в металлургическом производстве – вольфрам с примерно одинаковой концентрацией (1,6–2,0 вес.%), а также до минимально возможного уровня ограничены элементы, обладающие длительным периодом спада наведенной активности (никель, молибден, ниобий, кобальт, медь) и обычные нежелательные примеси (фосфор, сера).

Чистый никель обладает низкой длительной прочностью и низкой стойкостью к газовой коррозии при высоких температурах. Основные жаропрочные свойства никелевых сплавов достигаются путем комплексного легирования. Структура таких сплавов является многофазной, что позволяет сочетать в них самые разнообразные свойства, отвечающие требованиям современного энергомашиностроения. Химический состав и свойства некоторых никелевых сплавов приведены в табл. 1.9.

Жаропрочные сплавы на основе никеля называют нимониками. Они предназначены для изготовления деталей с длительным сроком службы при температуре 923–1123 К. Для получения высокой окалиностойкости никель легируют хромом, а для повышения жаропрочности – титаном и алюминием.

ГЛАВА 2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

Как отмечено во введении, повышение уровня жизни человеческого общества приводит к увеличению потребления энергии. При этом все аспекты использования энергии – добыча и переработка топлива, превращение одних форм энергии в другие, распределение энергии и ее эффективное потребление – напрямую зависят от наличия материалов со специальными свойствами. Значительная часть данных материалов применяется в качестве конструкционных. Они могут работать в разного рода системах, испытывающих высокие статические и динамические механические нагрузки (ограждающие и другие силовые конструкции; турбины и электрические машины; стенки реакторов, котлов и трубопроводов и другие узлы и части энергетических установок, находящихся под высоким внутренним давлением и т.д.). Кроме того, металлические материалы (как чистые металлы, так и сплавы на их основе) могут служить проводниками электричества, обладать специальными магнитными свойствами, использоваться в теплообменниках и других устройствах тепло- и электроэнергетики. Во многих случаях они должны быть способны противостоять радиации, коррозии либо выдерживать большие механические нагрузки при высоких температурах; хорошо отражать или наоборот поглощать тепловое излучение и т.д.

Все многообразие используемых в энергетике и энергосбережении материалов можно условно разделить на две большие группы – *металлические* и *неметаллические*. В данной главе будут рассмотрены структура и свойства разных видов металлических материалов – чистых и технически чистых металлов и металлических сплавов разного функционального назначения, а также области их применения.

2.1. Конструкционные металлические материалы

Конструкционными называют металлические материалы, предназначенные для изготовления деталей энергетических машин и агрегатов, разного рода ограждающих конструкций, приборов и других изделий, части которых подвергаются ста-

тическим и динамическим (циклическим и ударным) механическим нагрузкам. Изделия на основе этих материалов характеризуются большим разнообразием форм и размеров, а также условий эксплуатации, поскольку они работают не только при механических воздействиях, но и при высоких или низких температурах, в контакте с различными средами (воздух, вода, агрессивные газы и жидкости и др.) и т.д. Все эти факторы и определяют требования к указанным материалам.

Классификация. Важнейшим критерием, на основе которого определяют основные эксплуатационные, технологические и экономические требования к конструкционным материалам (и не только к металлическим), является их высокая конструкционная прочность.

Под *конструкционной прочностью* понимается комплекс механических свойств, который обеспечивает надежную и длительную работу материала в условиях эксплуатации изделия из него. С этой точки зрения, именно она является главным *эксплуатационным требованием*, поскольку обеспечивает длительную работоспособность конкретных систем, агрегатов, машин, механизмов, узлов и контрольно-измерительных приборов и устройств в энергетике. Как отмечено выше, требуемые механические параметры материала, который должен использоваться для создания конкретного изделия, определяются типом испытываемых механических нагрузок и зависят от воздействия на материал рабочей среды, температуры и давления.

Технологические требования к материалу направлены на обеспечение наиболее дешевого способа (за счет простоты изготовления, доступности компонентов материала и наименьшей трудоемкости) создания изделий (конструкций, агрегатов, деталей, устройств). Технологичность металлических материалов обычно характеризуют их способностью к литью и возможными методами их обработки (резанием, давлением, штамповкой, ковкой, волочением, прессованием, прокаткой) после кристаллизации, свариваемостью с другими материалами, а также склонностью к деформации и короблению при термических воздействиях (закалке, отжигах). Технологичность материала имеет большое значение, так как от нее зависят не только производительность и цена изготовления изделий, но и их качество.

Экономические требования сводятся к тому, чтобы материал имел относительно невысокую стоимость (т.е. был доста-

точно доступным), но при этом обладал комплексом требуемых функциональных характеристик. Это означает, к примеру, что стали и сплавы по возможности должны содержать минимальное количество дорогостоящих легирующих элементов при сохранении приемлемых свойств.

Применяемые в энергетике металлические конструкционные материалы можно классифицировать по разным признакам, хотя многие из них (стали, чугуны, некоторые сплавы на основе никеля, кобальта, меди, алюминия, титана и др.) являются универсальными, т.е. могут использоваться в системах разного (не только энергетического) назначения. Тем не менее наряду с универсальными материалами в энергетике применяются металлические конструкционные материалы строго определенного (узкого) функционального назначения. В таком случае используют классификации, которые чаще всего разделяют материалы по свойствам, устанавливающим их применение во вполне конкретных группах деталей, конструкций и устройств, а каждый вид материалов характеризуется соответствующими критериями, определяющими их работоспособность в условиях эксплуатации. При такой классификации металлические конструкционные материалы принято распределять на следующие основные группы.

- материалы, обеспечивающие жесткость, а также статическую и циклическую прочность (стали, специальные высокопрочные сплавы);
- материалы, стойкие к истиранию (износостойкие);
- материалы с высокими упругими свойствами (пружины, мембраны, другие демпфирующие устройства);
- материалы с малой плотностью (алюминиевые и титановые сплавы);
- материалы с высокой удельной прочностью (алюминиевые и титановые сплавы);
- материалы, сохраняющие прочность при воздействии высоких температур (жаропрочные);
- материалы, устойчивые к воздействию рабочей среды, в том числе при высоких температурах (коррозионностойкие, жаростойкие);
- материалы специального назначения (антифрикционные, хладостойкие, радиационно стойкие, высоко- и низкотеплопроводящие, высоко- и низкоэлектропроводящие, сверхпроводящие, магнитомягкие и магнитотвердые металлы и сплавы и т.п.).

Одним из главных металлических материалов (как конструкционных, так и других назначений) являются стали. Конструкционные стали дополнительно классифицируют по таким параметрам, как химический состав, структура, качество, прочность и некоторым другим критериям.

По химическому составу принято выделять углеродистые и легированные стали. По концентрации углерода они классифицируются как низкоуглеродистые ($< 0,3\% \text{ C}$), среднеуглеродистые ($0,3\text{--}0,7\% \text{ C}$) и высокоуглеродистые ($> 0,7\% \text{ C}$). Легированные стали в зависимости от типа добавляемых элементов бывают хромистыми, марганцовистыми, хромоникелевыми, кремнистыми и др. По концентрации добавляемых элементов легированные стали часто разделяют на низко-, средне- и высоколегированные. В низколегированных сталях количество вводимых элементов не превышает 5 вес.%, в среднелегированных – до 10 вес.%, в высоколегированных – выше 10 вес.%.

Под качеством стали понимают совокупность свойств, задаваемых видом металлургического процесса ее производства. Оно определяется составом вредных примесей, однородностью стального слитка по химическому составу, строению и свойствам, а также технологичностью его получения. Качество слитков во многом обусловлено содержанием в них газов (кислород, водород, азот) и вредных примесей (сера, фосфор). В металлургии в зависимости от содержания серы и фосфора стали обычно делят на обыкновенные, качественные, высококачественные и особовысококачественные. Стали обыкновенного качества содержат до 0,055 вес.% серы и до 0,045 вес.% фосфора, качественные – не более 0,04 вес.% и 0,035 вес.%, высококачественные – не более 0,025 вес.% и 0,025 вес.% и особовысококачественные – не более 0,015 вес.% серы и 0,025 вес.% фосфора соответственно.

Классификация сталей по структуре основана на учете особенностей строения стали в отожженном и нормализованном состояниях. В отожженном (равновесном) состоянии конструкционные стали, с точки зрения их фазовой структуры, делят на доэвтектоидные (имеющие в структуре избыточный феррит), эвтектоидные (состоящие из перлита), аустенитные и ферритные.

По прочности конструкционные стали оценивают по временному сопротивлению разрыву σ_B . По этому критерию их можно разделить на стали с нормальной ($\sigma_B \sim 1000 \text{ МПа}$),

повышенной ($\sigma_B \sim 1500$ МПа) и высокой ($\sigma_B > 1500$ МПа) прочностью.

Конструкционная прочность. Конструкционная прочность материала – это, как уже отмечалось, комплексная эксплуатационная характеристика, которая наряду с критерием прочности включает также критерии надежности и долговечности.

Критерии прочности материала выбирают в зависимости от условий его работы, в первую очередь характера механических нагрузок, которые испытывает изготовленное из него изделие. Критериями прочности при статических нагрузках являются временное сопротивление разрыву σ_B или предел текучести ($\sigma_{0,2}$ или σ_T), которые характеризуют сопротивление материала пластической деформации. Отметим, что эти же характеристики используют и для оценки прочности деталей при кратковременных (менее 10^3) циклических нагрузках. При работе большинства металлических деталей пластическая деформация недопустима, поэтому их несущая способность, как правило, лимитируется пределом текучести. Для приближенной оценки статической прочности иногда используют твердость по Бринеллю HB (для стали справедливо эмпирическое соотношение $\sigma_B = HB/3$).

Детали машин испытывают длительные циклические нагрузки. Критерий прочности при циклических нагрузках – предел выносливости σ_R (например, при симметричном круговом изгибе σ_{-1}). По величине выбранных критериев прочности рассчитывают допустимые рабочие напряжения, которым может подвергаться деталь или устройство в процессе работы. Чем больше прочность материала, тем выше могут быть допустимые рабочие напряжения, а в ряде случаев меньше размеры и масса изделия.

Однако повышение уровня прочности материала и, как следствие, рабочих напряжений σ сопровождается увеличением упругих деформаций:

$$\varepsilon_{\text{упр}} = \sigma/E,$$

где E – модуль нормальной упругости.

Отсюда следует, что для ограничения величины возможной (и нежелательной) упругой деформации $\varepsilon_{\text{упр}}$ при заданной механической нагрузке материал должен обладать высоким модулем упругости (или сдвига). Это требование называется

критерием жесткости материала. Именно критерии жесткости, а не прочности обуславливают размеры станин станков (токарных, фрезерных), механических прессов, от которых требуется сохранение точных размеров и формы сопрягаемых деталей в процессе эксплуатации.

Возможно и противоположное требование. Например, для пружин, мембран, демпферов, а также чувствительных упругих элементов ряда контрольно-измерительных приборов, наоборот, важно обеспечить их большие упругие перемещения. Поскольку $\varepsilon_{\text{упр}}^{\text{max}} = \sigma_{\text{упр}}/E$, то материал в данном случае должен одновременно обладать высоким пределом $\sigma_{\text{упр}}$ и низким модулем E упругости. Таким образом, в качестве критериев конструкционной прочности выбирают те характеристики, которые наиболее полно отражают прочность в условиях эксплуатации.

Критерий надежности отражает свойства материалов противостоять хрупкому разрушению, которое может вызвать внезапный отказ изделий в процессе эксплуатации. Оно считается наиболее опасным из-за возможности протекания с большой скоростью (вследствие лавинного разрастания трещин) при напряжениях ниже расчетных, а также из-за возможных аварийных ситуаций.

Для предупреждения хрупкого разрушения металлические конструкционные материалы должны обладать достаточной пластичностью, т.е. высокими значениями относительной деформации (относительным удлинением δ и относительным сужением ψ) до разрушения, а также высокой ударной вязкостью KCU , KCT и KCV (см. ч. 2). Однако эти критерии надежности, измеренные на небольших лабораторных образцах без учета условий эксплуатации конкретного изделия, достаточно показательны лишь для материалов с невысокой прочностью. Между тем стремление к уменьшению металлоемкости конструкций ведет к более широкому применению высокопрочных и, как правило, менее пластичных металлических материалов, которые характеризуются повышенной склонностью к хрупкому разрушению. Необходимо также учитывать то, что в условиях эксплуатации металлических материалов действуют факторы, дополнительно снижающие их пластичность и ударную вязкость, увеличивая опасность хрупкого разрушения. К ним относятся концентраторы напряжений (например, надрезы или трещины, см. ч. 2), понижение температуры, ди-

намические нагрузки и масштабный фактор (увеличение или уменьшение размеров деталей). В связи с этим одним из критериев надежности является так называемая трещиностойкость материала.

Трещиностойкость – группа параметров, характеризующих способность материала тормозить развитие (разрастание) трещины. Методы количественной оценки трещиностойкости металлических материалов детально описаны в ч. 2 данного пособия. В соответствии с теорией прочности, очагами разрушения высокопрочных металлических материалов служат небольшие трещины эксплуатационного или технологического происхождения (например, возникающие при сварке, термической обработке, интенсивных динамических нагрузках), которые обычно зарождаются на крупномасштабных дефектах кристаллической структуры (скопления дислокаций, неметаллические включения и т.п.).

Концентрация напряжений на зарождающейся трещине тем выше, чем длиннее трещина и острее ее вершина. Для пластичных металлических материалов опасность существования таких дефектов невелика, поскольку локальная пластическая деформация у вершины трещины, которая происходит в результате перемещения дислокаций, вызывает релаксацию (снижение) локальных напряжений и их выравнивание. К тому же увеличение плотности дислокаций и вакансий в вершине трещины сопровождается ее затуплением, трещина перестает играть роль острого концентратора напряжений.

Хрупкие металлические материалы чрезвычайно чувствительны к возникающим трещинам (надрезам), поскольку в таких материалах движение дислокаций заблокировано и пластическая деформация невозможна. В связи с этим при увеличении средних (по всей детали) напряжений локальные напряжения могут возрасти настолько, что будут вызывать разрыв межатомных связей и развитие трещины. В отличие от пластичных металлов рост трещины в высокопрочных сплавах будет не тормозиться, а, наоборот, ускоряться. После достижения некоторого критического размера (длины) трещины наступает ее самопроизвольный лавинообразный рост, приводящий к хрупкому разрушению детали.

Таким образом, согласно ч. 2, работоспособность конструкционных металлических материалов в условиях эксплуатации деталей можно охарактеризовать с помощью следующих критериев:

1) критериев прочности (временное сопротивление разрыву σ_B , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел выносливости σ_{-1}), которые определяют допустимые рабочие напряжения, массу и размеры деталей при заданном запасе прочности;

2) модуля упругости E , устанавливающего величину допустимых упругих деформаций (жесткость) детали при заданной ее геометрии;

3) пластичности (δ , ψ), ударной вязкости KC , вязкости разрушения K_{Ic} (критерий Ирвина), температурного порога хладноломкости t_{50} , характеризующих надежность материала в эксплуатации;

4) циклической долговечности, скорости изнашивания, ползучести, коррозии, определяющих долговечность материала.

Высокопрочные сплавы. Как указано выше, детали энергетических агрегатов (машин, механизмов, котлов, трубопроводов и других конструкций), которые воспринимают и передают механическую нагрузку, должны обладать жесткостью и прочностью, достаточными для ограничения упругой и пластической деформации, при гарантированной надежности и долговечности. Из многообразия металлических материалов в наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют сплавы на основе железа – чугуны и особенно стали.

Стали обладают высоким наследуемым от железа модулем упругости ($2,1 \cdot 10^6$ МПа) и, следовательно, высокой жесткостью. В этом они уступают лишь дорогостоящим бору, вольфраму, молибдену и бериллию. Высокая жесткость и доступность обуславливают широкое использование сталей для изготовления энергетических агрегатов, ограждающих и корпусных металлоконструкций АЭС и многих других систем.

Высокая жесткость сталей сочетается с их достаточно увеличенной статической и динамической (в том числе циклической) прочностью, значения которых можно варьировать в широком диапазоне величин путем изменения концентрации углерода, легирующих элементов и микроструктуры. Последняя регулируется различными методами термической и химико-термической обработки.

Применяемые в технике металлические сплавы на основе меди, алюминия, магния, никеля, кобальта, титана, а также неметаллические материалы (натуральные каменные материалы, пластмассы, керамики, бетоны, дерево) существенно уступают стали как по жесткости, прочности или надежности, так и по массогабаритным параметрам. Исключением, как будет пока-

зано ниже, могут быть лишь композиционные материалы и некоторые виды керамик (например, керметы). Кроме комплекса этих важных для работоспособности деталей свойств, стали могут обладать и рядом других ценных качеств, делающих их универсальным материалом. При соответствующем легировании и технологии термической обработки сталь становится износостойкой, либо коррозионно-стойкой, либо жаростойкой и жаропрочной, а также может приобретать особые магнитные, тепловые или упругие свойства.

Важное преимущество сталей – их технологичность, в результате чего изделия из нелегированной стали сравнительно недороги. Именно вследствие этих достоинств сталь является основным металлическим конструкционным материалом в самых разных видах энергетической промышленности.

2.2. Износостойкие металлы и сплавы

Многие движущиеся узлы и детали в составе разных энергетических агрегатов и приборов контроля и управления находятся в контакте с другими деталями и механизмами. Это приводит к их взаимному трению, деформациям (вследствие микроударов и локальных давлений), а также к другим механическим и термомеханическим воздействиям. Указанные воздействия вызывают изменения свойств поверхностей контактирующих (сопряженных) узлов и деталей и их преждевременное изнашивание. Дополнительное влияние условий работы (механические нагрузки и их характер, наличие химически активной рабочей среды, температура, ионизирующие излучения и др.) может также играть свою отрицательную (или положительную) роль в модификации поверхностных слоев деталей.

Рассмотрим процессы, сопровождающие трение, а также факторы, определяющие характер изменения свойств материалов трущихся узлов и деталей.

Виды изнашивания при трении. Работоспособность материалов в условиях трения сопряженных деталей зависит от нескольких групп факторов, основными из которых являются:

- внутренние, определяемые атомной, нано-, микро- и макроструктурой материалов, а также типом химических связей;
- внешние, характеризующие тип трения (скольжение, качение) и режим его осуществления (скорость относительного

перемещения трущихся поверхностей, величина и характер приложения нагрузки на них, температура);

- рабочая среда (газообразная, жидкая) и тип вещества (жидкое, твердое), которое разделяет (смазывает) трущиеся поверхности.

Детали, подвергающиеся изнашиванию, обычно подразделяют на два вида:

- детали, образующие пары трения (подшипники скольжения и качения, зубчатые передачи и т.п.);
- детали, изнашивание которых при трении вызывает воздействие рабочей среды (жидкость, газ, пыль и т.п.).

Учет перечисленных основных факторов трения и видов трущихся деталей позволяет провести классификацию трения по типу (механизму) изнашивания. В табл. 2.1 приведены характерные механизмы изнашивания деталей первого вида. К ним относятся: абразивное (твердыми частицами, попадающими в зону контакта трущихся поверхностей), адгезионное (за счет формирования химических связей между атомами трущихся поверхностей), окислительное (при взаимодействии трущихся поверхностей с молекулами кислорода воздуха), усталостное (из-за разупрочнения поверхностных слоев при их нагреве трением) изнашивание, а также фреттинг-коррозия (коррозия по границам зерен и фаз в поликристаллических материалах).

Таблица 2.1. Классификация типов (механизмов) изнашивания

Способ воздействия при изнашивании	Механизм (тип) изнашивания
Механический	Абразивный, адгезионный, гидроабразивный, газоабразивный, эрозионный, гидроэрозионный, газозерозионный, кавитационный, усталостный, фреттинг-механизм
Коррозионно-механический	Окислительный, фреттинг-коррозия

При изнашивании деталей второго вида, наиболее часто встречаются абразивное (например, истирание частицами пыли, почвы), гидроабразивное или газоабразивное (твердыми частицами, перемещаемыми жидкостью или газом, соответственно), эрозионное, гидроэрозионное или газозерозионное (поток жидкости или газа соответственно), кавитационное (от гидравлических ударов в областях разрыва жидкостей) изнашивания.

Рассмотрим закономерности протекания перечисленных видов изнашивания, которые весьма разнообразны по физико-механической и физико-химической природе их механизмов.

Закономерности изнашивания трущихся поверхностей. Основная причина изнашивания сопряженных деталей – работа сил трения, которая приводит к выделению теплоты, деформированию и окислению контактирующих участков поверхности, что, в свою очередь, вызывает изменение структуры поверхностных слоев трущихся деталей, а также их упрочнение или разупрочнение, развитие усталостных трещин и др.

Сложность процессов, протекающих в зоне контакта трущихся поверхностей сопряженных деталей, привело к возникновению нескольких моделей, описывающих внешнее трение. Наиболее полно взаимодействие твердых тел при внешнем трении их поверхностей описывается молекулярно-механической (или адгезионно-деформационной) теорией трения. Данная модель исходит из того, что трущиеся поверхности реальных сопряженных деталей не являются атомно-гладкими, а имеют шероховатости микронной или субмикронной величины (рис. 2.1, 2.2). Такая структура поверхности в парах трения определяет *разрывность контакта* трущихся поверхностей. Другими словами, реальное соприкосновение возникает лишь в локальных участках поверхностей пар трения, где происходит взаимное внедрение микронеровностей друг в друга. Эти области поверхностей трения иногда называют пятнами касания.

Согласно молекулярно-механической модели трения, шероховатая структура поверхностей приводит к тому, что взаимодействие поверхностных слоев в пятнах касания в процессе трения имеет одновременно деформационную и адгезионную природу.

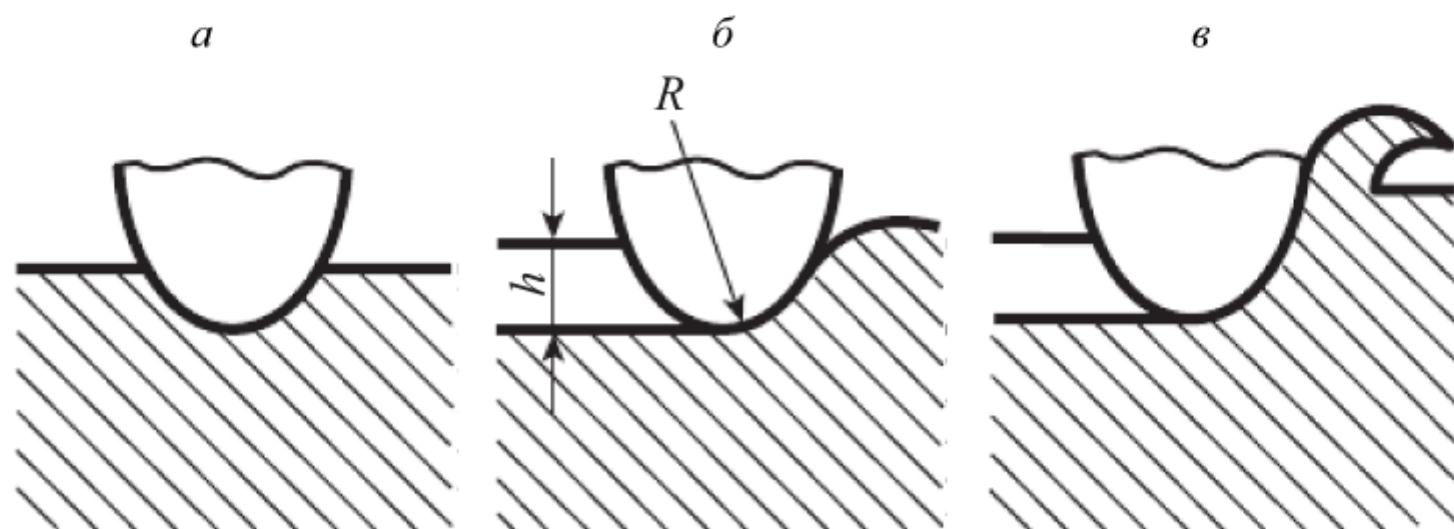


Рис. 2.1. Виды деформационного взаимодействия поверхностей трения:

а – упругое контактирование; б – пластическое деформирование; в – микрорезание

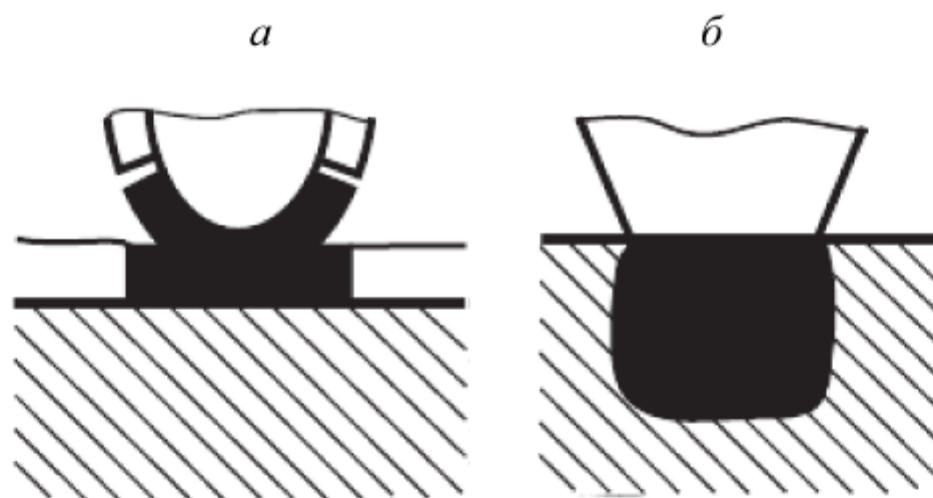


Рис. 2.2. Виды адгезионного взаимодействия поверхностей трения:

а – схватывание и разрушение поверхностных пленок; *б* – схватывание, приводящее к глубинному вырыванию материала поверхности

Деформационное взаимодействие обусловлено многократным деформированием микро- и нанообъемов поверхностного слоя внедрившимися друг в друга неровностями. Сопротивление этому деформированию называют *деформационной составляющей силы трения* (F_D).

Адгезионное взаимодействие связано с образованием в пятнах касания прямого межатомного взаимодействия, которое формирует адгезионные мостики сварки. Сопротивление срезу данных мостиков и формирование новых обуславливает адгезионную составляющую силы трения (F_{AD}). Эти два механизма взаимодействия поверхностей в парах трения и определяют *полную силу трения*:

$$F = F_D + F_{AD}. \quad (2.1)$$

Уравнение (2.1) позволяет установить еще одну важную фрикционную характеристику пар трения – *коэффициент трения* f , который равен отношению полной силы трения к нормальной нагрузке N :

$$f = F / N.$$

Тогда, исходя из описанных выше составляющих полной силы трения, можно записать:

$$f = f_D + f_{AD}.$$

В соответствии с адгезионно-деформационной моделью процесса внешнего трения металлических поверхностей составляющая f_D определяется тремя видами механического (деформационного) взаимодействия материала в пятнах касания: упругое контактирование (см. рис. 2.1, *а*), пластическое деформирование (см. рис. 2.1, *б*) и микрорезание (см. рис. 2.1, *в*).

Деформационная составляющая трения $f_D \sim h/R$ растет пропорционально величине относительного внедрения неровностей h/R , где h – глубина внедрения, а R – радиус закругления внедрившегося выступа шероховатости (см. рис. 2.1, б). Величина h/R и соответственно значения F_D и f_D должны также расти с увеличением высоты шероховатости поверхности и механической нагрузки и снижаться с увеличением твердости и модуля упругости металлического материала.

Пластическое деформирование и в особенности микросрезание внедрившихся выступов шероховатостей в зоне контакта приводит к *износу* трущихся поверхностных слоев материала в парах трения. Как следует из рис. 2.1, *интенсивность износа* минимальна при упругом контактировании (см. рис. 2.1, а). При пластическом деформировании (см. рис. 2.1, б) интенсивность износа увеличивается на несколько порядков. Это обусловлено тем, что участки поверхности под влиянием пластической деформации интенсивно упрочняются, становятся хрупкими и затем разрушаются. Разрушению выступов шероховатостей также способствует усиление адгезионного взаимодействия, приводящего к реализации механизма микрорезания. Микрорезание (см. рис. 2.1, в) вызывает интенсивное разрушение поверхностного слоя и относится к недопустимым механизмам изнашивания. Микрорезание поверхности возможно не только внедрившимися неровностями (шероховатостями), но и попадающими из внешней среды твердыми частицами (абразивный износ).

Согласно адгезионно-деформационной модели внешнего трения металлических поверхностей существует два вида адгезионного взаимодействия: путем схватывания и разрушения поверхностных пленок либо схватывания, сопровождающегося глубинным вырыванием материала.

При первом виде адгезионного взаимодействия разрушение химических связей (срез материала) происходит по границе раздела металла и оксидных или адсорбированных пленок (см. рис. 2.2, а), которыми всегда покрываются трущиеся поверхности деталей. Скорость образования указанных пленок обычно высока вследствие разогрева поверхностей трения. Этот вид разрушения поверхности называют *окислительным изнашиванием*. Он относится к наиболее благоприятным видам изнашивания, поскольку в данном случае процессы разрушения локализуются лишь в тонких приповерхностных слоях.

При втором виде адгезионного взаимодействия *схватывание* (его иногда называют *заеданием*) шероховатостей происходит между чистыми от поверхностных пленок металлическими участками поверхностей трения (см. рис. 2.2, б). Такие участки поверхностей часто называют ювенильными. Они могут возникать, к примеру, при трении в условиях вакуума или сразу же после разрушения поверхностных пленок оксидов при пластической деформации в пятнах касания.

Отметим, что, в зависимости от условий трения, различают две разновидности адгезионного схватывания: холодное (I рода) и тепловое (II рода). Схватывание I рода развивается при малых скоростях скольжения и высоких давлениях, когда трущиеся поверхности испытывают незначительный фрикционный разогрев. Схватывание II рода происходит при высоких скоростях скольжения и давлениях, вызывающих интенсивный разогрев и разупрочнение поверхностных слоев металлического материала.

Механизм схватывания (заедания) обусловлен тем, что между очищенными от оксидов шероховатостями трущихся поверхностей формируются межатомные связи, которые превосходят прочность наиболее пластичного из металлических материалов в паре трения. В результате срез выступа шероховатости происходит по менее прочному из материалов, приводя к его вырыванию из глубины (рис. 2.2, б). Вследствие этого процесса на менее прочной из трущихся поверхностей образуются углубления, а на более прочной – наросты из вырванного материала. Последние могут повторно схватываться с менее прочной поверхностью в процессе трения (после локального отслаивания поверхностного оксида), вызывая интенсивное разрушение более мягкой поверхности.

Разрушение поверхностей трения при схватывании (заедании) получило название *адгезионного изнашивания*. Этот вид изнашивания протекает очень быстро и является наиболее опасным, поскольку служит главной причиной отказа в работе многих узлов, где имеет место трение.

Адгезионно-деформационная модель внешнего трения показывает, что для повышения износостойкости материала при трении необходимо увеличение твердости трущихся поверхностей и (или) снижение прочности адгезионной связи.

Один из способов повышения износостойкости следует из установленного эмпирического закона:

$$f_{\text{Ад}} = \sigma_0 / HB,$$

где σ_0 – прочность на срез адгезионной связи между шероховатостями; HB – твердость материала по Бринеллю.

Физический смысл приведенного выше соотношения состоит в том, что повышение прочности (следовательно, твердости) трущихся поверхностей затрудняет их пластическую деформацию, обеспечивая увеличение доли упругого деформирования шероховатостей и подавление механизма микро-резания в формировании адгезионной части коэффициента трения.

Снижение прочности адгезионной связи шероховатостей необходимо для исключения механизма схватывания шероховатостей металлических поверхностей. Наиболее эффективно это может быть достигнуто путем использования какого-либо смазочного вещества (жидкого, твердого или газообразного), которое разделяет поверхности трения, поднимая выступы шероховатостей друг над другом. При обычной (комнатной) температуре применение жидкой смазки приводит к образованию между поверхностями трущихся деталей несущего (его называют *поддерживающим*) гидродинамического слоя. В результате коэффициент трения становится минимальным (0,005–0,01), и износ практически отсутствует. При низких температурах предпочтительны твердые смазки (например, на основе графита).

Материалы с высокой твердостью поверхности. Как уже отмечалось, высокая твердость трущихся поверхностей является важным условием обеспечения их износостойкости при большинстве видов изнашивания. Именно поэтому среди металлических материалов наибольшая износостойкость к абразивному, окислительному и усталостному изнашиванию присуща сталям и сплавам, поверхность которых имеет высокую исходную твердость. Следует отметить, что при работе в условиях больших давлений и высоких динамических нагрузок (например, ударов) максимальной работоспособностью обладают детали из сталей аустенитного типа. Несмотря на то что данный вид сталей характеризуется невысокой исходной твердостью, они способны увеличивать ее в процессе эксплуатации вследствие интенсивного деформационного упрочнения.

При абразивном изнашивании чистых металлов их относительная износостойкость η пропорциональна твердости (рис. 2.3):

$$\eta = b \cdot HB,$$

где b – коэффициент, определяемый сравнением с образцом-эталонном.

В сплавах такая зависимость может не соблюдаться. При абразивном изнашивании металлов и сплавов изнашивание определяется главным образом от процессов многократного деформирования и микрорезания поверхностей пар трения скользящими по ним более твердыми чужеродными частицами. Степень этого вида изна-

шивания зависит от давления друг на друга трущихся деталей, а также от соотношения твердостей материала и абразивных частиц. Твердость последних велика, поэтому наибольшей износостойкостью обладают стали, структура которых состоит из частиц твердой карбидной фазы, окруженных высокопрочной матрицей (например, ферритом или аустенитом).

Антифрикционные материалы. Материалы, обладающие низким коэффициентом трения, называются антифрикционными. Подобные материалы широко применяются в различных устройствах с взаимно движущимися (в частности, вращающимися) деталями, например для изготовления подшипников скольжения или качения. Особая роль подшипников состоит в том, что при относительно небольших габаритах они обеспечивают уменьшение энергетических затрат на трение, бесшумность работы машин и механизмов, снижение разогрева трущихся узлов, а также устойчивость движущихся деталей к вибрациям.

Основными функциональными характеристиками материалов, из которых изготавливаются подшипники, являются антифрикционность и сопротивление усталости.

Антифрикционность – способность материала обеспечивать низкий коэффициент трения, скольжения (качения), следовательно, и низкие потери на трение и малую скорость изнашивания сопряженных деталей (например, карданного вала двигателя автомобиля).

Антифрикционные подшипниковые материалы должны дополнительно обладать такими свойствами, как высокая тепло-

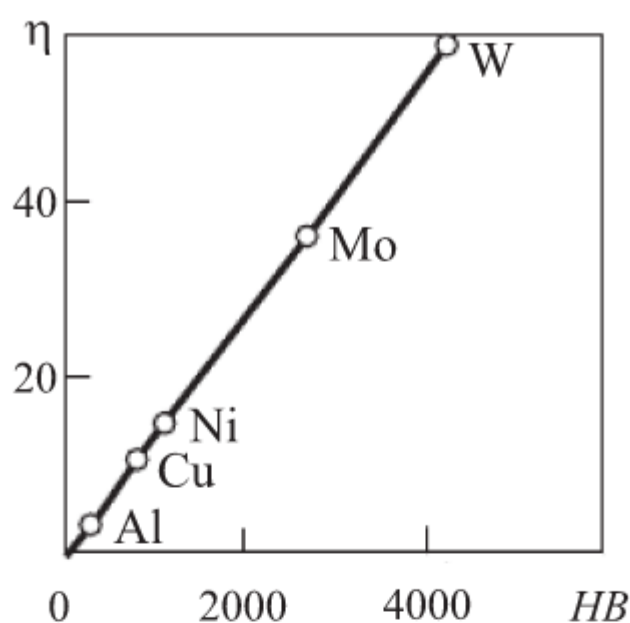


Рис. 2.3. Относительная износостойкость η металлов с различной твердостью по Бринеллю

проводность (для быстрого отвода тепла от поверхностей трения), хорошая смачиваемость смазочным материалом (для отсутствия разрывов в поддерживающем гидродинамическом слое), способность образовывать на поверхности защитные пленки мягкого металла. Важным свойством является прирабатываемость антифрикционного материала, которая означает его хорошую способность пластически деформироваться при трении, что приводит к сглаживанию поверхностей трения за счет снижения высоты шероховатостей. Последнее вызывает увеличение площади пятен касания (площади фактического контакта двух трущихся поверхностей) и тем самым снижение локальных давлений на подшипник и температуры на его поверхности.

Среди металлических материалов высокой антифрикционностью обладают двухфазные сплавы, чаще всего состоящие из мягкой матрицы и твердых включений второй фазы. К таким материалам относятся в первую очередь сплавы на основе свинца или олова (баббиты), а также некоторые сплавы на основе меди (бронзы, латуни).

Среди железоуглеродистых сплавов для изготовления подшипников используют серые чугуны, представляющие собой твердую матрицу на основе карбида железа, в которой случайным образом распределены мягкие графитовые включения (играющие роль смазки).

Баббиты и в особенности бронзы обладают наилучшими антифрикционными свойствами, но меньшим сопротивлением усталости. Серые чугуны характеризуются высокой усталостной прочностью, но худшими антифрикционными свойствами.

Часто используют комбинированные антифрикционные материалы – композиты из нескольких металлов или металлов и неметаллов (фактически, именно к ним относятся серые чугуны). Например, в так называемых самосмазывающихся подшипниках применяют железографитовые, железомедные, бронзо-графитовые и другие композиции, а также композиты металл-полимер (капрон, фторопласт и др.).

2.3. Материалы с высокими упругими свойствами

Металлические материалы с высокими упругими свойствами находят широкое применение в энергетическом и общем машиностроении, а также при изготовлении некоторых видов контрольно-измерительного оборудования. В энергомашино-

строении для изготовления амортизаторов, демпферов, силовых пружин различного назначения используют стали. В контрольно-измерительных приборах специальные металлические сплавы необходимы для изготовления разного рода упругих элементов, таких как растяжки, подвески, мембраны, пружины, пластины реле и других механических переключающих устройств, сильфоны, гофрированные гибкие вакуумные трубы и т.п.

Упругие элементы, кроме разнообразия форм и размеров, характеризуются сильно различающимися условиями работы. Главная особенность металлических упругих элементов состоит в том, что для них не допускается остаточная деформация даже при больших статических, циклических или ударных нагрузках. В связи с этим все пружинные сплавы, кроме обычных механических свойств (прочности, пластичности, вязкости, усталостной выносливости), характерных для всех конструкционных материалов, должны обладать высоким сопротивлением даже небольшим пластическим деформациям. Как показано в ч. 1 и ч. 2 данного учебного пособия, при кратковременном статическом нагружении сопротивление малым пластическим деформациям характеризуется *пределом упругости*. Его величина определяется наклоном линейного участка Ob на диаграмме деформации (рис. 2.4), который не должен зависеть от времени действия нагрузки. В то же время при длительном нагружении (например, сжатии или растяжении) пружины или изгибе контактной пластины реле либо мембраны они могут терять свои эксплуатационные свойства и сохранять остаточную деформацию ($\epsilon_{\text{ост}}$) при полном снятии нагрузки. Это означает, что часть упругих деформаций в процессе действия нагрузки переходит в пластические и линейный участок диаграммы деформации (см. рис. 2.4) смещается (с линии Ob к линии $c\epsilon_{\text{ост}}$).

По этой причине при длительном статическом или циклическом нагружении материал упругого элемента (например, пружины) должен характери-

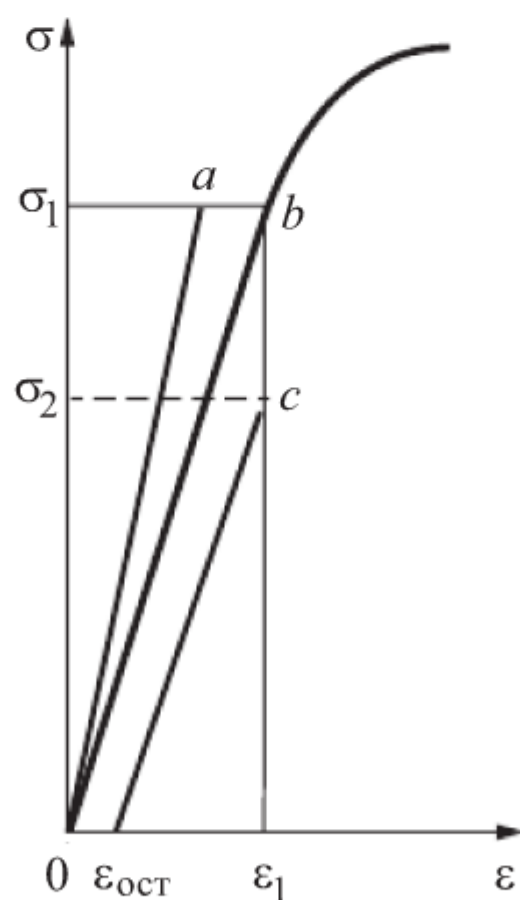


Рис. 2.4. Диаграмма деформации, объясняющая релаксацию и упругое последствие

зоваться *релаксационной стойкостью*, под которой понимается сопротивление релаксации напряжений. Последняя оценивается по снижению рабочих напряжений после многократного или длительного нагружения упругого элемента от значения σ_1 до величины σ_2 , которая необходима для достижения заданной упругой деформации ε_1 (рис. 2.4).

Релаксация напряжений опасна тем, что при переходе части упругой деформации в пластическую упругие элементы после разгрузки изменяют размеры и форму. В контрольно-измерительных приборах это, в частности, увеличивает ошибку измерения соответствующих величин.

Физический механизм релаксации упругих свойств материалов обусловлен тем, что упругие элементы изготавливаются из поликристаллических материалов. В этом случае релаксация напряжений при длительной нагрузке происходит путем микропластических деформаций в отдельных зернах, которые накапливаются во времени. Даже если приложенная нагрузка создает напряжение ниже предела упругости, микропластическая деформация в зерне может произойти уже при малых напряжениях вследствие либо изгиба дислокаций, либо срыва некоторых из них с мест закрепления на преципитатах упрочняющих фаз. При повышенных напряжениях могут срываться и начинать перемещаться одновременно множество дислокаций, движение которых было заблокировано при малых напряжениях. В связи с этим для достижения в сплаве высоких значений предела упругости и релаксационной стойкости необходимо создать как можно более стабильную дислокационную структуру, в которой прочно заблокировано движение практически всех дислокаций. Кроме того, такая структура не должна иметь зон с высоким уровнем исходных локальных напряжений. В противном случае последние, суммируясь с рабочими напряжениями при эксплуатации упругих элементов, могут привести к локальному перемещению дислокаций в указанных зонах (т.е. к релаксации).

Упругие элементы некоторых типов приборов, кроме высоких механических характеристик (пределов упругости, усталостной выносливости, релаксационной стойкости), очень часто должны быть немагнитными и обладать высокой электропроводностью (в разного рода датчиках и сенсорах). При работе приборов в условиях высокой влажности упругие элементы должны также характеризоваться достаточно высокой коррозионной стойкостью.

Одним из важнейших эксплуатационных требований к материалам, используемым для изготовления упругих элементов, является стабильная линейность и воспроизводимость их деформационной характеристики $\sigma(\varepsilon)$ (рис. 2.5). Например, деформационная характеристика пружины — это зависимость ее сжатия от сжимающего напряжения, а у пластины реле — зависимость перемещения свободного конца упругой пластины от действующей на него нагрузки. Деформационная характеристика упругого элемента должна быть обязательно линейной, поскольку в противном случае нельзя обеспечить необходимую и постоянную точность прибора во всем диапазоне измеряемых величин.

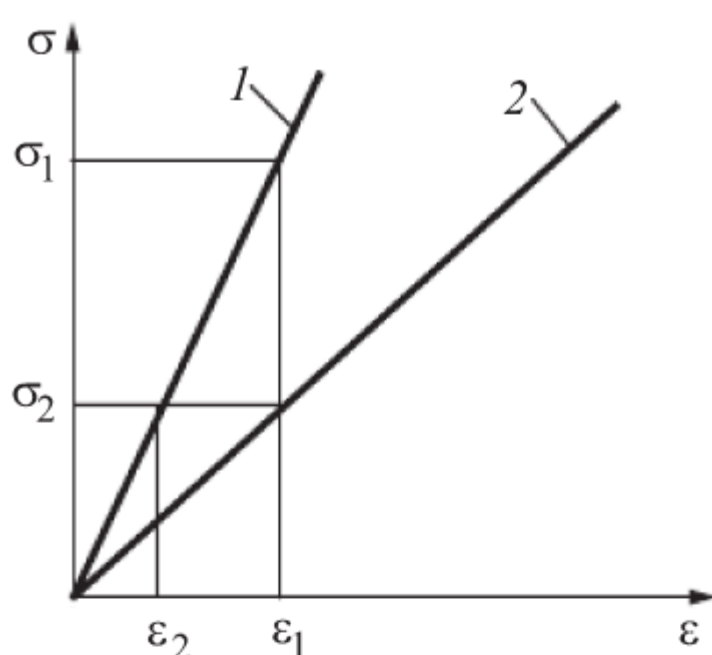


Рис. 2.5. Деформационные характеристики упругих элементов:

1 — из стали; 2 — из бронзы

Качество упругого элемента определяется также нагрузкой, требующейся для создания определенной упругой деформации. В связи с этим желательно, чтобы характеристика допускала как можно большее обратимое перемещение частей упругого элемента (например, сжатие пружины), поскольку чем оно больше при одном и том же усилии, тем выше чувствительность упругого элемента. Максимально достижимая упругая деформация элемента $\varepsilon_{\max} = \sigma_{0,002} / E$ ($\sigma_{0,002}$ — условный предел упругости), а следовательно, его чувствительность определяется модулем упругости (тангенсом угла наклона линейной части деформационной характеристики относительно оси деформаций элемента на рис. 2.5). Как видно, при одном и том же напряжении σ_2 величина упругого перемещения первого элемента больше, чем второго (поскольку $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$). Из рисунка следует, что упругий элемент из бронзы (линия 2 на рис. 2.5) обеспечивает бóльшую чувствительность и меньшую относительную ошибку измерения, чем стальной.

Характеристика упругого элемента зависит как от его конструкции (например, числа и шага витков пружины, диаметра проволоки, толщины и длины контактных пластин реле и т.п.), так и от упругих свойств материала (модуля и предела упругости). Рабочее напряжение упругого элемента всегда должно быть ниже условного предела упругости $\sigma_{0,002}$ материала, так

как при нагрузках, близких к пределу упругости, в сплавах проявляются неупругие эффекты, приводящие к сильной релаксации и ухудшению работы элемента и всего прибора. Чем выше предел упругости металлического материала относительно рабочих напряжений, тем меньше неупругие эффекты в упругих элементах и выше класс точности прибора.

Представленное на рис. 2.5 сопоставление влияние модуля упругости E на деформационную характеристику упругих элементов из стали (характеристика 1) и бронзы (характеристика 2) показывает, что стали не обеспечивают высокой чувствительности упругих элементов приборов, поскольку имеют высокие значения E . По этой причине для изготовления упругих элементов в измерительных приборах чаще используют бериллиевые бронзы, которые при практически одинаковом со сталями пределе упругости имеют почти в 2 раза меньший модуль упругости. Такое сочетание свойств обеспечивает малые неупругие эффекты при больших упругих деформациях. Кроме того, бронзы немагнитны и обладают достаточно высокой электропроводностью и коррозионной стойкостью. Хорошая технологичность, а также способность упрочняться при термической обработке – важное преимущество бронз.

Например, сплав бериллиевой бронзы типа БрБ2,5 (табл. 2.2), в котором содержание Ве составляет около 2 вес.%, после закалки и старения достигает предела упругости $\sigma_{0,002} \approx \approx 600$ МПа и модуля упругости $E \approx 1,28 \cdot 10^5$. При увеличении содержания бериллия до 2,5 вес.% предел упругости увеличивается. Отрицательным фактором является высокая стоимость бериллия, которая ограничивает применение такого сплава лишь приборостроением.

Таблица 2.2. Свойства термически упрочненных сплавов для упругих элементов приборов

Сплав	Весовая доля элементов, %						Механические свойства	
	Be	Ni	Ti	Al	Cr	Mg	$\sigma_{0,002}$, МПа	E , 10^{-5} МПа
БрБ2,5	1,8–2,1	0,2–0,5	–	–	–	–	600	1,28
БрБНТ1,9	1,85–2,1	0,2–0,4	0,1–0,25	–	–	–	650	1,25
БрБНТ1,9Мг	1,85–2,1	0,2–0,4	0,1–0,25	–	–	0,1	800	1,25
36НХТЮ	–	35–37	2,7–3,2	0,9–1,2	11,5–13	–	800	2,2

Широко используется бериллиевая бронза БрБНТ1,9, которая дополнительно легирована титаном и никелем и по упругим свойствам мало уступает сплаву БрБ2,5 (см. табл. 2.2).

Дальнейшее повышение предела упругости бериллиевых бронз можно достичь путем их микролегирования бором (0,01 вес.%) или магнием (0,1 вес.%). Введение этих поверхностно-активных элементов изменяет процессы старения в сторону увеличения объемной доли выделяющихся упрочняющих частиц твердой фазы, степени их дисперсности и равномерности распределения. Как следует из табл. 2.2, в сплаве БрБНТ1,9Мг микролегирование магнием заметно повышает предел упругости и снижает релаксационные эффекты.

Холодная пластическая деформация бериллиевых бронз после закалки с последующим старением приводит к значительному росту предела упругости и сильному снижению упругого последействия. Например, деформированный до 50% закаленный сплав БрБНТ1,9, после процедуры старения при температуре 623 К в течение 15 мин достигает условного предела упругости $\sigma_{0,002} \approx 1000$ МПа.

Железоникелевые сплавы (например, сталь 36НХТЮ) менее дефицитны и дешевле бериллиевых бронз. Они имеют примерно тот же предел упругости, но обладают более высоким модулем упругости, что снижает допустимые (максимальные) упругие деформации элемента. Высокое содержание никеля и хрома в сталях данного типа обеспечивает стабилизацию аустенитной структуры. Например, после закалки при температуре 1198–1223 К сплав 36НХТЮ получается однофазным со структурой аустенита. Такая структура придает сплаву высокую коррозионную стойкость и хорошую технологичность (возможность обработки материала давлением, а также использования сварки). Титан и алюминий образуют в аустените выделения фаз переменного состава с никелем и железом, что позволяет упрочнять сплав за счет термической обработки. К примеру, в процессе искусственного старения из аустенита выделяется упрочняющая сплав промежуточная метастабильная γ' -фаза. После старения при температуре 973 К в течение 2 ч сплав имеет условный предел упругости $\sigma_{0,002} \approx 800$ МПа.

Дополнительное легирование сплава состава 36НХТЮ молибденом в количестве 8 вес.% (сталь 36НХТЮМ8) после термической обработки позволяет получить предел упругости

до 950 МПа. Применение термомеханической обработки повышает предел упругости стали типа 36ХНТЮ до 1110 МПа.

Во всех твердых телах, в том числе металлах и сплавах, модуль упругости при нагреве уменьшается в связи с понижением энергии межатомных связей, что отражается на упругих свойствах пружинных материалов. Среди последних железоникелевые сплавы обладают еще одним важным свойством – *малым температурным коэффициентом модуля упругости*. В некоторых сплавах Fe–Ni, называемых элинварными, наблюдается аномалия в изменении модуля упругости при нагреве, который либо растет, либо изменяется очень незначительно.

Элинварные сплавы широко применяют для изготовления упругих элементов и пружин точных приборов и механизмов (пружин, резонаторов электромеханических фильтров и пр.). Постоянство модуля упругости обеспечивает малую температурную погрешность прибора в условиях эксплуатации.

Природа аномальности изменения модуля упругости данных сплавов при нагреве имеет ферромагнитное происхождение. Дело в том, что внешние растягивающие напряжения действуют на ферромагнитный сплав подобно магнитному полю, ориентируя магнитные моменты доменов и вызывая линейную и объемную магнитострикцию, которую в этом случае называют *механострикцией*. В результате общая деформация ферромагнетика при воздействии на него внешних напряжений будет складываться из двух составляющих – упругомеханической δ_0 и механострикционной δ_m .

Модуль нормальной упругости E для ферромагнитного металлического материала определяется соотношением

$$E = \sigma / (\delta_0 + \delta_m), \quad (2.2)$$

где σ – приложенное внешнее напряжение.

Из соотношения (2.2) следует, что значения E ферромагнитного сплава всегда занижены вследствие механострикции.

На рис. 2.6 показана диаграмма упругой деформации ферромагнетика. Если до приложения нагрузки воздействовать на материал очень большим магнитным полем,

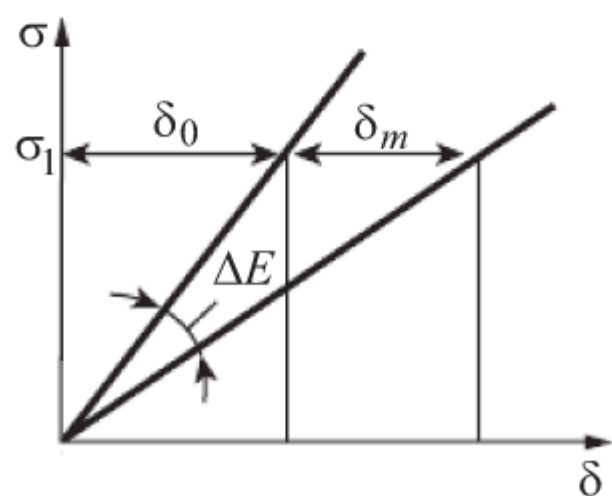


Рис. 2.6. Упругая часть диаграммы деформации ферромагнетика

которое приведет к насыщению магнитострикционной деформации (из-за насыщения магнитного момента), то модуль упругости ферромагнетика будет определяться только упруго-механической деформацией δ_0 :

$$E_0 = \sigma_1 / \delta_0,$$

а значения E_0 будут большими (более крутая прямая на рис. 2.6). Без магнитного поля магнитострикция приводит к снижению модуля упругости:

$$E = E_0 - \Delta E, \quad (2.3)$$

что проявляется в менее крутом ходе прямой на рис. 2.6. Отметим, что в элинварных сплавах (как и во всех ферромагнитных материалах) модуль нормальной упругости действительно несколько занижен из-за наличия деформации, связанной с механострикцией (см. соотношение (2.5)). Последнее и вызывает аномальное изменение модуля упругости при нагреве в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.7. Уменьшение E при нагреве (по сравнению с его исходным значением E_0 при 293 К) связано с уменьшением сил межатомного взаимодействия. Снижение ΔE с ростом температуры T приведет к уменьшению намагниченности ферромагнетика, что, наоборот, вызовет увеличение модуля нормальной упругости E . Из схемы (рис. 2.7) следует, что модуль упругости ферромагнетика может также сохраняться постоянным до температуры Кюри θ .

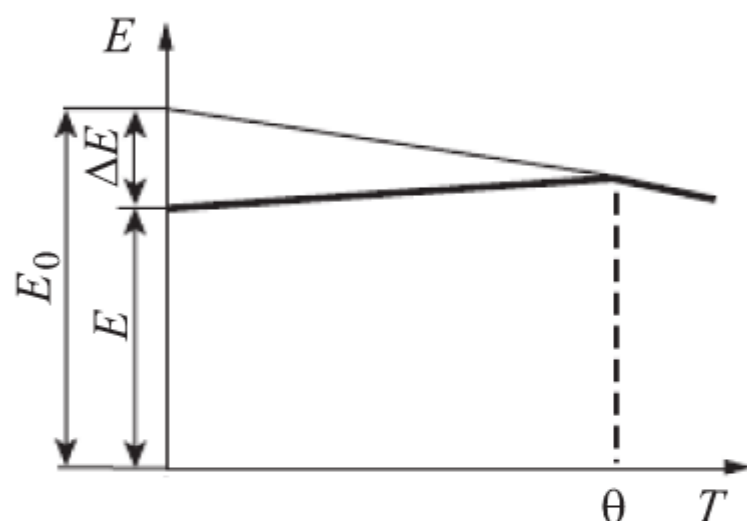


Рис. 2.7. Схема изменения модуля упругости ферромагнетика при нагреве

Характер изменения модуля упругости при нагреве определяется соотношением

$$E_T = E_0(1 + \gamma t),$$

где γ — температурный коэффициент модуля нормальной упругости (*термоупругий коэффициент*); в ферромагнитных материалах данный коэффициент может иметь любой знак, так что

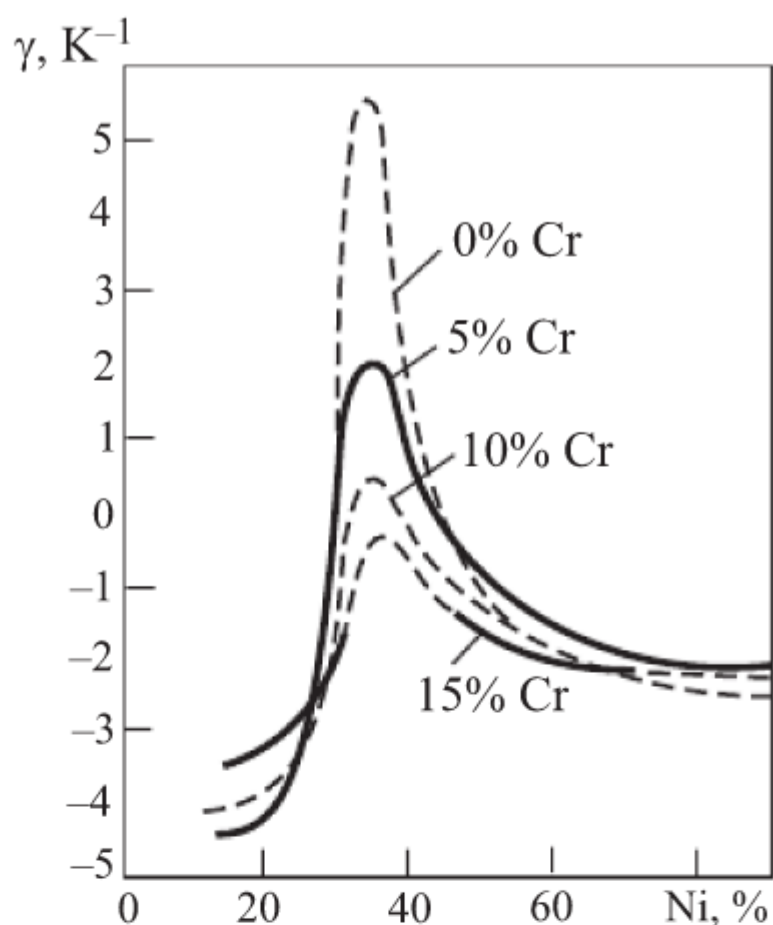


Рис. 2.8. Зависимость коэффициента термоупругости γ

если $\gamma > 0$, то модуль упругости при нагреве растёт, а если $\gamma < 0$, то модуль упругости снижается (как у неферромагнитных материалов).

В железоникелевых сплавах коэффициент термоупругости $\gamma \geq 0$. Для элинварных сплавов значения коэффициента термоупругости определяются содержанием никеля (рис. 2.8).

У сплавов с содержанием 29 и 45 вес.% Ni коэффициент термоупругости $\gamma \approx 0$. Однако незначительные отклонения в концентрации никеля резко изменяют значения γ .

В связи с этим железоникелевые сплавы дополнительно легируют хромом, который делает данную зависимость менее резкой и позволяет получать в сплавах значение γ , близкое к нулю.

Первым из обнаруженных сплавов такого типа был сплав 36НХ элинварного состава (Fe – 36 вес.% Ni – 12 вес.% Cr). Однако этот сплав содержит стабильную однофазную (аустенитную) структуру с относительно низким значением механических характеристик, которую невозможно улучшить термообработкой. Кроме того, данный сплав характеризуется относительно низкой температурой Кюри (~ 373 K), что ограничивает интервал его рабочих температур. Как было отмечено ранее, легирование титаном и алюминием сплавов Fe–Ni элинварного типа (сплав 36НХТЮ) позволило упрочнять сплав 36НХ с помощью термообработки (в силу его двухфазности), но привело к ещё большему снижению температуры Кюри. В результате сплав 36НХТЮ потерял ферромагнитность, следовательно, и элинварность. Именно потому его используют как сплав с хорошими упругими свойствами в измерительных приборах, от которых как раз и требуются немагнитные свойства и высокая коррозионная стойкость.

Наиболее распространенные элинварные сплавы с $\gamma \approx 0$ содержат до 42–44 вес.% Ni и 5–6 вес.% Cr (рис. 2.8). Увеличение содержания никеля по сравнению со сплавом 36НХТЮ обеспечивает им более высокую температуру Кюри, что рас-

ширяет температурную область их использования. Дополнительное легирование титаном и алюминием (сплавы 42НХТЮ и 44НХТЮ) позволяет упрочнять данные сплавы с помощью термообработки (табл. 2.3).

Таблица 2.3. Химический состав и рабочие температуры железоникелевых сплавов элинварного типа

Сплав	Содержание элементов, вес.% (остальное Fe)				$T_{\text{раб}}, \text{ К}$
	Ni	Cr	Ti	Al	
42НХТЮ	41,5–43,5	5,3–5,9	2,4–3	0,5–1	< 400
44НХТЮ	43,5–45,5	5–5,6	2,2–2,7	0,4–0,8	< 500

Сплавы, характеризующиеся низким температурным коэффициентом модуля упругости, весьма чувствительны к химическому составу и термообработке. Последняя проводится обычно в два этапа: после закалки с температуры порядка 1233 К (для растворения избыточного цементита и других фаз в аустените) их подвергают в течение 4 ч старению (отпуску) при температуре 973 К. В процессе старения в аустените выделяется метастабильная мелкодисперсная γ' -фаза, что позволяет получать значения коэффициента γ порядка $+ 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ в температурном интервале 293–373 К. Основным недостатком данного типа сплавов является высокая чувствительность коэффициента термоупругости γ к отклонению химического состава от паспортного.

Свойства наиболее распространенных элинварных сплавов, применяемых для изготовления упругих элементов (спиралей, пружин, сильфонов, мембран и т.п.) в высокоточных приборах, представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Свойства сплавов с низким температурным коэффициентом модуля упругости (термоупругим коэффициентом)

Сплав	$E, \text{ ГПа}$	$\gamma, \text{ К}^{-1}$
42НХТЮ	177–186	9,5
44НХТЮ	177–181	8,0
42НХТЮ	177–181	9,0
43НКТЮ	167–172	8,2
45НХТ	177–196	7,0
37Н11Х	181	9,0
36Н11Х	177	9,0

Эти сплавы обладают хорошими антикоррозионными свойствами, малым внутренним трением и обеспечивают относительно низкие значения погрешности при изменении рабочих температур в процессе эксплуатации.

2.4. Металлические материалы с малой плотностью

Конструкционные легкие металлические материалы с малым удельным весом (низкой плотностью) широко используются в различных силовых энергетических агрегатах, где требуются одновременно малая масса и высокая прочность (например, в двигателях аэрокосмической техники). К легким прочным металлическим материалам относятся в первую очередь, такие цветные металлы, как магний, бериллий, алюминий и титан, а также ряд сплавов на их основе (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Прочность, удельная прочность и удельная жесткость легких металлических материалов

Материал (основной элемент сплава)	σ_B , МПа	$(\sigma_B/\rho g)$, км	$E/(\rho g) \cdot 10^{-3}$, км
МА10 (магний)	430	21	2,3
В96 (алюминий)	700	23	2,4
ВТ 15 (титан)	1500	30	2,6
ОЗН18К9М5Т (железо)	2000	27	2,6
Бериллий	680	37	6,1

К неметаллическим материалам с высокой прочностью и низкой плотностью относятся разного рода композиты, которые будут описаны далее. Применение такого типа материалов важно в тех случаях, когда необходимо сочетание высокой прочности и жесткости с малой массой и габаритами конструкций. В этом случае основными критериями выбора конструкционных материалов являются величины удельной прочности $\sigma_B/(\rho g)$ и удельной жесткости $E/(\rho g)$, где ρ – плотность (удельный вес) материала; g – ускорение свободного падения.

Металлические материалы с высокой удельной прочностью (бериллий и сплавы на основе титана) предназначены в основном для изготовления высоконагруженных деталей. Среди сплавов на основе алюминия и магния лишь отдельные их группы характеризуются приемлемыми значениями удель-

ной прочности и удельной жесткости (табл. 2.5), что позволяет применять их при изготовлении деталей, испытывающих малые и средние механические нагрузки.

Наиболее легкий металл – алюминий – обладает низкой прочностью. Практически все его свойства (в том числе и механические) определяются чистотой и структурным состоянием. При увеличении концентрации примесей и дефектов структуры, возникающих в процессе получения и пластической деформации алюминия, его прочность, твердость, упругость увеличиваются.

Вследствие низкой прочности алюминий применяют для деталей и элементов конструкций, которые не испытывают нагрузок, но должны характеризоваться легкостью и высокой технологичностью (свариваемостью, пластичностью). В связи с этим из технически чистого алюминия изготавливают лишь трубопроводы, теплообменники, емкости для перевозки легких жидкостей, некоторые части ограждающих конструкций (стеклопакеты, рамы, двери, рефлекторы), фольгу и др. Благодаря значительной теплопроводности он используется в промышленных холодильных системах. Высокая электропроводность алюминия делает его незаменимым в электротехнических применениях (электропровода, кабели, шины, конденсаторы и т.п.). Сильная отражательная способность в видимой области спектра позволяет применять алюминий при изготовлении рефлекторов (мощные лампы, прожектора), отражающих экранов и т.п. Поскольку он имеет малое эффективное поперечное сечение захвата нейтронов, его используют при изготовлении стенок ядерных реакторов. Алюминий обладает весьма высокой технологичностью, потому что легко деформируется при растяжении и изгибе, хорошо обрабатывается давлением, сваривается газовой и контактной сваркой. В то же время большая пластичность не позволяет обрабатывать алюминий резанием, фрезерованием, шлифовкой.

При соответствующем легировании сплавы алюминия приобретают высокую удельную прочность, включая хорошее сопротивление динамическим и инерционным нагрузкам. У алюминиевых сплавов временное сопротивление разрыва достигает 500–700 МПа при плотности не выше 2850 кг/м³.

Как следует из табл. 2.5, удельная прочность некоторых алюминиевых сплавов достигает значений $(\sigma_B/\rho g) = 23$ км, что достаточно близко к $(\sigma_B/\rho g) = 27$ км у высокопрочных сталей. Многие алюминиевые сплавы имеют большую коррози-

онную стойкость (за исключением сплавов с медью), а также высокие коэффициенты теплопроводности и удельной электропроводности. Согласно табл. 2.5, алюминиевые сплавы обладают существенно более высокой удельной прочностью, пластичнее и более стойки к коррозии по сравнению с магниевыми композициями.

Конструкционная прочность алюминиевых сплавов существенно зависит от содержания таких примесей, как железо и кремний. Эти элементы образуют в сплавах алюминия нерастворимые в твердом растворе фазы типа FeAl_3 и др. Преципитаты данных фаз в алюминиевых сплавах снижают их пластичность, вязкость разрушения, сопротивление развитию трещин. Вредное влияние таких примесей можно существенно снизить путем дополнительного легирования алюминиевых сплавов марганцем. Однако более эффективным способом повышения конструкционной прочности является снижение содержания примесей железа и кремния до 0,1–0,3 вес.%, а в сплавах повышенной чистоты – до сотых долей процента. Сплавы алюминия повышенной чистоты используют для ответственных нагруженных деталей, например в силовых элементах аэрокосмических аппаратов.

Алюминиевые сплавы классифицируют по разным признакам: технологии изготовления (деформируемые, литейные, спеченные), способности к термической обработке (упрочняемые, неупрочняемые), промышленным применениям (электро-технические, теплотехнические, легкие) и т.п.

К наиболее распространенным алюминиевым композициям, упрочняемым термической обработкой, относятся тройные сплавы алюминия с медью и магнием. Эти сплавы – *дюралюмины* – характеризуются приемлемым сочетанием прочности, пластичности и коррозионной стойкости. Предел растворимости меди в алюминии достигает максимальной величины 5,65 вес.% при температуре существования эвтектики. При понижении температуры растворимость меди снижается, достигая 0,1% при температуре 293 К. На рис. 2.9 показано, что увеличение содержания магния вызывает повышение прочности сплавов алюминий – медь. В связи с этим дюралюмины используют в деталях конструкций, испытывающих достаточно высокие механические нагрузки, но работающих в основном в условиях напряжений сжатия (рис. 2.9).

Хорошими механическими свойствами обладают легкие эвтектические сплавы системы Al-Si , получившие название *силуминов*. Наличие большого количества эвтектики в струк-

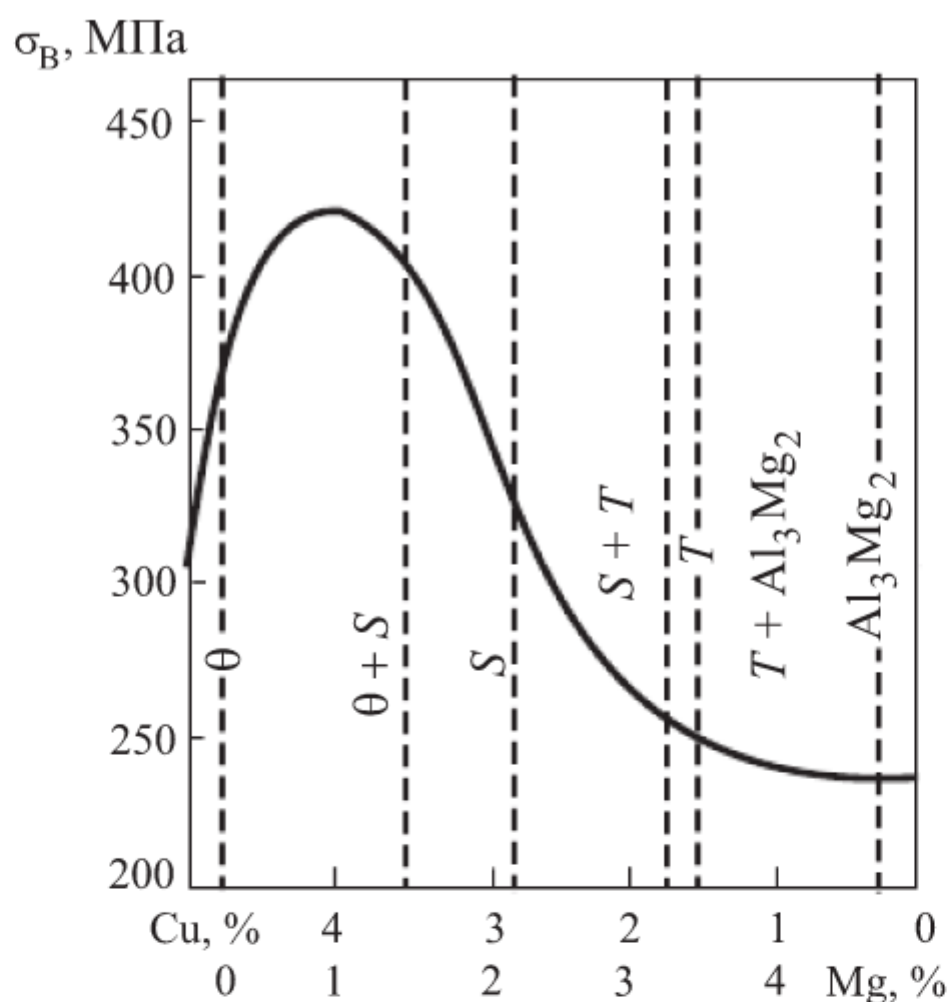


Рис. 2.9. Зависимость прочности дюралюминов от соотношения меди и магния при их постоянном суммарном содержании 5 вес.%

туре этих сплавов делает их весьма технологичными. В результате они обладают высокой текучестью в жидком состоянии и малой усадкой при кристаллизации, а также малой склонностью к возникновению горячих трещин, что позволяет получать готовые изделия из силуминов литьем и горячей деформацией. Плотность большинства силуминов (2650 кг/м^3) несколько меньше плотности чистого алюминия (2700 кг/м^3).

Механические свойства силуминов зависят от их химического состава, технологии изготовления (модифицирования, способа литья и др.) и термомеханической обработки. В бинарных силуминах увеличение концентрации атомов кремния до эвтектической вызывает повышение прочности и снижение пластичности.

Легированные силумины применяют для получения литых деталей ответственного назначения средних и крупных размеров (корпусов компрессоров, картеров и головок цилиндров в двигателях внутреннего сгорания и др.).

Магний и его сплавы отличаются не только низкой плотностью, но и хорошей обрабатываемостью резанием (в отличие от алюминия), способностью воспринимать ударные нагрузки и гасить вибрации. Однако теплопроводность и электропроводность магния ниже, чем у алюминия (соответственно в 1,5 и 2 раза). Модуль нормальной упругости магния примерно

в 1,5 раза меньше, чем у алюминия, хотя по удельной жесткости он близок к последнему.

К сожалению, магний и его сплавы имеют низкие значения пластичности и коррозионной стойкости. Худшая, чем у алюминия, пластичность магния при комнатных температурах (293–298 К) связана с гексагональным типом кристаллической решетки. В ней в отличие от ГЦК-решетки алюминия число систем скольжения существенно ниже (см. ч. 2), поскольку скольжение происходит только по базисным плоскостям. При повышении температуры в ГПУ-решетке появляются дополнительные плоскости скольжения и усиливается двойникование, что и повышает пластичность магния при горячей механической обработке. В связи с этим обработку магния давлением обычно проводят при температуре 623–723 К.

Основным достоинством магниевых сплавов является их высокая удельная прочность. Временное сопротивление разрыву некоторых магниевых сплавов достигает значений 250–400 МПа при плотности менее 2000 кг/м³, что и дает значения $\sigma_B/(\rho g) \sim 20$ км (см. табл. 2.5).

Механические свойства магния при комнатных температурах улучшаются при его легировании алюминием, цинком и цирконием (рис. 2.10). Высокотемпературная удельная проч-

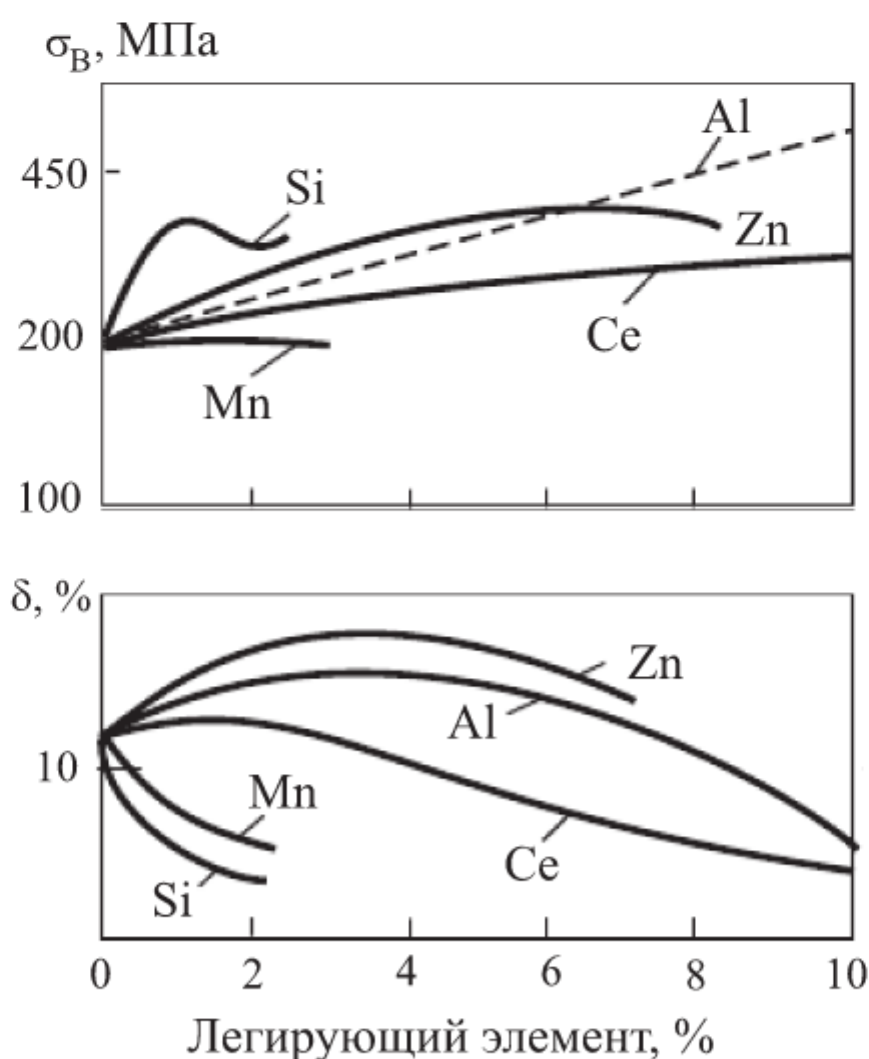


Рис. 2.10. Влияние легирующих элементов на механические свойства магния при комнатных температурах

ность магния возрастает при легировании торием, церием и неодимом. Увеличение растворимости многих легирующих элементов в магнии при возрастании температуры позволяет упрочнять магниевые сплавы с помощью термообработки – закалки, деформации и последующего старения. Однако термическая обработка твердых растворов магния с некоторыми примесями затруднена вследствие низких значений коэффициентов диффузии последних, что требует длительных выдержек при температуре закалки с целью растворения вторичных фаз (до 16–30 ч). В то же время благодаря данному свойству в сплавах на основе магния отсутствует естественное старение в процессе эксплуатации изделий.

Термомеханическая обработка типа закалка–деформация–старение существенно повышает временное сопротивление разрыву и предел текучести магниевых сплавов. Кроме этого вида термообработки, к магниевым сплавам применяют и другие виды отжига – гомогенизирующий, рекристаллизационный и для снятия остаточных напряжений. Для деформируемых сплавов диффузионный отжиг часто совмещают с горячей обработкой давлением.

В отличие от ферритных сталей, алюминиевых и медных сплавов, сплавы магния хорошо обрабатываются механически (резанием, шлифовкой, полировкой). Высокие скорости резания снижают расход энергии и, следовательно, стоимость обработки деталей из магниевых сплавов по сравнению с другими композициями. Деформируемые магниевые сплавы также удовлетворительно свариваются (контактной и дуговой сваркой), вследствие чего прочность сварных швов сплавов в них достигает 90% от прочности сплава.

К недостаткам магниевых сплавов, наряду с низкой коррозионной стойкостью и малым модулем упругости, следует отнести низкие литейные свойства, склонность к насыщению газами, окислению и воспламенению.

Среди деформируемых сплавов наибольшей прочностью обладают сплавы магния с алюминием и цинком, которые могут дополнительно легироваться цирконием, кадмием, серебром и редкоземельными металлами. При понижении температуры концентрация растворенных атомов алюминия и цинка в твердом растворе уменьшается, поэтому упрочнять сплавы магния можно с помощью закалки и старения. Сравнительно небольшой эффект упрочнения (около 30 вес.%) этих сплавов

объясняется тем, что при распаде твердого раствора образуются сразу стабильные фазы с относительно большим пределом прочности. Повышение содержания Al и Zn в магнии увеличивает прочность: в области существования твердых растворов – в результате влияния размерного фактора, а после старения – из-за выпадения вторичных фаз. Однако, поскольку значительное количество промежуточных фаз вызывает снижение пластичности, в промышленных магниевых сплавах концентрация легирующих примесей обычно ограничивается 10 вес.% для Al и 6 вес.% для Zn. Из таких сплавов можно изготавливать кованные и штампованные детали сложной формы.

Легирование кадмием сплавов магния с алюминием повышает их механические свойства и пластичность, поскольку кадмий неограниченно растворяется и не образует собственных фаз в этих сплавах. Серебро обладает значительной (до 15,5 вес.%) растворимостью в магнии, высокая прочность этих сплавов объясняется наличием высоколегированного алюминием, серебром и кадмием твердого раствора и большого количества преципитатов упрочняющей фазы Mg_4Al_3 .

По химическому составу многие литейные сплавы магния близки к деформируемым. Преимуществом литейных сплавов перед деформируемыми является значительная экономия металла при производстве деталей, так как высокая точность размеров и хорошая чистота поверхности отливок исключает обработку резанием. Однако крупнозернистая структура литых сплавов ухудшает механические свойства, в частности снижает пластичность. Для борьбы с этим недостатком отливок литейные сплавы обычно перегревают, вводят в расплав модификаторы, проводят гомогенизирующий отжиг отливок, а также используют особо чистые компоненты.

Механические свойства литейных магниевых сплавов в основном находятся на уровне свойств литейных алюминиевых сплавов, но превосходят последние по удельной прочности вследствие меньшей плотности. Наибольшее применение нашли тройные сплавы Mg–Al–Zn с повышенным содержанием алюминия. Для сплавов данной системы характерен более широкий, чем у алюминиевых сплавов, интервал температур кристаллизации, что уменьшает количество усадочных пор, улучшает текучесть расплава, а также снижает склонность к образованию трещин при высоких температурах. С увеличением содержания алюминия литейные свойства сплавов магния сначала ухудшаются, поскольку увеличивается интервал

кристаллизации, а при проявлении неравновесной эвтектики улучшаются.

Более высокими технологическими и механическими свойствами при комнатных и повышенных температурах обладают сплавы магния с цинком и цирконием (МЛ12), а также сплавы, дополнительно легированные кадмием (МЛ8) и редкоземельными металлами (МЛ9, МЛ10). Легирование редкоземельными элементами улучшает литейные свойства магниевых сплавов и снижает их склонность к образованию трещин и пор при высоких температурах, что и приводит к увеличению прочности. Легирование цирконием повышает температуру рекристаллизации (вызывает измельчение зеренной структуры отливок), способствует очистке сплавов от вредных примесей (из-за формирования дополнительных фаз на основе циркония), а также благоприятно влияет на свойства твердого раствора. Кадмий улучшает механические и технологические свойства.

Высокие значения удельной прочности отдельных магниевых сплавов способствуют их широкому применению в конструкциях и силовых агрегатах аэрокосмических аппаратов (самолеты, ракеты), а также автомобилей. В результате высокой демпфирующей способности такие сплавы полезны для изготовления корпусов электронной (измерительной) аппаратуры. Низкая способность к поглощению тепловых нейтронов позволяет использовать эти сплавы в атомной технике.

2.5. Жаростойкие металлические материалы

Конструкционные металлические материалы в процессе термических обработок и эксплуатации на воздухе при повышенных температурах подвергаются поверхностному окислению, что может вызвать последующее их разрушение. Способность металлов и сплавов сопротивляться коррозионному воздействию кислорода воздуха при высоких температурах называют *жаростойкостью*.

Окисление металлов и металлических сплавов включает несколько последовательно протекающих стадий.

На начальной стадии происходит адсорбция молекул кислорода из воздуха атомами поверхностного слоя металла. При адсорбции выделяется теплота, которая вызывает диссоциацию молекул кислорода на атомы. Этот процесс сопровожда-

ется перераспределением электронов и ионизацией как атомов металла, так и атомов кислорода в соответствии с реакциями:



Как видно, поверхностные атомы металла при окислении теряют электроны (уравнение (2.4)), а атомы кислорода, восстанавливаясь, их захватывают (уравнение (2.5)). Процесс окисления заканчивается химическим взаимодействием ионов (уравнение (2.6)) с образованием на поверхности оксидов. Возможность самопроизвольного окисления определяется знаком изменения стандартного термодинамического потенциала ΔG_T^0 реакции (уравнение (2.5)) при данной температуре (химическое сродство к кислороду): если $\Delta G_T^0 < 0$, то окисление возможно.

Приведенные в табл. 2.6 значения ΔG_T^0 показывают, что золото и серебро при комнатной температуре не окисляются. В сплавах, содержащих хром и никель, более вероятно образование оксидов хрома.

Таблица 2.6. Стандартные термодинамические потенциалы ΔG_T^0 реакций окисления

Оксид	Au ₂ O	Ag ₂ O	NiO	Cr ₂ O ₃
ΔG_T^0 , кДж/моль	+3	+1,2	–24,1	–40,5

Скорость окисления зависит от плотности образовавшихся поверхностных оксидов. Если они плотные, то дальнейшее окисление затрудняется, возникает защитное действие. Защитные свойства оксидов определяются величиной *коэффициента объема* ϕ , который равен отношению объемов, занимаемых молекулами оксида и молекулами металла. Защитными свойствами обладают только оксиды, имеющие значения $1,0 < \phi < 2,5$. При $\phi < 1$ оксид является рыхлым, так что доступ кислорода к поверхности металла остается свободным. При $\phi > 2,5$ оксид под влиянием значительных внутренних напряжений, возникающих вследствие большой разницы объемов оксида и металла, может растрескиваться и отслаиваться от поверхности металла, которая в результате снова окисляется.

Пленки, образующиеся на поверхности металла при нормальной температуре 298 К, называются *природными*. Кристаллическая решетка таких оксидов близка к решетке металла и поэтому несмотря на малую толщину (3–10 нм) они обладают хорошими защитными свойствами. Примером плотных тонких оксидов являются оксиды алюминия, никеля и хрома.

При нагреве толщина оксида растет, а его кристаллографическая структура изменяется. При этом, хотя решетка оксида, непосредственно прилегающего к поверхности металла, отличается от решетки металла, они имеют размерное и структурное соответствие. По мере удаления от поверхности металла кристаллографическая структура оксида все сильнее отличается от решетки металла и приближается к решетке объемного кристаллического оксида.

Оксиды металлов обычно представляют собой промежуточные фазы с ионным типом связи. В решетке оксидов стехиометрический состав может нарушаться, приводя к избытку ионов металла либо кислорода. Избыток создают или ионы металла, расположенные в междоузлиях, или вакансии в узлах решетки вследствие недостатка ионов металла или кислорода. Чем более дефектна кристаллическая решетка оксидов переменного состава из-за наличия вакансий или междоузельных ионов, тем хуже защитные свойства оксидов. Исключением являются оксиды CuO , Al_2O_3 и Cr_2O_3 , которые практически бездефектны, поэтому обладают хорошими защитными свойствами.

В рыхлых оксидах скорость окисления металлов велика, поскольку перемещение ионов кислорода к поверхности металла облегчено. В плотных оксидах перемещение ионов часто затруднено и в зависимости от температуры окисления обеспечивается различными физическими процессами (рис. 2.11).

Например, окисление железа идет путем миграции ионов металла по вакансиям в подрешетке железа и их взаимодействия с кислородом внешней среды на границе раздела оксид железа – окисляющая среда. Однако окисление кремния происходит за

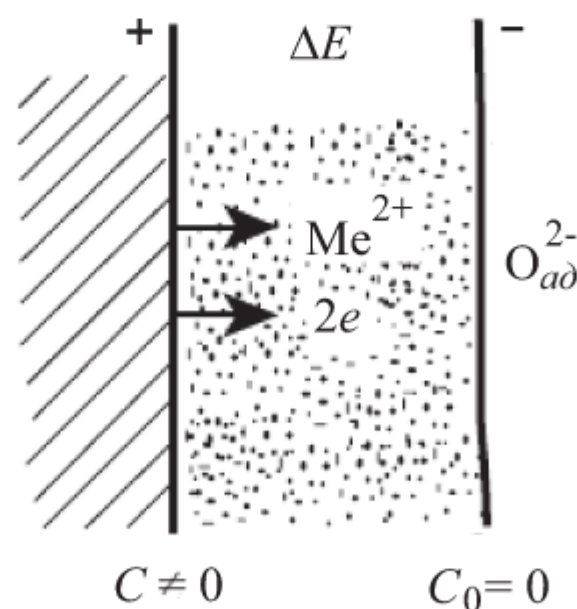


Рис. 2.11. Схема роста плотных оксидов на металлической поверхности:

C – концентрация дефектов

счет диффузии ионов кислорода по подрешетке оксида кремния, так что окисление идет на границе оксид кремния – кремний.

2.5.1. Жаростойкость металлов

Обычно различают два типа окисления – *низкотемпературное* и *высокотемпературное*, которые отличаются механизмами роста оксида. При невысоких температурах ионы перемещаются в результате миграции в электрическом поле, которое возникает вблизи поверхности из-за перемещения электронов из металла к внешней поверхности (в сторону кислорода внешней среды). При повышенных температурах, когда толщина оксида возрастает и расстояние между его внутренней (у поверхности металла) и внешней поверхностями становится большим, напряженность электрического поля быстро снижается. В результате полевая миграция ионов исчезает, а их перемещение обеспечивается диффузией вследствие разницы в концентрации ионов металла на внутренней и внешней поверхностях слоя оксида. Скорость окисления в этом случае несколько выше, чем при миграции в электрическом поле, но также невелика по сравнению со скоростью окисления в присутствии рыхлых оксидов.

Зависимость скорости окисления dh/dt от температуры описывается уравнением

$$dh/dt = (dh/dt)_0 \exp[-E/(RT)],$$

где h – толщина растущего оксида; E – энергия активации процесса окисления; R – универсальная газовая постоянная. В координатах Аррениуса $\ln(dh/dt) - 1/T$ эта зависимость имеет вид прямой, наклон которой определяет величину E . Скорость окисления оценивают либо по скорости изменения массы металла (граммы на квадратные метры-часы) или толщины h оксидной пленки.

Для металлов, у которых при нагреве меняются химический состав и структура оксидов, температурная зависимость скорости окисления имеет несколько линейных участков с разным наклоном. Каждый из них определяется защитными свойствами (энергией активации) оксидов в определенном температурном интервале.

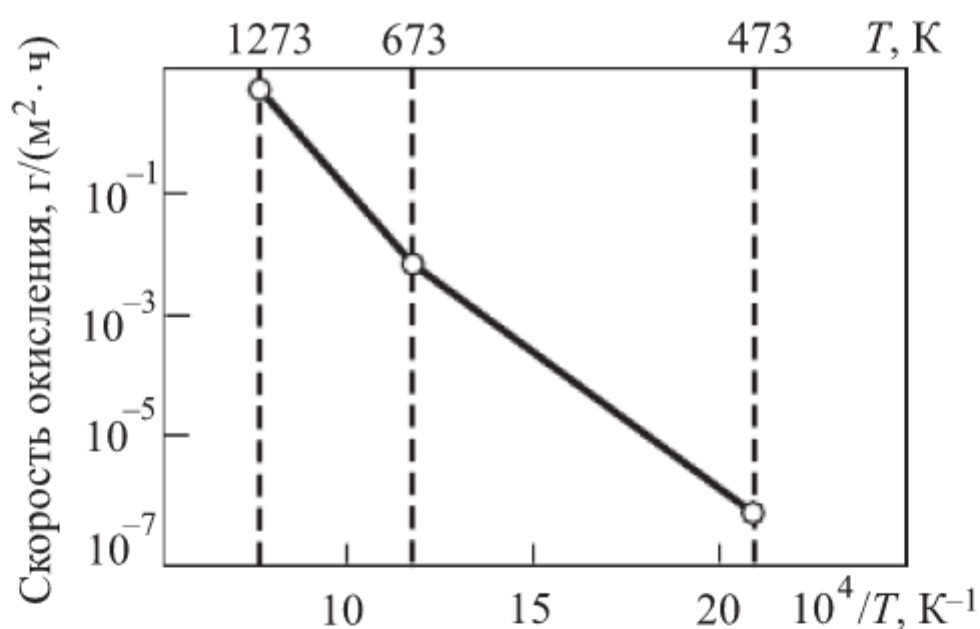


Рис. 2.12. Влияние температуры на скорость окисления меди на воздухе

На рис. 2.12 представлена температурная зависимость скорости окисления меди на воздухе. Из нее следует, что в температурном интервале 473–673 К скорость окисления меди находится в пределах 10^{-7} – 10^{-3} г/м² · ч, так что образуется достаточно плотный (бездефектный) оксид CuO. При температуре 673 К начинается более интенсивное окисление меди с образованием рыхлого оксида Cu₂O, который заменяет бездефектный оксид CuO. Последний имеет высокую концентрацию вакансий в катионной подрешетке оксида из-за недостатка ионов металла по сравнению с поступающим количеством кислорода.

Температурные зависимости скоростей окисления металла позволяют оценить жаростойкость металлических материалов и максимальную рабочую температуру их эксплуатации. Обе характеристики определяют возможность использования металла при заданной рабочей температуре и длительности эксплуатации.

Жаростойкость одного и того же металла зависит от многих факторов, которые обычно разделяются на внешние и внутренние.

К *внешним факторам* относят температуру, состав воздушной среды, скорость ее движения, парциальное давление кислорода. Повышение температуры и скорости воздухообмена увеличивает скорость окисления. Изменение парциального давления кислорода оказывает более сложное влияние: рост давления ускоряет процесс коррозии металлов, образующих рыхлые оксиды и плотные оксиды с большим избытком кислорода. Наличие в воздухе других газообразных или парообразных веществ может существенно менять процесс окисления.

Например, наличие в воздухе паров воды и сернистых газов резко усиливает коррозию железа и его сплавов.

К *внутренним факторам* обычно относят химический состав металла, его структуру (тип химической связи, зернистость) и состояние поверхности (в частности, чистоту ее обработки). Наибольшее влияние на жаростойкость оказывает химический состав и тип межатомной связи металла, которые определяют атомно-кристаллическую структуру оксида и его защитные свойства. Так, гладкие полированные поверхности окисляются медленнее шероховатых, поскольку формирующиеся оксиды однородны по толщине (нет разброса коэффициента объема φ в слое оксида) и поэтому более прочно связаны с поверхностью металла.

Сравнительная оценка скорости окисления чистых металлов на воздухе в интервале допустимых рабочих температур может быть получена из анализа табл. 2.7. Рассмотрим причины различия жаростойкости у разных металлов.

Очень плохая жаростойкость магния при температурах выше 723 К обусловлена рыхлостью образующегося оксида MgO, у которого коэффициент объема $\varphi = 0,79$. В связи с этим в интервале температур 773–873 К скорость окисления магния очень велика и лежит в диапазоне 10^{-1} – 10^1 г/м² · ч. Экзотермический характер реакции окисления магния приводит к выделению большого количества тепла, в результате чего порошкообразный магний может легко самовоспламеняться.

Таблица 2.7. Жаростойкость чистых металлов

Группа	Жаростойкость	Металлы	Определяющий фактор
1	Очень плохая	Mg	Рыхлые оксиды
2	Плохая	Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr	Плотные оксиды с плохими защитными свойствами
3	Удовлетворительная	Cu, Fe, Ni, Co	Плотные оксиды с большой дефектностью
4	Хорошая	Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be	Плотные оксиды с хорошими защитными свойствами
5	Отличная	Ag, Au, Pt	Малое химическое сродство к кислороду

Низкотемпературные оксиды переходных металлов являются плотными, но их защитные свойства ухудшаются при на-

греве выше 873 К. Это объясняется высокими значениями коэффициента объема ($\varphi > 2,5$) у оксидов таких тугоплавких металлов, как Nb, Ta, Mo и W, по причине чего возникают значительные внутренние напряжения, разрушающие оксиды. В результате для данных металлов скорости окисления на воздухе в температурном интервале 973–1073 К лежат в диапазоне 10^1 – 10^3 г/м² · ч. Отметим, что оксиды Mo и W могут при нагреве испаряться (это называется *деградацией* оксидов) из-за низких температур сублимации. Оксиды Ti и Zr при нагреве теряют кислород вследствие его большой растворимости в металле (поскольку титан и цирконий являются геттерами кислорода) и не защищают поверхность от дальнейшего окисления. Таким образом, при высоких температурах и длительных выдержках эти оксиды становятся рыхлыми.

Металлы Cu, Fe, Ni и Co окисляются на воздухе со скоростью 10^{-3} – 10^{-1} г/м² · ч в температурном интервале 773–873 К, а в интервале 973–1073 К – от 10^1 до 1 г/м² · ч. Относительно высокие скорости окисления у этих металлов обусловлены большой дефектностью оксидов, образующихся при высоких температурах.

В процессе окисления железа и стали на поверхности формируется несколько типов оксидов, у которых химический состав, кристаллографическая структура и защитные свойства различны. Ниже температуры 833 К на поверхности железа образуются плотные оксиды типа Fe₃O₄ и Fe₂O₃, обладающие хорошими защитными свойствами, из-за чего окисление Fe идет медленно. При дальнейшем нагреве эти оксиды растрескиваются вследствие большого коэффициента объема φ , так что формируется лишь оксид типа FeO, который обладает худшими защитными свойствами. Именно по этой причине предельно допустимая рабочая температура нагрева на воздухе для чистого железа не превышает 853 К. Благодаря легированию эту температуру удастся повысить до 1273–1475 К.

Как видно из табл. 2.7, Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn и Be обладают хорошей жаростойкостью. Скорость окисления на воздухе в температурном интервале 673–873 К у них не превышает величину 10^{-6} г/м² · ч, а в интервале 973–1075 К составляет 10^{-4} – 10^{-3} г/м² · ч. В связи с этим металлы указанной группы наряду с Si используют в качестве легирующих компонентов для повышения жаростойкости сталей и других металлических сплавов.

2.5.2. Жаростойкость сплавов

Основным требованием ко всем элементам, которыми легируют металлы для повышения жаростойкости, является их большее химическое сродство к кислороду, чем сродство основного металла. Только в таком случае легирующий элемент может увеличивать жаростойкость металла. В связи с этим металлы Ag, Au и Pt, которые обладают высокой жаростойкостью, нельзя использовать в качестве легирующих элементов.

Повышенная жаростойкость низколегированных сталей и сплавов обычно вызвана тем, что легирующий элемент B входит в решетку оксида основного металла A (железо). В результате образуется *легированный оксид* типа $(AB)_m O_n$, обладающий пониженной дефектностью кристаллической решетки.

Металлы, у которых оксид имеет избыток ионов в междоузлиях (рис. 2.13, *а*), следует легировать элементами большей валентности, поскольку в таком случае для сохранения электронейтральности произойдет замена $3A^{2+}$ на $2B^{3+}$, приводящая к уменьшению количества ионов металла в междоузлиях. Металлы, у которых оксиды имеют недостаток ионов металла в узлах решетки (рис. 2.13, *б*), наоборот, необходимо легировать элементами меньшей валентности. При этом замена ионов типа A^{2+} на $2B^{+}$ уменьшит число катионных вакансий.

Хорошую жаростойкость высоколегированных сталей и многих сплавов объясняют тем, что легирующие элементы образуют *собственные оксиды* типа $B_m O_n$, которые обладают

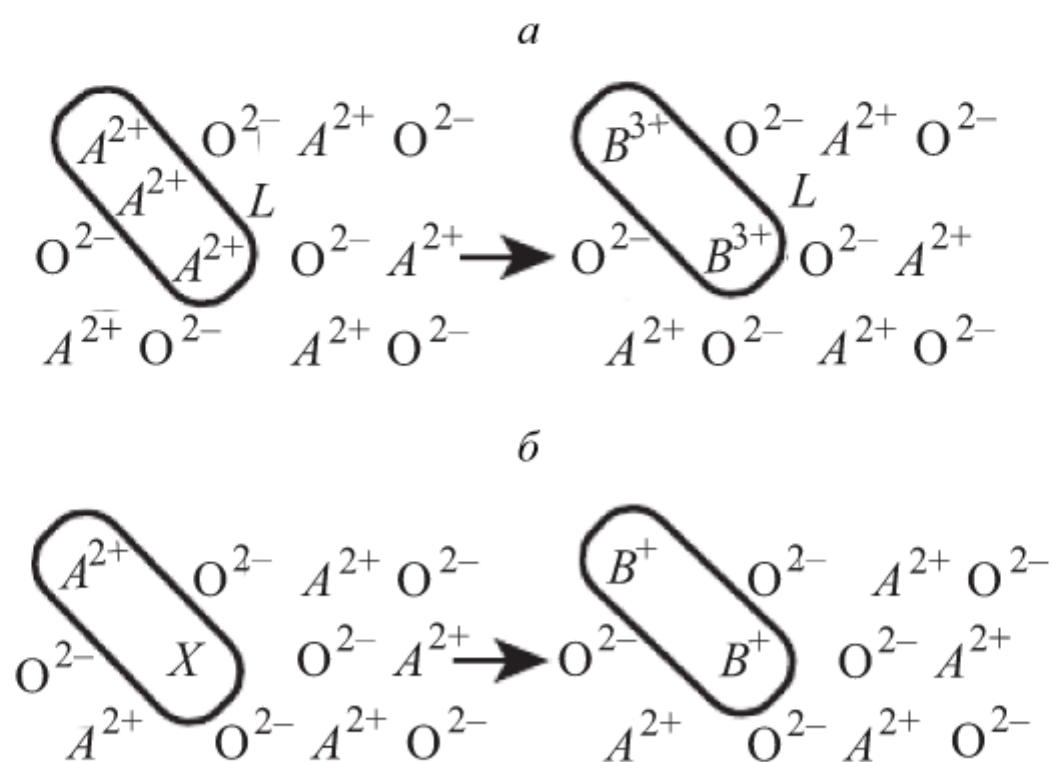


Рис. 2.13. Схема изменения концентрации C дефектов оксидов при легировании:
а – с избытком ионов металла; *б* – с недостатком ионов металла; X – катионная вакансия; L – анионная вакансия

лучшими защитными свойствами, чем оксиды основного металла типа A_mO_n . Для формирования собственного оксида легирующий элемент должен не только иметь большее химическое сродство с кислородом, но и его концентрация и диффузионная подвижность должны обеспечить образование однородного по толщине оксида по всей окисляемой поверхности. Сам оксид легирующего элемента должен быть плотным, не растрескиваться, иметь малую концентрацию электронов (низкую электропроводность), высокие температуры сублимации и плавления, а также не формировать легкоплавких эвтектик и собственных фаз.

Высокая жаростойкость сильнолегированных сталей и сплавов на основе переходных металлов часто обусловлена образованием *двойных оксидов* типа $AO - A_2O_3$ со структурой шпинели. В этой структуре ионы кислорода располагаются в узлах решетки, а ионы двух- и трехвалентного металлов, имеющие меньший ионный радиус, занимают междоузлия. Переменный состав таких оксидов обусловлен наличием пустых междоузельных пор, по которым и идет миграция ионов металлов. Именно такая ситуация имеет место в железе.

Высокие защитные свойства двойных оксидов обычно связывают с большой плотностью упаковки (поскольку междоузельные поры заняты ионами металлов) и малым параметром кристаллической решетки. Ионы легирующего элемента B , частично или полностью заменяя ионы основного металла A , приводят к уменьшению коэффициента диффузии и электропроводности и тем самым улучшают защитные свойства оксида.

Жаростойкость промышленных *алюминиевых сплавов*, за исключением сплавов $Al-Mg$, практически такая же высокая, как и у чистого алюминия, поскольку химическое сродство с кислородом алюминия выше, чем у входящих в данные сплавы Cu , Zn , Si и Mn . Некоторое ухудшение жаростойкости в сплавах с неоднородной структурой вызвано в этом случае нарушением стехиометрии оксида Al_2O_3 и его неоднородностью по толщине. Алюминиевые сплавы, содержащие магний, уступают по жаростойкости чистому алюминию вследствие формирования на внешней поверхности рыхлого оксида типа MgO .

Сплавы магния, как и алюминиевые, обладают повышенной жаростойкостью за счет легирования. Легирование бериллием (до 0,02–0,05 вес.%) улучшает жаростойкость магния и устраняет его самовозгорание при технологических обработ-

ках. Сплавы магния с Mn, Zn и Al также имеют более высокую жаростойкость, чем чистый магний.

Жаростойкость латуней и бронз всегда выше жаростойкости чистой меди. Это обусловлено тем, что легирующие элементы в медных сплавах (элементы четвертой группы в табл. 2.7) имеют большее химическое сродство к кислороду, чем медь и при достаточной концентрации образуют при нагреве собственные оксиды, которые обладают лучшими защитными свойствами, чем Cu_2O . В результате сплавы меди с Be, Al и Mn отличаются более высокой жаростойкостью, чем сплавы меди с Zn, Sn и Si.

Титановые сплавы поглощают кислород более активно, чем чистый титан, что не способствует формированию на их поверхности плотных оксидов с защитными свойствами. В связи с этим жаростойкость титана при легировании не улучшается ни для α -твердых растворов, ни для эвтектических ($\alpha + \beta$)-сплавов (см. ч. 2). В данном случае их жаростойкость можно повысить лишь путем нанесения специальных жаростойких покрытий.

Жаростойкость железа и сталей обычно повышают легированием хромом, алюминием и кремнием (табл. 2.8). Например, при увеличении содержания хрома в стали до 30 вес.%, возрастании температуры и длительности выдержки, а также при уменьшении парциального давления кислорода содержание хрома в оксиде растет. В результате легированные оксиды железа заменяются оксидами хрома, что и ведет к повышению жаростойкости.

Таблица 2.8. Свойства жаростойких сталей и сплавов
в отожженном состоянии

Марка сплава	Содержание легирующих элементов, вес.%					Механические свойства	
	C	Cr	Ni	Si	Ti	σ_B , МПа	δ , %
08X17T	0,08	16–18	0,7–0,8	0,8	0,4–0,8	400	20
15X25T	0,15	24–27	17–20	1	0,75	450	20
20X23H18	0,2	22–25	18–21	1	0,8	500	35

Низкоуглеродистая сталь при большом содержании хрома приобретает однофазную структуру феррита. В процессе длительной работы при высоких температурах размеры кристаллитов феррита увеличиваются, что сопровождается охрупчи-

ванием вследствие снижения ударной вязкости (сопротивления ударным нагрузкам). Для предотвращения роста размеров зерен феррита сталь дополнительно легируют титаном как карбидообразующим элементом. Следует отметить, что стали 08X17T и 15X25T, в структуре которых преобладает феррит, обладают жаростойкостью, но, как будет показано ниже, имеют низкую жаропрочность. В связи с этим их используют в изделиях, не испытывающих больших ударных нагрузок. Сплавы типа 20X23H18 и 20X25H20C2, относящиеся к аустенитным, не только жаростойки, но и жаропрочны.

В сталях содержание алюминия и кремния, в отличие от хрома, ограничено, так как данные элементы охрупчивают сталь и ухудшают технологические свойства при обработке давлением. Этот недостаток можно исключить, если их вводить вместе с хромом или использовать при поверхностном легировании (в процессе ХТО). Жаростойкие стали типа X13Ю4 и X23Ю5T, которые легированы хромом и алюминием, относятся к материалам с повышенным электрическим сопротивлением (так же, как и сплав X20H80), что позволяет применять их в обмотках электрических печей.

Жаростойкость таких *тугоплавких металлов* (переходных элементов), как Mo, W, Ta и Nb, весьма низка вследствие рыхлости формируемых оксидов. Применение вакуума и защитных сред при технологической обработке и эксплуатации тугоплавких металлов в некоторых случаях вызывает большие технические трудности. Объемное легирование тугоплавких металлов не приводит к повышению жаростойкости, хотя для повышения жаропрочности оно может быть эффективным. Высокой жаростойкости данных металлов добиваются обычно путем использования жаростойких тугоплавких покрытий.

2.6. Жаропрочные металлические материалы

Многие детали современных энергетических агрегатов и систем (котлов, паросиловых агрегатов, двигателей ракет и автомобилей, турбин и др.) в процессе работы не только нагреваются до высоких температур, но и подвергаются большим механическим нагрузкам, что требует создания материалов с высокотемпературной прочностью. Поскольку условия их работы весьма разнообразны, такие материалы должны обладать сочетанием целого ряда трудносовместимых харак-

теристик (механических, теплофизических, электрических и др.). Решающее значение при выборе высокотемпературного конструкционного материала для какого-либо конкретного применения имеют температура, величина прикладываемых механических напряжений и длительность работы под нагрузкой. Например, паросиловые установки работают сотни тысяч часов, а ракетные двигатели – всего несколько минут. В одних случаях температуры участков деталей очень высоки и близки к температуре плавления материала, а в других – они лишь незначительно выше порога рекристаллизации.

Основными механизмами влияния *температуры* на прочностные характеристики металлических материалов являются изменения сил межатомного взаимодействия и интенсивности диффузионных процессов. Повышение температуры ослабляет межатомные связи в кристаллах, что приводит к уменьшению модуля упругости, временного сопротивления разрыву, предела текучести и твердости. Интенсифицирование процессов диффузии уже при температурах порядка $0,3T_{\text{пл}}$ обуславливает значительное изменение количества и типа дефектов кристаллической структуры и стимулирует рекристаллизацию. Последняя увеличивает размеры зерен, следовательно, приводит к дополнительному ухудшению прочностных характеристик материала. В связи с этим, как следует из рис. 2.14, чем ниже температура плавления $T_{\text{пл}}$ металлического материала, тем ниже оказываются допустимые рабочие температуры, при которых он может применяться в силовых конструкциях.

Таким образом, при работе в условиях высоких температур возникает необходимость неизменности (или лишь небольшо-

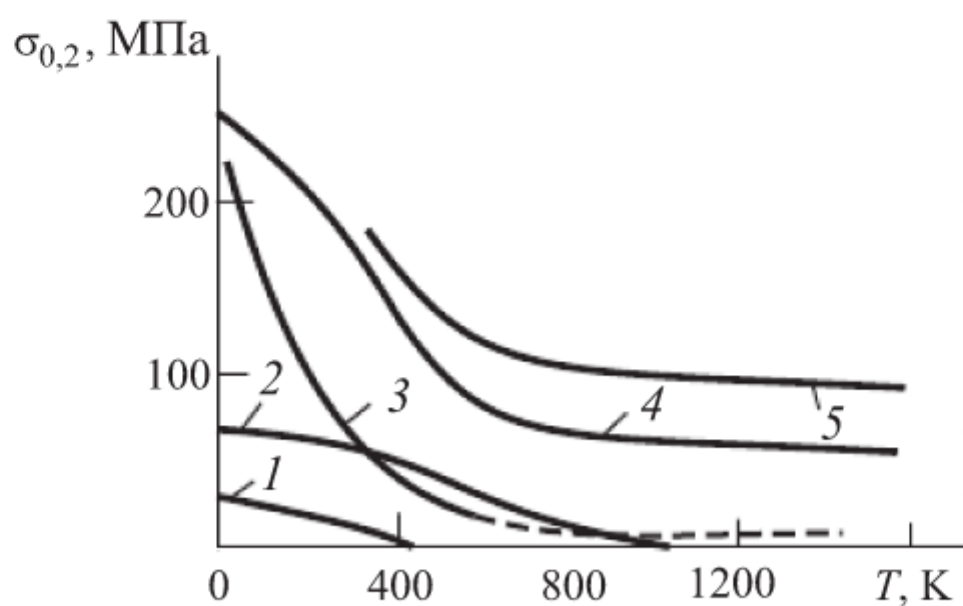


Рис. 2.14. Зависимость предела текучести металлов от температуры:

1 – алюминий; 2 – медь; 3 – титан; 4 – тантал; 5 – вольфрам

го ухудшения) механических характеристик, которыми материал обладает при нормальных температурах.

Жаропрочность – способность материала длительное время сопротивляться деформированию и разрушению при повышенных температурах. Жаропрочность важна при выборе материала, когда изготовленная из него деталь работает при температурах выше пороговой температуры начала рекристаллизации (как было указано в ч. 2, для чистого металла она составляет примерно $0,3T_{\text{пл}}$). Поскольку при $T > 0,3T_{\text{пл}}$ поведение материала при длительном нагружении определяется диффузионными процессами, для этих условий характерны процессы ползучести и релаксации напряжений.

Ползучесть – медленное нарастание во времени пластической деформации ε растягиваемого изделия под действием постоянного напряжения σ , меньшего предела текучести σ_T . Типичная зависимость относительной деформации ε от времени нагружения t при $\sigma = \text{const}$ и $T = \text{const}$ представлена на рис. 2.15. Видно, что кривая $\varepsilon(t)$ состоит из трех участков, каждый из которых соответствует определенной стадии ползучести. Стадия I (участок кривой ab) называется неустановившейся ползучестью и заключается в постепенном затухании скорости деформации ($d\varepsilon/dt$) до некоторой постоянной величины. Стадия II (участок bc) характеризуется неизменной скоростью деформации (в виде линейного участка кривой $\varepsilon(t)$) и получила название установившейся ползучести. На стадии III (участок cd) скорость деформации начинает прогрессивно нарастать вплоть до момента разрушения изделия в точке d . Момент наступления и длительность каждой стадии зависит от T и σ . При одном и том же напряжении повышение температуры испытания сокращает продолжительность (линейной) стадии II и ускоряет разрушение (рис. 2.16, а). Аналогично влияет повышение напряжения при неизменной температуре испытания (рис. 2.16, б). Предел текучести, определяемый при кратковременных испытаниях, не может быть критерием жаропрочности, так как он не учитывает поведение материала при длительном нагружении. В связи с этим в качестве крите-

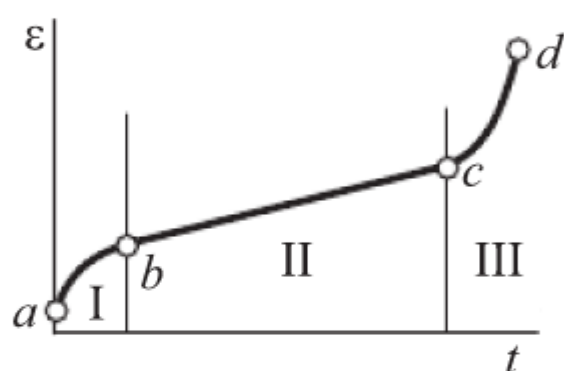


Рис. 2.15. Кривая ползучести при постоянном внешнем напряжении:

- I – неустановившаяся стадия;
- II – установившаяся стадия;
- III – стадия разрушения

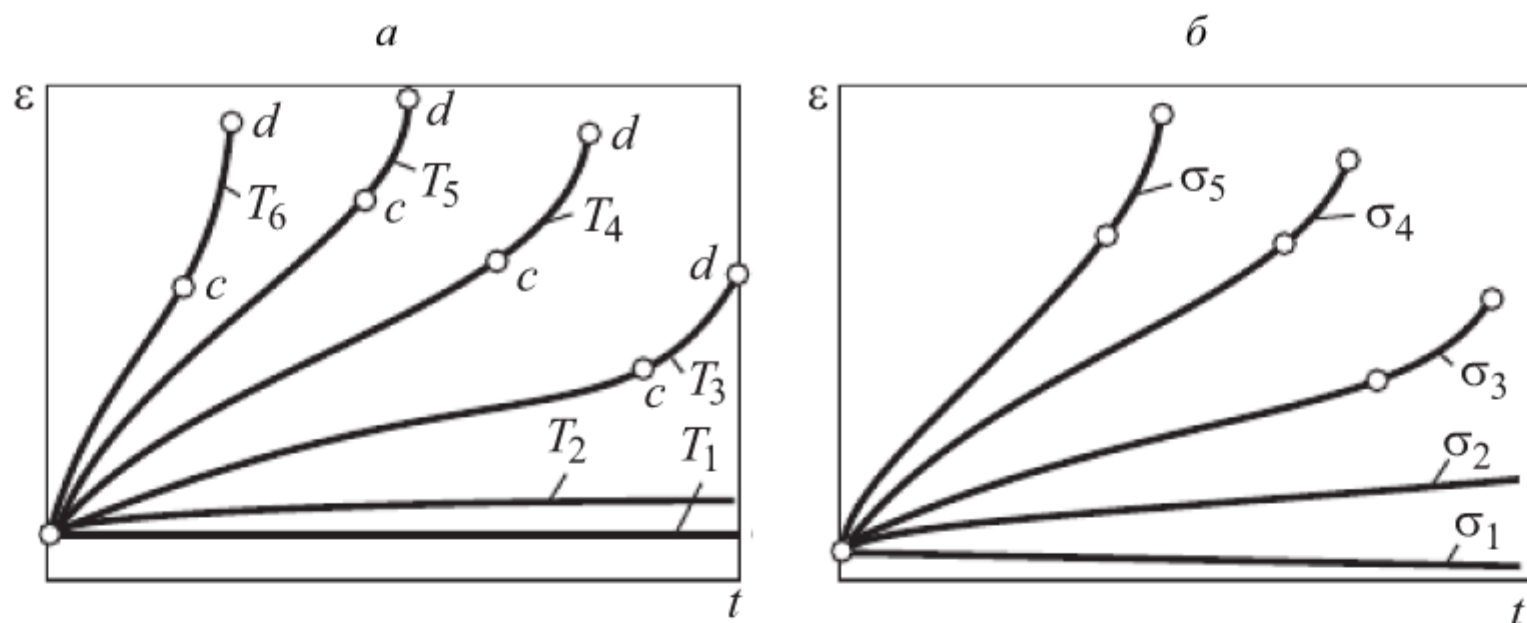


Рис. 2.16. Кривые ползучести $\varepsilon(t)$ в зависимости от температуры (а) и приложенных внешних напряжений (б):

$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6; \sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3 < \sigma_4 < \sigma_5 < \sigma_6$$

рия жаропрочности материалов используют пределы ползучести и длительной прочности.

Предел ползучести – напряжение, под действием которого материал деформируется на определенную величину за некоторое время при заданной температуре. При обозначении предела ползучести указывают величины температуры измерения (в кельвинах), деформации (в процентах) и времени (в часах), за которое она возникает. Например, предел ползучести $\sigma_{1/10000}^{550} = 100$ МПа означает, что под действием напряжения 100 МПа за 10 000 ч при температуре 823 К в материале создается пластическая деформация $\varepsilon = 1\%$.

Предел длительной прочности – напряжение, которое вызывает разрушение материала при заданной температуре (в кельвинах) за определенное время (в часах). Например, предел длительной прочности $\sigma_{10000}^{600} = 130$ МПа означает, что при температуре 873 К материал при напряжении 130 МПа не разрушится в течение 10 000 ч. Предел длительной прочности всегда меньше предела прочности, определяемого при кратковременных испытаниях при той же температуре, поскольку он характеризует разупрочнение материала в процессе длительного нагружения при высоких температурах.

Ползучесть металлов вызывает релаксацию напряжений в предварительно нагруженных деталях. Это проявляется в том, что в условиях высоких температур ползучесть вызывает деформацию деталей, например постепенное уменьшение напряжений на крепежных деталях (гайки, болты), ослабление натяжений (провода, канаты) и т.п.

Деформация любой нагруженной детали всегда представляет собой сумму упругой и пластической деформации. В начале эксплуатации пластической деформации нет, и напряжение, например в затянутом болте, равно $\sigma_0 = E_T \varepsilon_0$ (где E_T – модуль упругости при заданной температуре эксплуатации). Пластическая деформация за счет ползучести уменьшает до значения ε_1 долю упругой деформации, которая меньше исходной упругой деформации ε_0 . Соответственно напряжение в болте уменьшается до величины $\sigma_1 = E_T \varepsilon_1$. Возникающая в данном случае пластическая деформация есть не что иное, как деформация ползучести под действием монотонно убывающего напряжения.

Критерием сопротивления релаксации является уменьшение напряжения $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_t$ за время t при заданной температуре T .

2.6.1. Способы повышения жаропрочности металлических материалов

Рассмотрим физические механизмы ползучести материалов, которые определяют способы повышения жаропрочности. Большинство жаропрочных материалов являются поликристаллическими. В них существуют три основных механизма высокотемпературной деформации в процессе ползучести: перемещение дислокаций в зернах, зернограничное скольжение и диффузионный перенос.

Перемещение дислокаций в зернах при температурах выше порога рекристаллизации ($\sim 0,3T_{\text{пл}}$ для металлов) происходит путем их скольжения как целого и (или) их переползанием по частям. При нагреве число систем скольжения увеличивается, а имевшиеся вокруг дислокаций скопления атомов легирующих элементов (атмосферы Котрелла) и примесей растворяются по всему материалу, что облегчает процесс скольжения. Переползание дислокаций обеспечивается их взаимодействием с вакансиями, благодаря чему отдельные участки дислокаций смещаются в соседние плоскости кристалла, образуя кинки (ступеньки) (см. ч. 2). Поскольку нагрев ускоряет диффузионный приток вакансий (за счет увеличения их числа и скорости миграции), это и облегчает переползание.

Зернограничное скольжение представляет собой сдвиг зерен с поворотом относительно друг друга вдоль общих границ в узкой зернограничной области (см. ч. 2) под действием каса-

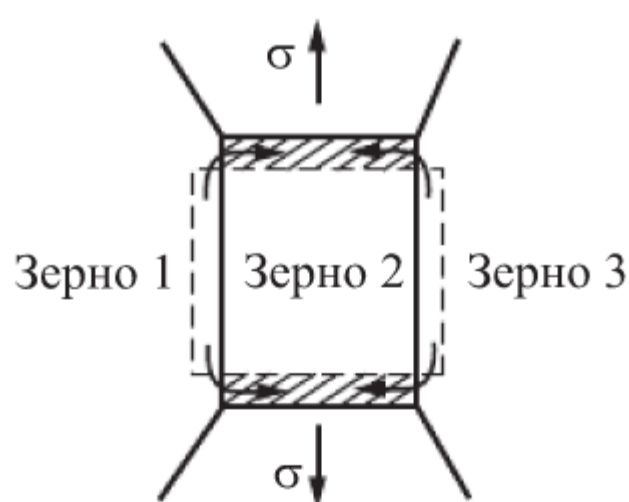


Рис. 2.17. Схема диффузионной ползучести: заштрихованные области соответствуют удлинению образца

тельных напряжений. Деформация скольжения тем больше, чем мельче зерна (вследствие большей плотности межзеренных границ).

Диффузионный перенос связан с перемещением вакансий как вдоль межзеренных границ (здесь он усилен, см. ч. 1), так и по объему зерен. Под действием внешних растягивающих напряжений энергия образования вакансий уменьшается. В связи с этим на границах между двумя растянутыми зернами

(рис. 2.17) концентрация вакансий увеличивается, и они перемещаются в те зоны, где она меньше. Потoku вакансий соответствует встречный поток атомов, поэтому количество атомов у растягиваемых границ в направлении растяжения растет и зерна удлиняются. Перенос атомов происходит и по объему зерен, однако вклад объемной диффузии незначителен. Он играет существенную роль лишь при высоких температурах (порядка $0,9T_{пл}$), а действие зернограницной диффузии проявляется уже при температурах порядка $(0,4-0,6)T_{пл}$. Если между перемещением дислокаций, зернограницным скольжением и диффузионным переносом нет соответствия, то на границах зерен вследствие накопления вакансий появляются поры (*эффект Киркендала*), которые инициируют развитие трещин и быстрое разрушение материала.

Рассмотренные выше основные механизмы высокотемпературной ползучести указывают на то, что для повышения жаропрочности металлических материалов требуется торможение движения дислокаций и замедление миграции атомов при повышении температуры. Это можно достигнуть при повышении прочности межатомных связей и создании препятствий, тормозящих перемещение дислокаций как внутри зерен, так и на их границах. Основным способом повышения жаропрочности является *блокировка движения дислокаций* путем создания в материале крупнозернистой структуры с однородным распределением мелких частиц упрочняющих фаз внутри зерен и на их границах (механизмы данной блокировки рассмотрены в ч. 2).

В сталях и сплавах, используемых в энергетических агрегатах и системах, такая многофазная структура с мелкодисперс-

ными включениями упрочняющих фаз создается с помощью закалки и последующего отпуска (старения). Для получения оптимальной структуры (крупных размеров зерен нужного количества и мелких размеров частиц упрочняющих фаз) в жаропрочных сталях и сплавах применяют комплексное легирование. По химическому составу такие материалы сложнее обычных легированных сталей и сплавов.

Прочность межатомных связей у большинства металлов с температурой падает, поэтому она недостаточна для обеспечения жаропрочности. Хотя легирование металлов и создание твердых растворов увеличивают жаропрочность, однако эффективность упрочнения небольшая и сохраняется лишь до температур порядка $(0,6-0,65)T_{пл}$. В связи с этим материалы со структурой твердого раствора по жаропрочности существенно уступают материалам, упрочненным мелкодисперсными частицами твердых фаз.

Упрочняющими фазами в жаропрочных сталях обычно служат карбиды железа и (или) легирующих элементов. Например, в никелевых сплавах упрочняющими частицами являются выделения γ' -фазы с ГЦК-решеткой, фазы Лавеса и некоторые другие химические соединения с участием легирующих элементов. Эффективность упрочнения определяется механизмом формирования, размерами и характером распределения частиц фазовых выделений в материале. Как отмечалось в ч. 2, чем мельче данные выделения и выше их плотность (чем ближе друг к другу они находятся), тем сильнее их способность блокировать движение дислокаций, а следовательно, выше жаропрочность.

Крупнозернистость – характерная особенность структуры жаропрочных материалов. Чем крупнее зерна, тем меньше плотность межзеренных границ и слабее зернограничное скольжение и зернограничная диффузия. В данном случае эталоном являются бездислокационные монокристаллы, у которых совсем нет границ зерен. Однако производство деталей со структурой монокристалла сложно и дорого. Оно освоено лишь для отдельных деталей (с помощью получения профилированных монокристаллов способом Степанова), и практически всегда приходится иметь дело с поликристаллическими материалами.

Для улучшения жаропрочности металлических поликристаллов требуется модификация свойств границ зерен. С этой целью в жаропрочные стали и сплавы вводят небольшое ко-

личество (порядка 0,1–0,01 вес.%) специальных легирующих элементов, которые концентрируются на границах зерен. Данные элементы замедляют зернограничное скольжение и нейтрализуют действие вредных примесей. Особенно часто для упрочнения границ используют бор, церий и другие редкоземельные металлы. Границы зерен в никелевых жаропрочных сплавах упрочняют карбидами, добавляя в них около 0,1 вес.% С.

Дополнительными способами повышения жаропрочности могут быть термомеханическая обработка и создание анизотропной микроструктуры (текстур). Кроме того, увеличение прочности межатомной связи в сталях возможно путем стабилизации аустенитной фазы, когда легирование ОЦК-решетки трансформирует ее в ГЦК-структуру. Термомеханическую обработку применяют для получения полигональной или ячеистой дислокационной структуры (см. ч. 2), которая устойчива при нагреве в отличие от структуры сильнодеформированного металла. Полигонизация повышает сопротивление ползучести, так как малоугловые границы полигонов мешают движению вновь образующихся дислокаций. Однако такая обработка эффективна лишь в изделиях простой формы (например, труб, балок), где удастся обеспечить однородную деформацию и одинаковые свойства во всем изделии.

У железа межатомные связи в аустенитной ГЦК-фазе прочнее, чем в ОЦК-решетке феррита. В частности, при температуре около 1184 К коэффициент самодиффузии железа в ОЦК-решетке в 300 раз больше (из-за ее меньшего коэффициента компактности), чем в ГЦК-структуре. В связи с этим аустенитные стали по жаропрочности несколько превосходят жаростойкие стали с ОЦК-решеткой.

Анизотропную структуру в изделиях из жаропрочных сплавов получают направленной кристаллизацией или текстурованием путем деформации.

2.6.2. Основные жаропрочные сплавы

Среди жаропрочных сплавов наиболее распространены сплавы на основе железа (главным образом, стали) и никеля. *Жаропрочные стали* включают в свою структуру перлит, мартенсит и аустенит, что позволяет применять их при температурах до 973 К. Ниже температуры 723 К используются конструкционные стали ферритного типа.

В энергомашиностроении наиболее распространены *перлитные стали* (см. ч. 2), которые предназначены для длительной эксплуатации при температуре 723–853 К. Жаропрочность этого типа сталей обеспечивается рациональным легированием феррита, а также равномерностью распределения в нем частиц карбидов. Для перлитных сталей критерий жаропрочности – это предел ползучести с допустимой деформацией 1%, достигаемой не менее чем за 10^4 – 10^5 ч.

Перлитные жаропрочные стали обычно являются низкоуглеродистыми, поскольку содержат 0,08–0,15 вес.% углерода (иногда его содержание повышают до 0,2–0,3 вес.%) и не более 2–3 вес.% металлических элементов, способствующих образованию карбидов типа Me_xC ($Me = Mo, Cr, V$). Оптимальная термическая обработка – предварительный (нормализационный) отжиг при температуре выше температуры эвтектоида (~ 1273 К) с последующим отпуском при температуре 923–1023 К в течение 2–3 ч для выделения частиц Me_xC .

В условиях длительной эксплуатации может происходить старение перлитных сталей, которое заключается в росте количества карбидных частиц и сфероидизации их формы, а также в разложении цементита и карбидов Me_xC легирующих элементов с выделением свободного графита (процесс называется *графитизацией*). Графитизация резко снижает прочность изделий и приводит к их аварийным разрушениям. В связи с этим для перлитных жаропрочных сталей особенно важна стабилизация исходной микроструктуры и свойств во времени, так как изготовленные из них изделия (трубы, стенки котлов и другие части теплоэнергетических агрегатов) эксплуатируются много лет. Поэтому именно легирование ванадием и хромом, а также отпуск после нормализационного отжига стабилизируют структуру и свойства перлитных сталей, поскольку способствуют термической устойчивости карбидов. Отметим, что наиболее устойчивы против графитизации карбиды со стехиометрией MeC , а наименее стойкие – карбиды типа Me_xC .

Перлитные стали содержат мягкую ферритную матрицу, поэтому они пластичны в холодном состоянии и хорошо свариваются. В то же время они удовлетворительно обрабатываются резанием, поскольку включают твердые частицы карбидов. По теплопроводности и тепловому расширению перлитные стали близки к обычным конструкционным сталям.

Стали, содержащие 0,12–0,15 вес.% С, используют главным образом в паросиловых установках для производства котлов, труб пароперегревателей, паропроводов и других деталей, рабочие температуры которых не превышают 843–853 К.

Никелевые жаропрочные сплавы более жаропрочны и коррозионностойки, чем стали, но существенно дороже. Они могут работать при температуре 973–1273 К, поэтому используются при изготовлении лопаток турбин и ответственных деталей современных газотурбинных двигателей. Эти сплавы также применяют для изготовления штампов и матриц, необходимых для горячего деформирования металлов. В наиболее жаропрочных сплавах никеля содержится около 10 вес.% Cr. Для дополнительного повышения жаростойкости изделий на основе таких сплавов используют химико-термическую обработку поверхности деталей, в частности алитирование и хромоалитирование (см. ч. 2). Жаропрочные никелевые сплавы плохо поддаются горячему деформированию и резанию. Как и аустенитные стали, эти сплавы имеют низкую теплопроводность и значительное тепловое расширение.

Легкие жаропрочные сплавы изготавливаются на основе алюминия, магния и титана. Они легче сталей, но менее жаропрочны. В связи с этим их можно использовать при существенно более низких температурах: рабочие температуры алюминиевых и магниевых сплавов не превышают 573–623 К, а титановых – 773–873 К. Указанные сплавы достаточно дороги. Их применяют лишь там, где невозможно использовать стали из-за их более низкой удельной прочности при повышенных рабочих температурах.

К металлическим материалам с высокой жаропрочностью, применяемым при температуре выше 1273 К, относятся некоторые *тугоплавкие переходные металлы и их сплавы*, у которых температура плавления превышает 1973 К. Наибольшее распространение получили металлы VA подгруппы – ванадий, ниобий, тантал, а также металлы подгруппы VIA – хром, молибден, вольфрам. Тугоплавкие металлы имеют прочные межатомные связи, малый коэффициент теплового расширения, небольшую теплопроводность и повышенную жесткость. Однако при высоких температурах все важнейшие тугоплавкие металлы (за исключением хрома) характеризуются низкой жаростойкостью вследствие быстрого окисления.

По совокупности технологических свойств тугоплавкие металлы и их сплавы относят к труднообрабатываемым мате-

риалам. Это связано в первую очередь с их низкой пластичностью (большим сопротивлением пластическому деформированию), что затрудняет все виды горячей обработки. Причиной тому является склонность тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой к активному взаимодействию с примесями внедрения (кислородом, азотом, углеродом, а у переходных металлов VA подгруппы также и с водородом, с которым они легко образуют гидриды). Отметим, что в сверхчистом состоянии все тугоплавкие металлы пластичны, но очень дороги.

Примеси внедрения вызывают охрупчивание тугоплавких металлов, поэтому в данных металлах допускается содержание этих примесей не выше нескольких сотых процента: такой уровень примесей соответствует *металлам технической чистоты*. Но даже этого количества примесей внедрения достаточно, чтобы металлы VIA подгруппы при температуре 298 К оказались хрупкими. К примеру, у вольфрама температурный порог хладноломкости находится вблизи 573 К, а у молибдена и хрома – в пределах 363–523 К. Металлы VA подгруппы (ванадий, ниобий, тантал) имеют более высокий предел растворимости примесей внедрения, поэтому технически чистые металлы данной подгруппы остаются пластичными и вязкими вплоть до температуры жидкого азота (~77 К). При слишком сильном увеличении содержания примесей указанные металлы также охрупчиваются. Например, после рекристаллизационного нагрева тантала на воздухе при температуре 673–873 К, когда содержание примесей внедрения превышает пределы растворимости, он становится хрупким. Это происходит потому, что в процессе рекристаллизации избыток примесей внедрения выделяется по границам зерен в виде хрупких преципитатов второй фазы. Данный недостаток проявляется также при горячей обработке давлением выше температуры рекристаллизации и при сварке молибдена и вольфрама с низкой растворимостью примесей внедрения. Во избежание загрязнения нагрев и обработку заготовок из этих материалов необходимо проводить в защитных средах или вакууме, что резко удорожает изготовление изделий из них.

Повышение пластичности и технической чистоты тугоплавких металлов VIA подгруппы (вольфрама, молибдена и хрома) – актуальная задача. Одним из основных способов повышения пластичности сплавов на их основе является дополнительное легирование титаном, цирконием, рением, а также редкоземельными металлами. Будучи хорошими геттерами,

эти элементы активно взаимодействуют с примесями внедрения, образуя частицы химических соединений. Последние выводят примеси внедрения из основного сплава (матрицы), повышая его пластичность. К примеру, легирование молибдена или вольфрама рением резко понижает температуру охрупчивания, так что сплавы на их основе остаются пластичными при комнатных температурах.

Пластическая деформация понижает температуру перехода в хрупкое состояние благодаря изменению дислокационной структуры и характера взаимодействия примесей с кристаллической решеткой в сильнодеформированном металле. К примеру, высокопрочные сильнодеформированные проволоки и ленты из молибдена и вольфрама сохраняют пластичность при температуре 298 К. В то же время после отжига они становятся хрупкими.

Сплавы на основе тугоплавких металлов подразделяют на сплавы со структурой твердого раствора (группа I) и сплавы, упрочненные закалкой и старением (группа II). Сплавы – твердые растворы – при термической обработке не упрочняются, а содержание легирующих элементов (титана, циркония, ниобия, молибдена, вольфрама, тантала, рения) в них выбирают таким, чтобы при увеличении прочности не снизить пластичность и не ухудшить другие свойства. Сплавы группы II включают повышенное количество углерода и карбидообразующих элементов. При старении (отпуске) сплавов этой группы внутри зерен выделяются карбиды, которые являются упрочняющей фазой. Сплавы на основе ванадия и хрома менее жаропрочны, чем железные и никелевые. Тем не менее при температуре 1073–1273 К сплавы на основе ванадия превосходят их, а сплавы на основе хрома благодаря жаростойкости применимы вплоть до температуры 1273–1373 К, где стали и никелевые сплавы не используются.

Сплавы на основе ниобия обладают невысокой плотностью (легкостью) и могут использоваться при температурах вплоть до 1573 К, а при кратковременной работе выдерживают температуры до 1773 К.

Сплавы на основе молибдена работоспособны до температуры 1573–1673 К, на основе тантала – до 2273 К, а на основе вольфрама – до 2273–2473 К. При температуре до 2173–2273 К многие сплавы на основе тугоплавких металлов более жаропрочны, чем вольфрам. Выше температуры 2273–2773 К нелегированный вольфрам технической чистоты является самым жаропрочным металлом.

2.7. Коррозионностойкие металлы и сплавы

При эксплуатации в агрессивных средах конструкционные материалы должны обладать не только соответствующими механическими свойствами, но и высокой коррозионной стойкостью. Как будет показано ниже, коррозия металлов и сплавов обусловлена их высокой химической активностью и большой концентрацией свободных электронов (высокой электропроводностью).

Коррозия металлов – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Коррозионностойкими называют металлы и сплавы, которые способны сопротивляться коррозионному воздействию среды, т.е. когда процесс коррозии в них развивается с малой скоростью.

Ущерб, причиняемый коррозией, может быть прямым и косвенным. Прямой ущерб включает в себя стоимость замены подвергшихся коррозии частей энергетических агрегатов, трубопроводов, устройств. Косвенный ущерб от коррозии связан с простоем оборудования в результате аварий, ухудшением качества продукции, например в результате ее загрязнения, увеличением расхода топлива, материалов, энергии.

2.7.1. Классификация коррозионных процессов

В зависимости от свойств среды, в которой функционирует изделие, и характера ее физико-химического воздействия на материалы различают два вида коррозии:

- химическую, обусловленную воздействием сухих газов, а также жидкостей, не являющихся электролитами (нефть, бензин и др.);
- электрохимическую, обусловленную воздействием жидкостей, обладающих свойствами электролитов – водных растворов солей, кислот, щелочей, влажного воздуха, грунтовых вод, т.е. растворов, которые содержат подвижные ионы и являются проводниками электричества.

Наиболее распространенным видом *химической коррозии* является газовая коррозия при высоких температурах – процесс взаимодействия с кислородом или активными газовыми средами (с галоидами, сернистым газом, сероводородом, пара-

ми серы, CO_2 и т.д.). При газовой коррозии разрушаются такие ответственные узлы и детали, как лопатки газовых турбин, сопла реактивных двигателей, стенки котлов и трубопроводов и т.п.

В энергетике газовая коррозия металлических материалов чаще всего связана с их окислением. Пример такого типа химической коррозии у сплавов на основе железа – образование окалина из оксидов железа. Защитные свойства окалина зависят от сплошности образующихся на поверхности изделий оксидных пленок. Для обеспечения сплошности и плотности окалина необходимо, чтобы объем оксида $V_{\text{ок}}$ был больше объема металла $V_{\text{мет}}$, из которого он образовался, т.е. выполнялось соотношение $V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} > 1$. В противном случае пленка получается несплошной и не способна эффективно защитить металл от коррозии. Помимо сплошности оксидные пленки должны обладать высокими механическими свойствами, т.е. иметь хорошее сцепление с металлом, а также достаточную толщину, обеспечивающую высокие защитные характеристики. Этим требованиям, к примеру, удовлетворяет пленка оксида хрома Cr_2O_3 , что обуславливает высокую устойчивость против коррозии хромистых сталей и жаростойких сплавов с высоким содержанием хрома.

Электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии, который развивается при контакте металлов и сплавов с жидкостями со свойствами электролита. Она возникает при электрическом контакте двух металлов, создающих гальваническую пару, которая образуется из металлов, находящихся в электролите и обладающих разными электродными (электрохимическими) потенциалами E_0 (табл. 2.9). Схема формирующегося гальванического элемента представлена на рис. 2.18. Металл с более отрицательным электродным потенциалом называется *анодом*. Он растворяется, поскольку отдает положительно заряженные ионы в раствор. Металл с более высоким электродным потенциалом называется *катодом*, так как принимает перетекающие по внешней цепи избыточные электроны. При этом катод не разрушается. Чем ниже электродный потенциал E_0 металла по отношению к стандартному водородному потенциалу, принятому за нулевой уровень, тем легче металл отдает ионы в раствор и тем ниже его коррозионная стойкость.

Таблица 2.9. Значения электродного потенциала E_0 разных элементов

Элемент	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn
$E_0, \text{В}$	-2,37	-1,66	-0,76	-0,74	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14
Элемент	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Br	Au	—
$E_0, \text{В}$	-0,13	0	+0,34	+0,79	+0,80	+1,06	+1,50	—

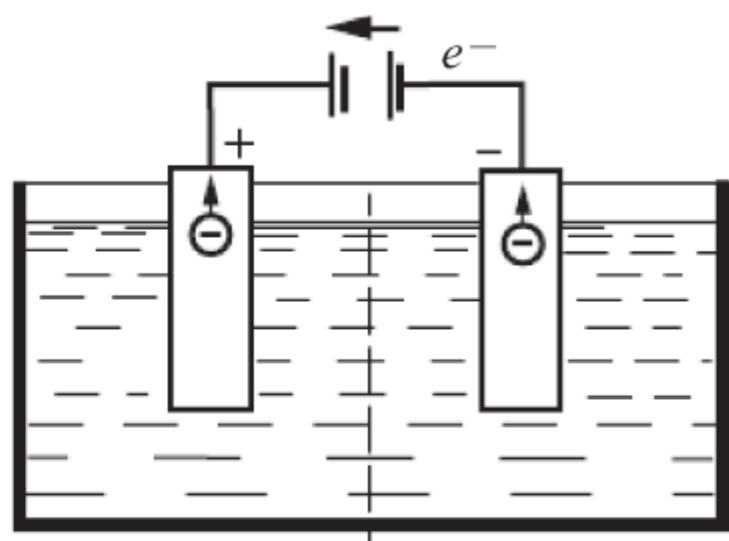


Рис. 2.18. Схематическое изображение протекания процесса электрохимической коррозии

Ход электрохимического процесса определяется разностью потенциалов между катодом и анодом. Как видно из рис. 2.19, для пары Cu–Zn разность потенциалов составляет 1,1 В. В случае замкнутой цепи медь в данной паре является катодом

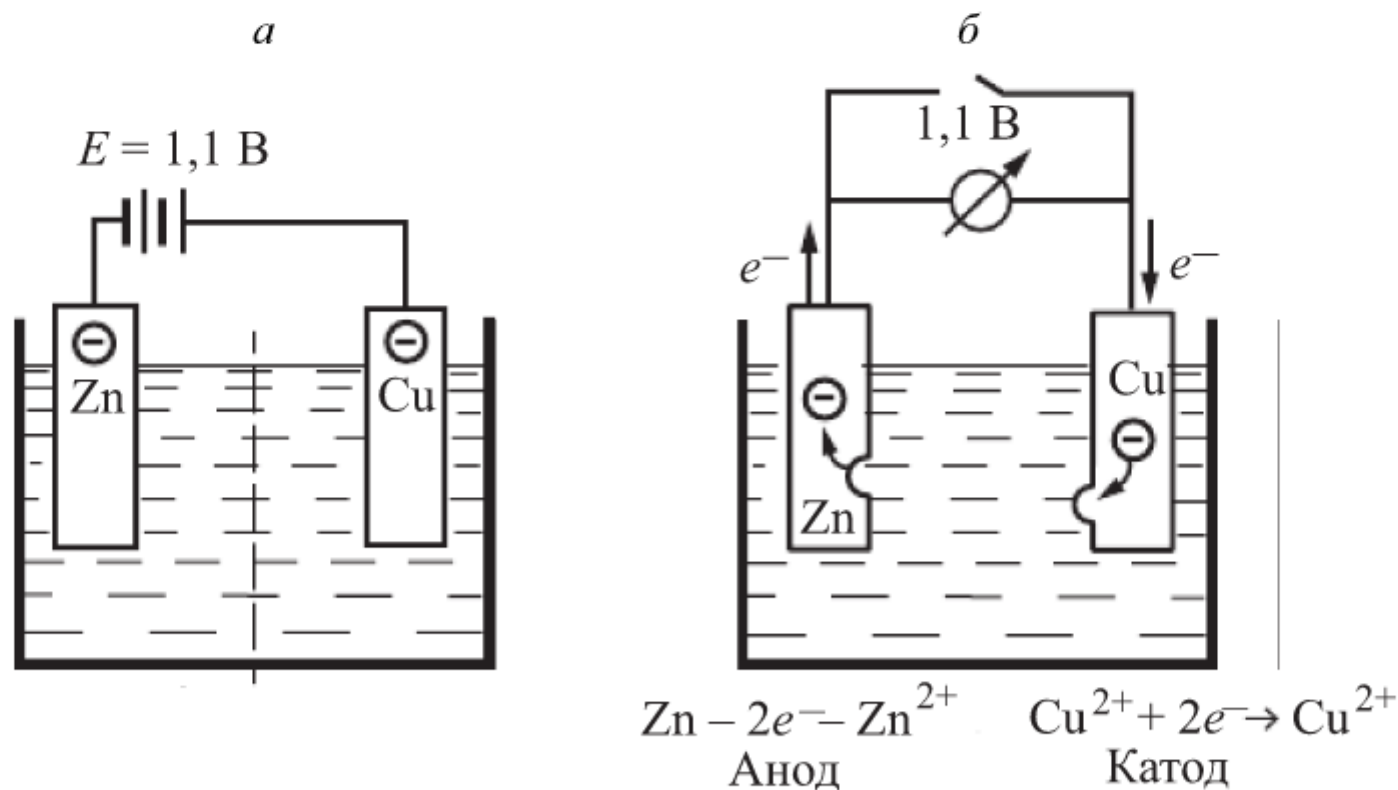


Рис. 2.19. Электрохимический потенциал гальванической пары Zn–Cu в соответствующих растворах соли цинка и меди:

а – режим компенсации реакции окисления и восстановления; *б* – коррозия цинкового анода и осаждение меди на катоде

(и на нем происходит выделение металла), а цинк – анодом (он растворяется). Если к такой гальванической паре приложить внешнее напряжение выше 1,1 В, то анод и катод поменяются местами, что приведет к противоположному процессу – растворению меди и восстановлению металлического цинка.

2.7.2. Виды электрохимической коррозии

В зависимости от типа коррозионной среды различают два вида электрохимической коррозии – с водородной и кислородной деполяризациями.

Коррозия с водородной деполяризацией характерна для разрушения металлов в среде кислотного типа. Примером такого типа электрохимической коррозии может служить пара Cu–Zn, находящаяся в водном растворе серной кислоты H_2SO_4 (рис. 2.20, а).

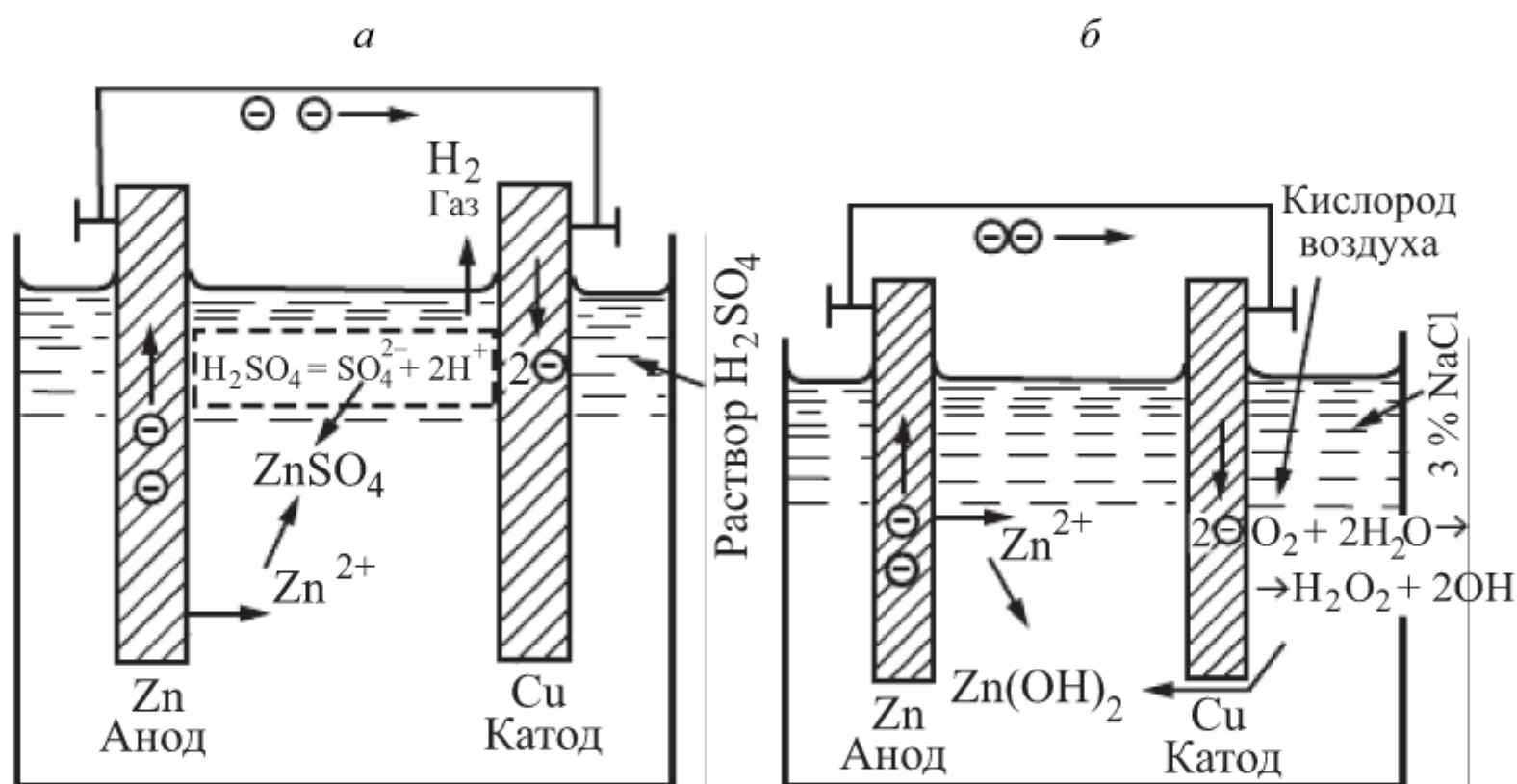
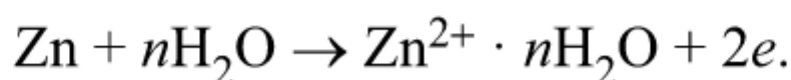


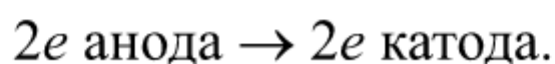
Рис. 2.20. Схемы процессов, протекающих в гальваническом элементе:

а – водородная деполяризация; б – кислородная деполяризация

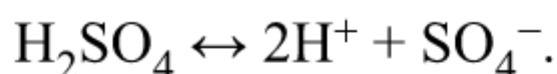
Благодаря отрицательному потенциалу цинк разрушается, поскольку его положительные ионы переходят в раствор. Вследствие полярного строения молекул воды происходит гидратация ионов цинка в соответствии с реакцией



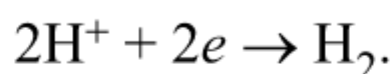
Освобождающиеся при этом электроны движутся по внешней цепи от анода к катоду:



Как видно из рис. 2.20, *а*, вблизи катода имеются ионы водорода H^+ , образовавшиеся в результате диссоциации серной кислоты по реакции

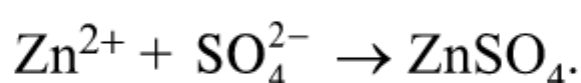


Ионы, соединяясь с подошедшими к катоду электронами, формируют молекулы водорода, которые выделяются с поверхности катода:

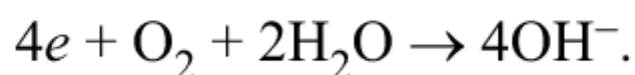


В данном случае ионы водорода выступают в роли деполяризаторов, поскольку отводят электроны с катода и способствуют восстановлению его потенциала.

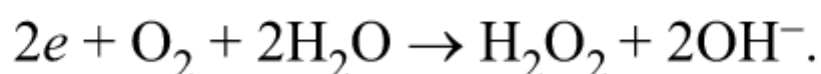
Продуктом коррозии в описанном электрохимическом процессе является сернокислый цинк, образовавшийся в результате соединения двухзарядных анионов SO_4^{2-} с перешедшими в раствор двухзарядными катионами цинка Zn^{2+} :



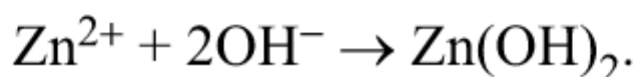
При *кислородной деполяризации* электроны отводятся кислородом, растворенным в электролите и попадающим туда из воздуха. Примером может служить коррозия цинка в контакте с медью в водном растворе какой-либо соли (например, NaCl), вводимой для увеличения электропроводности среды (рис. 2.20, *б*). В этом случае электроны отводятся с катода путем взаимодействия с кислородом и водой по схеме



Возможна также схема с образованием пероксида водорода:



В обоих случаях деполяризатором является кислород. Скорость всего коррозионного процесса здесь зависит от подвода кислорода к аноду. Как видно из рис. 2.20, *б*, образующиеся гидроксильные ионы соединяются с ионами цинка и формируют соединение $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



Проведенный анализ работы гальванических элементов, представленных на рис. 2.20, *а, б*, позволяет заключить, что при коррозии всегда разрушается анод, являющийся металлом с меньшим электродным потенциалом. Катод же не разрушается, а является электродом, на котором осуществляются процессы деполяризации.

Рассмотренная выше схема работы гальванической пары лежит также в основе электрохимической коррозии большинства неоднородных сплавов. В этом случае роль катода и анода играют разные фазовые составляющие, присутствующие в структуре сплава. Находясь в жидкой среде, обладающей свойствами электролита, фазовые составляющие приобретают разные по величине и знаку электродные потенциалы. Чем больше различие в электродных потенциалах отдельных фазовых составляющих, тем активнее будет протекать коррозионное разрушение сплава.

Таким образом, основной причиной коррозии является электрохимическая гетерогенность поверхности металла. Сплавы со структурой однородного твердого раствора более коррозионностойкие. Однако даже в таких сплавах электрохимическая коррозия может развиваться за счет образования анодных областей, обусловленных наличием межкристаллитных границ, дислокационных скоплений, атмосфер Коттрелла вокруг дислокаций, внутризеренных ликваций и других неоднородностей структуры.

Особенно сильно электрохимическая коррозия развивается в конструкциях, где контактируют материалы с разными электродными потенциалами. Например, электрохимическая коррозия идет активно при контакте стальных деталей с деталями из медных, оловянных или магниевых сплавов. Схематическое изображение такого рода коррозии при контакте стали с оловом либо цинком приведено на рис. 2.21. Нарушение сплошности данных пленок приводит к тому, что из-за разности электродных потенциалов стальная пластина (состоящая в основном из железа) в контакте с покрытием из олова становится анодом, а в контакте с цинковым покрытием — катодом. В результате цинковое покрытие, разрушаясь, защищает сталь от коррозии. Этим объясняется долговечность строительной жести (на крышах домов) и оцинкованных изделий (ведер, оцинкованных кузовных листов, труб и др.).

Схематическое изображение основных разновидностей электрохимической коррозии на примере дюралюминов при-

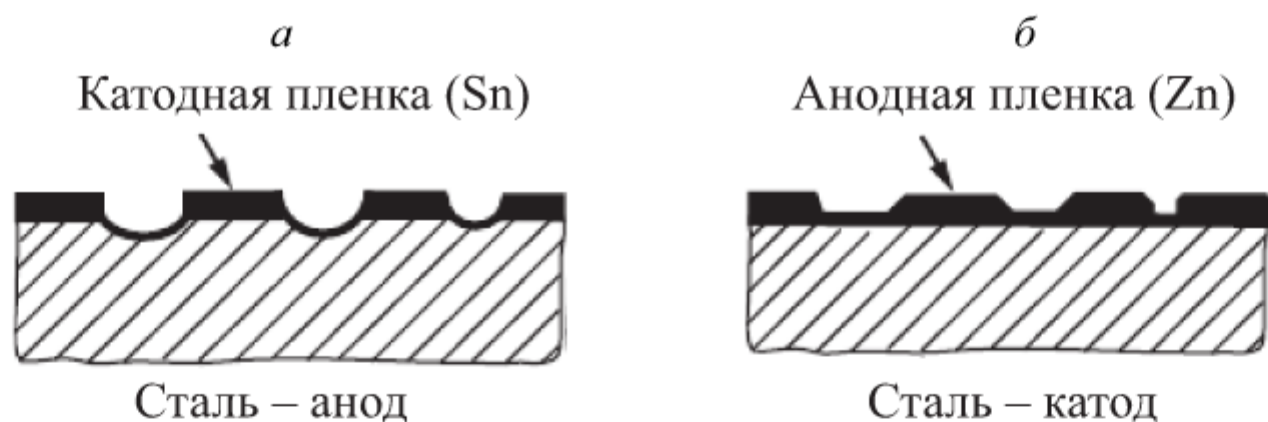


Рис. 2.21. Схема коррозии при защитном покрытии катодного (а) и анодного (б) типов

ведено на рис. 2.22. В случае однофазного однородного твердого раствора коррозия распространяется равномерно (на одну глубину) по всей поверхности детали (рис. 2.22, а). Такой тип коррозии называется *общей* или *равномерной коррозией*. Это означает, что термомеханическая обработка, которая ведет к гомогенизации структуры сплава, делает его более устойчивым против электрохимической коррозии.

В неоднородных (неоднородных) металлических материалах коррозия носит *локальный характер*, охватывая лишь отдельные анодные участки их поверхности с низким значением электродного потенциала (рис. 2.22, б). Очаги такой коррозии создают концентраторы напряжений, которые способствуют зарождению трещин (см. ч. 2).

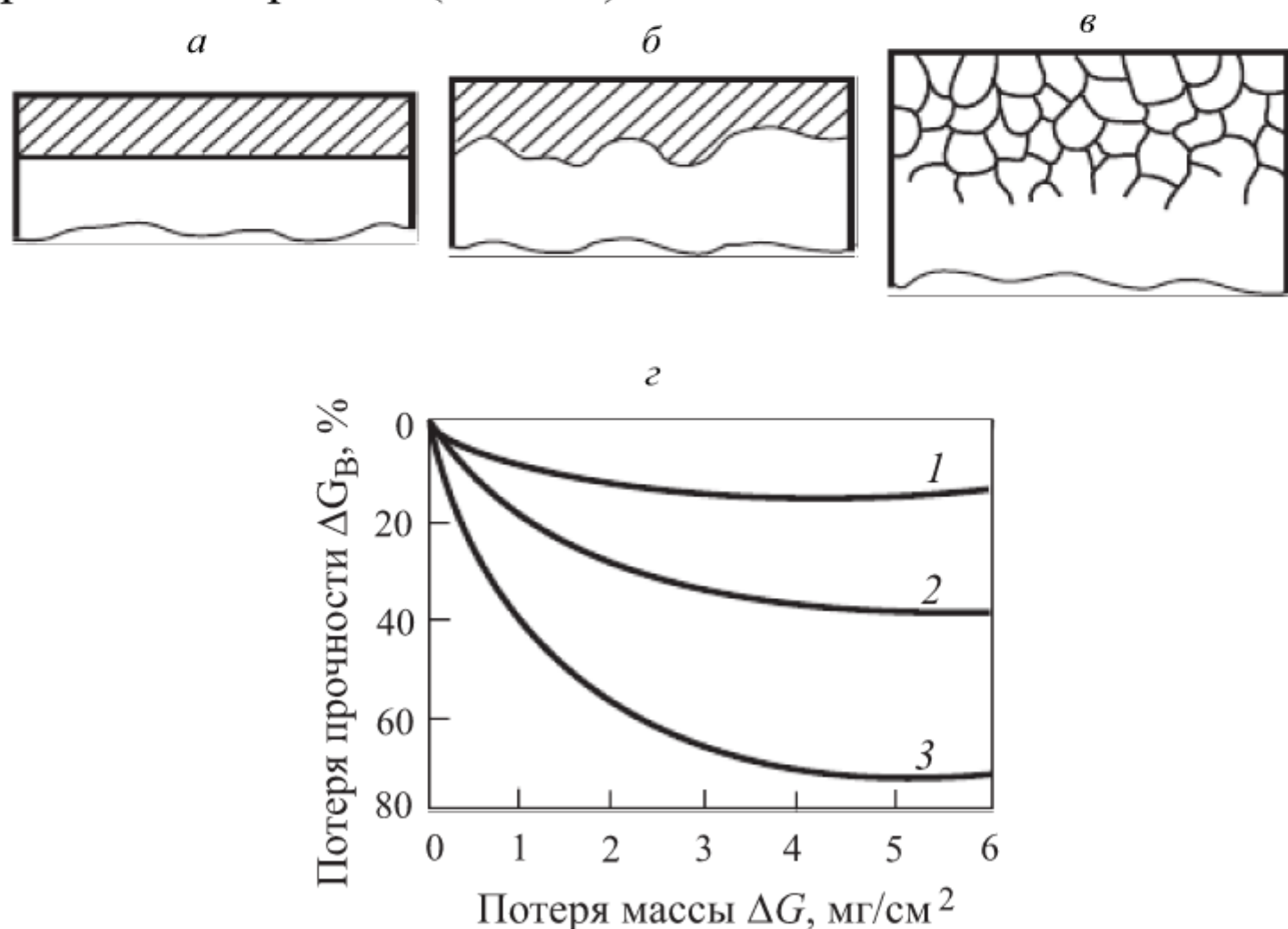


Рис. 2.22. Схематическое представление основных видов электрохимической коррозии (а, б, в) и их относительного влияния на прочность дюралюмина (г):

1 — равномерная коррозия; 2 — локальная коррозия; 3 — межкристаллитная коррозия

Анодными участками могут быть также границы зерен и фаз в гетерогенном сплаве, в то время как сами зерна (фазы) являются катодами. В таком случае развивается *межкристаллитная коррозия*, которая является наиболее опасной. Она почти незаметна с поверхности и распространяется вглубь металла по границам зерен (рис. 2.22, в). В результате межкристаллитной коррозии возникают поры, приводящие к зарождению трещин, так что после приложения нагрузки материал легко разрушается.

При одновременном воздействии коррозионной среды и механической нагрузки (в том числе в виде остаточных напряжений) в материале возникает *коррозия под напряжением*, проявляющаяся в виде коррозионного растрескивания (появления сетки трещин). Места сплава, где существует концентрация напряжений, характеризуются более низкими значениями электродного потенциала, что придает им анодный характер. Высокие остаточные напряжения являются причиной ускоренной коррозии сварных швов и соединений деталей разного рода крепежными элементами (болтами, заклепками, гайками и др.).

Состав атмосферы также влияет на коррозию сплавов. Например, большое воздействие на процесс коррозии в водных средах оказывает растворенный в них кислород. При его достаточном содержании в жидкости на поверхности материала образуется защитная оксидная пленка, повышающая электродный потенциал металла. Наиболее опасные анодные зоны создаются в местах, где затруднен доступ кислорода из воздуха. Хорошо известно, что та часть стальных деталей (например, стальных плит ограждающих конструкций), которая находится под слоем почвы, корродирует в большей степени по сравнению с той частью, которая находится выше поверхности почвы под непосредственным влиянием атмосферы. Примеры возможных коррозионных пар представлены в табл. 2.10.

Для стальных деталей особенно вредными являются такие газообразные среды, как SO_2 , H_2S , Cl и HCl . Для алюминиевых и магниевых сплавов опасен хлористый водород. В атмосфере аммиака NH_3 повышенная коррозия характерна для медных сплавов.

Под действием переменных напряжений и коррозионно-активных сред непрерывно происходит процесс постепенного накопления коррозионных повреждений материала. Это обусловлено тем, что образование и развитие усталостных тре-

Таблица 2.10. Примеры коррозионных пар

Группа коррозионных пар	Коррозионная пара	Анод	Катод
1	2	3	4
Коррозионные пары из двух различных материалов	Fe–Zn	Zn	Fe
	Fe–Sn	Fe	Sn
	Fe–Hf	Fe	Hf
	Cu–Hf,	Hf	Cu
	Перлит	Феррит	Цементит
	Cu–Al	Al	Cu
Структурная и напряженная коррозионная пара	Границы зерен	Область с большей внутренней энергией	Область с меньшей внутренней энергией
		Границы зерен	Объем зерна
	Мелкие и крупные зерна	Мелкие зерна	Крупные зерна
	Дефекты структуры	Дефекты	Структура без дефектов
	Деформированные детали	Зона деформации	Недеформированная зона
	Напряженные болтовые, клепаные и сварные соединения	Напряженные зоны	Зоны, свободные от напряжений или с меньшими напряжениями
Концентрационные коррозионные пары	Различная концентрация электролита	Зона с меньшей концентрацией реагента	Зона с большей концентрацией реагента

1	2	3	4
		Электролит с меньшей концентрацией	Электролит с большей концентрацией
	Разная концентрация кислорода (доступ воздуха)	Меньшая концентрация кислорода – затруднен доступ воздуха	Большая концентрация кислорода – облегчен доступ воздуха
	Загрязненная поверхность	Загрязненные или окисленные области	Участки чистой поверхности

щин сопровождается проникновением в них коррозионной среды, способствуя разрушению материала. Данному виду разрушения подвержены практически любые конструкционные материалы на основе железа, алюминия, титана, меди и других металлов. Особая опасность коррозионно-усталостного разрушения состоит в том, что оно может проходить практически в любых средах, в том числе таких слабых коррозионных, как влажный воздух, газы, влажные машинные масла и др. По этой причине коррозионная усталость металлов и сплавов наблюдается во всех отраслях техники, прежде всего в энергетической.

2.8. Металлические материалы с особыми теплофизическими свойствами

Во многих энергетических технологиях требуются металлические материалы, позволяющие сохранять стабильные размеры изделий (или их строго регламентированное изменение в процессе эксплуатации) в определенных температурных диапазонах, а также способность пропускать через себя строго контролируемые (малые или большие) тепловые потоки. Этим требованиям отвечают материалы, относящиеся к классу материалов с *особыми тепловыми свойствами*. Основными характеристиками такого рода металлических материалов являются температурный коэффициент расширения (ТКР), а также теплопроводность и теплоемкость.

2.8.1. Материалы с заданным температурным коэффициентом расширения

Все металлические материалы в зависимости от физической природы, которая определяет характер изменения ТКР с температурой, делятся на ферромагнитные и немагнитные. Большинство ферромагнитных сплавов для этих целей имеет железоникелевую основу. Немагнитные сплавы в основном изготавливаются на основе хрома, никеля, титана, циркония, меди, марганца с добавками различных легирующих элементов.

К ферромагнитным материалам с минимальными значениями ТКР относятся сплавы системы Fe–Ni, у которых коэффициент расширения $\alpha \leq 3,5 \cdot 10^{-6}$ К. Сплавы такого рода обладают высокой пластичностью, хорошо свариваются и пая-

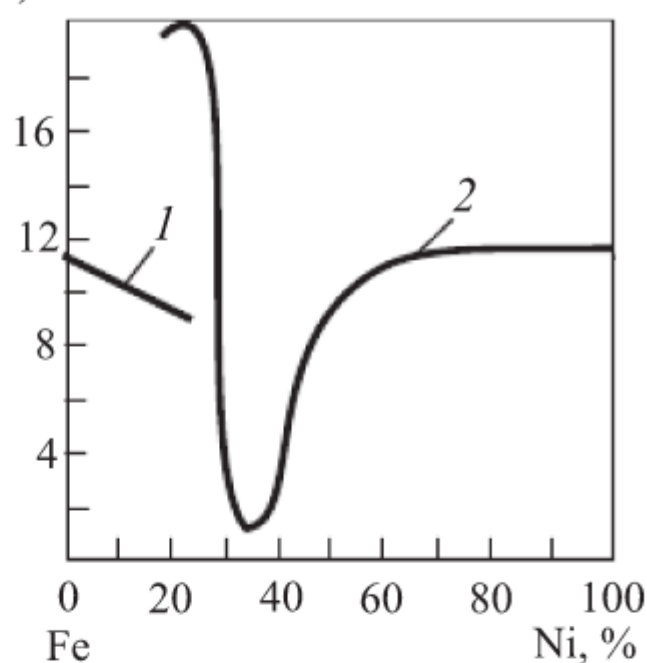
$\alpha \cdot 10^8, \text{K}^{-1}$ 

Рис. 2.23. Коэффициент теплового расширения в сплавах системы Fe–Ni:

1 – α -фаза; 2 – γ -фаза

должна иметь вид непрерывных криволинейных зависимостей (без резких экстремумов). Однако, как видно из рис. 2.23, в сплавах Fe–Ni с ОЦК-решеткой зависимость ТКР от концентрации никеля имеет более сложный вид, что дает возможность создавать сплавы с низкими значениями ТКР. В частности, при комнатной температуре в сплавах, содержащих 29–45 вес.% Ni, наблюдается ферромагнитная аномалия ТКР. При более высоких температурах минимум α смещается в область более высокого содержания никеля. Как показывают эксперименты, самое минимальное значение ТКР в диапазоне температур от 173 К до 373 К соответствует сплаву с содержанием никеля около 36%. Именно такие сплавы и получили название *инварных* (см. п. 2.3).

Аномальное снижение значений ТКР (аналогично эффекту аномальной упругости, рассмотренному в п. 2.3) в сплавах инварного типа имеет ферромагнитную природу. Оно объясняется большой магнитострикцией в области насыщения ферромагнетика. Рассмотрим магнитный механизм отмеченной выше аномалии. На процесс намагничивания, кроме магнитной анизотропии, существенно влияют и магнитострикционные явления, которые могут облегчать и тормозить намагничивание. Так, в области индукций магнитного поля B ниже индукции насыщения B_s (кривая $M(B)$, рис. 2.24) магнитострикция растет с увеличением B . В этом случае размеры доменов l изменяются только в направлении магнитного поля. Относительный рост величины доменов характеризуется

ются. Их применяют для изготовления деталей измерительных приборов, криогенных систем, узлов сопряжения, в качестве составляющих термобиметаллических пластин механических переключателей и др. При больших содержаниях никеля в этих сплавах образуется непрерывный ряд твердых растворов с ГЦК-решеткой (см. ч. 2). Согласно правилу Курнакова, в твердых растворах кривая изменения физических свойств от состава

коэффициентом линейной магнитострикции $\lambda = \Delta l/l$, величина и знак которого зависят от природы ферромагнитного материала, кристаллографического направления и степени намагниченности. При намагничивании в области насыщения (в области парапроцесса на кривой $M(B)$), т.е. в полях с индукцией $B > B_s$, магнитострикция не зависит от направления магнитного поля и имеет объемный характер. В данном случае относительное изменение объема называют коэффициентом объемной магнитострикции парапроцесса λ_s . Обычно он мал, но у инварных сплавов достигает значительных величин. Явление магнитострикции используется при конструировании ультразвуковых генераторов волн и других магнитострикционных приборов.

В металлических кристаллах сплава инварного типа большая объемная магнитострикция возникает также под влиянием внутреннего магнитного поля ферромагнетика (рис. 2.25). В результате при отсутствии внешнего магнитного поля и температуре ниже температуры Кюри θ форма и размер доменов всегда искажены влиянием магнитострикции. В связи с этим их истинные размеры (в виде наименьшего квадрата на рис. 2.25) выявляются лишь при нагреве до температур $T > \theta$, когда ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние и устраняются все магнитострикционные деформации. Как видно из рис. 2.26, при $T < \theta$ линейная магнитострикция искажает форму домена, вытягивая его в направлении вектора самопроизвольной намагниченности (превращая квадрат в прямоугольник). Объемная магнитострикция увеличивает размеры домена (прямоугольника).

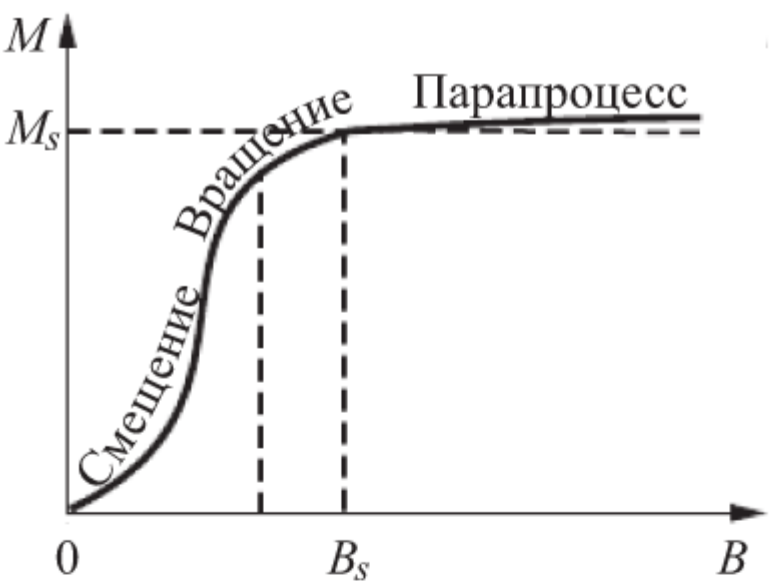


Рис. 2.24. Исходная кривая намагничивания ферромагнетика

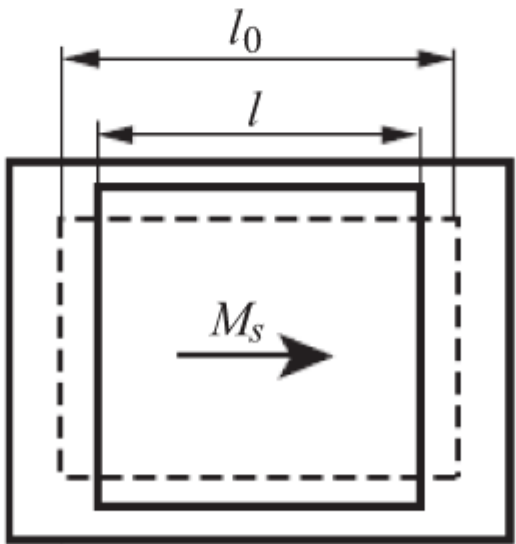


Рис. 2.25. Схема изменения формы и размера домена ферромагнетика под влиянием внутреннего магнитного поля

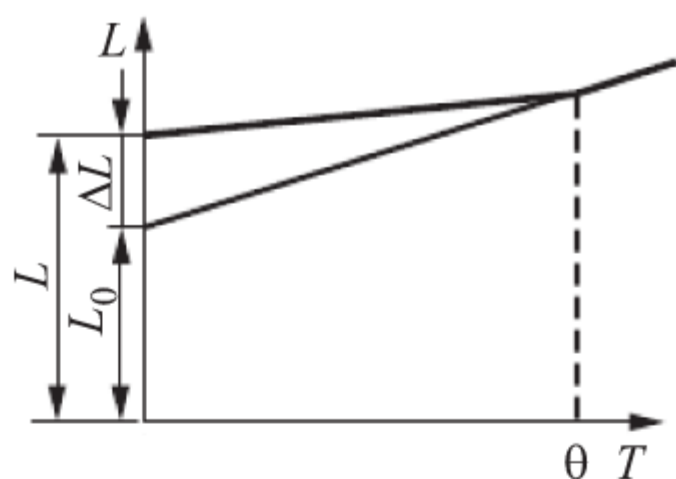


Рис. 2.26. Схема изменения размера образца сплава инварного типа в зависимости от температуры

В металлических кристаллах обычных ферромагнетиков (неинварных) возникающая из-за внутреннего магнитного поля объемная магнитострикция мала либо компенсируется деформацией доменов в различных направлениях.

Во всех ферромагнитных материалах, кроме сплавов инварного типа, намагниченность насыщения M_s в области парапро-

цесса (насыщения) с ростом поля практически не меняется (см. рис. 2.24) и следует горизонтальной (штриховой) линии. В сплавах же инварного типа при $B > B_s$ намагниченность линейно растет (сплошная линия) с увеличением B , что и вызывает большие магнитострикционные явления. Как показано в ч. 1, это происходит в результате дополнительной (по отношению к спонтанной) ориентации спиновых моментов электронов вдоль магнитного поля, несколько разориентированных тепловыми колебаниями атомов кристаллической решетки.

С учетом магнитострикции ТКР ферромагнетиков в общем виде будет определяться соотношением

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta,$$

где α_0 — нормальный коэффициент линейного расширения, определяемый энергией связи атомов; Δ — ферромагнитный (магнитострикционный) вклад в ТКР, основной составляющей которого является объемная магнитострикция парапроцесса.

В данном случае изменение размеров образца L из инварного сплава при нагреве будет описываться соотношением

$$L = L_0(1 + \alpha T).$$

Схематически эта зависимость, позволяющая объяснить аномально заниженные значения ТКР у инварных сплавов, показана на рис. 2.26. Отметим, что нормальная (не зависящая от магнитного поля) составляющая размера кристалла L_0 определяется энергией межатомного взаимодействия, которая уменьшается при нагреве.

Ожидаемый рост L с температурой у инварных сплавов частично компенсируется одновременным уменьшением магни-

тострикции, поскольку намагниченность M ферромагнетика снижается при нагреве вследствие тепловых колебаний атомов. В результате при нагреве до температуры Кюри θ размер L образца инварного сплава будет увеличиваться лишь незначительно, а для некоторых сплавов даже может уменьшаться (когда $\alpha < 0$). Это, к примеру, наблюдается у сплава (54 вес.% Co + 9 вес.% Cr + 37 вес.% Fe), у которого $\alpha = -1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 293–343 К.

При нагреве выше температуры Кюри ферромагнитная часть коэффициента теплового расширения исчезает (см. излом прямой на рис. 2.26) из-за перехода сплава в парамагнитное состояние, после чего коэффициент α резко возрастает.

2.8.2. Теплопроводность металлических материалов

В металлических материалах основными носителями тепловой энергии являются свободные электроны, поскольку их концентрации и энергии велики (порядка энергии Ферми). Передача теплоты с помощью колебательного движения атомов (фононов) также не исключается, но ее доля незначительна по сравнению с электронным вкладом. Вследствие движения свободных электронов происходит выравнивание температуры во всех точках нагревающегося или охлаждающегося металла. Свободные электроны движутся как из областей более нагретых в области менее нагретые, так и в обратном направлении. В первом случае они отдают энергию атомам, во втором – отбирают ее.

Вследствие отмеченных причин в общем случае те из металлов, которые являются лучшими проводниками электричества, лучше всего проводят тепло (алюминий, серебро, медь). При любой не очень низкой температуре (порядка температуры Дебая θ_D) отношение коэффициента теплопроводности κ и удельной электропроводности σ приблизительно одинаково для многих металлов, поскольку эти величины связаны законом Видемана – Франца: $L = \kappa/\sigma T$ (см. ч. 1 пособия), где L – постоянная Лоренца.

Итак, в общем случае коэффициент теплопроводности κ металла можно представить в виде суммы электронной κ_e и фононной κ_f составляющих:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_f.$$

В обычных металлах при не очень низких температурах $\kappa_{\text{э}} > \kappa_{\text{ф}}$, именно поэтому в случае таких веществ выполняется закон Видемана – Франца. Если число свободных электронов очень мало, как у некоторых полупроводников (например, германия), $\kappa_{\text{э}}$ соответственно уменьшается и закон Видемана – Франца перестает выполняться.

Величины $\kappa_{\text{э}}$ и $\kappa_{\text{ф}}$ можно сопоставить с соответствующими удельными тепловыми сопротивлениями $W_{\text{э}} \sim 1/\kappa_{\text{э}}$ и $W_{\text{ф}} \sim 1/\kappa_{\text{ф}}$. Как и в случае правила Матиссена для электрического сопротивления (см. ч. 1), электронный вклад в тепловое сопротивление электронного газа также можно представить в виде двух членов:

$$W_{\text{э}} = W_0 + W_{\text{э.-ф}},$$

где W_0 – рассеяние на примесных атомах и дефектах кристаллической решетки; $W_{\text{э.-ф}}$ – электрон-фононное рассеяние, связанное с рассеянием электронов на тепловых колебаниях атомов.

При низких температурах $T < 0,1\theta_D$, когда, согласно модели Грюнайзена, идеальное электросопротивление пропорционально T^5 , вклад $W_{\text{э.-ф}}$ можно представить в виде соотношения

$$W_{\text{э.-ф}} \sim \alpha T^2,$$

где α – константа, характерная для данного металла.

Величина W_0 в этом интервале может быть выражена соотношением

$$W_0 \sim \beta/T,$$

где β зависит от типа металла.

Таким образом, в пределе низких температур электронный вклад в тепловое сопротивление имеет вид

$$W_{\text{э}} = \alpha T^2 + \beta/T \quad (2.7)$$

и должен проходить через минимум, который будет сдвигаться в область более низких температур при увеличении степени совершенства металла (т.е. чем меньше в нем примесей и дефектов).

Действительно, для многих чистых металлов полное тепловое сопротивление изменяется при низких температурах таким образом, что коэффициент теплопроводности κ прохо-

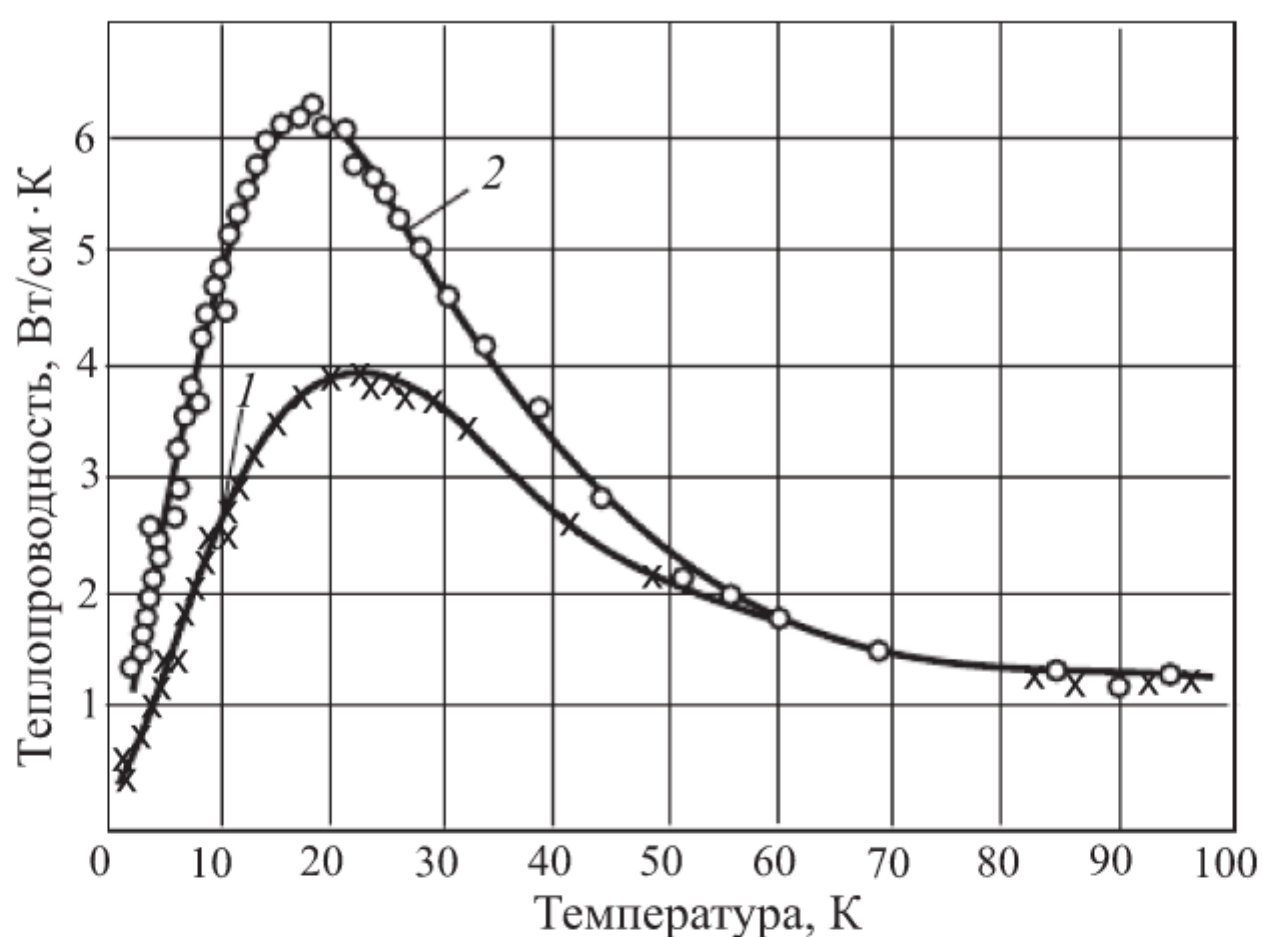


Рис. 2.27. Теплопроводность двух образцов лития разной чистоты:
1 – более чистый; 2 – менее чистый

дит через максимум (рис. 2.27), а $W = 1/\kappa$ выражается уравнением, подобным уравнению (2.7). Это и показывает, что вклад электронов в теплопроводность металлов имеет наибольшее значение.

Почти полную независимость коэффициента теплопроводности от температуры при высоких температурах ($T > \theta_D$) можно понять (см. ч. 1), если учесть, что, согласно классической теории теплопроводности, κ можно записать в виде выражения

$$\kappa_3 = AC_3 l_{3.-ф} v_F,$$

где A – коэффициент; C_3 – удельная теплоемкость электронов, которая пропорциональна абсолютной температуре T ; $l_{3.-ф}$ – средняя длина свободного пробега электронов между двумя «столкновениями» с фононами, которая обратно пропорциональна вероятности рассеяния электрона; v_F – средняя скорость движения электронов с энергией Ферми в зоне проводимости.

Как показано в ч. 1, при изучении электрической проводимости вероятность рассеяния электрона на фононах при высоких температурах прямо пропорциональна T , так что произведение $C_3 \cdot l_{3.-ф}$ не зависит от температуры, поэтому и κ_3 практически не меняется с ней.

Соответствующее фононному вкладу в коэффициент теплопроводности тепловое сопротивление $W_{\text{ф}}$ металлов связано с рядом процессов рассеяния. Например, рассеяние фононов на электронах вызывает появление в полном тепловом сопротивлении $W_{\text{ф}}$ вклада, пропорционального T^{-2} . Рассеяние решеточных волн на дислокациях также вызывает эффект, пропорциональный T^{-2} , тогда как рассеяние фононов на атомах примесей обуславливает вклад, пропорциональный T^{-1} . Это дает возможность разделить эффекты, связанные с влиянием примесей и дислокаций, которые трудно различимы в электрическом сопротивлении. В данном случае, сравнивая, к примеру, теплопроводность деформированных и отожженных металлических образцов одинакового состава при низких температурах (в области, где плотность фононов невелика), можно оценить влияние деформации на плотность дислокаций.

При повышении температуры рассеяние электронов увеличивается, что приводит к уменьшению коэффициента теплопроводности чистых металлов (табл. 2.11).

Таблица 2.11. Теплопроводность металлов и сплавов

Теплопроводность металлов и сплавов κ , Вт/(м · К)					
Материал	200 К	300 К	400 К	600 К	800 К
1	2	3	4	5	6
Алюминий	227	237	240	230	220
Бронза алюминиевая	—	105	—	130	145
Ванадий	31	30,7	31,3	33,3	36
Вольфрам	185	174	159	137	125
Железо	94	80	70	55	43
Золото	323	317	311	298	284
Кобальт	122	100	85	67	58
Константан	—	22	24	32	—
Латунь	—	110	—	140	150
Медь	413	401	393	379	366
Молибден	143	138	134	126	118
Никель	107	91	80	66	68
Нихром	—	12	—	—	23
Олово	73	67	62	—	—

1	2	3	4	5	6
Платина	73	72	72	73	76
Свинец	37	35	34	31	—
Серебро	430	429	425	412	396
Титан	25	22	20	19	20
Хром	111	94	91	81	71
Цинк	118	116	111	103	—

Как следует из соотношения (2.7), наличие разного рода примесей приводит к резкому снижению коэффициента теплопроводности металлов вследствие дополнительного рассеивания на них электронов (табл. 2.11). Так, например, если для чистой меди $\kappa = 396$ Вт/(м · К), то для меди, легированной мышьяком, $\kappa = 142$ Вт/(м · К). Отметим, что в отличие от чистых металлов, коэффициент теплопроводности сплавов при повышении температуры увеличивается (см. бронзу, константан, латунь, табл. 2.11).

Механизм переноса теплоты, определяющий теплопроводность кристаллических материалов, в первую очередь зависит от типа химической связи: в металлах теплоту переносят электроны, а в материалах с ковалентным или ионным типом связи — фононы. Среди кристаллических диэлектриков самым теплопроводящим является алмаз. В полупроводниках при весьма незначительной концентрации носителей заряда теплопроводность осуществляется в основном фононами. Чем совершеннее кристаллы, тем выше их теплопроводность. Монокристаллы лучше проводят теплоту, чем поликристаллы, так как границы зерен и другие дефекты кристаллической структуры рассеивают фононы и электроны. Чем больше примесей содержит металл, мельче зерна и значительнее искажена кристаллическая решетка, тем меньше теплопроводность. Чем больше размеры зерен, тем выше теплопроводность. Легирование вызывает искажение кристаллической решетки, поэтому твердые растворы имеют пониженную теплопроводность по сравнению с чистыми металлами. Структурные составляющие, представляющие дисперсные смеси нескольких фаз (эвтектики, эвтектоиды, перитектики), снижают теплопроводность. Структуры с равномерным распределением частиц фаз имеют меньшую теплопроводность, чем основа (матрица)

сплава. Предельным видом подобной структуры является пористый материал.

2.9. Металлические материалы с особыми магнитными свойствами

В электроэнергетике используется большое количество электротехнических и радиотехнических материалов, которые должны обладать определенными магнитными свойствами. Они применяются в таких электротехнических элементах, как электродвигатели, генераторы, трансформаторы, дроссели, а также в разного рода контрольно-измерительных приборах. Магнитные свойства материалов описывают на основе следующих основных характеристик: петли гистерезиса, кривой намагничивания и магнитной проницаемости. Кроме того, важную роль играет такое прикладное свойство магнитных материалов, как потери энергии на перемагничивание и вихревые токи. Напомним основные определения, характеризующие поведение металлических магнитных материалов во внешнем магнитном поле.

При изменении величины напряженности внешнего постоянного магнитного поля H в диапазоне от 0 до $+H$, а затем от $+H$ до $-H$ и снова от $-H$ до $+H$ кривая изменения индукции B в материале – кривая перемагничивания $B(H)$ – замкнутая кривая, которая называется *петлей гистерезиса*. Для слабых магнитных полей петля гистерезиса имеет вид эллипса. При увеличении значения напряженности магнитного поля H получают серию заключенных одна в другую петель гистерезиса. Когда все магнитные моменты атомов в материале ориентированы вдоль направления поля, процесс намагничивания характеризуется состоянием насыщения намагниченности материала. В технических магнитных материалах это состояние называется *техническим насыщением*. Петля гистерезиса для состояния насыщения намагничивания – предельная петля гистерезиса – характеризуется максимально достигнутым значением индукции B_s (*индукция насыщения*). При уменьшении напряженности внешнего магнитного поля от $+H$ до 0 магнитная индукция сохраняет остаточную не равную нулю индукцию B_c (*остаточная индукция*). Для того чтобы сделать остаточную магнитную индукцию равной нулю, необходимо приложить противоположно направленное размагничивающее

поле определенной напряженности H_c , которая получила название *коэрцитивной силы* или *коэрцитивности* материала.

Площадь петель гистерезиса в промежуточных и предельном состояниях описывает рассеивание электрической энергии в процессе перемагничивания материала, которое называется *потерей на гистерезис* (см. ниже). Площадь петли гистерезиса зависит от свойств материала, его геометрических размеров и частоты приложенного магнитного поля (перемагничивания). По предельной петле гистерезиса определяют такие характеристики магнитных материалов, как индукцию насыщения B_s , остаточную индукцию B_c и коэрцитивную силу H_c .

Кроме зависимости $B(H)$, одним из важнейших свойств магнитных материалов является *кривая намагничивания* $M(B)$, которая показывает зависимость материала от индукции магнитного поля B . Начальная часть кривой $M(B)$ (полученная при изменении индукции магнитного поля от 0 до $+B$) показана на рис. 2.24.

Важнейшая характеристика технических магнитных материалов, работающих на переменном токе и в переменном магнитном поле, – *потери энергии на перемагничивание*. Они представляют собой необратимые потери электрической энергии, которая выделяется в материале в виде тепла. При перемагничивании ферромагнетиков в магнитном поле возникает несколько видов энергетических потерь. Потери на перемагничивание магнитного материала складываются из потерь на гистерезис и динамических потерь.

Потери на гистерезис создаются в процессе смещения стенок доменов на начальной стадии намагничивания (область смещения на кривой рис. 2.24). Вследствие неоднородности структуры магнитного материала на перемещение стенок доменов затрачивается магнитная энергия.

Динамические потери P вызываются частично вихревыми токами, которые возникают при изменении направления и напряженности магнитного поля, что также приводит к рассеиванию энергии. Потери на вихревые токи Фуко определяются соотношением

$$P = \frac{AB_s^2 f^2 d^2}{\rho}. \quad (2.8)$$

Как следует из (2.8), при заданной напряженности магнитного поля H тепловые потери на вихревые токи растут пропор-

ционально квадратам амплитуды магнитной индукции B_s , частоты магнитного поля f , толщины сердечника d и обратно пропорционально его удельному электрическому сопротивлению ρ . Из-за квадратичной зависимости от частоты магнитного поля данные потери на высоких частотах превосходят потери на гистерезис.

К динамическим потерям относят также *потери на последействие* P_{Π} , которые обусловлены остаточным изменением магнитного состояния после изменения напряженности магнитного поля. Этот вид потерь проявляется только на высоких частотах, и их величина зависит от состава и термической обработки материала. Потери на последействие (магнитную вязкость) необходимо учитывать при использовании ферромагнитных материалов в импульсном режиме.

В переменных магнитных полях появляется еще один вид потерь, связанный со сдвигом по фазе индукции B относительно напряженности прикладываемого внешнего магнитного поля H . В переменном магнитном поле магнитная проницаемость выражается комплексным числом:

$$\mu = \mu_1 + i\mu_2, \quad (2.9)$$

где μ_1 и μ_2 — действительная и мнимая часть магнитной проницаемости.

Потери энергии характеризуют также величиной тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta = \mu_2 / \mu_1$ (рис. 2.28).

Применяемые в электро- и радиотехнических устройствах и приборах материалы в зависимости от параметров петель

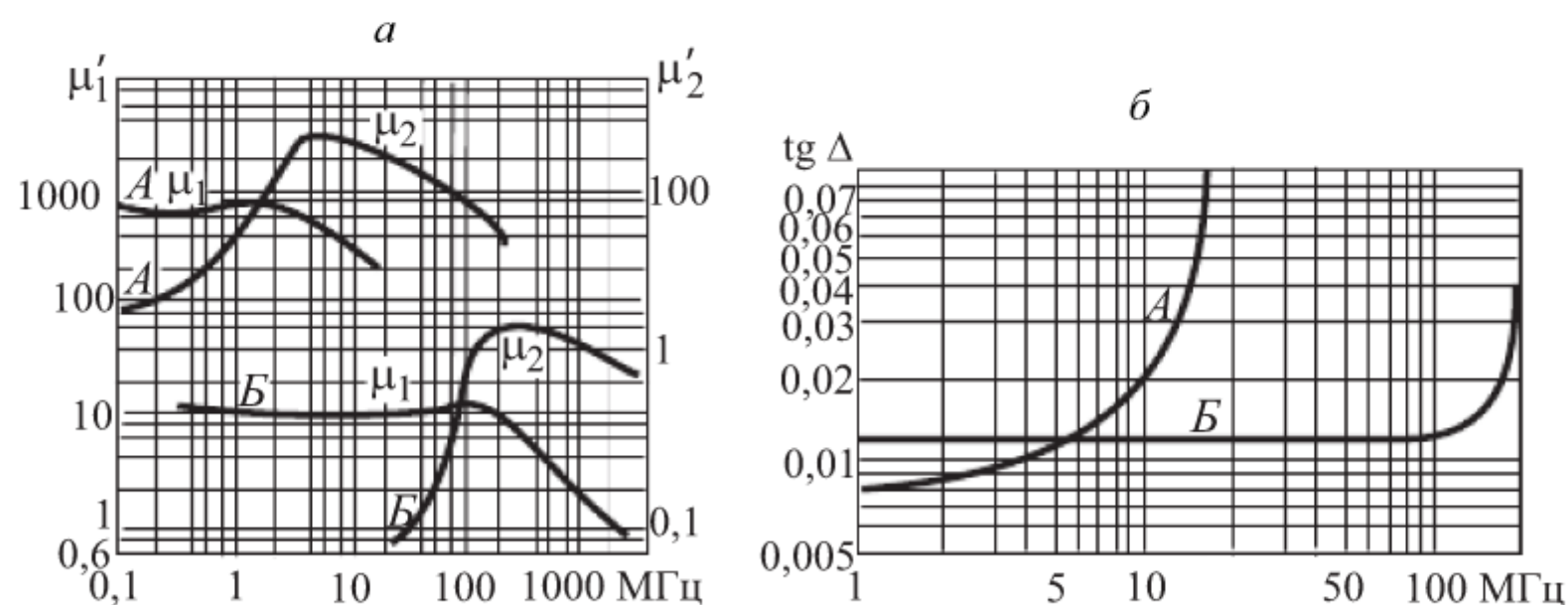


Рис. 2.28. Влияние частоты магнитного поля на действительную μ_1 и мнимую μ_2 части магнитной проницаемости (а) и тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ (б) разных видов железа:

A — технически чистое; B — карбонильное железо

гистерезиса принято разделять на магнитомягкие и магнитотвердые. При этом термины «магнитомягкие» и «магнитотвердые» не относятся к механическим свойствам магнитных материалов. Некоторые механически твердые материалы магнитомягкие, а механически мягкие материалы могут относиться к магнитотвердым. Основанием для деления магнитных материалов на два класса являются следующие особенности. Процессы намагничивания материалов обеих групп протекают одинаково: на первом этапе происходит смещение границ доменов, на втором – вращение однонаправленных магнитных моментов в доменах под действием намагничивающего поля; на третьем – парапроцесс (см. кривую на рис. 2.24). В соответствии с кривой намагничивания $M(B)$ смещение границ доменов требует меньших энергетических затрат, чем процессы вращения магнитных моментов и парапроцесс (насыщение). В *магнитомягких материалах* намагничивание происходит в основном за счет смещения границ доменов. *Магнитотвердые материалы* намагничиваются преимущественно на стадиях вращения атомных магнитных моментов и парапроцесса.

Форма петли гистерезиса, индукция насыщения B_s и остаточная индукция B_c в обеих группах материалов примерно одинаковы. У данных материалов существенно различаются коэрцитивные силы H_c . Так, для магнитотвердых материалов наибольшая коэрцитивная сила $H_c \approx 800$ кА/м, а для магнитомягких – наименьшая коэрцитивная сила $H_c \approx 0,4$ А/м, т.е. примерно в $2 \cdot 10^6$ раз ниже. Исходя из различий в коэрцитивной силе, принято условное разделение магнитных материалов на магнитомягкие и магнитотвердые.

2.9.1. Магнитомягкие металлы и сплавы

Основные требования к магнитомягким материалам – низкое значение коэрцитивной силы, высокая магнитная проницаемость, малые потери на перемагничивание и вихревые токи. Низкое значение коэрцитивной силы H_c позволяет им намагничиваться до насыщения даже в слабых магнитных полях. Для удовлетворения этих требований металлический материал должен обладать следующими основными свойствами:

- узкой петлей гистерезиса с малой площадью при высоких значениях индукции насыщения и небольшой коэрцитивной силой $H_c < 4$ кА/м;

- однородной (однофазной) структурой;
- минимальными механическими напряжениями;
- минимальным количеством примесей и включений;
- незначительной кристаллографической анизотропией.

Магнитомягкие материалы с округлой петлей гистерезиса применяются при работе в низкочастотных магнитных полях. Магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса можно использовать для изготовления устройств магнитной памяти.

В качестве магнитомягкого материала часто применяют технически чистое железо (иногда его называют армко-железом) с содержанием углерода не выше 0,025 вес.%. Для устранения внутренних напряжений и получения крупнозернистой микроструктуры сильнодеформированное листовое железо подвергают высокотемпературному отжигу в бескислородной атмосфере. Поскольку низкое удельное электрическое сопротивление технически чистого железа увеличивает потери на перемагничивание и вихревые токи, его использование ограничивается устройствами, работающими в постоянном магнитном поле (магнитопроводы, сердечники постоянных магнитов).

Более высокое электрическое сопротивление имеют электротехнические низкоуглеродистые стали ферритного типа, которые дополнительно легируют кремнием (до 0,8–4,8 вес.%). Кремний образует с α -железом легированный твердый раствор, поэтому существенно увеличивает его электросопротивление, что значительно снижает потери на вихревые токи. Один процент кремния повышает удельное сопротивление на 0,12 мкОм · м, но снижает B_s на 0,48 Тл. При отжиге кремний способствует росту зерен и тем самым несколько уменьшает H_c .

Введение кремния одновременно повышает магнитную проницаемость, а вследствие роста размеров зерен снижаются потери на гистерезис. Для уменьшения тепловых потерь сердечники и магнитопроводы из кремнистой стали изготавливают из тонких (менее 1 мм) листов с прослойками из изоляционных материалов. Однако при содержании около 4 вес.% Si кремнистая сталь становится хрупкой, что затрудняет получение тонких листов. Для снижения внутренних напряжений листовую электротехническую сталь после прокатки подвергают высокотемпературному (1373–1473 К) отжигу в вакууме или в атмосфере сухого водорода.

Современная технология производства высококачественной электротехнической стали предусматривает ее выплавку с минимальным содержанием углерода и заданным содержанием кремния, прокатку листа в горячем состоянии до толщины порядка 2,5 мм, отжиг при 1073 К и последующую холодную прокатку до толщины 0,35–0,50 мм. При большей холодной деформации (45–60%) сталь приобретает текстурированную, а при деформации порядка 10% – слаботекстурированную микроструктуру. Если прокатка проводится только в горячем состоянии, то текстура не образуется. В данном случае магнитные свойства стали вдоль и поперек оси прокатки будут одинаковы.

Основными деталями таких электротехнических узлов современных электростанций и систем передачи электроэнергии, как электродвигатели, генераторы, трансформаторы, дроссели, являются магнитопроводы. Обычно их собирают из отдельных изолированных друг от друга тонких листов. Широкое применение получили ленточные сердечники, навиваемые из тонкой ленты с межвитковой изоляцией из диэлектрического лака. К листовым и ленточным материалам предъявляется требование высокой пластичности, благодаря которой облегчается процесс изготовления изделий из них. В связи с этим после технологических операций (штамповки, резки и т.д.), используемых при изготовлении магнитопроводов с целью укрупнения зерен (во избежание внутренних напряжений), проводится отжиг стальных листов при температуре 1373–1473 К в атмосфере водорода.

Использование текстурированной электротехнической стали в производстве трансформаторов позволяет существенно снизить потери мощности и уменьшить размеры изделий. Помимо высокой магнитной проницаемости и малой коэрцитивной силы, магнитомягкие материалы должны обладать большой индукцией насыщения B_s , т.е. пропускать максимальный магнитный поток через заданную площадь поперечного сечения магнитопровода. Выполнение этого требования помогает уменьшить габаритные размеры и массу магнитных систем.

В ряде случаев для электроэнергетики и других применений (в системах охлаждения) требуются немагнитные материалы. В качестве заменителей бронзы, латуни и иных сплавов цветных металлов используют немагнитные стали и чугуны с аустенитной структурой, которая обеспечивается высоким содержанием марганца и никеля, расширяющих γ -область

структурной диаграммы. Немагнитными (точнее, парамагнитными) свойствами обладают стали таких марок, как 12Х18Н10Т, 10Х14Г14Н4Т, 40Г14Н9Ф2, 40Х14Н9ХЭЮФ2, которые упоминались в предыдущих параграфах.

По величине тепловых потерь и тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ определяются допустимые рабочие частоты, на которых могут работать материалы. Как видно из рис. 2.28, с ростом частоты поля μ_2 снижается интенсивнее, чем растет M_1 . С точки зрения рабочих частот, магнитомягкие материалы подразделяются на низко- и высокочастотные. Низкочастотные материалы изготавливаются из металлов и металлических сплавов. Высокочастотные материалы основаны на оксидах переходных металлов (в особенности, железа).

Низкочастотные магнитомягкие материалы подразделяют на низкочастотные с высокой индукцией насыщения B_s и низкочастотные с высокой магнитной проницаемостью μ (начальной μ_n и максимальной $\mu_{\max}$).

К материалам с высокой индукцией насыщения прежде всего относятся железо, а также нелегированные и легированные электротехнические стали. Благодаря большой магнитной индукции ($B_s \leq 2,15$ Тл), малой коэрцитивной силе ($H_c \leq 100$ А/м), достаточно высокой магнитной проницаемости ($\mu_{\max} \leq 79$ мГн/м) и хорошей технологичности их применяют в электротехнике для магнитных полей напряженностью от 10^2 до $5 \cdot 10^4$ А/м.

Магнитные свойства некоторых видов железа представлены в табл. 2.12. При содержании 0,02–0,04 вес.% С и остальных примесей в количестве не выше 0,6 вес.% железо обладает достаточно хорошими магнитными свойствами: $H_c = 64$ А/м и $\mu_{\max} = 9$ мГн/м. В процессе изготовления листового железа (прокат) в его кристаллической решетке возникает большое количество дислокаций. Последние ухудшают магнитные свойства вследствие торможения перемагничивания из-за зацепления (пиннинга) атомных магнитных моментов. Для устранения дефектов кристаллической структуры применяется отжиг в вакууме или в водороде. В табл. 2.12 приведены свойства отожженного железа разного типа. Существенное улучшение магнитных свойств железа можно получить после его очистки от углерода и примесей электролитическим методом. После переплавки в вакууме такое железо имеет почти на порядок более высокую магнитную проницаемость и пониженные значения H_c по сравнению с технически чистым железом.

Таблица 2.12. Магнитные свойства разных видов железа

Тип железа	С, вес. %	μ_{H}	μ_{max}	H_c , А/м
		мГн/м		
Карбонильное	0,005–0,01	4,0	26	6,4
Электролитическое переплавленное в вакууме	0,01	—	79	7,2
Электролитическое	0,02–0,025	0,8	19	28
Технически чистое	0,02–0,04	0,3	9	64

Карбонильное железо, содержащее наименьшее количество углерода и примесей, получают термическим разложением в вакууме карбонила $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с последующим спеканием полученного порошка железа. Карбонильное и электролитическое железо из-за сложной технологии используют только в изделиях небольших размеров.

Нелегированные электротехнические стали изготавливают теми же металлургическими способами, что и технически чистое железо. Содержание углерода и примесей в них допускается в тех же количествах, что и для железа. Некоторые магнитные свойства электротехнических сталей для электротехнической промышленности представлены на рис. 2.29.

Нелегированную сталь применяют в электротехнической промышленности в качестве магнитного материала. Однако, как отмечалось ранее, его низкое удельное электрическое сопротивление ($\rho < 0,1 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$) увеличивает тепловые потери при перемагничивании, что ограничивает использование лишь устройствами, работающими с постоянным магнитным полем. Электрическое сопротивление ферритной стали, как уже отмечалось, можно повысить легированием *кремнием*.

После технологических операций, необходимых для изготовления деталей магнитопроводов (резки, штамповки и др.), магнитные свойства сталей ухудшаются из-за роста коэрцитивной силы, что увеличивает потери на гистерезис. Для восстановления магнитных свойств применяют отжиг при температуре ниже температуры магнитного фазового превращения (1153–1173 К) в среде, предохраняющей от окисления и науглероживания. Если отжиг ведут в водороде, то это очищает сталь от вредных примесей, магнитные свойства улучшаются.

При использовании текстурованной анизотропной стали в силовых трансформаторах при совпадении направления про-

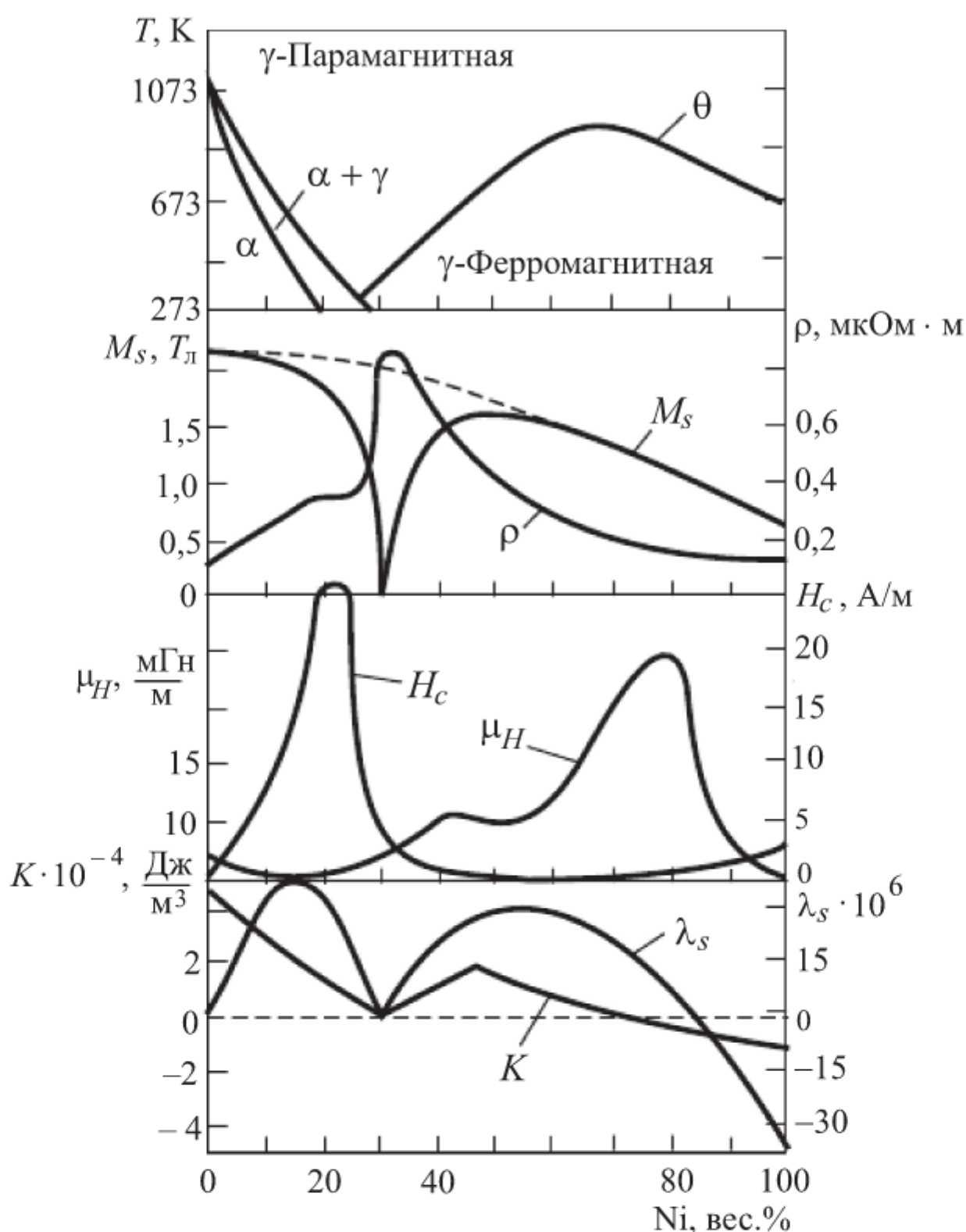


Рис. 2.29. Влияние состава на магнитные характеристики железоникелевых сплавов

катки с осевой линией сердечника трансформатора потери минимальны.

Легированные электротехнические стали используют в электротехнических изделиях, рассчитанных на работу при частотах до $f \leq 400$ Гц. Стали с более низким содержанием кремния применяют для сердечников, работающих при частотах до 100 Гц и напряженности поля $H \leq 5 \cdot 10^4$ А/м. Стали с повышенным содержанием кремния используют при частотах до 400 Гц, но в более слабых полях ($H \geq 10^2$ А/м).

Наибольшее значение B_s среди металлических ферромагнетиков имеют высоколегированные кобальтовые сплавы Fe–Co–V. Например, сплав 50КФ2, содержащий 50 вес.% Со и 2 вес.% V, обладает индукцией насыщения $B_s = 2,3$ Тл в магнитном поле напряженностью $H = 8$ кА/м. Железо в данном

поле имеет $B_s = 1,5$ Тл. Дефицитность кобальта ограничивает применение таких сплавов. Более высокими значениями индукции насыщения ($B_s < 3$ Тл) характеризуются редкоземельные металлы с высокими значениями атомных магнитных моментов.

С целью достижения больших значений индукций в очень слабых магнитных полях ($H \leq 10^2$ А/м) для материалов с высокой магнитной проницаемостью применяют сплавы типа Fe–Ni (пермаллой) и Fe–Al–Si (альсифер), которые отличаются высокой начальной магнитной проницаемостью.

Пермаллой с содержанием (45–83) вес.% Ni характеризуется хорошей магнитной проницаемостью ($\mu_n \leq 88$ мГн/м и $\mu_{\max} \leq 310$ мГн/м), что обеспечивает их намагничивание в слабых полях (см. рис. 2.28). Повышенное удельное электрическое сопротивление по сравнению с железом и никелем позволяет использовать пермаллои в радиотехническом оборудовании при частотах до 25 кГц. Малые коэрцитивные силы $H_c < 16$ А/м приводят к уменьшению потерь на гистерезис при перемагничивании. По значению индукции насыщения сплавы с повышенным содержанием никеля уступают железу и стали. В зависимости от состава величина индукции насыщения B_s изменяется в пределах 0,5–1,5 Тл. Большое достоинство пермаллоев – их высокая пластичность, что облегчает технологию получения из них тонких листов, лент и проволок, применяемых при изготовлении сердечников.

Магнитные свойства пермаллоев меняются под воздействием даже слабых внешних механических напряжений. При сжимающих напряжениях всего 5 МПа магнитная проницаемость уменьшается в 5 раз, а коэрцитивная сила возрастает в 2 раза. В связи с этим окончательно изготовленные детали надо подвергать термической обработке и в процессе сборки необходимо избегать ударов, сильной затяжки крепежными деталями (болтами, гайками) или сдавливания (например, обмоткой).

Магнитные свойства железоникелевых сплавов зависят от скорости охлаждения. Доказано, что у сплава, содержащего 75% Ni, при медленном охлаждении ниже 873 К неупорядоченный твердый раствор переходит в упорядоченный, что снижает магнитную проницаемость.

Термическая обработка пермаллоев проводится для удаления примесей, остаточных напряжений и укрупнения зерна. Она заключается в медленном нагреве их до температуры 1373–1423 К в среде, защищающей материал от окисления

(вакууме или водороде), затем выдержке при этой температуре 3–6 ч в зависимости от размера и массы и медленном охлаждении до 873 К (373 к/ч). При дальнейшем быстром охлаждении со скоростью порядка 673 к/ч упорядочения твердого раствора не происходит.

Все пермаллоидные сплавы по составу можно разделить на две группы: низконикелевые с содержанием 45–50 вес.% Ni, имеющие высокую магнитную проницаемость ($\mu_H \leq 4$ мГн/м) при относительно высокой индукции насыщения (1,5 Тл); высоконикелевые с содержанием 79–83 вес.% Ni с чрезвычайно высокой магнитной проницаемостью ($\mu_H \leq 35$ мГн/м), но меньшей индукцией насыщения (0,75 Тл).

Для улучшения электромагнитных и технологических свойств данные сплавы часто дополнительно легируют. Так, молибден и хром уменьшают чувствительность к остаточным напряжениям, одновременно повышая удельное электрическое сопротивление и магнитную проницаемость. Медь стабилизирует свойства, улучшает механическую обрабатываемость, повышает удельное электрическое сопротивление. Кремний и марганец увеличивают удельное электрическое сопротивление, а все легирующие элементы – магнитную проницаемость μ_H и $\mu_{\max}$.

Альсиферы – сплавы системы Fe–Al–Si – не содержат дорогих или дефицитных легирующих элементов. Сплав оптимального состава 9,6% Si и 5,4% Al обладает следующими свойствами: $\mu_H = 44$ мГн/м; $\mu_{\max} = 146$ мГн/м; $H_c = 1,76$ А/м; $\mu_0 M_s = 1,1$ Тл; $\rho = 0,81$ мкОм · м. Сплав имеет низкие потери на гистерезис. Практическому применению таких сплавов препятствуют высокие твердость и хрупкость, что делает их абсолютно недеформируемыми. Альсиферы обладают хорошими литейными свойствами, поэтому их используют для изготовления фасонных тонкостенных отливок.

2.9.2. Магнитотвердые сплавы

К магнитотвердым сплавам относятся материалы с высокими значениями коэрцитивной силы H_c и остаточной индукции B_s , которые должны сохраняться весьма длительное время. Магнитотвердые материалы с высокими H_c (в диапазоне 4–500 кА/м) трудно намагничиваются, но обладают высокими значениями намагниченности, широкой петлей гистерезиса и наличием однодоменных структур, возникающих в неболь-

ших объемах магнитного вещества. Они намагничиваются в сильных полях (выше 1000 кА/м), имеют большие потери при перемагничивании и остаточную индукцию 0,5–1 Тл.

Важной характеристикой магнитотвердых материалов является максимальная удельная магнитная мощность $W_{\max}$, которая в лучших материалах достигает значений порядка 70 кДж/м³. На рис. 2.30 представлены кривая 1 размагничивания $B(H)$ и кривая 2 зависимости удельной магнитной мощности от магнитного поля $W(H)$ при размагничивании.

Как видно, кривая $W(H)$ изменяется от 0 до некоторого значения $W_{\max}$ в поле напряженностью H_x , равной половине произведения определенных на кривой размагничивания значений индукции и напряженности $(B_x H_x)/2$. Бóльшая выпуклость кривой размагничивания $B(H)$ соответствует большей магнитной мощности. Размагничивание связано с теми же процессами смещения доменных стенок и вращением магнитных моментов, что и намагничивание. Необратимость данных процессов приводит к несовпадению кривых намагничивания и размагничивания, а при перемагничивании – к появлению петли гистерезиса. При различном химическом составе и структурном состоянии материала доля участия каждого из этих двух процессов различна, но для многих магнитотвердых материалов основным процессом при размагничивании, видимо, является процесс вращения магнитных моментов, который и определяет величины H_c , B_s и $W_{\max}$.

Магнитотвердые материалы обычно служат для изготовления постоянных магнитов. Классификация этих материалов осуществляется по способу их изготовления – литые, порошковые и деформируемые.

Высокими магнитными свойствами характеризуются литые железоникелевые сплавы типа альнико, или ЮНДК (табл. 2.13). Сплавы типа Fe–Ni–Al обычно с 12–35 вес.% Ni и 6,5–16 вес.% Al при нормальных температурах содержат в сво-

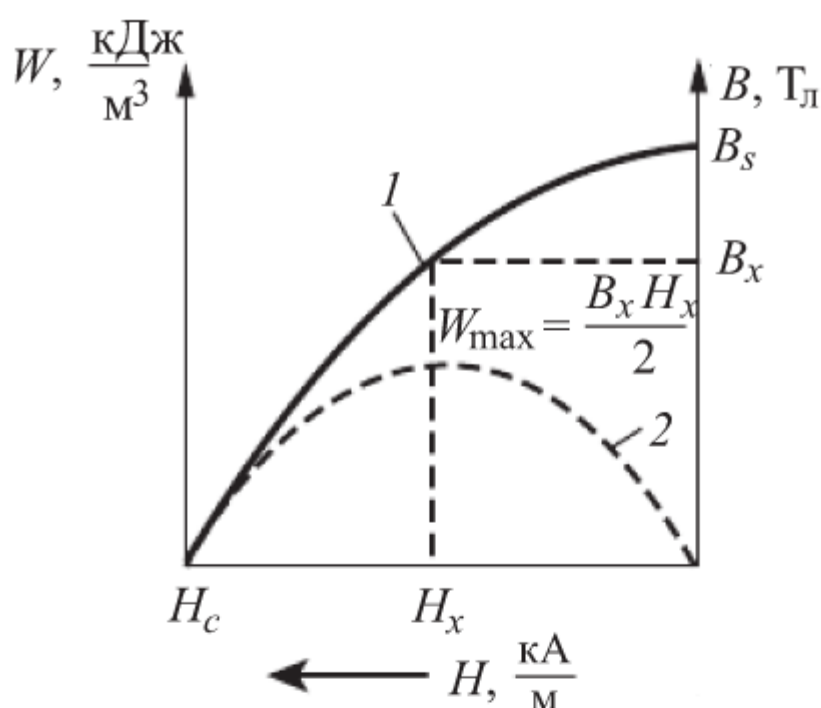


Рис. 2.30. Изменение магнитной индукции B и удельной магнитной мощности W при размагничивании магнитотвердого материала

Таблица 2.13. Химический состав и магнитные свойства некоторых литых сплавов типа альнико (ЮНДК) для постоянных магнитов

Сплав	Содержание элемента, вес. %					Магнитные свойства (не менее)		
	Ni	Al	Co	Cu	Другие элементы	$W_{\text{max}}^{\text{max}}, \text{ КДж/м}^3$	$H_c, \text{ кА/м}$	$B, \text{ Тл}$
ЮНДК31ТЗБА*	12–13,5	6,8–7,2	30,5–31,5	3,0–3,5	3–3,5 Ti 0,9–1,1 Nb	32	92	1,15
ЮНДК40Т8АА** ЮНДК35Т5БА	14–14,5	7,2–7,7	39–40,6	3–4	7–8 Ti 0,1–0,2 Si	32	145	0,9
ЮНДК35Т5АА ЮНДК35Т5БА	14–14,5	6,8–7,2	34,5–35,5	3,3–3,7	0,8–1,1 Nb 4,7–4,5 Ti	36 40	110 115	1,02 1,05
ЮНДК35Т5АА	14–14,5	7–7,5	34–35	2,5–3,0	5,0–5,5 Ti 0,1–0,2 Si	40	115	1,05

*Буквы «БА» означают, что сплавы имеют столбчатую структуру.

**Буквы «АА» означают, что сплавы имеют монокристаллическую структуру.

ей структуре ферромагнитную фазу β_1 с большим количеством железа, вкрапленную в слабоферромагнитную фазу β_2 . При термической обработке высокотемпературная фаза β испытывает превращение $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$, в результате чего удается получить однодоменные кристаллы ферромагнитной фазы β_1 пластинчатой формы (рис. 2.31, а), которая обеспечивает большие значения H_c , B_s и $W_{\max}$.

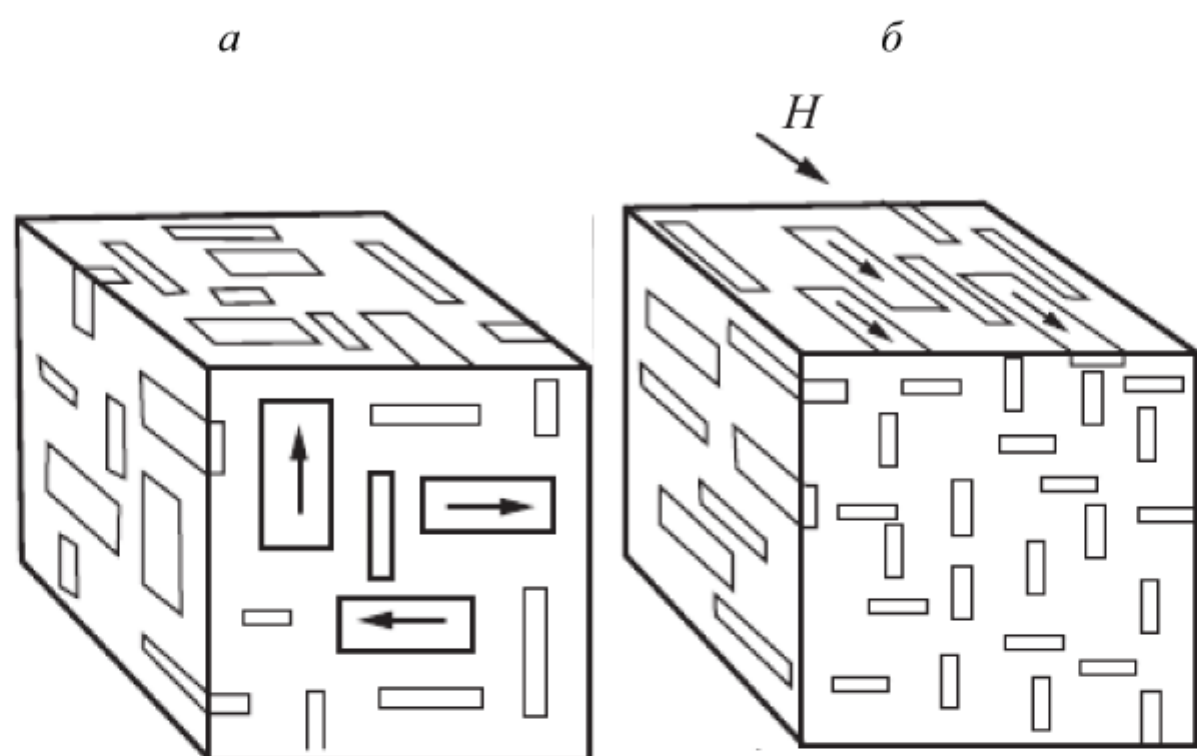


Рис. 2.31. Ориентация вторичных фаз в сплаве альнико (ЮНДК) при охлаждении после закалки без магнитного поля (а) и в магнитном поле (б)

Закалка включает нагрев до температуры 1473–1553 К (в зависимости от состава) и охлаждение с определенной скоростью (своей для каждого сплава), обеспечивающей наибольшую дисперсность выделений фазы β_1 . При последующем отпуске при температуре 863–923 К происходит дополнительный распад фаз и, соответственно, улучшение магнитных свойств сплавов.

Для повышения магнитных свойств магнитотвердые сплавы типа альнико (впрочем, как и других типов) должны иметь неравновесную структуру, характеризующуюся значительными внутренними напряжениями, и мелкое зерно. Однако недостатками данных сплавов являются их высокая твердость, хрупкость и плохая обрабатываемость. Именно поэтому для изготовления из них магнитов используют литые заготовки, которые затем обрабатывают шлифованием.

Для производства небольших и точных по размерам магнитов из сплавов типа альнико применяют методы порошковой металлургии – спекания порошков и термической обработки. По составу спеченные сплавы близки к литым, но они легче обрабатываются, хотя по магнитным свойствам несколько уступают им.

Высокие параметры магнитов получают из сплавов с большим содержанием кобальта (до 25–50 вес.%), к которым относятся *пермендюр* (50 вес.% Fe + 50 вес.% Co) и *перминвар* (45 вес.% Ni + 25 вес.% Co + 23 вес.% Fe).

Для улучшения свойств магнитотвердых железоникелевых сплавов их дополнительно легируют такими элементами, как Cu, Ti и Nb. Все они улучшают магнитные свойства, а Cu снижает их разброс при неизбежных колебаниях состава.

Дополнительное легирование небольшим количеством Mo, V или Cr также существенно улучшает их свойства. К таким сплавам относятся сплавы типа *гиперко* 5-HS (49,5 вес.% Fe + 48,5 вес.% Co + 2 вес.% V) и типа *кровак* (с добавками хрома), которые успешно конкурируют со сплавами альнико (ЮНКД).

Магнитные свойства улучшаются при охлаждении сплава после закалки в сильном магнитном поле (рис. 2.31, б). В данном случае пластинки из β_1 -фазы в результате магнитострикционных напряжений растут вдоль поля и векторы намагничивания ориентируются в том же направлении. Материал после термической обработки приобретает магнитную анизотропию (рис. 2.31, б), что значительно увеличивает H_c и $W_{\max}$. Наибольший эффект от такой термомагнитной обработки (до 80%) получен на сплавах с повышенным содержанием кобальта. Магнитные свойства некоторых промышленных сплавов данного типа приведены в табл. 2.14.

Таблица 2.14. Магнитные свойства литых сплавов типа Fe–Ni–Co–Al, (альнико), используемых при изготовлении магнитов

Состав	$W_{\max}$, КДж/м ³	H_c , кА/м	B , Тл	Магнитная анизотропия	Форма зерен
ЮНД4	3,6	40	0,5	Нет	Равноосная
ЮНД8	5,1	44	0,6	Нет	То же
ЮНДК18	9,7	55	0,9	Есть	>>
ЮНДК35Т5Б	16	96	0,75	Есть	>>
ЮНДК35Т5БА	36	110	1,02	Есть	Столбчатая

Значительное улучшение магнитных свойств литых сплавов типа альнико можно получить, создавая в них столбчатые кристаллиты путем кристаллизации в магнитном поле при направленном отводе тепла. В данном случае кристаллиты полу-

чаются вытянутыми вдоль оси легкого намагничивания. Благодаря анизотропии формы зерен сплавы такого типа приобретают высокие значения H_c и B_s , а увеличение выпуклости кривой размагничивания приводит к увеличению $W_{\max}$ (рис. 2.32).

К недостаткам литых сплавов Fe–Ni–Al относятся их повышенная хрупкость и высокая твердость, что исключает все виды обработки, кроме шлифования. Этих недостатков лишены сплавы Fe–Ni–Al, полученные спеканием порошков металлов при температуре 1573 К в атмосфере аргона или в другой защитной атмосфере. Для обеспечения высоких значений B_s и $W_{\max}$ сплавы не должны быть пористыми, для чего используют мелкодисперсные и желательно неравноосные порошки. Магнитные свойства некоторых типов спеченных сплавов (после тех же видов термической и термомагнитной обработки, которые применяют и для литых сплавов) приведены в табл. 2.15. Такие сплавы используют для мелких и точных по размеру магнитов. По составу спеченные металлокерамические сплавы близки к литым, но по магнитным свойствам несколько уступают им.

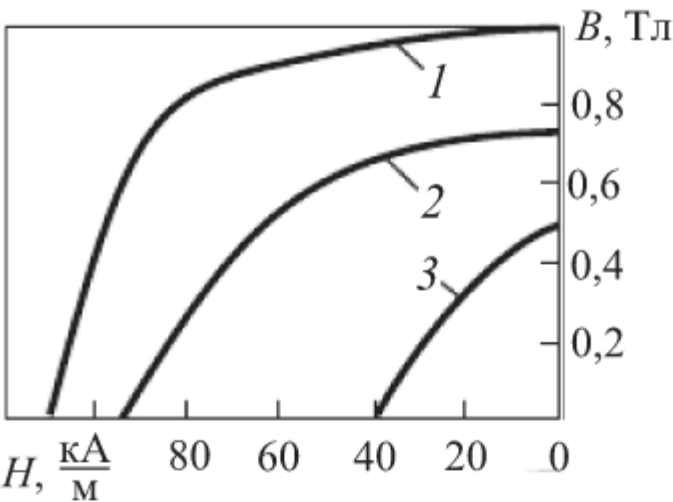


Рис. 2.32. Кривые размагничивания литых сплавов альнико:
1 – ЮНДК35Т5БА; 2 – ЮНДК35Т5Б;
3 – ЮНД4

Таблица 2.15. Магнитные свойства сплавов типа Fe–Co–Al, используемых при изготовлении магнитов и полученных методами порошковой металлургии

Состав	$W_{\max}$, КДж/м ³	H_c , кА/м	B , Тл	Магнитная анизотропия
ММК1	3	24	0,6	Нет
ММК6	5	44	0,65	Нет
ММК7	10,5	44	0,95	Есть
ММК11	16	118	0,7	Есть

Среди деформируемых магнитотвердых материалов часто используют высокоуглеродистые стали со структурой мартенсита, содержащие около 1 вес.% С. Для улучшения свойств их дополнительно легируют хромом (3 вес.%) – стали типа

ЕХ3, а также одновременно хромом и кобальтом – стали типа ЕХ5К5 (по 5 вес.% Cr и Co), ЕХ9К15М2 (9 вес.% Cr + 15 вес.% Co) или типа *хромко* 30ХК25 (30 вес.% Cr + 25вес.% Co) (табл. 2.16).

Таблица 2.16. Магнитные свойства деформируемых сталей и сплавов, используемых при изготовлении магнитов

Тип сплава			$W_{\max}$, КДж/м ³	H_c , кА/м	B , Тл	Маг- нитная анизотропия
Сплав	Состав, вес. %	Марка				
Хромко	45Fe + 30Cr + 25Co	30ХК25	7,7	56	0,8	Нет
Хромко	45Fe + 30Cr + 25Co	30ХК25	16,3	62	0,9	Есть
Викал- лой	35Fe + 13Cr + 52Co	52К13Ф	8,8	28	0,6	Есть
Кунико	50Cu + 21Ni + 29Co	–	6,5	36	0,53	Нет
Кунифе	60Cu + 20Ni + 20Fe	–	6,7	47	0,55	Есть
Плати- накс	78Pt + 22Co	ПлК78	40	320	0,80	–

Хорошие магнитные свойства сталей обеспечиваются тем, что их структура после закалки и низкотемпературного отпуска содержит мелкодисперсные неферромагнитные включения цементита. Относительно высокое значение H_c определяется наличием анизотропии формы мелких кристаллитов мартенсита (в виде пластинок, см. рис. 2.31) и большим количеством неферромагнитной фазы Fe₃C. Образование больших упругих напряжений в результате получения пересыщенного твердого раствора, каким является мартенсит, создает дополнительно магнитоупругую анизотропию.

Достоинства сталей для постоянных магнитов – низкая стоимость и высокая технологичность (возможность горячей обработки давлением и резанием). В связи с этим такие стали успешно используются в магнитах больших размеров.

Стали склонны к магнитному и, в особенности, структурному старению. Их дополнительно легируют хромом, кобальтом и молибденом, однако магнитная мощность остается невысокой (табл. 2.16). Тем не менее механическая и температурная стабильность постоянных магнитов в данном случае улучшается.

Стали типа хромко и сплавы типа кунифе, викаллой хорошо обрабатываются давлением, что позволяет производить из них тонкие ленты и проволоки. Хорошие магнитные свойства получают после закалки и старения. Это объясняется мелкодисперсной структурой ферромагнитных фаз в немагнитной основной фазе. В процессе пластической деформации в них возможно формирование кристаллографической текстуры, что дополнительно улучшает магнитные свойства. Платинакс (сплав кобальта с платиной) характеризуется высоким значением H_c , а его магнитная мощность близка по значению к $W_{\max}$ литых сплавов типа альнико. Единственный недостаток сплава – содержание драгоценного металла, что ограничивает его применение.

Среди магнитных материалов существуют сплавы, значительно изменяющие свои размеры под действием магнитного поля.

К материалам такого рода относятся сплавы с *большим коэффициентом магнитострикции*. Эти сплавы применяют для сердечников преобразователей магнитных колебаний в ультразвуковые, для изготовления звукозаписывающих головок, в установках для обработки твердых материалов и др. Кроме большого коэффициента магнитострикции, данные сплавы должны обладать малой коэрцитивной силой и высоким удельным электрическим сопротивлением.

Наибольшей магнитострикцией обладает никель $\lambda = -3,7 \cdot 10^{-5}$. Благодаря высокой пластичности он используется в виде тонких листов (толщиной 0,1 мм и менее), характеризуется малым электрическим сопротивлением (0,08 мкОм · м), следовательно, применим для низких частот.

Высокая магнитострикция наблюдается у сплава железа с 13% Al ($\lambda = 4,5 \cdot 10^{-5}$). Он имеет значительно более высокое электрическое сопротивление (0,96 мкОм · м), поэтому при тех же потерях его пластины могут быть в 2–3 раза толще, чем пластины никеля. Коэффициенты магнитострикции выше у сплавов железа, содержащих 50% Co ($\lambda = 7,0 \cdot 10^{-5}$), которые используют для преобразователей большой мощности. У сплава железа с платиной наиболее высокий коэффициент магнитострикции ($\lambda = +2,04 \cdot 10^{-4}$), но из-за этого сплав весьма дорогостоящий.

В случае с термомагнитными сплавами уменьшение интенсивности намагничивания с повышением температуры приводит к изменениям магнитного потока в магнитных устройствах.

В связи с этим, чтобы компенсировать ошибки приборов, обусловленные изменением магнитного потока при изменении температуры, в магнитную цепь вводят шунты. Магнитная индукция ферромагнетиков очень резко изменяется вблизи точки Кюри, следовательно, материал шунта должен иметь температуру точки Кюри в интервале рабочих температур. Данным условиям удовлетворяет сплав железа с содержанием никеля порядка 30–35%, который перестает быть ферромагнитным при температуре 373 К. Введение хрома или алюминия дополнительно снижает температуру Кюри этого сплава.

2.10. Металлические материалы с особыми электрическими свойствами

Электротехнические материалы – материалы, характеризующиеся определенными свойствами по отношению к электромагнитному полю и применяемые в технике с учетом этих свойств. Электротехнические материалы подвергаются воздействию как постоянных электрических и магнитных полей по отдельности, так и в их совокупности (в случае переменного электромагнитного поля). Подавляющее большинство данных материалов, используемых при воздействии постоянного электрического либо магнитного поля, являются немагнитными. Среди немагнитных и магнитных электротехнических материалов следует различать проводниковые, полупроводниковые и практически непроводниковые (диэлектрические), так как это определяет частотный диапазон их применения.

Проводниковыми называют материалы (как правило, металлические), главным электрическим свойством которых является высокая (по сравнению с другими электротехническими материалами) удельная электропроводность. Их применение в технике обусловлено в основном этим свойством, определяющим высокую электрическую проводимость в широком интервале температур. Полупроводниковые и диэлектрические (изолирующие) материалы будут рассмотрены далее.

В первой половине XX в. вопрос выбора электротехнических материалов для тех или иных электрических устройств был сравнительно простым. В качестве проводников использовались только медь и алюминий, а для электрической изоляции применялись в первую очередь природные материалы (древесина, шелк, растительные масла, натуральный каучук,

природные смолы, каменные материалы и др.). В настоящее время условия, в которых работают электротехнические материалы в электрических устройствах энергетики, резко изменились. Увеличились рабочие напряжения, удельные мощности и геометрические размеры энергетических устройств (электрических турбин, электродвигателей, воздушных и кабельных линий электропередач). Повысились рабочие температуры, связанные с самим функциональным назначением устройств (электрических печей, силовой электроники и т.п.), что часто существенно ухудшает условия работы электротехнических материалов.

В связи с микроминиатюризацией управляющей и измерительной электронной техники, наоборот, требуется использование электротехнических компонентов, обладающих очень малыми размерами (микронными, субмикронными, наноразмерными). Это делает, в частности, необходимым применение материалов с весьма малыми тангенсами угла потерь, так как снижение массогабаритных показателей изделий электроники требует уменьшения их мощности в целом. Кроме того, в так называемой управляющей электронике приходится иметь дело с высокими и сверхвысокими частотами и с ужесточением требований к временной стабильности параметров электротехнических материалов. Наряду с повышенными рабочими температурами некоторые электротехнические устройства (например, специальные трансформаторы) работают при криогенных температурах (криопроводники, сверхпроводники) либо испытывают «термоудары» в виде резких изменений температуры.

В ряде случаев электротехническим материалам приходится работать в условиях повышенной влажности, влияния химически активных сред, больших механических воздействий (в частности, ударов и вибраций) и пр. В ядерной энергетике они могут испытывать дополнительное воздействие ионизирующих излучений. Вышеперечисленные факторы, которые способны оказывать чрезвычайно вредное воздействие на свойства электротехнических материалов, часто действуют одновременно и в различных комбинациях (например, в электротехническом и электронном оборудовании энергетических систем на атомных и тепловых станциях, энергетических агрегатах крупных морских судов, аэрокосмических летательных аппаратах дальнего космоса, магнитогидродинамических генераторах и др.).

Одновременно с ужесточением условий эксплуатации существенно повышаются требования к надежности работы электротехнических устройств и управляющей электронной аппаратуры, в очень большой степени определяемой качеством их компонентов (электрической изоляции, контактных соединений, активных элементов). Все это значительно усложняет выбор электротехнических материалов, пригодных в каждом конкретном случае применения, и требует либо разработки новых материалов, без использования которых многие современные электротехнические устройства вообще не могут быть созданы, либо определения возможности улучшения рабочих характеристик ранее известных электротехнических материалов в новых условиях работы.

Для того чтобы разрабатывать новые электротехнические материалы либо улучшать свойства уже известных, необходимо изучить те физические явления, которые имеют место в материалах при воздействии на них электромагнитного поля, и установить ключевые параметры, количественно определяющие их функциональные свойства.

Развитие материаловедения как науки показывает, что только системное изучение взаимосвязи электромагнитных характеристик веществ с их атомным строением, химическим и фазовым составом позволяет получать новые материалы с заранее заданными свойствами. Такой подход к разработке новых материалов заменил собой прежнюю практику изыскания новых материалов путем применения несистематических попыток случайного нахождения новых рецептов и технологических процессов.

В качестве проводников электрического тока могут быть использованы как твердые тела, так и жидкости, а при соответствующих условиях и газы. Важнейшими практически применяемыми в электротехнике и электронике твердыми проводниковыми материалами являются металлы и их сплавы. Единая классификация металлических электротехнических материалов отсутствует, поэтому будут рассмотрены их следующие основные группы: материалы с высокой электрической проводимостью; материалы с высоким удельным электросопротивлением; контактные материалы; крио- и сверхпроводники.

В электротехнике используются два типа проводниковых (обычно немагнитных) металлических материалов:

- первый тип материалов имеет минимальное электросопротивление — при нормальной температуре не более $0,05 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Включает ряд технически чистых металлов (медь, алюминий, серебро), а также некоторые виды латуней или бронз (когда кроме низкоомности, еще нужна и механическая прочность и упругость). Чистые металлы с наименьшим удельным сопротивлением применяются при изготовлении обмоток электрических машин и трансформаторов, монтажных проводов, кабелей и пр.;

- второй тип объединяет высокоомные сплавы, которые при нормальной температуре характеризуются удельным электросопротивлением не менее $0,3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Используются для изготовления резисторов и в точном приборостроении, а также для преобразования электрической энергии в тепловую. К высокоомным сплавам относятся обычно электротехнические стали и другие типы сплавов на основе железа, никеля и кобальта. Они применяются в виде проволок и лент для изготовления электронагревательных элементов, реостатов, потенциометров, добавочных сопротивлений, нитей ламп накаливания и т.д.

Электропроводность металлов. Среди твердых электротехнических материалов металлы и сплавы занимают важнейшее место. Из ч. 1 данного пособия следует, что низкое удельное электросопротивление ρ металлов обусловлено в основном значительной концентрацией свободных электронов (не менее одного на атом), а также достаточно высокой их подвижностью μ . Высокие значения подвижности свободных электронов достигаются тогда, когда металлы содержат минимальное количество дефектов и примесей, которые способствуют рассеянию электронов.

Металлические проводники электрического тока работают в широкой области температур (от криогенных до температур плавления). В связи с этим в их электротехнических применениях важную роль играют температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$, которое в целом увеличивается с ростом температуры. Поскольку концентрация электронов у металлов практически не зависит от температуры (в отличие от полупроводников и диэлектриков), температурный ход $\rho(T)$ у них определяется изменением механизмов рассеяния электронов при варьировании температуры, т.е. температурной зависимостью их подвижности $\mu(T)$. Схематический вид $\rho(T)$ металлов в широкой области температур представлен на рис. 2.33. Как видно, существует несколько характерных температур, при

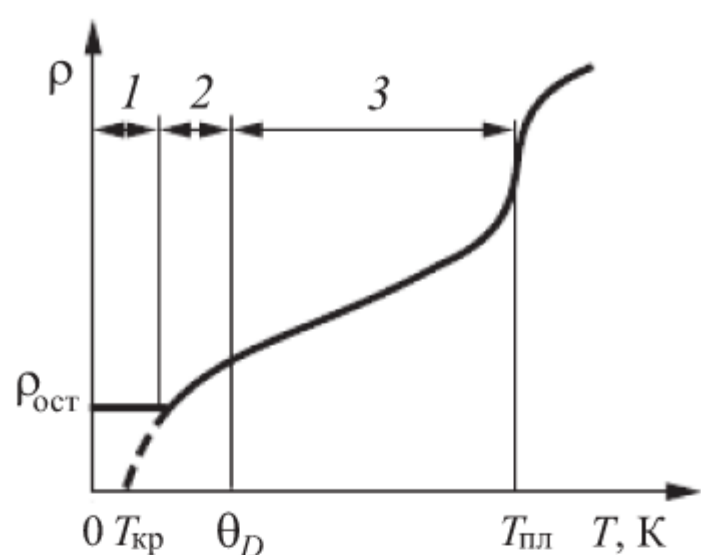


Рис. 2.33. Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры в нормальных металлах (сплошная линия) и сверхпроводниках (штриховая линия)

которых меняется характер рассеяния электронов и происходит достаточно существенное изменение температурного хода $\mu(T)$ и $\rho(T)$. К таким температурам относятся температура плавления $T_{\text{пл}}$, температура Дебая θ_D и критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_{\text{кр}}$. Напомним рассмотренные в ч. 1 свойства механизмов рассеяния электронов в разных температурных интервалах, которые определяют особенности кривых $\rho(T)$ на рис. 2.33.

У нормальных металлов, не обладающих сверхпроводимостью, при низких температурах из-за наличия примесей и дефектов наблюдается область остаточного сопротивления $\rho_{\text{ост}}$ (область 1 на рис. 2.33), почти не зависящая от температуры. Величина остаточного удельного сопротивления тем меньше, чем совершеннее кристаллическая структура металла и, следовательно, выше подвижность электронов.

У металлов, обладающих сверхпроводимостью, ниже критической температуры сверхпроводящего перехода $T_{\text{кр}}$ электрическое сопротивление исчезает. Схематическое изображение хода $\rho(T)$ непосредственно перед достижением $T_{\text{кр}}$ показано штриховой кривой в области 1 на рис. 2.33.

Быстрый рост удельного сопротивления нормальных металлов при низких температурах вплоть до температуры θ_D (область 2 на рис. 2.33) может быть объяснен увеличением рассеяния электронов на фононах (тепловых колебаниях атомов кристаллической решетки), энергия и число которых растут в области температур $0 < T < \theta_D$. В области температур $T < \theta_D$ удельное сопротивление увеличивается с температурой по закону $\rho(T) \sim T^n$ ($n = 3-5$). При $T > \theta_D$, когда фононный спектр возбужден полностью, увеличение амплитуды колебаний атомов с ростом температуры приводит к линейному росту сопротивления в области 3 на рис. 2.33 (примерно до $T_{\text{пл}}$). При переходе в жидкое состояние у большинства металлов удельное сопротивление увеличивается в 1,5–2 раза (хотя у некоторых металлов, например у висмута и галлия, оно наоборот уменьшается, см. ч. 2).

Реальные температурные зависимости удельного электро-сопротивления от температуры для некоторых металлов представлены на рис. 2.34.

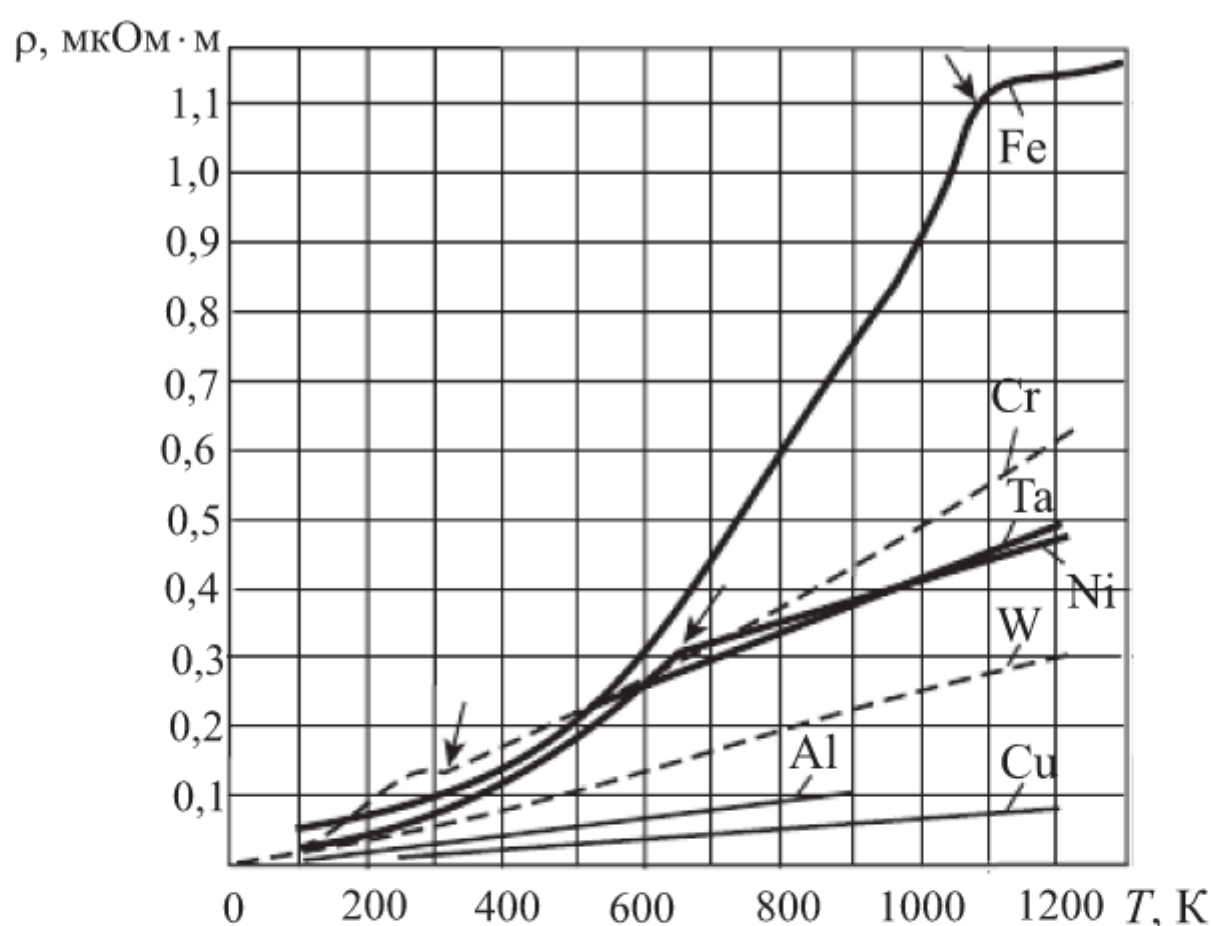


Рис. 2.34. Зависимость удельного электрического сопротивления некоторых чистых металлов от температуры

Основными характеристиками многих электротехнических металлических материалов являются температурный коэффициент сопротивления (ТКС):

$$\alpha_{\rho} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT},$$

а также его среднее значение. Последнее определяется соотношением

$$\bar{\alpha}_{\rho} = \frac{1}{\rho_{\text{ср}}} \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2 - T_1},$$

где $\rho_{\text{ср}} \approx (\rho_1 + \rho_2)/2$.

В области 3 (см. рис. 2.33), где наблюдается линейная зависимость электросопротивления $\rho(T)$, можно использовать выражение

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_{\rho} (T - T_0)],$$

где ρ_0 и α_{ρ} – удельное электросопротивление и ТКС в начале температурного диапазона измерения T_0 .

В результате внешних воздействий (холодной пластической деформации, закалки, облучения частицами высоких энергий) в кристаллической решетке металлов появляются различного рода дефекты (вакансии, междоузельные атомы, дислокации, преципитаты новых фаз, поры и др.). В данном случае электросопротивление металлов возрастает (иногда весьма значительно) вследствие рассеяния электронов на этих искажениях кристаллической решетки. Например, растяжение на 10% проволок из технических алюминия, железа, меди и серебра вызывает увеличение сопротивления при температуре 273 К на 0,4; 0,3; 0,55; 0,5% соответственно. В результате отжига при повышенной температуре (на стадии отдыха, см. ч. 2) дефекты аннигилируют и электросопротивление уменьшается.

Для описания влияния малых добавок примесей на электросопротивление металлов используют эмпирическое правило Маттиссена, проиллюстрированное на рис. 2.35 на примере меди. Как видно, температурные зависимости удельного сопротивления чистого металла и его разбавленных сплавов, со-

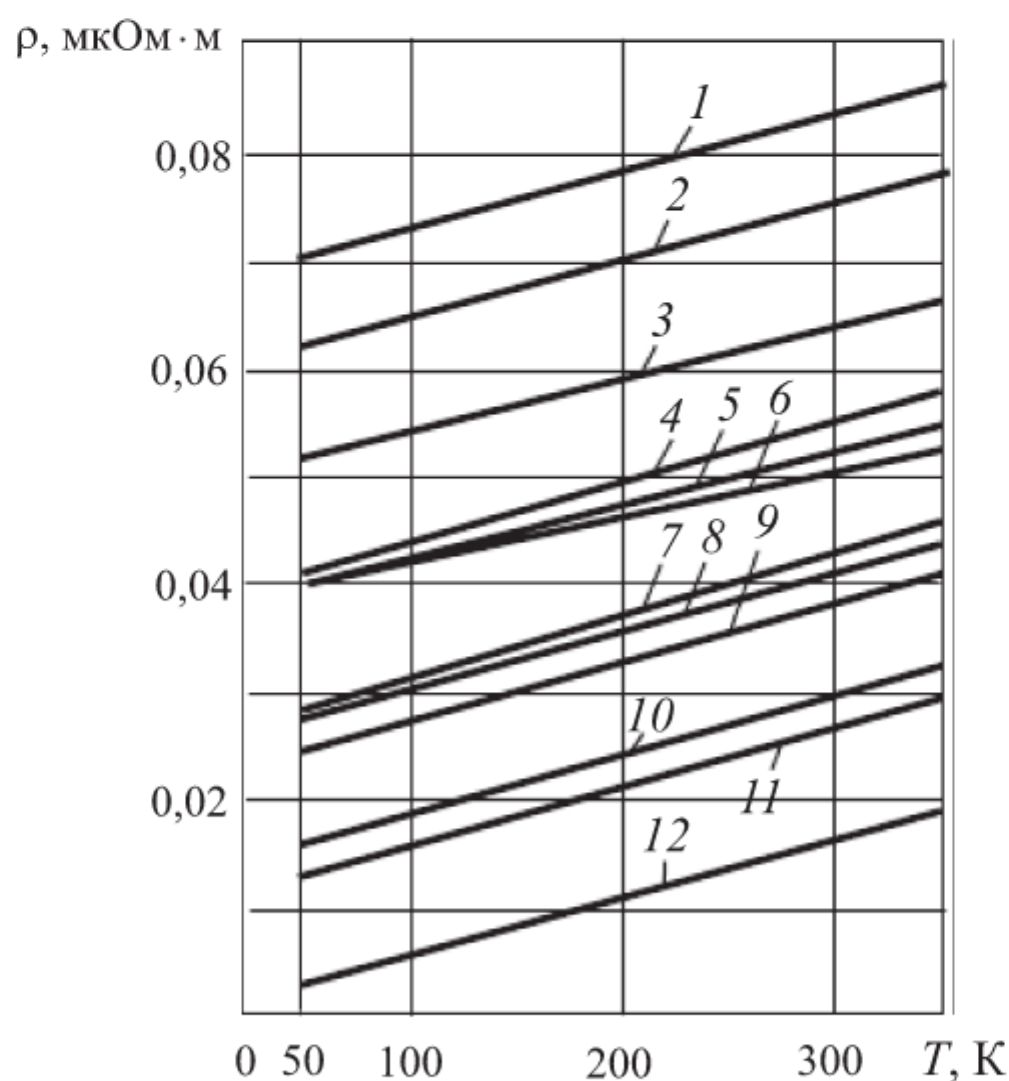


Рис. 2.35. Зависимость удельного сопротивления ρ меди с примесями от температуры выше температуры Дебая:

1 — 1,01 ат. % As; 2 — 1,13 ат. % Sb; 3 — 0,87 ат. % Fe; 4 — 3,32 ат. % Ni; 5 — 0,61 ат. % Fe; 6 — 1,20 ат. % Mn; 7 — 2,16 ат. % Ni; 8 — 0,89 ат. % Sn; 9 — 0,403 ат. % Sb; 10 — 1,12 ат. % Ni; 11 — 1,03 ат. % In; 12 — чистая медь; сплавы меди (твердые растворы)

державших не более нескольких атомных процентов примесей, практически одинаковы, во многих случаях представляя собой систему эквидистантных линий. Это означает, что удельное сопротивление ρ сплава с небольшим содержанием примеси (или дефектов) состоит из двух независимых вкладов $\rho_{\text{чист}}$ и $\rho_{\text{ост}}$. Вклад $\rho_{\text{чист}}$ — сопротивление чистого металла, которое зависит от температуры, а $\rho_{\text{ост}}$ — постоянная добавка, обусловленная рассеянием носителей заряда на примесях и дефектах (остаточное сопротивление). Аналитически правило Матиссена можно записать в следующем виде:

$$\rho(T) \approx \rho_{\text{ост}} + \rho_{\text{чист}}(T),$$

где $\frac{d\rho}{dT} = \frac{d\rho_{\text{чист}}}{dT}$.

Наилучшим образом данному правилу подчиняются сплавы с непереходными металлами (на рис. 2.35 они соответствуют кривым 1, 8, 9, и 11 для сплавов меди с индием, сурьмой, оловом, мышьяком соответственно). Для сплавов, в состав которых входят переходные металлы, правило Матиссена может нарушаться. Как видно из рис. 2.35, кривые 3, 4, 5, 6, 7 для сплавов с никелем, марганцем, железом несколько отклоняются от линейности.

Природа правила Матиссена обусловлена тем, что при незначительном содержании второго компонента разбавленного твердого раствора (не выше 2–4 ат.%) величина $\rho_{\text{ост}}$ сплавов на основе меди, алюминия и других непереходных металлов возрастает прямо пропорционально концентрации примесей, тогда как их температурно-зависимая часть не меняется. Эксперименты показывают, что чем больше разница валентностей растворителя и растворенного металла, тем сильнее увеличивается остаточное сопротивление.

2.10.1. Высокопроводниковые металлические материалы

В качестве проводниковых материалов чаще всего применяют такие чистые или технически чистые металлы, как медь и алюминий, а в некоторых особо ответственных случаях — серебро. Отдельную группу проводниковых материалов составляют сверхпроводники (они будут рассмотрены ниже). Некоторые свойства технически чистых металлов приведены в табл. 2.17.

Таблица 2.17. Температуры плавления и некоторые усредненные физические свойства технически чистых металлов для температуры 293 К

Металл	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^3$	Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/м} \cdot \text{К}$	Удельное электросопротивление, $\text{мкОм} \cdot \text{м}$	Тепловой коэффициент удельного сопротивления, К^{-1}
Ртуть	–234,1	13,6	10	0,955	0,0009
Олово	505	7,31	65	0,12	0,0044
Литий	459	0,53	71	—	—
Кадмий	594	8,65	93	0,076	0,0042
Цинк	693	7,14	111	0,069	—
Алюминий	930	2,70	209	0,028	0,0042
Серебро	1234	10,5	415	0,016	0,0040
Золото	1336	19,3	293	0,024	0,0038
Медь	1356	8,94	167	0,072	0,0043
Титан	1998	4,5	15	0,48	0,0033
Платина	2043	21,4	134	0,105	0,0023
Молибден	2893	10,2	151	0,067	0,0046
Рений	3453	20,5	71	0,21	0,0032
Вольфрам	3663	19,3	168	0,055	0,0045

Проводниковые металлы, кроме высокой электрической проводимости (малое электрическое сопротивление), должны иметь достаточную прочность, пластичность (определяет технологичность), а также коррозионную стойкость в атмосферных условиях и в некоторых случаях высокую износостойкость. Также металл должен хорошо свариваться и подвергаться пайке для получения соединения высокой надежности и электрической проводимости.

Серебро является одним из наиболее дефицитных проводниковых металлов, но достаточно широко применяемых в электротехнике и электронике для изготовления высокочастотных кабелей, защиты медных проводников от окисления, в электродах некоторых типов керамических и слюдяных конденсаторов, электрических контактах (где оно используется в сплавах с медью, никелем или кадмием), высоко- и среднетемпературных припоях типа ПСр-10, ПСр-25 и др. Серебро марки Ср999–999,9 содержит не более 0,1 вес.% при-

месей и имеет удельное электрическое сопротивление не выше $0,015 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, а также высокую теплопроводность ($\sim 400 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$). Механические характеристики серебра невысоки – твердость по Бринелю достигает 25 МПа (немного выше, чем у золота), предел прочности при разрыве не более 200 МПа , а относительное удлинение при разрыве может составлять 50% . По сравнению с золотом и платиной серебро имеет более низкую химическую стойкость. Высокая способность к диффузии в различные контактирующие с серебром материалы часто ограничивает его применение.

Мягкая отожженная медь марки ММ наиболее широко применяется в производстве обмоточных и монтажных проводов, а также кабелей, волноводов и т.д. При изготовлении контактных проводов, шин распределительных устройств, коллекторных пластин электрических машин используется твердая медь марки МТ, которая имеет меньшие значения проводимости и относительного удлинения перед разрывом, но бóльшую механическую прочность, чем отожженная медь марки ММ.

Нежелательными примесями в меди являются висмут, свинец, сера и кислород. Наиболее чистые сорта проводниковой меди марки М00К (катодная) и марки М00Б (бескислородная) содержат примеси в количествах не выше $0,001 \text{ вес.}\%$. Для производства проволоки обычно используют марки меди с содержанием примесей не более $0,05\text{--}0,1 \text{ вес.}\%$, а для проводов очень малого диаметра ($10\text{--}50 \text{ мкм}$) и проводов, работающих при температурах выше 573 К , – бескислородную медь. Основные характеристики меди приведены в табл. 2.18.

Таблица 2.18. Основные характеристики меди

Характеристика	Марка	
	ММ	МТ
Плотность, кг/м^3	8900	8960
Предел прочности, МПа	260–280	360–390
Относительное удлинение, %	35	0,5–2
Удельное электрическое сопротивление, $\text{мкОм} \cdot \text{м}$	0,0177–0,0180	0,0172–0,0174
Температурный коэффициент удельного электрического сопротивления, К^{-1}	0,0043	0,0043

Сопоставление данных табл. 2.17 и 2.18 показывает, что медь обладает рядом преимуществ, обеспечивающих ей широкое применение в качестве проводникового материала. К ним относятся малое удельное сопротивление (из всех материалов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь); достаточно высокая механическая прочность; удовлетворительная (в большинстве случаев) стойкость по отношению к коррозии (медь окисляется на воздухе даже в условиях высокой влажности значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах); хорошая обрабатываемость (медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра).

Алюминий является вторым по значению (после меди) проводниковым материалом. Он более чем в 3 раза легче меди и имеет бóльшую проводимость (для алюминия марки АМ величина $\rho = 0,028 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$). Температурный коэффициент расширения (см. табл. 2.17), удельная теплоемкость и теплота плавления алюминия больше, чем у меди. Алюминий характеризуется высокой стойкостью к атмосферной коррозии за счет формирования тонкой защитной пленки оксида Al_2O_3 . Технический алюминий пластичен и имеет низкие значения прочности на разрыв (не выше 80 МПа) и твердости (160–170 МПа). По сравнению с медью у алюминия более высокий температурный коэффициент линейного расширения ($\sim 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), что является его недостатком. В местах контакта алюминиевого провода с проводами из других металлов во влажной среде возникает гальваническая пара (см. п. 2.7), поэтому незащищенная (лаками или другими способами) алюминиевая проволока разрушается коррозией.

Из алюминия особой чистоты с содержанием примесей не более 0,005 вес.% изготавливают электроды алюминиевых конденсаторов и алюминиевую фольгу, а из алюминия, содержащего примесей не более 0,3–0,5 вес.% (марки А7Е и А5Е) – электротехническую проволоку и шины. В кабелях используют алюминий марок А75К, А8К и А8КУ с более низким содержанием примесей. Алюминиевые провода соединяются сваркой (холодной или горячей), а также пайкой (с применением специальных флюсов и припоев). В тех случаях, когда от проводникового материала кроме высокой электропроводности требуются значительная механическая прочность, упругость,

сопротивление истиранию и коррозионная стойкость, используют медные сплавы.

Сплавы меди с оловом, кремнием, фосфором, бериллием, хромом, магнием, кадмием называются *бронзами* (см. ч. 2 данного пособия). Они применяются при изготовлении пружинящих контактов в электрических приборах, контактов пружинящих токоподводов (например, в электрическом транспорте), пластин коллекторов в электрических двигателях и т.п.

Предел прочности на растяжение σ_B после закалки и последующего отпуска бронз при повышенных температурах может достигать величин 800–1200 МПа (т.е. в 3–4 раза больше, чем у меди), в то время как их электрическая проводимость снижается лишь на 70% по сравнению с чистой медью. В электротехнике обычно используют оловянные бронзы типа БрО10 (90 вес.% Cu – 10 вес.% Sn) и алюминиевые бронзы типа БрА7 (6–8 вес.% Al, остальное медь). Кадмиевую бронзу, обладающую еще более высокой механической прочностью и твердостью, применяют для контактных проводов и коллекторных пластин особо ответственного назначения, хотя их удельная проводимость на 70% ниже, чем у меди. Еще бóльшей механической прочностью обладает бериллиевая бронза, у которой величина σ_B достигает 1350 МПа.

Сплавы меди с цинком – *латуни* – обладают технологическими преимуществами перед медью при обработке штамповкой, глубокой вытяжкой, поскольку имеют повышенные по сравнению с чистой медью значения σ_B при относительно высоких удлинениях перед разрывом. В связи с этим латуни применяют в электротехнике для изготовления всевозможных токопроводящих деталей.

Электротехнические стали (сплав железа с углеродом) относятся к дешевым и доступным материалам, обладающим высокими механическими характеристиками ($\sigma_B \approx 700$ –750 МПа, относительное удлинение перед разрывом 5–8%), хотя и имеют значительно более высокое (в 6–7 раз) удельное сопротивление по сравнению с медью и алюминием. Стали могут быть использованы в качестве проводникового материала при изготовлении шин, рельсов трамвайных и электрических железных дорог и т.п. На переменном токе в стали появляются потери мощности на поверхностные токи и на гистерезис. Такая сталь применяется для изготовления проводов маломощных воздушных линий электропередач, где основную

роль играет не удельное сопротивление стали, а ее механическая прочность.

Кроме электротехнических бронз, латуней и сталей, в качестве *контактных материалов* для разрывных контактов в слаботочных цепях электрического тока используют чистые тугоплавкие металлы (в основном, вольфрам и молибден), а также платину, золото, серебро, сплавы на их основе и металлокерамические композиции (керметы) типа $\text{Ag}-\text{CdO}$; в сильноточных разрывных контактах – металлокерамические композиции серебро–никель, серебро–графит, медь–вольфрам–никель и др. Для изготовления скользящих контактов (например, в коллекторных пластинах) часто применяют контактные пары из металла (например, легированной серебром меди, бронзы, латуни) и графитосодержащего материала (с низким коэффициентом трения) и др.

Особый интерес представляют *криопроводники* – нормальные (несверхпроводящие) металлические проводники, обладающие чрезвычайно малым удельным сопротивлением при криогенных температурах. Их используют для изготовления жил кабелей, проводов и трансформаторов, работающих при температурах около 4–80 К. Наиболее широко в качестве криопроводников применяются чистая медь и алюминий (марки А999), а также бериллий (0,1 вес.% примесей). У алюминия марки А999 при температуре жидкого гелия (4,2 К) удельное электрическое сопротивление равно $(1-2) \cdot 10^{-6} \text{ мкОм} \cdot \text{м}$.

2.10.2. Электротехнические металлические сплавы

Металлические сплавы, обладающие высокими значениями удельного электросопротивления, обычно представляют собой твердые растворы высокой концентрации, у которых диаграммы «состав – свойство» чаще всего имеют вид плавных кривых в соответствии с правилами Курнакова (см. ч. 2).

В системах непрерывных твердых растворов наблюдаются два типа изменения сопротивления в зависимости от состава (рис. 2.36).

Если оба сплавляемых металла изоэлектронны (принадлежат к одной группе периодической системы Менделеева), то, в соответствии с правилом Курнакова, зависимость «удельное сопротивление – состав» представляет собой плавную, примерно симметричную выпуклую кривую (рис. 2.36, кривая 2).

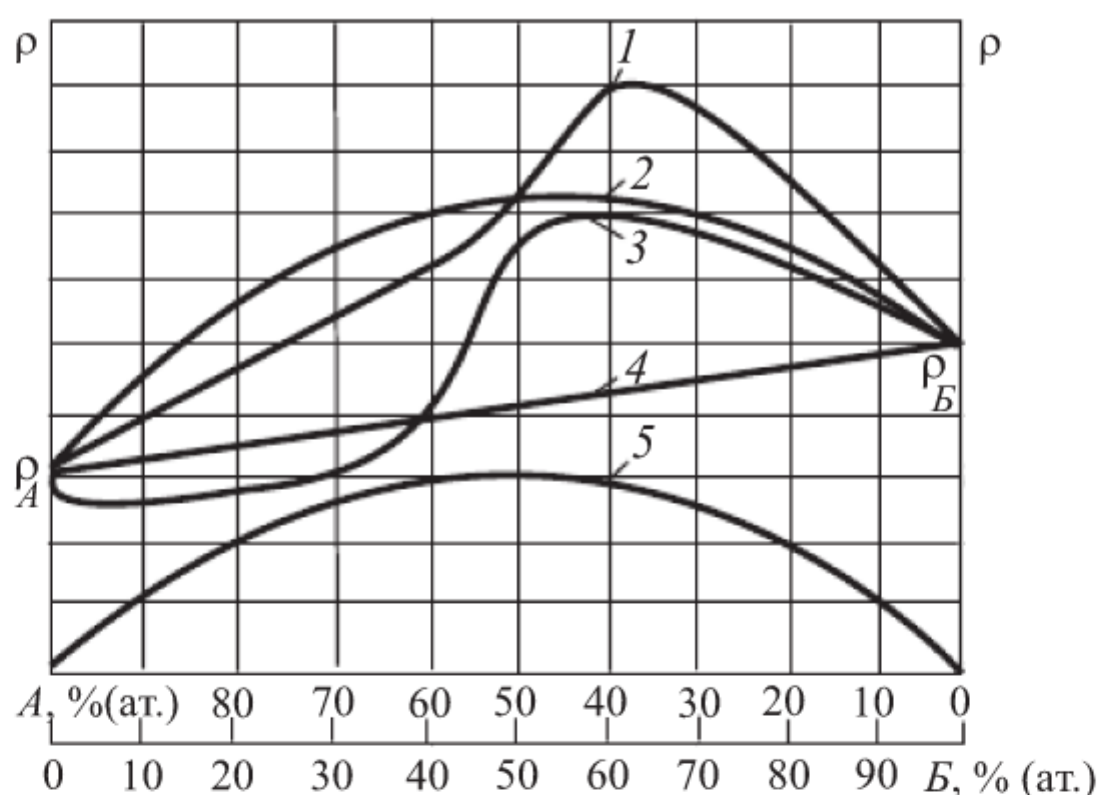


Рис. 2.36. Характерные виды зависимостей удельного электрического сопротивления

В области остаточного сопротивления соблюдается правило Курнакова – Нордгейма:

$$\rho \sim x(1 - x),$$

где x – атомная доля одного из компонентов сплава (рис. 2.36, кривая 5).

Если сплавляемые металлы принадлежат к разным группам периодической системы, зависимость «удельное сопротивление – состав» всегда несимметрична, со сдвинутым от середины диаграммы максимумом (рис. 2.36, кривые 1 и 3). Максимум, как правило, сдвинут в сторону металла, удельное электросопротивление которого при комнатной температуре выше. В некоторых случаях плавность хода кривых «удельное сопротивление – состав» нарушается и не следует правилу Курнакова (например, кривая 3 для сплавов Cr – V).

При использовании сплавов для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов помимо высокого удельного сопротивления требуются также его высокая стабильность во времени, малый температурный коэффициент удельного сопротивления и малый коэффициент термо-ЭДС в паре данного сплава с медью.

Сплавы для электронагревательных элементов должны длительно работать на воздухе при высоких температурах (иногда до 1273 К и даже выше). Кроме того, во многих случаях требуется технологичность сплавов – возможность изготовления из них гибкой проволоки, иногда весьма тонкой (диаме-

тром порядка сотых долей миллиметра). Наконец, желательно, чтобы сплавы, используемые для производимых в больших количествах приборов (реостатов и нагревательных элементов), были дешевыми и по возможности не содержали дефицитных компонентов.

К высокоомным электротехническим сплавам относятся медно-никелевые сплавы, диаграммы Курнакова для которых представлены на рис. 2.37. В результате электросопротивление твердых растворов (см. кривую на рис. 2.37, а) намного выше, чем у чистых компонентов. Значения этой характеристики не должны существенно меняться при изменении температуры, на что указывают низкие значения ТКС (см. кривую на рис. 2.37, б).

В зависимости от содержания никеля выделяют три основных типа указанных сплавов – манганин, константан и копель.

Манганины – сплавы на основе меди типа (85 вес.% Cu + 12 вес.% Mn + 3 вес.% Ni). Они применяются для изготовления образцовых резисторов, шунтов, приборов, поскольку име-

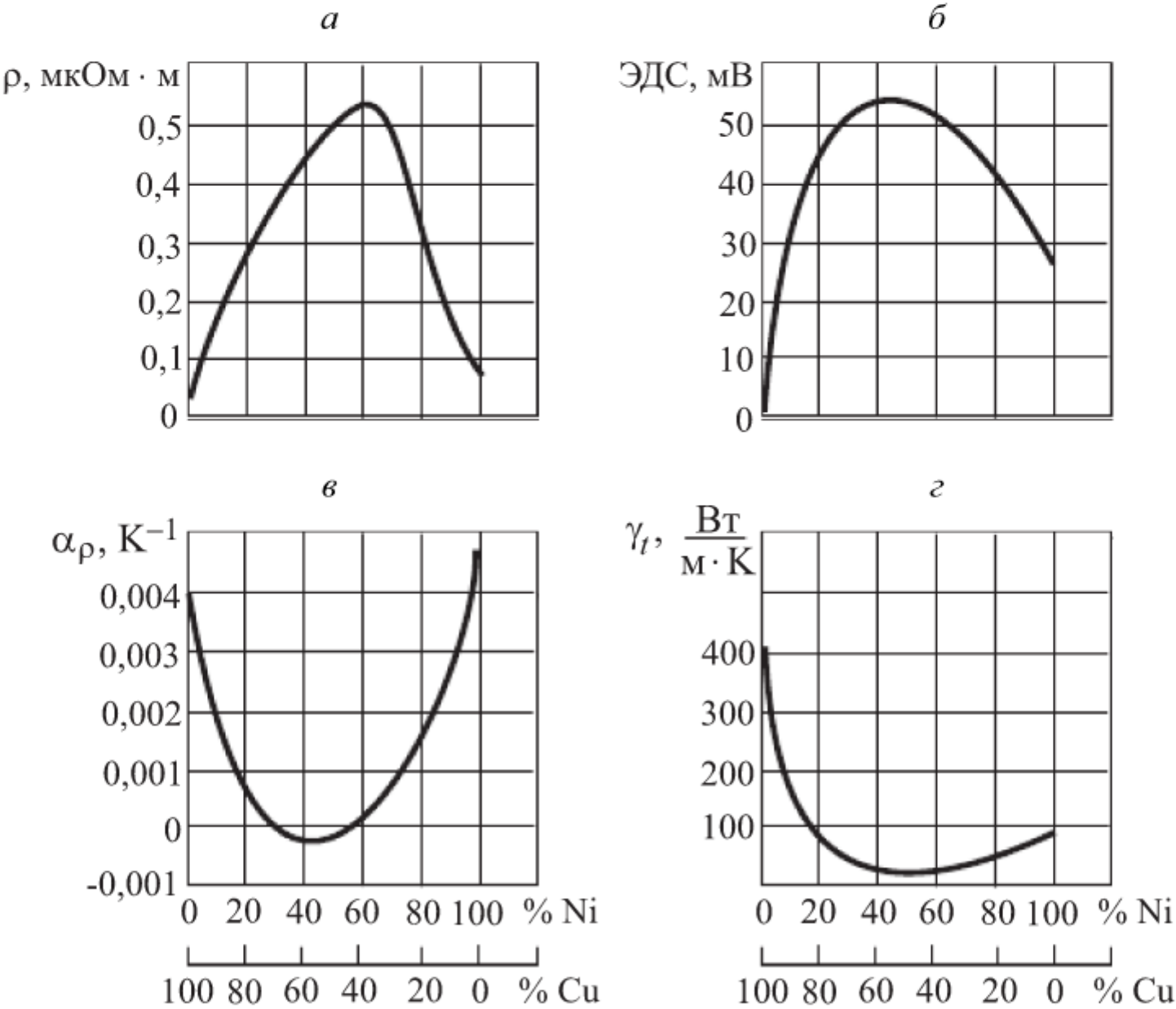


Рис. 2.37. Зависимость параметров сплавов медь–никель от состава:

а – удельное сопротивление; б – температурный коэффициент удельного сопротивления; в – коэффициент термо-ЭДС по отношению к металлу; г – коэффициент теплопроводности

ют малую термо-ЭДС в паре с медью (не более 1–2 мкВ/К), стабильное высокое удельное сопротивление 0,42–0,48 мкОм и достаточно хорошие механические характеристики ($\sigma_B = 450\text{--}600$ МПа и относительное удлинение перед разрывом около 15–30%). Максимальная рабочая температура, при которой данные параметры практически не изменяются длительное время, не превышает 473 К. Из манганина можно изготавливать проволоки диаметром до 20 мкм с эмалевой и другой изоляцией.

В качестве реостатных сплавов применяют сплавы на основе меди с добавками Ni, Mn и Zn. Медно-никелевые сплавы с 40–50% Ni типа *константана* МНМц40-1,5 и *копеля* МНМц45-0,5 имеют максимальное электросопротивление (см. кривую на рис. 2.37, а) и минимальные величины ТКС (см. кривую на рис. 2.37, б). Их максимальная рабочая температура не должна быть выше 773 К для избежания окисления. Константан состава 60 вес.% Cu + 40 вес.% Ni имеет значения ρ порядка (0,52–0,648) мкОм · м, ТКС $\sim (5\text{--}25) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\sigma_B \sim 400\text{--}500$ МПа при относительном удлинении перед разрывом приблизительно 20–40%. Термо-ЭДС константана в паре с медью составляет 35–55 мкВ/К (см. кривую на рис. 2.37, в), поэтому его можно использовать для производства термопар при измерении температуры.

Многие электротехнические металлические материалы применяются в нагревательных элементах высокотемпературных печей и в приборах, работающих при высоких температурах, поэтому они должны обладать высокой жаростойкостью (стойкостью к окислению), которая и определяет срок службы изделий. Высокоомные жаростойкие сплавы на основе никеля, хрома и алюминия называются *фехралями* и *хромалями*. Некоторые их свойства представлены в табл. 2.19. Основная область применения данных сплавов – нагревательные элементы электропечей, реостаты и мощные резисторы.

Таблица 2.19. Свойства жаростойких сплавов на основе никеля, хрома и алюминия

Марка сплава	Тип сплава	ρ , мкОм · м	ТКС · 10 ⁵ , 1/К	Максимально допустимая температура, К
X20H80	Нихром	1,04–1,17	9	1100
X13Ю4	Фехраль	1,2–1,34	15	960
X23Ю5Т	Хромаль	1,3–1,5	5	1150

В качестве нагревателей часто используют ферритные стали, легированные хромом и алюминием (хромали), а также жаростойкие сплавы на основе железа, хрома и никеля и других компонентов (к ним, в частности, относится нихром марки Х20Н80, содержащий около 20 вес.% Cr и 80 вес.% Ni). Устойчивость нихромов к высоким температурам (их допустимые рабочие температуры составляют не менее 1373 К) объясняется формированием на их поверхности защитных оксидов хрома Cr_2O_3 и никеля NiO .

Для электротермической техники большой мощности часто используют более дешевые, чем нихром, фехраль и хромаль, сплавы. Тем не менее в ряде специальных случаев при сверхвысоких температурах (до 1773 К) применяют молибденовые нагреватели, которые, однако, вследствие низкой жаростойкости могут работать только в вакууме или в среде инертных газов.

Для измерения температур не выше 1273 К используют термопары из сплава никеля с 2 вес.% Al (алюмель) и 10 вес.% Cr (хромель). Для изготовления более высокотемпературных термопар (свыше 1273 К) желательны проволоки, обладающие не только высокой жаростойкостью, но и прямолинейной зависимостью термо-ЭДС от температуры. В качестве материала для электродов таких термопар применяют проволоку из платины (один электрод) и сплава платины с 10 вес.% Rh. Такие термопары можно использовать для измерения высоких температур вплоть до температуры жидкой стали.

2.11. Сверхпроводящие материалы и их применение в энергетике

Перевод материала в сверхпроводящее состояние связан с фазовым переходом, когда свободные электроны перестают взаимодействовать с ионами кристаллической решетки и вступают во взаимодействие (притяжение) между собой (*куперовское спаривание*). В обычном неспаренном состоянии электроны рассеиваются на примесях и дефектах, имеющих в металле, или на тепловых колебаниях кристаллической решетки – фононах, что и приводит к возникновению электрического сопротивления. После объединения в куперовские пары (ниже температуры перехода $T_{\text{кр}}$) электроны перестают рассеиваться, поскольку энергия фононов, которую пара может получить от взаимодействия с ними или дефектами решетки при крио-

генных температурах, слишком мала. Не испытывая рассеяния, куперовские пары движутся сквозь решетку кристалла без сопротивления, что и приводит к исчезновению нормального электрического сопротивления при охлаждении ниже температуры $T_{кр}$ (кривая сверхпроводящего перехода показана штриховой линией на рис. 2.33).

Сверхпроводящее состояние может быть разрушено как при нагреве материала до температуры выше критической, так и в результате воздействия сильных внешних магнитных полей или высоких плотностей тока, превышающих некоторые критические значения $B_{кр}$ и $J_{кр}$, соответственно. Критическое магнитное поле подобно критической температуре является основной характеристикой сверхпроводящего материала. При превышении $T_{кр}$ или $B_{кр}$ происходит скачкообразное восстановление электросопротивления, и магнитное поле проникает в сверхпроводник.

Одним из главных преимуществ некоторых видов сверхпроводящих материалов является возможность достижения в них высоких плотностей тока, что очень важно, поскольку, чем выше плотность тока, тем приборы и устройства будут компактнее и легче. В результате масса, которую необходимо охлаждать, уменьшается, а также снижается расход дорогостоящих сверхпроводящих материалов. Например, сверхпроводящие соленоиды для получения магнитного поля и кабели для передачи электрического тока в десятки (а иногда и сотни) раз меньше по объему и массе тех, что изготавливаются из меди. Это позволяет снизить капитальные и эксплуатационные расходы установок, использующих сверхпроводники.

Среди металлов наивысшей температурой сверхпроводящего перехода обладает ниобий ($T_{кр} = 9,2-9,4$ К) (см. ч. 1). Однако для него характерны низкие значения $B_{кр}$ ($\sim 0,24$ Тл) и $J_{кр}$ ($\ll 10^6$ А/см²), что не способствует его широкому применению. Существенно лучшим сочетанием критических параметров $T_{кр}$, $B_{кр}$ и $J_{кр}$ (при хорошей технологичности) отличаются металлические сплавы ниобия с титаном и цирконием, а также интерметаллические соединения на основе ниобия (с цирконием, титаном, оловом и германием) и ванадия (с кремнием и галлием). В табл. 2.20 приведены критические параметры металлических сверхпроводников, представляющих прикладной интерес.

Как видно из табл. 2.20, сплавы и соединения на основе ниобия и ванадия переходят в сверхпроводящее состояние при

температурах существенно выше температуры жидкого гелия (4,2 К) и могут выдерживать довольно сильные магнитные поля при достаточно высокой критической плотности тока.

Таблица 2.20. Критические параметры сверхпроводящих металлических материалов

Сверхпроводящий материал	Критический параметр	
	$T_{кр}$, К	$B_{кр}$, Тл (при $T = 4,2$ К)
Nb–Zr	9–11	7–9
Nb–Ti	8–10	9–13
Nb ₃ Sn	18,0	22–25
Nb ₃ Al _{1-x} Ge _x	20,3–20,5	40
Nb ₃ Ga	20,2	34
Nb ₃ Ge	23,2	37
V ₃ Ga	14,5–15,0	21
V ₃ Si	17,0	23

К наиболее распространенным металлическим сверхпроводящим материалам относится сплав Nb – 46,5 вес.% Ti, который характеризуется высокой технологичностью, так что из него обычными методами плавки, обработки давлением и термической обработки можно изготавливать проволоки, кабели и шины. Интерметаллиды, хоть и обладают существенно более высокими значениями критических параметров, имеют существенную хрупкость, что затрудняет изготовление из них проводов и кабелей большой длины традиционными методами металлургической технологии.

При изготовлении сверхпроводящего кабеля вокруг сверхпроводящего провода необходимо создать стабилизирующее покрытие из меди, обладающей высокой тепло- и электропроводностью. Это нужно для быстрого перевода электрического тока в медное покрытие и отвода тепла при случайном срыве сверхпроводника в нормальное состояние при пропускании высоких плотностей электрического тока. Действительно, если в какой-либо жиле сверхпроводимость случайно нарушится, то высокая электро- и теплопроводность медной матрицы даст возможность осуществить термическую стабилизацию сверхпроводника в докритическом режиме. При отсутствии такой матрицы может произойти локальное расплавление сверхпро-

водящего провода и выход дорогостоящего устройства (например, магнита) из строя.

Для повышения рабочих токов (а следовательно, достигаемых магнитных полей) создают многожильные кабели типа сверхпроводник–медь. При изготовлении таких кабелей в бруске меди круглого или гексагонального сечения просверливают отверстия, в которые запрессовывают тонкие стержни из сплава Nb–Ti. Полученный композиционный брусок превращают в тонкие стержни (путем протяжки через специальные фильеры или экструзией), разрезают их на куски, которые снова вставляют в новые бруски меди. Многократно повторяя эту операцию, получают кабель с большим числом сверхпроводящих жил, из которого затем наматывают катушки для сверхпроводящих соленоидов (рис. 2.38).

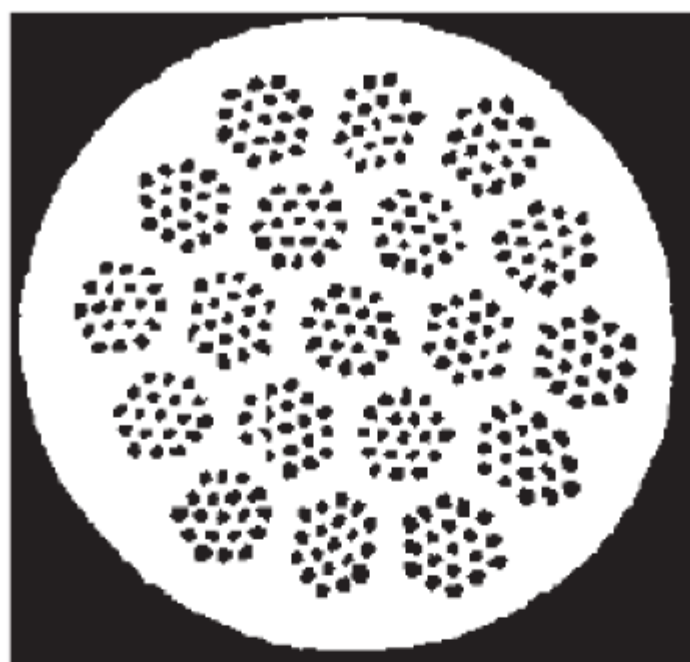


Рис. 2.38. Поперечное сечение многожильного сверхпроводящего композиционного кабеля с ниобий-титановыми жилами в медной матрице

Применение хрупких интерметаллидов значительно усложняет изготовление сверхпроводящих кабелей. Для получения проводов из хрупкого сверхпроводящего соединения Nb_3Sn используют «бронзовую технологию», основанную на селективной твердофазной диффузии олова в ниобий (рис. 2.39). В этой технологии сначала изготавливают многожильный композит, состоящий из ниобиевых жил, которые заключены в матрице из оловянной бронзы, содержащей 10–13 вес.% Sn. Начальный этап получения композиционных кабелей похож на технологию, описанную выше и изображенную

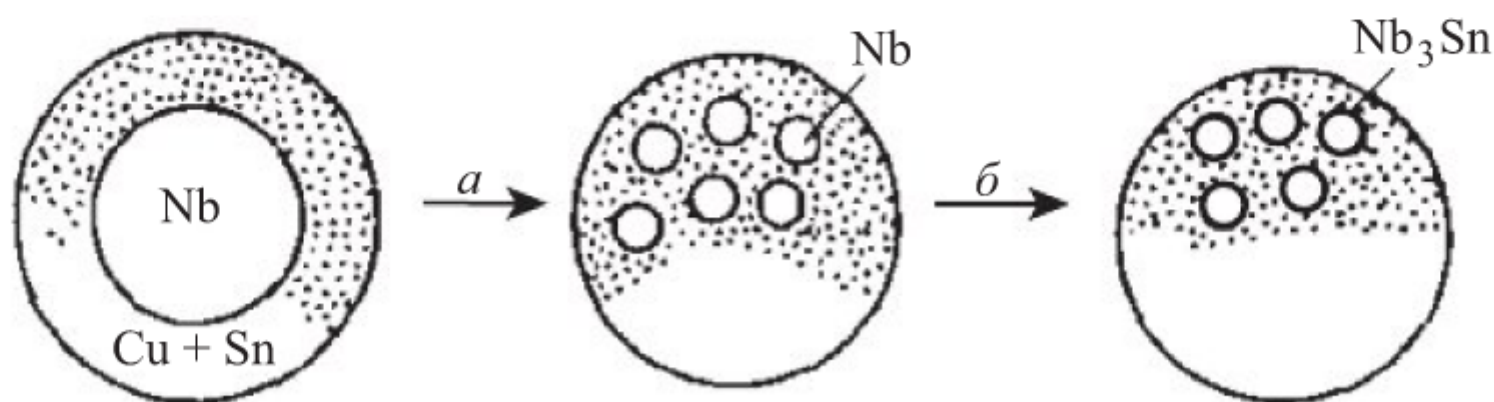


Рис. 2.39. Схема осуществления «бронзовой технологии» изготовления многожильных кабелей на основе Nb_3Sn :

a – сборка, волочение и отжиг; *б* – термообработка

на рис. 2.39. После многократного волочения и повторяющихся запрессовок бронзово-ниобиевых многожильных стержней в бронзовую матрицу получают композиционные заготовки, которые подвергают промежуточным низкотемпературным отжигам (снятие внутренних напряжений с целью повышения пластичности для последующих процедур волочения). На финальной стадии произведенный композиционный кабель ниобий–бронза нужного диаметра (от долей до нескольких миллиметров) подвергают специальной термической обработке, при которой происходит диффузия олова в ниобий, тогда как из-за ничтожной растворимости медь в ниобий практически не диффундирует. В результате на поверхности ниобиевых жил формируется тонкая пленка соединения Nb_3Sn (см. рис. 2.39), а бронзовая матрица по своим свойствам приближается к меди (из-за ухода из нее олова). Полученные многожильные провода достаточно эластичны, легко гнутся и наматываются, сохраняя хрупкие пленки Nb_3Sn целыми.

Для получения сверхпроводящих лент из соединений интерметаллидов кроме «бронзовой технологии» применяют метод химического осаждения из газовой фазы. Его использование позволяет, к примеру, синтезировать соединение Nb_3Ge , имеющее одну из наиболее высоких критических температур сверхпроводящего перехода среди металлических сверхпроводящих материалов.

Технологичность, благоприятное сочетание электрических и механических свойств и сравнительно низкая стоимость позволяют использовать сверхпроводники на основе твердого раствора $Nb-Ti$ в качестве основных материалов для получения магнитных полей до $B_{кр} = 8$ Тл при работе в жидком гелии. Для создания более сильных полей (до 12–14 Тл), когда плотность тока в данном сплаве существенно падает, применяют кабели на основе соединения Nb_3Sn , полученные «бронзовой технологией».

В конце 80-х гг. XX в. была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в керамических материалах на основе сложных оксидов. Однако их практическое использование пока не достигло того распространения, которое получили низкотемпературные сверхпроводники металлического типа.

Наиболее важной областью применения сверхпроводников в энергетике является создание соленоидов, которые необходимы для получения и накопления электроэнергии, а также создания сильных магнитных полей. Отметим, что с помощью

обычного электромагнита, представляющего собой катушку из медного провода, размещенную на железном сердечнике, можно создавать поля не выше 2 Тл. Медные провода выдерживают плотность тока не более 400 А/см^2 , поэтому при более высоких плотностях тока такой электромагнит потребует больших затрат на специальное охлаждение медного провода. Сверхпроводники позволяют отказаться от железного сердечника за счет увеличения плотности тока до 10^6 А/см^2 при температуре жидкого гелия 4,2 К.

Сверхпроводящие магниты используют для исследований в области физики высоких энергий, создания мощных магнитных кольцевых ускорителей частиц и систем управления движением пучков частиц на выходе из ускорителя. Соленоид из сверхпроводящего материала может работать без подвода энергии извне достаточно долго, так как однажды возбужденный в нем ток не затухает. Поддержание соленоида в сверхпроводящем состоянии не требует больших энергетических затрат. При нулевом сопротивлении легко решается проблема теплоотвода. Кроме того, сверхпроводящие магниты намного компактнее обычных.

Эффект сверхпроводимости может быть также использован для изготовления сверхпроводящих генераторов электроэнергии значительно большей единичной мощности, чем генераторы традиционной конструкции. Сверхпроводящие турбогенераторы имеют более высокий коэффициент полезного действия при меньших размерах и в 3 раза меньшей массе. Сверхпроводящие материалы могут повысить КПД генераторов большой мощности до 99,5%, тогда как у обычных генераторов он не превышает 98,6%. Ежегодная экономия топлива в этом случае составит примерно 1%.

С ростом потребляемых мощностей все острее становится проблема передачи энергии. И в воздушной, и в кабельной линиях электропередач приблизительно десятая часть энергии безвозвратно теряется при нагреве токопроводящих жил. В перспективе передачу энергии большой мощности можно осуществлять с помощью сверхпроводящих кабельных линий электропередачи. Принципиально конструкции сверхпроводящих кабелей постоянного и переменного тока не отличаются друг от друга. Сам по себе сверхпроводящий материал намного дороже меди, но токонесущая жила оказывается дешевле, поскольку по сверхпроводящему проводу сечением 1 мм^2 можно пропускать не 1–2 А, а до 10 кА.

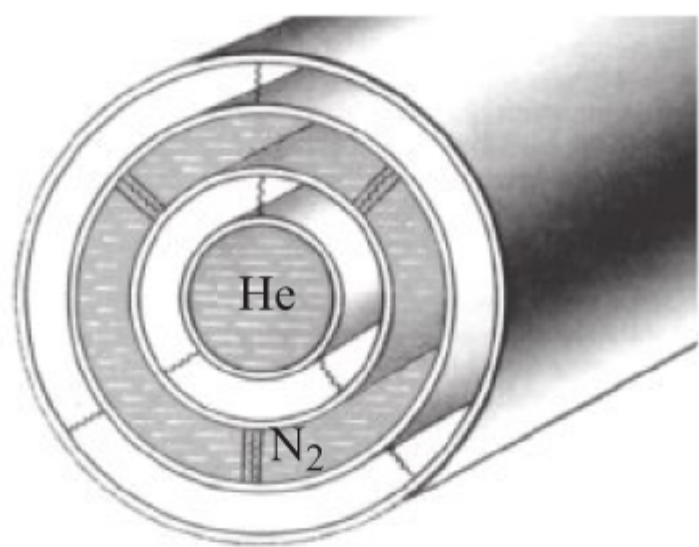


Рис. 2.40. Строение сверхпроводящего кабеля

Технико-экономический анализ показывает, что при передаче электроэнергии большой мощности благодаря малой удельной материалоемкости и меньшей ширине трассы сверхпроводящий кабель будет в 2–3 раза дешевле обычного. При этом он характеризуется большей пропускной способностью и меньшими потерями. Основная трудность, которая

возникает при прокладке сверхпроводящего кабеля, — тепловая защита сверхпроводника. Предохранить кабель от значительного притока тепла извне можно с помощью вакуумной изоляции. Сверхпроводящие кабели в линиях электропередачи имеют вид многослойных труб с вакуумной изоляцией между ними и в сущности представляют длинный криостат (рис. 2.40). В данном случае внутренние трубы покрываются слоем сверхпроводящего материала и заполняются жидким гелием. Между первой (внутренней) и второй трубами создается вакуумная изоляция, между второй и третьей течет жидкий азот, а между третьей и четвертой (наружной) снова делается вакуумная изоляция. Несмотря на простоту конструкции, монтаж такой линии сопряжен со значительными трудностями. Надо обеспечить герметичность кабеля на достаточно большой длине, собирая его из отдельных коротких отрезков; разработать рефрижераторы, концевые устройства и другое оборудование, необходимое для стабильного функционирования таких линий передач.

Без применения мощных сверхпроводящих магнитов нельзя решить проблему термоядерной энергетики, поскольку для осуществления управляемой термоядерной реакции (синтеза ядер гелия из ядер дейтерия) следует удерживать в реакционном пространстве горячую тритий-дейтериевую плазму, нагретую до 10^6 – 10^9 К. Плазма состоит из движущихся заряженных частиц, поэтому на их траектории можно воздействовать сильным магнитным полем, тогда при соответствующей геометрии магнита можно, несмотря на высокие скорости частиц, удерживать их в некотором реакционном объеме. Необходимые для этого магнитные поля столь велики, что их создание экономически будет оправдано только при использовании сверхпрово-

дящих магнитов. Наиболее перспективными термоядерными реакторами считаются установки типа «Токамак», интенсивно разрабатываемые исследователями в разных странах, хотя «прорывных» успехов в данной области пока не достигнуто.

Решение энергетической проблемы возможно с использованием так называемых МГД-генераторов за счет повышения термодинамического коэффициента полезного действия тепловых электростанций. В этом случае ионизированные продукты сгорания топлива (в виде низкотемпературной плазмы) с температурой около 2773 К с большой скоростью пропускают через сильное магнитное поле. Образовавшийся за счет разделения зарядов в магнитном поле электрический ток снимается с помощью электродов, расположенных вдоль плазменного канала. Применение такой технологии означает прямое преобразование тепловой энергии в электрическую.

Сверхпроводимость также можно использовать для запасаения электроэнергии впрок с выдачей ее при пиковых нагрузках с помощью накопителей индуктивного типа. Такой накопитель энергии представляет собой тороидальный криостат диаметром несколько метров, внутри которого создан соленоид. По его виткам практически без потерь циркулирует ток. Сверхпроводящие накопители энергии обошлись бы на 3% дешевле, чем обычные, а общие капитальные затраты уменьшаются еще на 5%.

Криогенные сверхпроводящие материалы могут найти применение в электродвигателях и трансформаторах, что позволяет уменьшить их объем, снизить массу на 80% и довести КПД до 98%. Сильные магнитные поля криогенных сверхпроводящих устройств могут быть использованы для защиты космических кораблей от действия космических излучений.

Существует еще одна проблема, удачно решенная благодаря такому уникальному свойству сверхпроводников, как идеальный диамагнетизм, который проявляется в виде эффекта левитации. Замена колес «магнитной подушкой» позволит увеличить скорость железнодорожного транспорта, добиться плавности хода, отсутствия шума и устранения вибрации при движении поезда. Стоимость сооружения пути длиной 500 км составляет в 1,5–4,5 млрд дол.; стоимость самих поездов – не более 10% от общей суммы затрат, а система охлаждения – всего 1%.