

**Фізико-технічний факультет**  
**Кафедра ракетно-космічних та інноваційних технологій**  
**Мамчур С.І., Носова Т.В., Федосов О.В.**

**СПЛАВИ З ОСОБЛИВИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

**Дніпро**  
**2024**

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	<b>6</b>
<b>1 ОСНОВНІ КЛАСИФІКАЦІЇ СТАЛЕЙ</b>	<b>8</b>
<b>2 КОРОЗІЙНОСТІЙКІ СТАЛІ ТА СПЛАВИ</b>	<b>10</b>
2.1 Загальні відомості	10
2.2 Корозійностійкі сталі	10
<b>3 ЖАРОСТІЙКІ СТАЛІ ТА СПЛАВИ</b>	<b>22</b>
3.1 Жаростійкі сталі	22
3.2 Жаростійкі сплави	24
<b>4 ЖАРОМІЦНІ МАТЕРІАЛИ</b>	<b>26</b>
4.1 Загальні положення та визначення	26
4.2 Основні групи жароміцних матеріалів	28
4.3 Жароміцні сплави на основі нікелю, титану та кобальту	31
4.3.1 Жароміцні сплави на основі нікелю	31
4.3.2 Жароміцні сплави на основі титану	42
4.3.3 Жароміцні сплави на основі кобальту	47
4.4 Жароміцні сплави на основі тугоплавких металів	49
4.4.1 Загальні положення	49
4.4.2 Вольфрам і його сплави	51
4.4.3 Молібден і його сплави	53
<b>5 МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ</b>	<b>59</b>
5.1 Загальні положення та класифікація	59
5.2 Магнітом'які матеріали	61
5.3 Магнітотверді матеріали	68
<b>6 СПЛАВИ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ</b>	<b>71</b>
6.1 Загальні положення, класифікація та галузі використання	71
6.2 Сплави на основі алюмінідів титану	76
6.3 Сплави на основі алюмінідів нікелю	81
6.4 Області використання сплавів на основі інтерметалідів	83
<b>7 СПЛАВИ З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ</b>	<b>86</b>
<b>8 РІДКОЗЕМЕЛЬНІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ</b>	<b>89</b>
8.1 Загальні положення, методи отримання та їх властивості	89
8.2 Області використання РЗМ та їх сполук	96

<b>9 БЛАГОРОДНІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ</b>	<b>100</b>
<b>9.1 Загальні положення та властивості</b>	<b>100</b>
<b>9.2 Області використання благородних металів та сплавів</b>	<b>110</b>
<b>10 ДОРОГОЦІННІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ</b>	<b>113</b>
<b>10.1 Срібло та його сплави</b>	<b>113</b>
<b>10.2 Золото та його сплави</b>	<b>128</b>
<b>Питання</b>	<b>153</b>
<b>Література</b>	

## ВСТУП

На сьогодні метали та сплави є найпоширенішим та найуніверсальнішим класом матеріалів. Основне місце серед них займають сплави на основі заліза - сталі та чавуни, сплави на основі кольорових металів, сплави на основі благородних та рідкоземельних металів, а також спеціальні сталі та сплави.

Спеціальні сталі та сплави займають у загальному об'ємі виробництва металевих матеріалів біля 25%. З них виготовляють найбільш відповідальні деталі та вироби для різних галузей машинобудування та будівництва. Сталі різняться властивостями, технологією виробництва та обробкою. Тому знання принципів, що знаходяться в основі розробки окремих груп сталей і сплавів та режимів їх обробки дозволяють створювати більш ефективні та економнолеговані матеріали з високими конструкційними властивостями, які забезпечують необхідну надійність та довговічність виробів.

Більшість металічних матеріалів характеризується кристалічним станом, структура яких сформована у результаті обмеженого числа фазових перетворень. Це дозволяє розглядати закономірності формування структури й властивостей з єдиних позицій в сплавах будь-якого складу. Встановлення взаємозв'язку склад-структура-властивості дозволяє не тільки поліпшити якість вже існуючих матеріалів, а й створювати нові із заздалегідь заданими властивостями.

Серед металевих матеріалів благородні та рідкоземельні метали та сплави на їх основі займають особливе місце. Унікальні фізико-хімічні властивості роблять їх цікавими для теоретичних розрахунків та дослідження, й надзвичайно важливими для промислового використання. Потреба в них постійно зростає. Основними споживачами благородних металів та сплавів на їх основі є галузі приладобудування, хімії та нафтохімії. На долю цих галузей випадає більш, ніж 80% світового споживання благородних металів та сплавів. Однак можливості благородних металів та сплавів на їх основі вичерпані не повністю.

Винайдення ефективних галузей їх використання ґрунтується на найбільш

повному вивченні властивостей чистих металів, їх сплавів та сполук.

Основне завдання даного навчального посібника - викладення принципів легування і наукових основ створення різних груп сталей та сплавів з ілюстрацією цих закономірностей на прикладі конкретних металів, їх сполук та марок сталей.

У навчальному посібнику розглянуті загальні питання теорії легування, основні групи спеціальних сталей, жароміцних сплавів, а також сталі та сплави з особливими фізичними властивостями і сплави з ефектом пам'яті форми.

Посібник відповідає типовій навчальній програмі дисципліни «Спеціальні сплави, рідкоземельні та благородні метали та сплави» і базується на знаннях студентами базових дисциплін «Металознавство» та «Термічна обробка металів та сплавів» та інш.

Авторський колектив виражає щирю вдячність рецензентам д-ру техн. наук, професору, завідувачому кафедрою кольорових металів Запорізької державної інженерної академії ЧЕРВОНОМУ Івану Федоровичу, д-ру техн. наук, професору ВАХРУШЕВІЙ Вірі Сергіївні та д-ру техн. наук, професору СПИРИДОНОВІЙ Ірині Михайлівні.

# 1 ОСНОВИ КЛАСИФІКАЦІЇ СТАЛЕЙ

На сьогодні немає єдиної класифікації спеціальних сталей. Існує багато ознак, за якими класифікують сталі, але і вони не можуть бути однозначними для великої кількості марок сталей. Розглянемо класифікацію сталей по найбільш загальних ознаках.

1. **По хімічному складу** сталі й сплави чорних металів умовно підрозділяють на вуглецеві (нелеговані сталі), низьколеговані сталі, леговані сталі, високолеговані сталі та сплави на основі заліза.

Вуглецеві сталі не містять спеціально введених легуючих елементів. Їх кількість повинна бути в межах, регламентованих для домішок відповідними Державними стандартами.

У низьколегованих сталях сумарна кількість легуючих елементів повинна бути не більше 2,5%, у легованих — від 2,5 до 10%, у високолегованих — більше 10% при вмісті в них заліза не менше 45%.

Сплави на основі заліза містять не менше 45% заліза, але його частка більше, ніж будь-якого іншого легуючого елемента.

У залежності від наявності тих або інших легуючих елементів сталі називають марганцевистими, кремністими, хромистими, нікелевими, а також хромонікелевими, хромомарганцевистими, хромокремністими і т.д.

2. **За призначенням** сталі підрозділяють на конструкційні, інструментальні і сталі з особливими фізичними властивостями.

**Конструкційною** називається сталь, що застосовується для виготовлення різних деталей машин, механізмів і конструкцій у машинобудуванні й будівництві, і та, що має визначені механічні, фізичні, хімічні властивості.

Конструкційні сталі підрозділяють на машинобудівні, будівельні, сталі та сплави з особливими властивостями — тепломіцні, жароміцні, жаростійкі, корозійностійкі.

**Інструментальною** називається сталь, що застосовується для обробки матеріалів різанням або тиском і що має високу твердість, міцність, зносостійкість поруч з іншими властивостями.

Інструментальні сталі підрозділяють на сталі для ріжучого

інструменту, штампові сталі й сталі для вимірювального інструменту.

У середині зазначеної класифікації існують більш вузькі підрозділи сталей, як за призначенням, так і за властивостями.

### **3. Класифікація сталей за структурою в значній мірі умовна.**

За структурою сталі у рівноважному стані поділяють на доевтектоїдні, евтектоїдні і заевтектоїдні.

Легуючі елементи змінюють вміст вуглецю в евтектоїді стосовно його положення у вуглецевій сталі. Тому, в залежності від сполучення легуючих елементів, положення евтектоїдної точки може бути різним при різному вмісті вуглецю.

Іншою умовною структурною ознакою, по якій класифікують сталі, є основна структура, що отримана при нормалізації, тобто при охолодженні на повітрі зразків невеликих перетинів після високотемпературного нагрівання (більше 900<sup>0</sup>С). При цьому, в залежності від структури сталі підрозділяють на перлітні, бейнітні, мартенситні, ледебуритні, феритні та аустенітні.

Перлітні і бейнітні сталі частіше всього бувають вуглецевими й низьколегованими, мартенситні — легованими й високолегованими, а феритні та аустенітні — високолегованими. Але цей зв'язок: структура - легуючий елемент, неоднозначний. Можуть бути змішані структурні класи — ферито-перлітний, ферито-мартенситний, аустеніто-феритний, аустеніто-мартенситний. Така класифікація застосовується при наявності не менше 10% фериту.

До спеціальних сталей відносяться сталі вуглецеві та леговані, яким в результаті спеціальної обробки (хімічної, хіміко-термічної, деформаційної, лазерної, плазмової) надаються особливі властивості.

До спеціальних сталей та сплавів відносять: корозійностійкі, жаростійкі, жароміцні, сталі та сплави з особливими фізичними властивостями (магнітні матеріали, радіаційно-стійкі матеріали, інструментальні жароміцні суперсплави).

До спеціальних сплавів відносять жаростійкі та жароміцні сплави на основі нікелю та хрому, сплави на основі інтерметалідів, сплави з пам'яттю форми, суперсплави, тверді керамічні інструментальні сплави.

## **2 КОРОЗІЙНОСТІЙКІ СТАЛІ ТА СПЛАВИ**

## 2.1 Загальні відомості

Корозією називається руйнування металів та сплавів внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії їх із навколишнім середовищем. У відповідності з цим розрізняють два типи корозії — хімічну та електрохімічну.

У залежності від властивостей середовища та умов взаємодії розрізняють наступні види корозії: газову, атмосферну, підводну, підземну, контактну, біокорозію та ін.; у залежності від характеру руйнування — рівномірну, точкову, піттингову, щілинову, міжкристалічну, ножову, вибіркову.

Корозійна стійкість — здатність матеріалу чинити опір корозійній дії середовища — може визначатися якісно та кількісно: зміною маси зразків; об'ємом водню, що виділився (чи кисню, який поглинувся); зменшенням товщини зразків; зміною показників фізичних чи механічних властивостей; щільністю току корозії; глибиною структурних змін; часом до появи корозійного руйнування.

Як критерій корозійної стійкості часто використовують швидкість корозії, яка виражається глибинним  $K_g$  (мм/рік) або масовим  $K_m$  ( $\text{г}/\text{м}^2$ ) показниками, які зв'язані співвідношенням  $K_g = 8,76 * K_m / \rho$ , де  $\rho$  — щільність металу ( $\text{г}/\text{м}^3$ ).

Для оцінки загальної корозійної стійкості часто використовують п'ятибальну шкалу або десятибальну шкалу, які рекомендуються ДСТУ.

## 2.2 Корозійностійкі сталі

Корозійностійкі сталі експлуатують переважно в умовах електрохімічної корозії. Корозійностійкими сталями традиційно називають сталі, які мають високу корозійну стійкість у вологій атмосфері та слабоагресивних водних розчинах.

Корозійностійкі сталі використовують для виготовлення деталей машин та обладнання і зварних конструктивних елементів, які працюють в



різних агресивних середовищах (волога атмосфера, морська вода, кислоти, розчини солей, лужні розчини, розплави металів та ін.).

Основний легуючий елемент корозійностійких сталей — хром. У складі сталей, що використовуються на сьогодні, вміст хрому, як правило, знаходиться в межах від 11 до 30%. Нікель в сплавах із залізом підвищує корозійну стійкість в розчинах хімічних речовин, що слабо окислюються чи не окислюються, а також стабілізує аустенітну структуру та дозволяє створити аустенітні хромонікелеві сталі з високою корозійною стійкістю. Для одержання необхідної структури, властивостей та забезпечення максимальної стійкості корозійностійкі сталі легують феритоутворюючими елементами — кремнієм, алюмінієм, молібденом, вольфрамом, ніобієм, титаном, ванадієм та аустенітоутворюючими елементами — нікелем, марганцем, кобальтом, міддю. Найбільш розповсюджені в техніці та ті, що вивчаються в даний час, корозійностійкі сталі аустенітного, аустеніто-феритного та аустеніто-мартенситного класів, мають в своїй основі різні комбінації систем Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mn із додатковим легуванням різними елементами. При одночасному введенні феритоутворюючих та аустенітоутворюючих елементів, у сталях можуть спостерігатись різні структурні та фазові співвідношення.

Існують різні класифікації корозійностійких (нержавіючих) сталей та сплавів. В залежності від хімічного складу сталі та сплави поділяють на класи по основному складовому елементу: хромисті, хромонікелеві, хромомарганцеві, хромонікельмолібденові та ін. Найбільш розповсюджений розподіл по структурним ознакам. У залежності від структури сталі ділять на класи: феритний, мартенситний, аустенітний, ферито-мартенситний, аустеніто-мартенситний, аустеніто-феритний. В окремий клас, як правило, виділяють корозійностійкі сплави на основі нікелю (нікель-хром, нікель-молібден).

Розподіл сталей на класи за структурними ознаками умовний, і проводиться в залежності від основної структури, яка отримана при охолодженні сталей на повітрі після високотемпературного нагріву. Склад корозійностійких сталей регламентується ГОСТ 5632-72, а механічні властивості відповідними ГОСТами на півфабрикати, наприклад, ГОСТ 7350-77 (товстий лист), ГОСТ 5582-75 (тонкий лист), ГОСТ 5949-75

(сортовий прокат) та ін.

За кордоном класифікаційні стандарти на корозійностійкі сталі мають наступні позначення: в США — AJSJ, у Великобританії — B.S.970, у Франції — A.F.N.O.R., в Німеччині — DIN 17007, в Швеції — SIS, у Венгрії — MSZ. В Японії спеціального стандарту на корозійностійкі сталі немає; хімічний склад сталей обумовлюється в стандартах на відповідний вид металопродукції.

Для придання корозійної стійкості в сталь вводять не менше 12% хрому. У залежності від співвідношення вуглецю та хрому сталі можуть мати феритну (08X18T, 12X17, 15X25T, 15X28), ферито-мартенситну (08X13, 12X13) та мартенситну (20X13, 30X13, 40X13) структуру (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 - Структурні класи сталей в системі Fe-Cr-C та положення на діаграмі промислових хромистих сталей

**Мартенситні та мартенсито-феритні** сталі мають гарну корозійну стійкість в атмосферних умовах, у слабоагресивних середовищах (в слабких розчинах солей, кислот) та високі механічні властивості. Механічні властивості мартенситних та мартенсито-феритних корозійностійких сталей наведені в таблиці 2.1.

Сталі використовують для виробів, які працюють на знос, як різальний інструмент (а саме — ножі), для пружних елементів та конструкцій в харчовій та хімічній промисловості. Ці сталі використовують після загартування та відпуску на задану твердість. Завдяки малій критичній швидкості загартування, сталі 30X13, 40X13 загартовуються на мартенсит при охолодженні на повітрі (рисунок 2.2).

*Таблиця 2.1 - Склад та механічні властивості мартенситних та мартенсито-феритних корозійностійких сталей*

Марка сталі*	Вміст вуглецю, %	Режим термічної обробки, °C		σ <sub>02</sub> МПа	δ <sub>5</sub> %	Ψ <sub>Y</sub> %	
		загартування	відпуск				
сталі мартенситного класу							
40X13	0,36-0,45	1050	600	1140	910	13	32
30X13	0,26-0,35	1000	640	960	715	16	52
сталі мартенсито-феритного класу							
20X13	0,16-0,25	1020	600	850	650	12	50
12X13	0,09-0,15	1030	380	740	590	20	66
08X13	0,08	1000	380	510	340	28	75

\*Вміст хрому — 12-14%

Загартування виробів із цих сталей проводять від температур 950-1020°C, тому що тільки вище цих температур проходить повне розчинення карбідів Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Після загартування сталі відпускають на необхідну твердість. Після загартування сталь 40X13 має твердість HRC 56-58, після відпуску при 200-300°C і IRC 50, після відпуску при 600°C і IRC 32-34.

Чим більше в сталі вуглецю, тим більше виділяється карбідів хрому і тим сильніше знижується корозійна стійкість. У зв'язку з цим використовують сталі з перемінним вмістом вуглецю та хрому: чим вище в

сталі вміст вуглецю, тим більше потрібно хрому для забезпечення необхідної корозійної стійкості. В сталі 08X13 а<sup>у</sup> перетворення при нагріванні проходить тільки частково, через це вона схильна до неповного загартування, а структура сталі після швидкого охолодження складається з фериту та невеликої кількості низьковуглецевого мартенситу, який при відпуску розпадається на ферито-карбідну суміш.

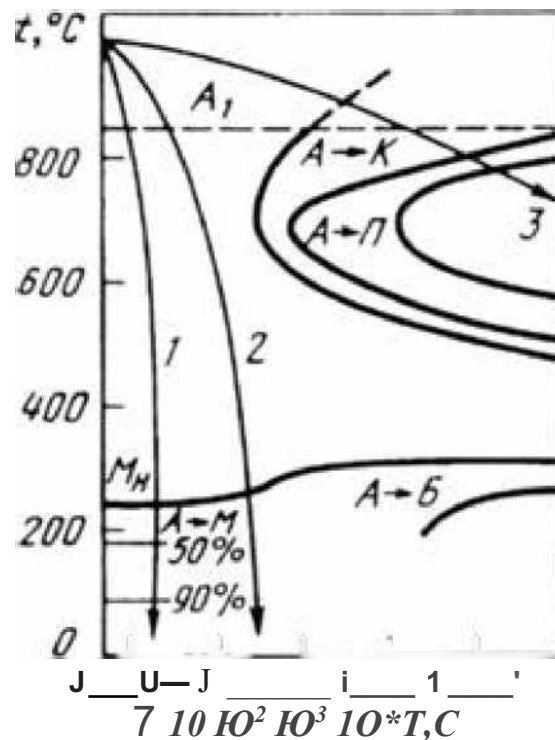


Рисунок 2.2 - Діаграма ізотермічного розпаду переохолодженого аустеніту сталі 40X13: 1 - загартування в олію; 2 - охолодження на повітрі; 3 - охолодження в печі

Сталі 12X13 та 08X13 мають більш високі пластичні та технологічні властивості; їх використовують для зварних виробів, які працюють в слабоагресивних середовищах.

**Феритні сталі.** Ці сталі використовують при виготовленні виробів для побутових приборів, в харчовій, легкій промисловості та для теплообмінного обладнання в енергомашинобудуванні.

Феритні хромисті сталі мають високу корозійну стійкість в азотній кислоті, водних розчинах аміаку, в аміачній селітрі, суміші азотної, фосфорної та фтористоводневої кислот, а також в інших агресивних середовищах.

Корозійна стійкість сталей феритного класу підвищується зі збільшенням вмісту в них хрому, зменшенням вмісту вуглецю та азоту. За кордоном розроблені сталі, які одержали назву **суперферитів**, містять 18-28% хрому та 2-4% молібдену, із низьким сумарним вмістом вуглецю та азоту (0,025-0,035%). В сталях феритного класу при високотемпературному нагріві можливе утворення аустеніту, кількість якого залежить від вмісту вуглецю. Тільки при концентрації вуглецю 0,03% в структурі сталі спостерігається чисто феритна структура. Найбільша кількість аустеніту утворюється при температурах 1000- 1100°C, при підвищенні температури кількість аустеніту знижується. Утворення аустеніту в сталях цього типу небажане, тому що при охолодженні проходить мартенситне перетворення, а це підвищує твердість, знижує пластичність сталей, викликає схильність до міжкристалічної корозії (МКК). Для запобігання цього явища зменшують вміст вуглецю чи вводять титан, ніобій, молібден (сталі 08X18T, 015X18M2Б), які сприяють одержанню однофазної структури, а утворення карбідів титану та ніобію знижує схильність до росту зерна та покращує корозійну стійкість.

Термічна обробка феритних сталей залежить від конкретних умов виробництва та експлуатації. Для того щоб уникнути крихкості, виділення п-фази та схильності до МКК, застосовують відпал при температурі 560- 800°C чи загартування з нагрівом в інтервалі 870-950°C впродовж 1 години з охолодженням в воді.

Хромисті сталі феритного класу можна з успіхом використовувати при роботі в агресивних середовищах в інтервалі температур 100-350°C.

Недоліками хромистих сталей феритного класу є: схильність до росту зерна при нагріві; крихкість внаслідок виділення п-фази; порівняно невисокі характеристики міцності та жароміцності; труднощі в забезпеченні зварюваності та корозійної стійкості зварних швів.

**Аустенітні хромонікелеві сталі.** Введення в сталь нікелю значно розширює у-область, знижує температуру мартенситного перетворення і при концентрації 8% нікелю сталь з 18% хрому та 0,1% вуглецю стає сталлю аустенітного класу. Мартенситна точка  $M_n$  при охолодженні для цих сталей знаходиться дещо нижче кімнатної температури, а мартенситна точка при деформації  $M_d$  вище. Положення  $M_n$  сталей типу 18-8 визначається співвідношенням хрому, вуглецю, нікелю та домішок в сталі та змінюється в

широких межах від 0 до (-180)... (-190)°C.

Основною перевагою сталей аустенітного класу є їх високі службові характеристики (міцність, пластичність, корозійна стійкість у більшості робочих середовищ) та гарна технологічність. Тому аустенітні корозійностійкі сталі знайшли широке застосування як конструкційний матеріал в різних галузях машинобудування.

В хромонікелевих аустенітних сталях промислових плавок можливі наступні фазові перетворення: 1) утворення карбідних, карбонітридних фаз та с-фази при нагрівах в інтервалі 650-850°C; 2) розчинення цих фаз при нагріві до більш високих температур (1100-1200°C); 3) утворення S-фериту при високотемпературних нагрівах; 4) утворення а- та s-мартенситних фаз при охолодженні та пластичній деформації.

Виділення карбонітридних фаз здійснюється переважно по межах зерен, що знижує пластичність сталей та їх опір МКК. При утворенні с- фази сталі різко стають крихкими. Присутність в структурі сталі S-фериту негативно впливає на її технологічність, особливо при гарячій обробці тиском. Тому в сталях, які піддаються обробці тиском, при підвищених температурах кількість S-фериту строго лімітується.

Метою термічної обробки є отримання аустенітної структури, зняття внутрішніх напруг, усунення схильності до МКК, яка виникає при зварюванні, гарячій обробці тиском чи інших технологічних операціях. Термічна обробка включає до себе загартування без поліморфного перетворення чи стабілізуючий відпал.

**Хромомарганцевонікелеві та хромомарганцеві сталі.** Марганець, як і нікель, є аустенітоутворюючим елементом, однак, він здійснює менш сильний вплив на стабілізацію аустеніту. Аустенітну структуру в хромомарганцевих сталях можна отримати тільки при вмісті марганцю більше 15% та при вмісті хрому менше 15%. При інших співвідношеннях легуючих елементів структура сталей стає двофазною (аустеніт+ферит чи мартенсит та с-фаза). Тому при заміні нікелю марганцем необхідно знижувати вміст хрому чи замінити нікель частково, або додатково легувати сталі таким сильним аустенітоутворюючим елементом, як азот. Корозійна стійкість хромомарганцевих та хромомарганцевонікелевих сталей в багатьох

агресивних середовищах достатньо висока, однак в середовищах високої агресивності (наприклад, азотна кислота, середовища з галогенами, сульфатами, сульфідами) марганець здійснює негативний вплив на опір корозії. Тому корозійностійкі хромомарганцеві сталі треба використовувати тільки після ретельних випробувань на корозійну стійкість в робочому середовищі. Термічна обробка цих сталей заключається в загартуванні від 1000-1100°C з метою забезпечення аустенітної структури, зняття попереднього нагартування та усунення схильності до МКК.

Хромомарганцеві та хромомарганцевонікелеві сталі використовують як замітники хромонікелевих сталей в середовищах середньої агресивності, їх використовують в широких діапазонах температур. Склад та механічні властивості деяких феритних та аустенітних сталей наведені в таблиці 2.2

**Аустеніто-феритні та аустеніто-мартенситні сталі.** Перевага сталей цієї групи — підвищена межа текучості в порівнянні з аустенітними однофазними сталями, відсутність схильності до росту зерен при зберіганні двофазної структури, менший вміст гостродефіцитного нікелю та гарна зварюваність, менша схильність до МКК. Склад, режими термічної обробки та властивості деяких аустеніто-феритних сталей приведені в таблиці 2.3. Аустеніто-феритні сталі знаходять широке застосування в різних галузях сучасної техніки, особливо в хімічному машинобудуванні, суднобудуванні, авіації.

Принципова відміна сталей аустеніто-феритного класу складається з того, що завдяки більш високому вмісту в них хрому аустеніт стає більш стійким по відношенню до мартенситного перетворення, хоча повністю виключити можливість утворення мартенситу в цих сталях не завжди вдається.

Таблиця 2.2 - Склад та механічні властивості феритних та аустенітних корозійностійких сталей

Марка сталі	Вміст основних легуючих елементів, %				Режим термічної обробки	R <sub>m</sub> МПа	R <sub>eH</sub> МПа	A <sub>5</sub> %	Z <sub>Y</sub> %
	С	Cr	Ni	інші					
сталі феритного класу									
12X17	<0,12	16-18	-	-	нормалізація 800°С	520	360	30	74
08X18Т1	<0,08	16-19	-	(0.6-1)Ti	нормалізація 850°С	510	340	36	78
15X25Т	<0,15	24-27	-	(0.5-0.9)Ti	відпал 750-780°С	540	-	40	70
сталі аустенітного класу									
12X18Н9	<0,12	17-19	8-10	-	загартування 1000°С	540	260	40	60
10X17Н13М3Т	<0,10	16-18	12-14	(0.5-0,7)Ti	загартування 1050-1080°С	580	280	40	60
10X14Г14Н4Т	<0,1	13-15	2,8-4,5	(0.5-0,6)Ti (13-15)Mn	загартування 1050°С	620	280	45	60
10X14АГ15	<0,1	13-15		(14-16)Mn (0.15-0.25)N	загартування 1000°С	750	300	45	55
06ХН28МДТ	<0,06	22-25	26-29	(0.5-0.9)Ti (2.5-3.0)Mo (2.5-3.5)Cu	загартування 1050-1080°С	650	280	45	55



Таблиця 2.3 - Склад та механічні властивості аустеніто-феритних та аустеніто-мартенситних корозійностійких сталей

Марка сталі	Вміст основних елементів, %				Режим термічної обробки	σ <sub>B</sub>	σ <sub>y</sub>	δ	Ψ
	C	Cr	Ni	інші		МПа		%	
аустеніто-феритні сталі									
08X22H6T	<0,08	21-23	5,3-6,3	(0,5-0,65)Ti	гартування 1050°C деформація 35%	680 1350	419 1200	38 8	45
08X21H6M2T	<0,08	20-22	5,5-6,5	(1,8-2,5)Mo (0,2-0,4)Ti	гартування 1050°C	720	440	50	55
08X18Г8Н2Т	<0,08	17-19	1,8-2,8	(0,2-0,5)Ti (7,9-9,0)Mn	гартування 1000°C	880	470	29	45
аустеніто-мартенситні сталі									
07X16H6	0,05-0,09	15,5-17,5	5,0-8,0		гартування 1000°C. Обробка холодом - 70°C, 2 години. Відпуск 350°C	1100	900	20	67
09X15H9Ю	<0,09	14-16	7,0-9,4	(0,7-1,3)Al	гартування 1000°C Обробка холодом - 70°C, 2 години. Старіння 450°C, 1 година.	1250	1000	20	56

Таблиця 2.3 - Склад та механічні властивості аустеніто-феритних та аустеніто-мартенситних корозійностійких сталей

08X17H5M3	0,06-0,1	16-17,5	4,5-5,5	(3-3.5)Mo	нормалізація 950°C. Обробка холодом - 70°C, 2 години. Старіння 450°C, 1 година. Деформація 70%.	1200 1300	850 1200	20 5	50
-----------	----------	---------	---------	-----------	--	--------------	-------------	---------	----

Аустеніто-феритні сталі складні по хімічному складу та можуть мати в структурі різні співвідношення аустенітної та феритної фаз. Температуру загартування таких сталей вибирають в залежності від складу та призначення деталі: вона, як правило, складає 900-1100°C. Сталі, які призначені для зварних деталей, піддають відпуску для зняття напруг.

**Аустеніто-мартенситні сталі.** Велика потреба нових галузей сучасної техніки в корозійностійких сталях підвищеної міцності та технологічності привели до розроблення сталей аустеніто-мартенситного (перехідного) класу. Структура цих сталей після загартування представляє собою нестійкий (метастабільний) аустеніт, який може перетерплювати мартенситне  $\gamma^a_m$  перетворення в результаті обробки холодом чи пластичної деформації нижче  $M_d$ .

Властивості визначаються співвідношенням кількості аустеніту та мартенситу в структурі.

В аустеніто-мартенситних сталях може утворюватись деяка кількість  $\delta$ - фериту, його присутність в структурі обмежується через можливість покрихчення мартенситу при температурах 400-500°C. Для цього в сталі вводять такі елементи, як алюміній, мідь, титан. В цьому випадку в сталях можливе виділення інтерметалідної фази  $NiAl$ , яка когерентна з ОЦК-матрицею, та  $NiTi$  чи  $Ni(Al, Ti)$ , які також мають ОЦК структуру, при введенні міді утворюються комплекси, дуже збагачені міддю. Оптимальне співвідношення міцності та пластичності забезпечує легування молібденом та алюмінієм.

Корозійна стійкість сталей різних класів наведена в таблиці 2.4. Аналіз таблиці 2.4 свідчить, що максимальною корозійною стійкістю характеризуються сталі аустенітного та аустеніто-феритного класів.

Таблиця 2.4 - Корозійна стійкість сталей різних класів

Марка сталі	Корозійна стійкість сталей (бал) при 20°C в середовищах:						
	1% HNO <sub>3</sub>	10% HNO <sub>3</sub>	1% ^SO <sub>4</sub>	20% HCl	морська вода	10% винна к- та	10% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
нелеговані сталі							
Ст3	10	10	10	10	8	-	9
09Г2С	10	10	10	10	8	-	9
корозійностійкі сталі мартенсито-феритного класу							
08X13	3	<5	8	10	4	7	8
12X13	3	<5	8	10	4	7	8
корозійностійкі сталі феритного класу							
12X17	<3	4	7	10	4	6	7
08X18Т1	<3	4	7	10	4	6	7
15X25Т	<2	<4	6	10	2	6	6
корозійностійкі сталі аустенітного класу							
12X18Н10Т	3	3	4	8	3	3	3
10X17Н13М3Т	3	3	3	7	2	2	2
06ХН28МДТ	-	-	1	6	1	2	2
корозійностійкі сталі аустеніто-феритного класу							
08X22Н5Т	<3	2	3	9	-	3	3
08X21Н6М2Т	3	3	2	8	3	2	2

## 3 ЖАРОСТІЙКІ СТАЛІ ТА СПЛАВИ

### 3.1 Жаростійкі сталі

Більшість матеріалів і сплавів при високих температурах у тому або іншому ступені вступають у реакцію з навколишнім газовим або пароподібним середовищем, у результаті чого відбувається газова корозія.

Ці процеси залежать від наступних чинників: температури і складу газового середовища, складу металу.

Спроможність металу чинити опір окислюванню в газовому середовищі при високих температурах називається жаростійкістю або окалиностійкістю.

З підвищенням температури швидкість окислювання металу зростає, але по мірі утворення поверхневих плівок процес корозії може сповільнитися. Щоб окисна плівка мала захисні властивості, вона повинна бути суцільною, що можливо за умови, якщо об'єм металу, витраченого на її створення, буде менше об'єму окислу, який утворився. Однак, якщо плівка крихка, то легко утворюються тріщини. Особливо багато тріщин виникає, якщо питомий об'єм окислу значно перевищує питомий об'єм основного металу.

У вольфрама й молібдена питомий об'єм окислу перевищує об'єм металу більше, ніж у три рази, тому окисні плівки цих металів навіть при дуже невеликій їх товщині розтріскуються й відшаровуються від металу, відкриваючи доступ кисню до його поверхні. Ці метали інтенсивно окислюються при температурі вище 500°C.

Метали: залізо, мідь, хром, алюміній і ряд інших дають захисні окисні плівки з відносно невеликим об'ємом і тому ріст плівки у цих металів, в основному, визначається швидкістю дифузії металу та кисню через плівку. Іонний радіус кисню (1,32 Å) значно більше іонних радіусів металу, стовщення газових плівок при газовій корозії, в основному, відбувається внаслідок дифузії іонів металу до межі поділу метал-газ, де і протікає реакція окислювання. Гарні захисні плівки дають кремній, алюміній, хром, погані — залізо. Вплив температури на жаростійкість заліза показано на рисунку 3.1.

Тому, для підвищення жаростійкості залізо легують кремнієм, алюмінієм, хромом. Найкращі результати дає легування заліза хромом.

Вплив хрому на жаростійкість заліза показаний на рисунку 3.2. Для поліпшення жаростійкості сталі додатково легують алюмінієм і кремнієм (менше 4%). Чим більше хрому (кремнію, алюмінію) в сталі, тим вище її жаростійкість. Вплив хрому, нікелю та кремнію на жаростійкість сталей показаний на рисунку 3.3.

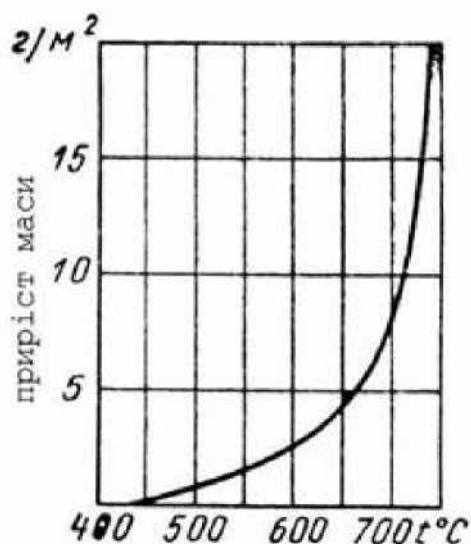


Рисунок 3.1 - Вплив температури на жаростійкість заліза

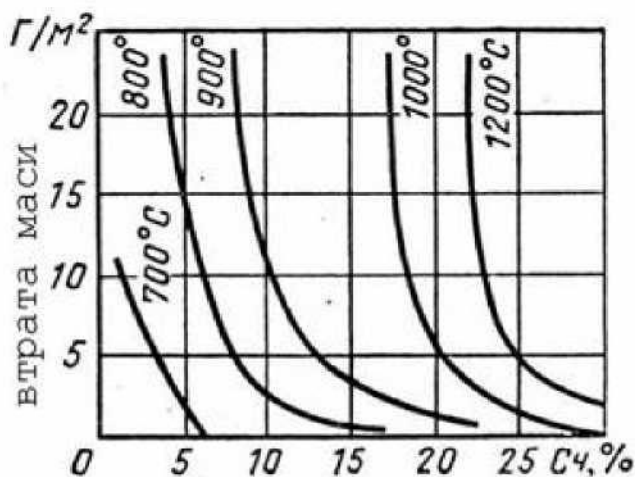


Рисунок 3.2 - Вплив хрому на жаростійкість заліза



1 - вуглецева сталь; 2 - 5% Cr; 3 - 13% Cr; 4 - 17% Cr ; 5 - 25% Cr; 6 - 30% Cr; 7 - 18% Cr+1% Si; 8 - 18% Cr+40% Ni+1% Si; 9 - 25% Cr+20% Ni+1% Si; 10 25% Cr+20% Ni+2,5% Si; 11 - 30% Cr; 12 - ніхром 80-20

Рисунок 3.3 - Вплив хрому (а), нікелю та кремнію (б) на жаростійкість сталей

Сталі, леговані хромом і кремнієм, називають **сильхромами**, хромом і алюмінієм — **хромаліями**, хромом-кремнієм-алюмінієм — **сильхромаліями**.

Сталі 40X9C2 і 10X13CЮ придатні для виробництва клапанів двигунів внутрішнього згорання та пічного устаткування. Сталь 08X17T феритного класу використовують для виготовлення теплообмінників, 36X18H25C2 аустенітного класу придатна для виготовлення соплових апаратів.

### 3.2 Жаростійкі сплави

Жаростійкість промислових алюмінієвих сплавів, за винятком сплавів з магнієм — АМг3, АМг6, практично така ж висока, як і чистого алюмінію, тому що хімічна спорідненість до кисню алюмінію більша, ніж міді, цинку, кремнію, марганцю, що входять у ці сплави. Алюмінієві сплави типу АМг, що містять магній, поступаються чистому алюмінію, тому що в них магній утворює на зовнішній поверхні пухкий шар оксиду магнію.

Жаростійкість магнію вдається підвищити легуванням. Невеликі

добавки берилію (0,02...0,5%) поліпшують жаростійкість і усувають самозаймання при технологічному обробленні. Сплави магнію з марганцем, цинком, алюмінієм більш жаростійкі, ніж магній.

Жаростійкість промислових сплавів на основі міді — латуней і бронз — вище жаростійкості чистої міді. Легуючі елементи в мідних сплавах — алюміній, цинк, олово, хром, марганець, берилій мають більшу хімічну спорідненість до кисню, ніж мідь, і при достатній їх кількості утворюють при нагріванні власні оксиди, які мають кращі захисні властивості, ніж оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Сплави міді з берилієм, алюмінієм, марганцем відрізняються високою жаростійкістю; їм дещо поступаються сплави з цинком, оловом, кремнієм.

Титанові сплави поглинають кисень більш активно, ніж йодидний титан, тому захисні оксиди на його поверхні не утворюються, і жаростійкість титану при легуванні не поліпшується ні для  $\alpha$ -сплавів, ні для  $(\alpha+\text{P})$ -сплавів. Підвищити жаростійкість титану вдається лише застосуванням жаростійких покриттів.

Низька жаростійкість тугоплавких металів (молібдену, вольфраму, танталу, ніобію) створює великі труднощі при використанні їх у якості жароміцних матеріалів. Застосування вакууму і захисних середовищ при технологічному обробленні та експлуатації тугоплавких матеріалів викликає в деяких випадках великі технічні труднощі. Об'ємне легування тугоплавких матеріалів не приводить до підвищення жаростійкості, хоча для підвищення жароміцності воно може бути ефективним.

## **4 ЖАРОМІЦНІ МАТЕРІАЛИ**

### **4.1 Загальні положення та визначення**

**Жароміцністю** називається спроможність матеріалу тривалий час чинити опір деформуванню й руйнації при підвищених температурах.

Жароміцність важлива при виборі матеріалу, коли робочі температури деталей перевищують 0,3Тпл. Багато деталей сучасних паросилових установок, металургійних печей, ракетного устаткування, двигунів внутрішнього згоряння, газових турбін і інших машин нагріваються до високих температур і несуть великі навантаження. При високих температурах прискорюються дифузійні процеси, змінюється вихідна мікроструктура і механічні властивості матеріалу.



Нагрів послабляє міжатомні зв'язки, при високих температурах зменшуються модулі пружності, тимчасовий опір, межа текучості, твердість. Чим нижче температура плавлення  $T_{пл}$  основи сплаву, тим нижче виявляються його припустимі робочі температури.

При тривалому навантаженні при високих температурах подовження матеріалу визначається дифузійними процесами. Для цих умов характерні процеси повзучості й релаксації напруги.

**Повзучість** являє собою повільне наростання пластичної деформації під впливом напруг, менших межі текучості. Крива повзучості складається з трьох ділянок, кожна з яких відповідає визначеній стадії повзучості. Перша стадія так званої несталого повзучості відрізняється поступовим згасанням швидкості деформації до визначеного постійного розміру. Друга стадія сталого повзучості характеризується постійною швидкістю деформації. На третій стадії швидкість деформації наростає до моменту руйнації. Третя стадія повзучості, як правило, нетривала і для деталей неприпустима, тому що в цьому випадку неминуха швидка руйнація (рисунок 4.1).

Відносний розвиток кожної стадії залежить від напруги та температури. При тій самій нарузі підвищення температури випробування скорочує тривалість другої стадії і прискорює руйнацію.

Аналогічно впливає підвищення напруги при незмінній температурі експерименту. Вплив температури на вигляд кривих повзучості показано на рисунку 4.2. Межа текучості, визначена при короткотермінових випробуваннях, не може бути критерієм жароміцності. Критеріями жароміцності є межа повзучості й межа тривалої міцності.

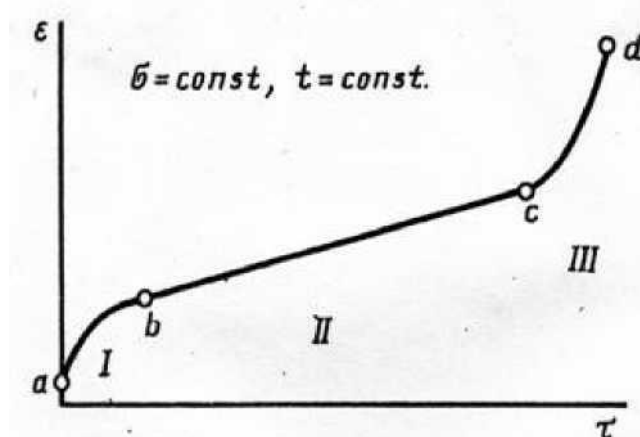


Рисунок 4.1 - Крива повзучості: I — нестала стадія; II — стала стадія; III — стадія руйнації

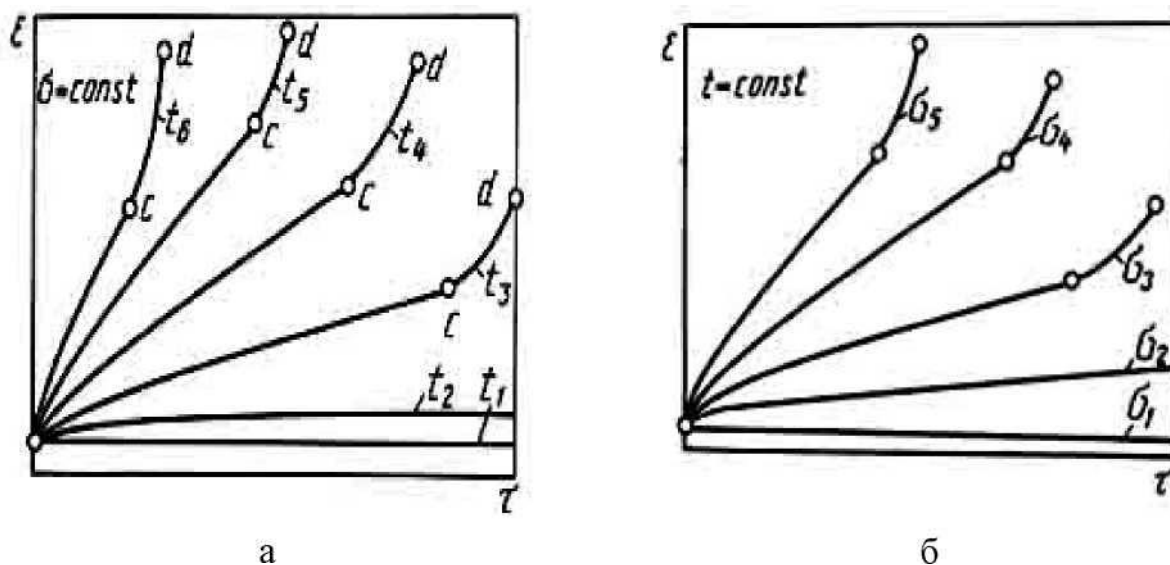


Рисунок 4.2 - Залежність повзучості від температури та напруги

**Межею повзучості** називається напруга, під дією якої матеріал деформується на визначений розмір за визначений час при заданій температурі.

У позначенні межі повзучості вказують температуру, розмір деформації й час, за який вона виникає.

Наприклад,  $cm.\sigma = 100MPa$  означає, що під дією напруги 100 МПа за 100000 год. при температурі  $550^{\circ}C$  в матеріалі з'явиться пластична деформація 1%.

**Межею тривалої міцності** називають напругу, яка викликає руйнацію матеріалу при заданій температурі за визначений час.

У позначенні межі тривалої міцності вказують температуру й час до руйнації.

Наприклад:  $\sigma = 100 \text{ МПа}$  означає, що при температурі  $550^\circ\text{C}$  матеріал витримає дію напруги 100 МПа протягом 10000 год. Межа тривалої міцності характеризує розгартування матеріалу в процесі тривалого навантаження при високих температурах.

Більшість жароміцних матеріалів полікристалічні. В таких матеріалах деформація повзучості розвивається завдяки зернограничному ковзанню і дифузійному переносу, а також шляхом переміщення дислокацій у зернах.

Для забезпечення жароміцності потрібно обмежити рухливість дислокацій і сповільнити дифузію. Це досягається підвищенням міцності міжатомних зв'язків, створенням перешкод для переміщення дислокацій у середині зерен і на їх межах, збільшенням розмірів зерен.

Основний шлях підвищення жароміцності: створення в матеріалах грубозернистої структури з однорідним розподілом дрібних часток зміцнюючих фаз у середині зерен і на їх межах.

Додатковими заходами підвищення жароміцності служать: термомеханічна обробка, збільшення міжатомного зв'язку в сталях завдяки легуванню, створення анізотропної структури.

## 4.2 Основні групи жароміцних матеріалів

Жароміцні матеріали підрозділяють на чотири основні групи:

1. Перлітні, мартенситні та аустенітні жароміцні сталі використовуються при температурах  $450\text{...}700^\circ\text{C}$ . За масштабами застосування ці сталі займають головне місце. Нижче  $450^\circ\text{C}$  цілком придатні звичайні конструкційні сталі.

2. Жароміцні сплави на основі алюмінію, магнію, титану легше сталей, однак вони менш жароміцні і використовуються при наступних температурах: сплави алюмінію — до  $300\text{...}350^\circ\text{C}$ , сплави магнію — до  $300\text{...}350^\circ\text{C}$ , сплави титану до  $500\text{...}600^\circ\text{C}$ .

3. Сплави на основі нікелю більш жароміцні, ніж сталі. Сплави на основі нікелю застосовують при температурах 700...1000°C.

4. Тугоплавкі метали і їх сплави, кераміка на основі SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, графіт — це матеріали високої жароміцності, застосовуються при температурі вище 1000°C.

Перлітні сталі призначені для тривалої експлуатації при температурах 450...580°C і використовуються в котлобудуванні. Це низьковуглецеві сталі, які містять: 0,08...0,15% С та 2...3% легуючих елементів (Мо, Сг). Типові марки: 12ХМФ, 25Х2М1Ф придатні для виготовлення труб паронагрівачів, паропроводів.

Мартенситні сталі призначені для виробів, що працюють при температурах 450...600°C. Від перлітних сталей вони відрізняються підвищеною стійкістю до окислення в атмосфері пару та топочних газів. По жароміцності вони ненабагато кращі, ніж перлітні сталі. Розрізняють дві групи мартенситних сталей:

1. Сталі, що містять 10...12% хрому, 0.10...0.15% вуглецю й молібден, ванадій, ніобій, вольфрам, застосовуються в парових турбінах, для виготовлення дисків, лопаток, бандажів. Використовуються в термічно обробленому стані: загартування (нормалізація) від температури 950-1100°C, високий відпуск при температурі 600-740°C.

2. Сталі, що містять 5..10% хрому, 2...3% кремнію і 0.4% вуглецю, тобто **сілъхроми**, використовують для виготовлення клапанів двигунів внутрішнього згорання і кріпильних деталей моторів, марка: 40Х10С2М. Жароміцність сілъхромів дозволяє застосовувати їх при температурах не вище 600...650°C. Недолік сілъхромів: погана зварюваність. Оптимальні властивості сілъхроми мають після обробки на сорбіт.

Аустенітні сталі: ці сталі по жароміцності перевершують перлітні й мартенситні сталі і використовуються при температурах вище 600°C. Основні легуючі елементи аустенітних сталей хром і нікель. Сталі цієї групи застосовують як жароміцні в теплоенергетиці. Легуючі елементи, що додатково вводять в сталі: молібден, ніобій, титан, алюміній, вольфрам. Марки: 12Х18Н10Т — однофазна сталь, 10Х11Н20ТЗР — сталь з інтерметалідним зміцненням (Ni<sub>3</sub>Al). Сталі з інтерметалідним зміцненням найбільш жароміцні. Їх зміцнюють гартуванням і старінням.

Робочі температури аустенітних сталей досягають 700-750°C. Аустенітні сталі є пластичними, гарно зварюються.

За способом зміцнення аустенітні жароміцні сталі ділять на наступні групи: а) однофазні сталі, що не зміцнюються термічною обробкою; б) сталі з карбідним зміцненням; в) сталі з інтерметалідним зміцненням.

Сталі першої групи використовують (08X15H24B4TP, 09X14H19B2BP) у загартованому стані (гартування від 1000-1600°C у воді або на повітрі). Ці сталі використовують для виготовлення трубопроводів силових установок високого тиску, які працюють при 600-700°C.

Аустенітні жароміцні сталі з карбідним та інтерметалідним зміцненням, як правило, піддають гартуванню з 1050-1200°C у воді, маслі або на повітрі з наступним старінням при 600-850°C.

Сталі з інтерметалідним зміцненням використовують для виготовлення камер згоряння, дисків і лопаток турбін, а також зварних конструкцій, що працюють при температурах до 700°C.

Жароміцні сплави на залізонікелевій основі (наприклад, ХН35ВТ, ХН35ВТЮ й інші) додатково леговані хромом, титаном, вольфрамом, алюмінієм, бором. Вони зміцнюються як і аустенітні сталі за допомогою гартування та старіння. Сплав ХН35ВТЮ використовують для виготовлення турбінних лопаток і дисків, кілець соплового апарату й інших деталей, що працюють при температурах до 750°C.

### **4.3 Жароміцні сплави на основі нікелю, титану та кобальту**

#### **4.3.1 Жароміцні сплави на основі нікелю**

В даний час сплави на нікелевій основі використовують в якості жароміцних матеріалів, які призначені для роботи при температурах від 700 до 1100°C. Їх використовують в газових турбінах двигунів літаків, кораблів, енергетичних установок, при виготовленні деталей ракетно-космічної техніки, в нафтохімічному обладнанні. Так, в авіаційному газотурбінному двигуні більше 70% маси складають жароміцні сплави на нікелевій та залізонікелевій основах - це диски, соплові та робочі лопатки турбін, камери згоряння та т.п. Різко зросло використання цих сплавів при виготовленні стаціонарних газових турбін, тому що підвищення робочих температур

дозволяє значно покращити їх техніко-економічні показники.

В найбільш важких умовах знаходяться лопатки турбін, що працюють при температурах 850-1050°C. Вони піддаються значним розтягуючим напругам внаслідок центробіжних навантажень, ці напруги викликають повзучість деталей. Швидкісний газовий потік високої агресивності і режим роботи визначають виникнення перемінних механічних та термічних навантажень, які викликають високотемпературне та термічне стомлення, активний розвиток процесів газової корозії та ерозії. Соплові лопатки працюють при температурах до 1150°C й невеликих напругах, а диски - при температурах 600-800°C і більш високих робочих навантаженнях (до 500-600 МПа), тому жароміцні сплави, які використовують для цих груп деталей, значно відрізняються за складом та властивостями.

Сучасні нікелеві жароміцні сплави працюють, як правило, на межі своїх температурних можливостей, тому що робочі температури часто досягають 0,8-0,85 температури солідусу.

Тому, найважливіше значення у підвищенні температурного рівня сучасних жароміцних сплавів, їх надійності та довговічності надається освоєнню нових технологічних процесів, таких як направлена кристалізація, вирощування деталей в монокристалічному стані, використанні сплавів, що зміцнені дисперсними частками оксидів, використанні сплавів, що армовані тугоплавкими проволоками.

Сучасні жароміцні сплави на нікелевій основі є дуже складними за хімічним складом: в них входять до 7-9 основних легуючих елементів та велика кількість домішок, вміст яких слід контролювати в сплаві.

Нікель утворює тверді розчини з багатьма елементами, що обумовлює значні можливості досягнення високої жароміцності сплавів на його основі. Температурна залежність деяких елементів наведена на рисунку 4.3.

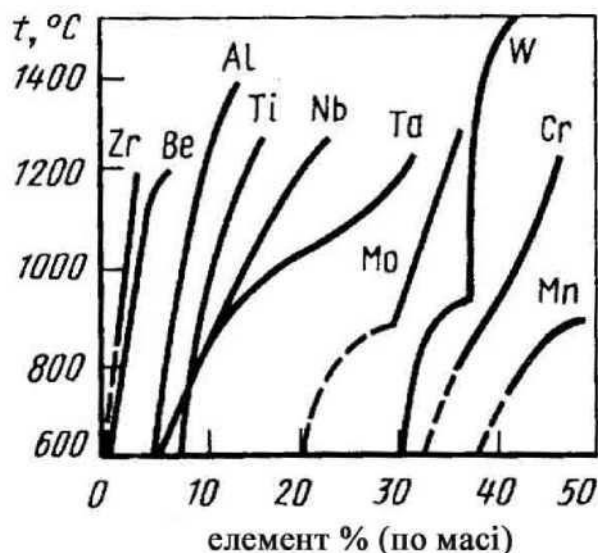


Рисунок 4.3 - Температурна залежність розчинності легуючих елементів в нікелі (за М.В. Приданцевим)

При 1000°C кобальт, залізо, марганець та мідь утворюють необмежені тверді розчини, а такі тугоплавкі метали, як вольфрам, молібден, тантал, ніобій, ванадій - обмежені тверді розчини з різними областями гомогенності. Розчинність при 1000°C таких елементів, як титан та алюміній складає, відповідно, 10% та 7%.

Важливо відзначити, що розчинність легуючих елементів в багатокомпонентних сплавах на основі нікелю може істотно різнитися у бік зменшення від значень, отриманих при вивченні бінарних сплавів нікель-легуючий елемент. Багато з легуючих елементів, що розчинені в нікелі або ніхромі, є ефективними зміцнювачами й підвищують опір повзучості сплавів на основі нікелю.

Незважаючи на складність хімічного складу жароміцних нікелевих сплавів можна сформулювати наступні основні принципи, які використовуються при їх створенні:

1. Жароміцні сплави являють собою основний (матричний) у-твердий розчин на хромонікелевій основі, легований кобальтом та тугоплавкими елементами-зміцнювачами (молібден, вольфрам, ніобій), причому найбільш ефективний вплив на жароміцність здійснює саме комплексне введення легуючих елементів. Вміст цих легуючих елементів в сплаві залежить від його призначення та економічної доцільності.

2. В сплавах обов'язково присутній титан, ніобій та алюміній (сумарно

до 8-10%), які, в основному, забезпечують утворення головної зміцнюючої фази цих сплавів -  $\gamma'$ -фази.

3. Присутні в сплавах хром та алюміній забезпечують опір окисленню й газовій корозії внаслідок утворення захисних плівок, багатих оксидами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

4. Вуглець міститься в сплавах у невеликій кількості (як правило, 0,08-0,12%), утворюючи карбіди та карбонітриди. Істотний вплив здійснює також бор, який вводиться в сплави у кількості 0,005-0,015% й утворює бориди типу  $\text{MeB}_2$ . Кінетика виділення та морфологія карбідів та боридів при кристалізації, термічному обробленні й в процесі експлуатації також в значному ступені визначає жароміцність сплавів на нікелевій основі.

5. Важливе значення в нікелевих сплавах мають легкоплавкі домішки: свинець, кадмій, золото, сірка, сурма, вміст яких слід обмежувати, тому що вони знижують їх жароміцні та технологічні властивості. Зменшення кількості домішок можливе завдяки використанню чистих шихтових матеріалів, введенню рідкоземельних металів та обробці розплавів спеціальними шлаками, використанням різних методів спеціальної металургії.

Таким чином, жароміцність, жаростійкість й інші характеристики сплавів на нікелевій основі пов'язані з оптимізацією їх складу по співвідношенню легуючих елементів, що входять до складу матричного утвореного розчину та зміцнюючі інтерметалідні, карбідні і боридні фази, а також з рівнем вмісту шкідливих легкоплавких домішок.

Вибір складу сплаву слід проводити з врахуванням його робочої температури, напруги, агресивності середовища, ресурсу та режиму роботи.

В сплави, які призначені для роботи при порівняно невисоких температурах (750-850°C) тривалий час, вводять підвищену кількість хрому (до 16-18%), молібдену та вольфраму (до 10-12 % сумарно), титану, ніобію та алюмінію (8-10% сумарно). Це дає можливість отримати велику кількість зміцнюючої  $\gamma'$ -фази, високу легованість та жароміцність матриці.

Для високотемпературної (975-1050°C) роботи важливим є положення температури солідусу сплаву. Тому в сплавах обмежують вміст хрому (6-10%), молібдену (3-4%) та титану. Введення додатково кобальту та вольфраму дещо підвищує температуру солідусу, що є корисним.



При роботі в середовищах підвищеної агресивності (наприклад, середовищах, що містять сіль, сполуки ванадію і т. ін.) найважливішим елементом, який забезпечує корозійну стійкість, вважається хром.

Оцінку ролі різних елементів на опір гарячій корозії можна дати орієнтовно, з розрахунку еквівалента хрому за формулою Рентца

$$Cr_{\text{ЕКВ}} = Cr + 3,8(Al-5) + 2W - 12,5C - 1,4(Mo-1). \quad (4.1)$$

Багато дослідників вказують на позитивний вплив РЗМ на жаростійкість нікелевих сплавів, пов'язуючи цей вплив з ускладненням утворення оксисульфідів. Ітрій і гафній покращують адгезію окалини до металу, їх мікродобавки також використовують в сучасних сплавах.

Нікелеві жароміцні сплави є складними багатокомпонентними та багатофазними системами, в яких під дією високих температур та напруги безперервно протікають фазові та структурні перетворення, тобто ці сплави є з фізико-хімічних позицій динамічними системами. Розглянемо більш докладно властивості фаз, що утворюють нікелеві сплави.  $\gamma$ -фаза сплавів на нікелевій основі являє собою ГЦК твердий розчин таких елементів, як хром, молібден, вольфрам (рисунок 4.4). До області аустеніту примикають різні інтерметалідні сполуки, які часто називають топологічно щільноупакованими фазами (ТЩУ-фазами).

Виділення цих фаз з нікелевого аустеніту різко покривчує сплави, знижує їх жароміцність та стабільність. Ідентифікація інтерметалідних з'єднань, що виділяються з аустеніту жароміцних нікелевих сплавів, показала, що це  $\sigma$ -фази, фази Лавеса,  $\epsilon$ -фази й ін. Вони є проміжними фазами в багатокомпонентних системах і їх можна вважати своєрідними електронними з'єднаннями, тому що в основному їх структура визначається електронною концентрацією, тобто співвідношенням  $e/a$ .

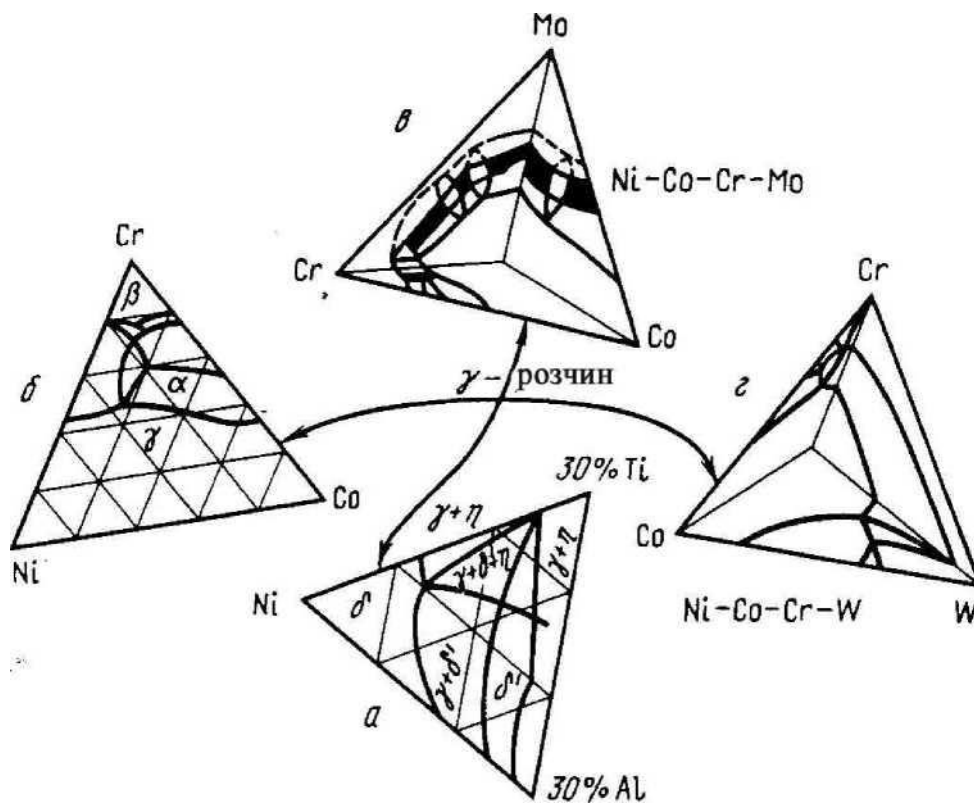


Рисунок 4.4 - Фазові діаграми, що ілюструють області існування у-гранецентрованого твердого розчину в потрійних Ni-Co-Cr (а), Ni-Al-Ti (б) й четверних Ni-Co-Cr-Mo (в), Ni-Co-Cr-W (г) сплавах. Нікелевий кут в четверних системах повернутий до читачів (Ч. Сімс)

В цих фазах одні елементи проявляють електропозитивні властивості (наприклад, хром, молібден, вольфрам), а інші - електронегативні (нікель, кобальт, залізо); типовий склад с-фаз можна представити наступним чином:  $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$ .

Кінетика виділення с-фаз залежить від температури ізотермічної витримки й може бути представлена у вигляді С-образної кривої. Дуже сильно схильність сплаву до виділення ТЩУ-фаз залежить від їх складу, від співвідношення різних легуючих елементів в сплаві.

Сполуки типу  $A_3B$  з ГЦК граткою, які називаються у'-фазами, забезпечують основне зміцнення сплавів з високим вмістом нікелю. На схематичному ізотермічному розтині потрійної системи нікелю й алюмінію з іншими елементами (рисунок 4.5) показана ступінь можливого заміщення й участі різних легуючих елементів в утворенні у'-фази. Кобальт заміщує нікель, утворюючи горизонтальну область; титан, ніобій, ванадій заміщують в основному позиції алюмінію; молібден, залізо й хром, вірогідно, можуть

замішувати як атоми алюмінію, так і нікелю.

$\gamma'$ -фаза являє собою когерентну з  $\gamma$ -матрицею інтерметалідну сполуку, що має надструктуру типу  $\text{Cu}_3\text{Au}$  з дальнім порядком майже до температури плавлення ( $1385^\circ\text{C}$  для  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). В структурі цієї фази існують три типи дефектів упаковки: дефекти надструктури, дефекти антифазних границь й складні дефекти. Головними причинами високого зміцнення сплавів при утворенні  $\gamma'$ -фази вважаються когерентна деформація і наявність зміцнення часток.

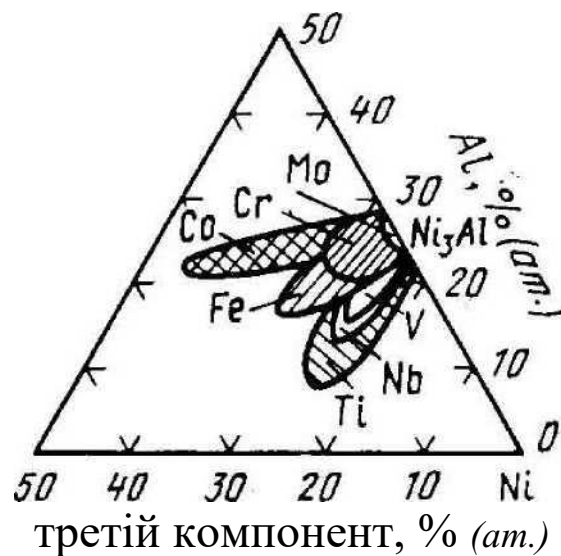


Рисунок 4.5 - Области твердого розчину на основі фази  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при  $1100^\circ\text{C}$  для різних легуючих елементів (Р.Декер)

Важливо відмітити, що з підвищенням температури до  $900^\circ\text{C}$  міцність  $\gamma'$ -фази збільшується. Ці фази утворюються тільки в сплавах, які збагачені нікелем, причому їх виділення проходить при малій зміні розмірного фактора - невідповідність параметрів ґраток  $\gamma$ - і  $\gamma'$ -фаз не перевищує 1%. При цьому максимальне значення довговічності спостерігається при невідповідності ґраток  $\gamma$ - і  $\gamma'$ -фаз в межах 0,02 нм (рисунок 4.6).

Це створює передумови для гомогенного зародження виділень з низькою поверхневою енергією. Ці фази мають дуже високу стабільність при підвищених температурах впродовж тривалого часу.

Когерентність  $\gamma$ - і  $\gamma'$ -фаз встановлюється шляхом тетрагональних викривлень кристалічних ґраток.

Форма часток  $\gamma$ -фази залежить від величини невідповідності ґраток:

частки мають сферичну форму при невідповідності ґраток 0-0,2%, кубічну при невідповідності 0,5-1% та пластинчасту - більше 1,25 % (рисунок 4.7).

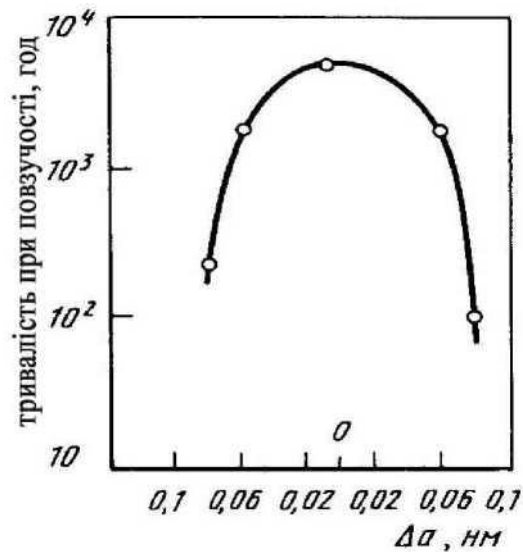


Рисунок 4.6 - Вплив невідповідності ґраток  $\gamma$ - і  $\gamma'$ -фаз на опір повзучості при  $700^\circ\text{C}$  та  $\sigma=145$  МПа сплавів системи Ni-Cr-Al (Р. Декер, Дж. Михализин)

На рисунку 4.7 показано форму  $\gamma'$ -фази в сплавах на основі нікелю. Зміцнення жароміцних сплавів при виділенні  $\gamma'$ -фази пояснюється утворенням антифазних границь, яке перешкоджає проходженню дислокацій. Вважається також, що її порівняно висока пластичність перешкоджає покрихченню сплавів.

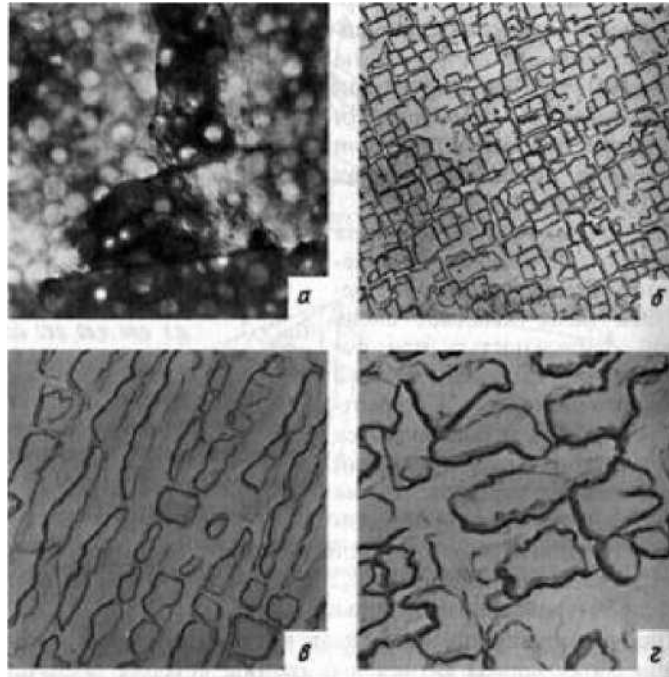


Рисунок 4.7 - Морфологія  $\gamma'$ -фази в сплавах на нікелевій основі:  
*а - сферична,  $\times 10000$ ; б - кубічна,  $\times 6000$ ; в - витягнуті частки,  $\times 10000$ ;  
 г - скоагульовані частки,  $\times 10000$*

Збільшення жароміцності сплавів досягається завдяки збільшенню об'ємної долі  $\gamma'$ -фази в структурі й оптимізації співвідношення Al:Ti в сплавах. Так, жароміцність нікелевих сплавів при  $800^{\circ}\text{C}$ :  $\sigma_{100} < 250$  МПа (при Al:Ti < 1);  $\sigma_{100} = 280$  МПа (при Al:Ti % 1);  $\sigma_{100} = 380$  МПа (при Al:Ti > 1).

Об'ємна доля і морфологія  $\gamma'$ -фази визначають механізм взаємодії дислокацій з частками. Якщо розмір  $\gamma'$ -частки малий, то дислокації будуть її перерізати, якщо частки досить великі, то дислокації будуть обходити їх шляхом переповзання та утворення петель.

Який саме механізм повзучості буде реалізований у конкретному випадку, залежить від величини об'ємної долі  $\gamma'$ -фази, швидкості деформації й температури, а також від структурно-енергетичних параметрів, таких як енергія антифазної границі, міцність  $\gamma$ - і  $\gamma'$ -фаз, величина розмірної невідповідності між ними. Підвищити об'ємну долю  $\gamma'$ -фази можна шляхом підвищення вмісту в сплаві  $\gamma'$ -утворюючих елементів: алюмінію, титану, нікелю, танталу або шляхом зменшення розчинності цих елементів в  $\gamma$ -фазі за рахунок збільшення вмісту хрому, кобальту та заліза.

Однак, при високому вмісті в сплаві титану, ніобію та танталу  $\gamma'$ - фаза може перетворюватися в фази типу  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  ( $\wedge$ -фаза),  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  або  $\text{Ni}_3\text{Ta}$ . Ці фази

мають гексагональну щільноупаковану ґратку та їх виділення негативно впливає на тривалу міцність і пластичність сплавів.

Різними дослідниками було показано, що найбільш ефективно зміцнення досягається при виділенні в сплавах не менше 30-40%  $\gamma'$ -фази, причому середня відстань між частками повинна складати  $\sim 50$  нм.

Помітну роль у формуванні структури та властивостей сплавів на нікелевій основі відіграють карбідні фази типу  $MeC$ ,  $Me_{23}C_6$ ,  $Me_6C$ .

Первинні карбіди типу  $MeC$  утворюються при кристалізації у вигляді крупних, вільним чином розташованих часток кубічної або шкелетоподібної морфології. Існує переважний порядок утворення цих карбідів, пов'язаний зі зменшенням їх стійкості:  $TiC$ ,  $TaC$ ,  $NbC$ ,  $VC$ . Молібден і вольфрам можуть частково заміщати метали в цих карбідах, утворюючи фази типу  $(Ti, Mo, W)C$ ,  $(Ti, Nb, Mo, W)C$ .

Первинні карбіди, а також оксидні, нітридні та карбонітридні включення є потенційними концентраторами напруги для зародження тріщин.

Карбіди типу  $Me_{23}C_6$  отримують при температурах  $750-950^\circ C$  після термічної обробки або в процесі експлуатації. Вони переважно розташовуються по межах зерен, але іноді спостерігаються вздовж лінії двійників й на дефектах упаковки. При наявності в сплаві молібдену та вольфраму ці карбіди відповідають складу  $Cr_{21}(Mo, W)_2C_6$ .

Карбіди типу  $Me_6C$  виділяються при більш високих температурах -  $850-1000^\circ C$ . Вони частіше зустрічаються в сплавах з підвищеним вмістом тугоплавких металів, виділяються, головним чином, по межах зерен сумісно з карбідами  $Me_{23}C_6$  й мають форму типу  $(Ni, Co)_2W_4C$ ,  $(Ni, Co)_{3.5}(W, Cr)_{2.5}C$  й інші. Їх склад може змінюватися від  $Me_3C$  до  $Me_{13}C$ .

Карбідні фази типу  $Me_{23}C_6$  та  $Me_6C$  по границям зерен утворюються в колі пластичної  $\gamma'$ -фази, що перешкоджає покрихченню сплавів й підвищує опір зернограничному ковзанню.

Бориди - тверді тугоплавкі частки типу  $Me_3B_2$  (наприклад,  $(Mo_{0.31}Ti_{0.13}Cr_{0.44})_3B_2$ ) спостерігаються тільки по границям зерен і можуть зростати від границі всередину зерна. Розташовуючись в місцях з'єднання ґраток різного орієнтування, збільшують опір деформації повзучості.

В останній час запропоновані нові ливарні сплави з низьким вмістом

вуглецю (0,002%С) й підвищеним (до 0,1-0,2%) вмістом бору, так звані сплави ВС, які мають гарну рідкотекучість й низький рівень пористості. Ці сплави призначені для роботи при температурах 800-950°C. В їх структурі майже відсутні карбіди типу MeC, але є первинні бориди, які більш стабільні при високих температурах й не сприяють утворенню покрихчуючих ТЩУ-фаз.

Нікелеві сплави, які використовуються в промисловості, підрозділяють на ливарні сплави та сплави, що деформуються. Принципи легування та зміцнення цих сплавів однакові, але при створенні сплавів, деформуються, необхідно забезпечити їм достатню технологічну пластичність при обробці тиском, у тому числі при температурах 700- 800°C, а ливарні сплави повинні мати задовільні ливарні властивості (рідкотекучість, пористість). У зв'язку з цим в ливарних сплавах допускається більш високий вміст вуглецю, бору та вимагається більш суворий контроль по кількості легкоплавких домішок.

Ливарні сплави, яким притаманний високий опір повзучості та які мають більш об'ємну долю у'-фази й добавки тугоплавких елементів, використовують для високонавантажених та високотемпературних деталей турбін, наприклад, для лопаток. Для більш крупних та складних за геометрією деталей турбін, які неможливо виготовити відливкою на потрібний розмір, необхідно оброблювати ковкою або прокатуванням, наприклад, диски, використовують деформовані сплави з меншим вмістом у'-фази і меншою міцністю. Сплави, що деформуються, завжди використовують при більш низьких температурах, ніж литі.

З ростом температури експлуатації значення міжзеренного руйнування жароміцних сплавів зростає. Використання сплавів, отриманих направленою кристалізацією, дозволяє різко зменшити роль меж зерен у руйнуванні, тому що після направленої кристалізації границі зерен розташовуються, в основному, паралельно до прикладеного зусилля, а границі, що перпендикулярні напрямку деформації, відсутні. Ще більш високі характеристики жароміцності показують сплави, які мають монокристалічну структуру, тобто, коли деталь вирощується з одного центру кристалізації (затравки) й не має великокутових границь зерен. Слід пам'ятати, що монокристалічна структура складнолегованих жароміцних сплавів не

відповідає уявленням про монокристали чистих металів, що мають одну кристалічну ґратку. В жароміцних сплавах, закристалізованих з одного центру, спостерігаються різні фази: у-фаза, карбіди, у'-фаза та, відповідно, міжфазні границі. Однак в них відсутні границі зерен, що сильно підвищує жароміцність (рисунок 4.8).

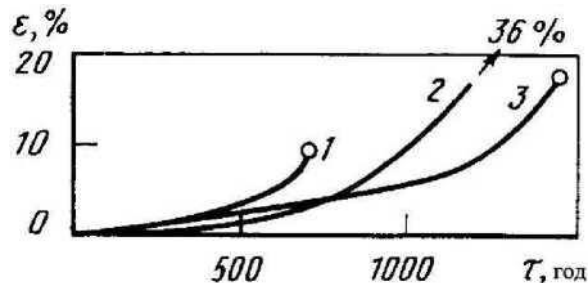


Рисунок 4.8 - Криві повзучості при 980°C та  $\sigma=206$  МПа сплаву на нікелевій основі після звичайної (1), направленої (2) та монокристалічної (3) технологій кристалізації (М. Мак-Лін, Ф. Шуберт)

Отримання сплаву НК або з монокристалічною структурою складається з проведення контрольованої кристалізації з рідкого стану, коли поверхня розділу між розплавом та твердою фазою підтримується плоскою та перпендикулярною до бажаного напрямку кристалізації. Це можливо отримати, коли по усьому перетину деталі тепловий потік розповсюджується паралельно напрямку росту.

Таким чином, на сьогодні використовують жароміцні сплави, отримані рівновісною кристалізацією, направленою кристалізацією та з монокристалічною структурою.

Відзначимо, що останні два технологічних процеси значно підвищують вартість деталей; їх використовують тільки в особливо відповідних випадках.

В технічній літературі представлена велика кількість жароміцних нікелевих сплавів, що свідчить про їх інтенсивну розробку. В залежності від конкретних умов експлуатації деталей необхідно диференційовано підходити до вибору таких сплавів.

Термічна обробка жароміцних сплавів на нікелевій основі складається з гартування (іноді подвійного гартування від різних температур) та старіння, яке проводять в одну або дві стадії: низько- та високотемпературні. Метою такої складної термічної обробки є забезпечення найбільш оптимального



сполучення кількості і морфології зміцнюючих фаз в сплавах і, відповідно, сприятливе сполучення характеристик жароміцності і пластичності.

### 4.3.2 Жароміцні сплави на основі титану

Однією з найважливіших переваг титанових сплавів є їх жароміцність, яка в умовах практичного використання з надлишком компенсує різницю в щільності. Перевага титанових сплавів, зокрема, над алюмінієвими особливо різко проявляється при температурах вище 300°C.

Титанові сплави за питомою міцністю (міцністю по відношенню до щільності) перевищують більшість нержавіючих та теплостійких сталей при температурах до 400°C-500°C. Якщо врахувати до того ж, що в більшості випадків в реальних конструкціях не вдається повністю використати міцність сталей через необхідність збереження жорсткості або певної аеродинамічної форми виробів (наприклад, профіль лопатки компресора), то виявиться, що при заміні сталевих деталей титановими можна отримати значну економію по масі.

Ще порівняно недавно основним критерієм при розробці жароміцних сплавів була величина короткочасової та тривалої міцності при певній температурі. На даний час можна сформулювати цілий комплекс вимог до жароміцних титанових сплавів, зокрема, для деталей авіаційних двигунів.

В залежності від умов роботи звертається увага на ту або іншу визначаючу властивість, величина якої повинна бути максимальною:

1. Висока короткочасова та тривала міцність в усьому інтервалі робочих температур. Мінімальні вимоги: межа міцності при кімнатній температурі 100<sup>^</sup>Па; короткочасова і 100-годинна міцність при 400°C - 75 Па. Максимальні вимоги: межа міцності при кімнатній температурі 120<sup>^</sup>Па, 100-годинна міцність при 500°C - 65 Па.

2. Задовільні пластичні властивості при кімнатній температурі: відносне подовження 10%, поперечне звуження 30%, ударна в'язкість 3<sup>^</sup>Па\*м. Ці вимоги нижчі для деталей, що не піддаються динамічним навантаженням.

3. Термічна стабільність. Сплав повинен зберігати пластичні властивості після тривалої дії високих температур та напруги. Мінімальні вимоги: сплав не повинен покрихчуватись після 100-годинного нагріву при будь-якій температурі в інтервалі 20-500°C.

4. Високий опір втомленню при кімнатній та високих температурах. Межа витривалості зразків при кімнатній температурі не повинна складати менше 45% межі міцності, а при 400° С - не менше 50% межі міцності при відповідній температурі.

5. Високий опір повзучості. Мінімальні вимоги: при температурі 400°C і напрузі 50 Па залишкова деформація за 100 годин не повинна перевищувати 0,2%. Максимальними вимогами можна вважати таку саму межу при температурі 500°C за 100 годин. Ця характеристика особливо важлива для деталей, що піддаються в процесі роботи значним розтягуючим напругам, наприклад, диски компресорів.

Жароміцні властивості титанових сплавів забезпечуються двома шляхами:

1) багатокомпонентним легуванням твердих розчинів (твердо-розчинний механізм зміцнення);

2) формуванням високодисперсних виділень інтерметалідів (дисперсійний механізм зміцнення).

Основою жароміцних титанових сплавів є  $\alpha$ -титан, тому що дифузійні процеси, які визначають тривалу міцність та опір повзучості, в щільноупакованій гексагональній структурі протікають повільніше, ніж в менш щільноупакованій  $\beta$ -фазі з ОЦК граткою. У зв'язку з цим рівень характеристик жароміцності титанових сплавів визначає вплив легуючих елементів на температуру поліморфного перетворення, а не на температуру плавлення титану. Жароміцність титану повинні найбільш сильно підвищувати  $\alpha$ -стабілізатори, які утворюють з титаном розчини заміщення (Al, Ga, In). Елементи впровадження, які стабілізують  $\alpha$ -фазу (O, N), непридатні як легуючі елементи, тому що сильне розчинне зміцнення руйнується при порівняно низьких температурах. До того ж кисень та азот сильно покрихчують титанові сплави.

Нейтральні зміцнювачі (олово та цирконій) відносять до перспективних легуючих елементів в жароміцних титанових сплавах, тому

що вони в значній мірі підвищують міцнісні властивості, помітно не знижуючи температуру поліморфного перетворення.

Елементи, що стабілізують Р-фазу, знижують температуру поліморфного перетворення, до того ж для більшості з них характерні високі коефіцієнти дифузії в Р-титані. Тому до легування жароміцних сплавів Р-стабілізаторами відносяться обережно. Вміст цих елементів повинен бути невеликим для того, щоб сильно не знижувалась температура поліморфного перетворення. Легування жароміцних титанових сплавів евтектоїдоутворюючими Р-стабілізаторами непридатне, тому що при тривалій експлуатації при порівняно невисоких температурах вони викликають евтектоїдний розпад Р-фази, що призводить до крихкості сплавів.

Виключенням є кремній, який утворює з титаном силіциди по евтектоїдній реакції. Евтектоїдне перетворення в сплавах титану з кремнієм проходить при високій температурі (приблизно 860°C) з великою швидкістю так, що не фіксується нестабільна Р-фаза, яка може розпадатися при температурах експлуатації, викликаючи крихкість сплавів як це спостерігається в сплавах з залізом, марганцем, хромом.

У зв'язку з вищесказаним, основними легуючими елементами жароміцних титанових сплавів є алюміній (галій та індій не можна розглядати як легуючі елементи через їх дефіцитність), олово, цирконій, кремній, молібден, ніобій та в меншому ступені вольфрам, який складно вводити у відливку через його тугоплавкість.

Хоча алюміній викликає слабе розчинне зміцнення при кімнатній температурі, він підвищує температури поліморфного перетворення та рекристалізації, істотно збільшує сили зв'язку в а-твердому розчині, що посилює ковалентну складову и тому підвищує жароміцні властивості титану. До того ж алюміній розчиняється в а-титані у великих кількостях, тому малий коефіцієнт зміцнення титану при розчиненні 1% алюмінію можна компенсувати більш сильним легуванням. Разом з тим вміст алюмінію не повинен бути великим через процеси зміцнення в а-фазі, які призводять до виділення інтерметаліду  $Ti_3Al$  ( $a_2$ -фазі), при тим менших концентраціях алюмінію, чим нижча температура.

Фаза  $a_2$  знижує пластичність титанових сплавів особливо сильно, якщо

вона виділяється по границях  $\alpha$ -зерен. Когерентні виділення  $\alpha_2$  на дислокаціях, навпаки, мало впливають на пластичність, викликаючи сильне підвищення опору повзучості. Подвійні сплави Ti-Al переходять в крихкий стан в інтервалі концентрацій 8-9% Al.

При температурах, наближених до кімнатної, олово зміцнює титан в меншому ступені, ніж алюміній, але подібно до нього олово дещо збільшує модуль пружності, підвищує температуру рекристалізації та посилює сили зв'язку та уповільнює дифузійні процеси тим самим підвищуючи технологічну пластичність сплавів.

Цирконій підвищує жароміцні властивості титанових сплавів тому, що, забезпечуючи розчинне зміцнення титану (хоча й невелике), він не знижує сили зв'язку. Разом з тим цирконій збільшує розчинність P-стабілізаторів у  $\alpha$ -фазі, що створює можливість додаткового розчинного зміцнення жароміцних  $\alpha$ -сплавів. Позитивний вплив молібдену та вольфраму на жароміцність титану пов'язаний з великим параметром невідповідності модулів зсуву та малою дифузійною рухливістю цих елементів.

Кремній утворює силіциди, склад яких залежить від складу сплаву і режимів термічної обробки:  $Ti_5Si_3$  в сплавах TiSi;  $(Ti, Zr)_5Si_3$  в сплавах Ti-Al-Zr-Mo-Si;  $(Ti, Zr)_5(Si, Sn)_3$  в сплавах Ti-Al-Zr-Sn-Si. Силіциди кремнію не здійснюють помітного зміцнюючого впливу.

Кремній підвищує жароміцність псевдо- $\alpha$ -сплавів, якщо його вміст не перевищує межі розчинності. Маючи великий параметр розмірної невідповідності з титаном (приблизно 21%), він викликає сильне розчинне зміцнення. Окрім цього, через високу енергію взаємодії з дислокаціями атоми кремнію сильно блокують дислокації, перешкоджаючи їх пересуванню.

В ряді робіт винайдено позитивний вплив кисню на жароміцність титанових сплавів. Однак до легування титанових сплавів елементами впровадження відносяться обережно. Домішки впровадження (особливо кисень та азот) погіршують технологічність, пластичність, зварюваність, підвищують чутливість титанових сплавів до концентраторів напруг та схильність до холодноламкості, що погіршує їх термічну стабільність.

Поряд з такими добре відомими показниками жароміцності, як тривала міцність та опір повзучості, термічна стабільність є важливою

характеристикою жароміцних титанових сплавів. Під термічною стабільністю розуміють здатність сплавів зберігати високі пластичні властивості після тривалої дії підвищених температур. Для оцінки термічної стабільності сплавів зразки витримують (під загрузкою або без неї) впродовж певного часу (100 або 1000 годин) при різних температурах, а потім охолоджують до кімнатної температури та визначають їх механічні властивості. Після витримки при досить високих температурах сплав втрачає низькотемпературну пластичність через перетворення, що в них протікають, частіше усього, через розпад  $\beta$ - та  $\alpha$ -фаз і тому знижують термічну стабільність.

При вивченні впливу легуючих елементів на термічну стабільність титанових сплавів введено поняття еквівалента легуючих елементів по алюмінію, який названий структурним. При дослідженні характеристик жароміцності сплавів систем Ti-Al-Sn та Ti-Al-Zr винайдено, що подвійні сплави системи Ti-Al при температурах 500-550°C втрачають термічну стабільність при концентрації приблизно 9% Al. Олово та цирконій зміщують цю концентрацію до меншого вмісту алюмінію, причому дія 1% Al еквівалентна 3% Sn та 6% Zr. В цих дослідженнях встановлено, що вплив кисню на термічну стабільність у десять разів перевищує дію алюмінію.

Втрата термічної стабільності пов'язана з процесами впорядкування, що протікають при підвищених температурах в  $\alpha$ -фазі та призводять, в кінцевому випадку, до виділення покрихчучої  $\alpha_2$ -фази. Згідно з відповідними діаграмами станів виділення  $\alpha_2$ -фази повинно проходити при значеннях  $[Al]_{СКВ}$  менших ніж 9%, але лише при концентраціях  $[Al]_{СКВ}$ , більших 9%, покрихчучий вплив  $\alpha_2$ -фази стає практично небезпечним.

Жароміцність псевдо- $\alpha$ -сплавів визначається не тільки їх хімічним складом, а також істотно залежить від їх тонкої структури; чим стабільніша субструктура при інших рівних умовах, тим вища жароміцність. Так, зокрема, формування полігонізованої субструктури сприяє підвищенню жароміцності.

Хоча значна кількість  $\alpha_2$ -фази ( $Ti_3Al$ ) в псевдо- $\alpha$ -сплавах не допускається через втрату термічної стабільності і технологічної пластичності, сплави на основі інтерметаліду  $Ti_3Al$  представляють значний інтерес як високожароміцні надлегкі титанові сплави, які складають

конкуренцію жароміцним нікелевим сплавам. Однак, це вже матеріали іншого класу - сплавів на основі інтерметалідів.

### 4.3.3 Жароміцні сплави на основі кобальту

Жароміцні сплави на основі кобальту мають більш низькі характеристики жароміцності в порівнянні зі сплавами на основі нікелю. Рівень жароміцності кобальтових сплавів пов'язаний зі зміцненням твердого розчину при легуванні та з виділенням зміцнюючих фаз.

Кобальтові сплави внаслідок специфіки механізму зміцнення містять підвищену кількість вуглецю, як правило, від 0,25% до 1%С.

Перевагою сплавів на основі кобальту є їх гарна корозійна стійкість при підвищених температурах, наприклад в продуктах згоряння палива, що містить сірку, вони характеризуються високою стабільністю структури при тривалих строках служби під навантаженням та, отже, мають більш пологий хід кривих залежності міцностних властивостей від температури та часу витримки; кобальтові сплави мають більш високу теплопровідність і менший коефіцієнт термічного розширення, ніж нікелеві жароміцні сплави. Тому кобальтові сплави більш підходять для виготовлення деталей, що призначені для тривалої роботи в корозійному середовищі, в умовах термічного втомлення та при порівняно крупних розмірах (наприклад, соплові та робочі лопатки міцних газових турбін).

Доступність різних металів в різних країнах неоднакова, тому використання жароміцних сплавів на основі кобальту більш розповсюджене у зарубіжних країнах, особливо в США, ніж в Росії. Наприклад, в США використовують сплав, що деформується, S-816 (0,340,42% С, 19-21% Cr, 3,5-5,5% Мо, 3,5-5,0% W, 20% Ni, 4,0-5,0% Nb), який має  $\sigma_{-870} = 108\text{МПа}$ ,  $\sigma_{1000} = 70\text{МПа}$ . У випадку використання цього сплаву у ливарному варіанті, у ньому дещо збільшують вміст вуглецю (до 0,44% С) і додатково вводять бор (до 0,1% В). тривала міцність  $\sigma_{1870} = 210\text{МПа}$  ,  $\sigma_{1870} = 150\text{МПа}$  , а при температурі 980°C  $\sigma_{100} = 100\text{МПа}$  ,  $\sigma_{1000} = 55\text{МПа}$  .

В кобальтових сплавах можуть утворюватися наступні фази: аустенітна у-матриця з ГЦК структурою, карбіди, бориди, карбо-нітриди й

ТЩУ-фази (топологічно щільноупаковані фази (с, ц, фази Лавеса). Інтерметалідна у'-фаза в них не виділяється. При ретельному контролі складу утворення ТЩУ-фаз, які здійснюють негативний вплив на жароміцність і пластичність, можна уникнути, а, як наслідок, жароміцні кобальтові сплави будуть складатися з у-твердого розчину та зміцнюючих карбідних та карбонітридних фаз.

Кобальт утворює безперервні розчини з нікелем, залізом та благородними металами (Pt, Ir, Pd, Rh) і обмежені розчини з широкою областю гомогенності з марганцем (70% ат.), тугоплавкими металами (Cr, W, Mo, V, Ta), а також Ti, Al, Nb, Zr.

Високу розчинність мають також бор (до 1% при 1000°C) та вуглець (0,3-0,4% при 1100°C).

Благородні метали дорого коштують та є дефіцитними; марганець та залізо негативно впливають на жароміцність та жаростійкість сплавів на основі кобальту, тому легування цими елементами не використовується. Основним з елементів, який стабілізує ГЦК структуру в сплавах кобальту, є нікель. Вміст нікелю в жароміцних кобальтових сплавах, як правило, складає 10-30%. Важливе значення в цих сплавах має хром, який забезпечує високу корозійну стійкість та позитивно впливає на їх жароміцність. Вміст хрому в сплавах, що деформуються, як правило, складає 18-20%, а в литих сплавах 23-28%, що значно вище, ніж допускається в сплавах на нікелевій основі. Крім того, в сплави вводять до 10% вольфраму або молібдену та вольфраму (сумарно), а також ніобій, титан, ванадій. Молібден та вольфрам є одночасно зміцнювачами твердого розчину та частково входять до складу карбідних фаз, а ніобій, титан, ванадій в основному присутні в карбідах. В кобальтових сплавах, як правило, утворюються карбіди типу MeC, Me<sub>6</sub>C, Me<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Me<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

## **4.4 Жароміцні сплави на основі тугоплавких металів**

### **4.4.1 Загальні положення**

Тугоплавкі метали включають, як правило, метали, у яких температура плавлення перевищує 1700°C. Найбільше застосування одержали метали VA підгрупи — ванадій, ніобій, тантал і метали VIA підгрупи — хром, молібден,

вольфрам. Тугоплавкі метали мають міцні міжатомні зв'язки і відрізняються високими температурами плавлення, малим тепловим розширенням, невеликою теплопровідністю, підвищеною жорсткістю.

Однак при високих температурах усі найважливіші тугоплавкі метали (за винятком хрому) швидко окислюються. Низька жаростійкість — великий недолік тугоплавких металів.

За сукупністю технологічних властивостей тугоплавкі метали і їх сплави відносять до матеріалів, що важко оброблюються. Усі види гарячої обробки утруднені великим опором пластичному деформуванню, низькою технологічною пластичністю в ряді металів і сплавів, небезпекою забруднення домішками впровадження. Щоб уникнути забруднення, нагрів і обробки заготовок проводять у захисних середовищах або у вакуумі і застосовують для цих цілей спеціальне, більш складне й дороге, ніж звичайне устаткування.

Тугоплавкі метали активно взаємодіють із домішками впровадження: киснем, азотом, вуглецем і воднем, що активно їх покрихчують.

Механічні властивості тугоплавких металів залежать від способу виробництва та вмісту домішок. Підвищення пластичності вольфраму, молібдену й хрому є актуальною задачею. Добавки титану й цирконію, а також рідкоземельних металів використовуються як основна міра підвищення пластичності тугоплавких сплавів.

Сплави на основі тугоплавких металів підрозділяють на дві групи: сплави із структурою твердого розчину і загартовані та старіючі сплави.

Сплави на основі ванадію й хрому найменш жароміцні. Проте при температурах 800-1000°C сплави ванадію перевершують залізні і нікелеві сплави, а сплави на основі хрому, завдяки жаростійкості, застосовують до температур 1000-1100°C.

Сплави на основі ніобію працездатні до 1300°C, а при короткочасній роботі витримують температури до 1500°C. Їх основна властивість — невелика щільність.

Сплави на основі молібдену працездатні до 1300-1400°C, на основі танталу — до 2000°C, а на основі вольфраму — до 2000-2200°C. При температурах до 1900-2000°C багато сплавів на основі тугоплавких металів більш жароміцні, ніж вольфрам. Вище температури 2000-2500°C



нелегований вольфрам є найжароміцнішим металом.

#### 4.4.2 Вольфрам і його сплави

Вольфрам — найбільш міцний і тугоплавкий метал, який своєю високою міцністю добре зберігає і при високих температурах (рисунок 4.10). Механічні властивості вольфраму залежать від способу одержання та обробки й наявності домішок. Ковкий вольфрам утворюється попередньо під великим тиском порошку відновленого металу. Він відносно добре піддається куванню, прокатуванню й волочінню. Вольфрам має кубічну об'ємноцентровану ґратку; температура плавлення його біля  $3360^{\circ}\text{C}$ . Питома вага —  $19,35 \text{ г/см}^3$ , нижче  $900^{\circ}\text{C}$  вольфрам не окислюється на повітрі. У звичайних умовах він дуже стійкий.

Висока тугоплавкість вольфраму обумовила застосування його для ниток розжарення. Стійкість вольфрамових ниток стає високою тоді, коли електричний опір по всій довжині нитки майже однаковий. Наявність прошарків домішок і міжкристалічних порожнин по межах зерен робить метал неоднорідним, у місцях скупчення домішок і порожнин опір різко збільшується, що приводить до локального розігріву і передчасного перегорання ниток.

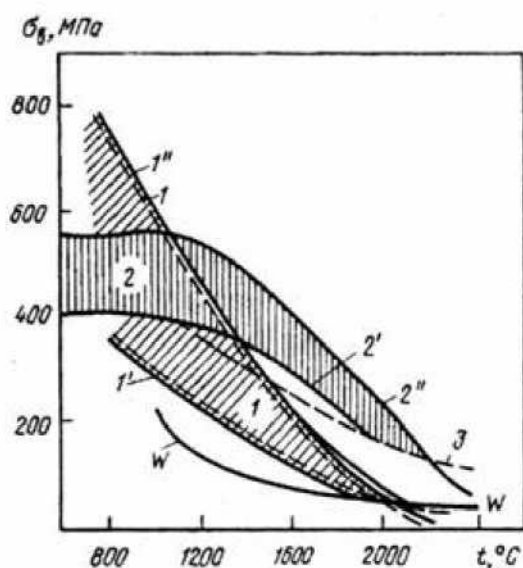


Рисунок 4.10 - Температурна залежність міцності вольфраму

Стійкість вольфрамових ниток залежить і від характеру структури. При

експлуатації полієдрична структура менш сприятлива, ніж структура з довгими, витягнутими уздовж нитки кристалами. Найвищу стійкість у роботі показують монокристалічні нитки.

Одержання довгих кристалічних ниток на практиці досягається шляхом регулювання кількості домішок (окису торію) у металі, завдяки чому створюються також умови рекристалізації деформованого волочінням металу, коли зерна зростають, головним чином, у напрямку деформації (уздовж нитки). Існують способи одержання і монокристалічних ниток.

Вольфрам, також як і молібден, використовується для нагрівників лабораторних електропечей, що працюють при 1200°C і вище. Значна кількість його використовується також у хімічній промисловості. Основною областю використання вольфраму є виробництво легованих сталей і твердих сплавів. Вольфрам, як відомо, є одним з основних легуючих елементів в інструментальних, зокрема швидкоріжучих сталях.

Структура і властивості цих сплавів змінюються в залежності від вмісту кобальту й карбідів титану в сплаві. У сплавах із високим вмістом карбідів титану (Т30К4 і Т60К6) структура після спікання складається тільки зі складних карбідів (Ti, W)C і потрійного кобальтового прошарку, тому що карбіди вольфраму при спіканні цілком розчиняються в карбідах титану і кобальту. Розчинність вольфраму в карбіді титану відповідно до досліджень Я. С. Уманського дуже висока. При високих температурах (біля 90%) вольфрам може розчинитися в карбіді титану. Розчинність же титану в карбіді WC незначна.

Металокерамічні сплави типу побідит мають найвищу теплостійкість (до 1000°C), вони перевершують у цьому відношенні всі інші сплави, які застосовуються для різальних інструментів. Перевагою цих сплавів є також і та обставина, що зниження твердості при розігріві від тертя до високих температур не є необоротним процесом, як це спостерігалось в загартованих інструментальних сталях при відпуску. При охолодженні тверді сплави знову відновлюють свою твердість і вона виявляється такою ж як і до нагрівання. Завдяки заміні швидкорізальних сталей металокерамічними сплавами типу побідит продуктивність металорізальних верстатів збільшилася приблизно в десять разів, а швидкість різання підвищилась в десятки разів.

#### 4.4.3 Молібден і його сплави

Молібден та сплави на його основі представляють значний інтерес для авіаційної та ракетної техніки. Останнім часом застосування молібдену і його сплавів як конструкційного матеріалу для виготовлення різних напружених деталей, що працюють при високих температурах, сильно збільшилось.

Молібден — дуже міцний і тугоплавкий метал, плавиться при 2620°C. Він має при підвищених температурах більш високу твердість і міцність, ніж ніобій і хром, поступається тільки вольфраму й іридію, але останні два мають приблизно в 2 рази більш питому вагу. Питома вага молібдену — 10,35\*10 кг/м. Чистий молібден пластичний і ковкий метал, допускає обробку тиском у гарячому й холодному стані. Зміцнення молібдену при деформації залежить, в основному, від температури й розміру деформації. Міцність обробленого тиском молібдену залежить від розміру зерна, ступеня деформації і термічної обробки. У відпаленому стані міцність молібдену складає 800-1000 МПа при подовженні 10-20%. Молібден, забруднений домішками, дуже твердий метал. При звичайній температурі молібден стійкий на повітрі, при нагріванні вище 700°C швидко окисляється, що є істотним його недоліком. У чистому кисні молібден горить вже при 500-600°C. Має гарну хімічну стійкість в соляній, плавиковій і розведеної азотній кислотах. Сплави молібдену з танталом можуть використовуватися для заміни платини.

Основними недоліками молібдену та сплавів на його основі є невелика окалинотійкість, висока крихкість зварних швів, мала пластичність при низьких температурах. В залежності від вмісту домішок, технології обробки, стану поверхні зразків та умов випробувань температура холодноламкості молібдену коливається від -196°C до 480°C. В литому не розкисленому молібдені технічної чистоти температура холодноламкості складає 50-150°C. Введення в молібден і його сплави 0,0001-0,0002%B; 0,2-0,3%Al; 0,01-0,5%(Ce+La); 0,03-0,1%Ni та 0,8-2,0%Ta призведе до зниження температури холодноламкості.

У чистому виді молібден застосовується як нагрівач в електропечах, призначених для одержання високих температур (до 1600°C). Молібденові

нагрівачі потребують створення захисної атмосфери з водню або парів спирту. Він також широко застосовується у радіотехніці, рентгенотехніці, для деталей електровакуумної апаратури, у випрямителях струму і т.д. Значна кількість молібдену застосовується як легуюча домішка до складних чорних і кольорових сплавів, із метою підвищення їх твердості, міцності, в'язкості і жароміцності. Легування молібдену сильно підвищує прогартуваність сталей. Карбіди молібдену відрізняються дуже високою твердістю і можуть застосовуватися при виготовленні твердих сплавів.

Молібден у чистому виді має значний опір повзучості при високих температурах. Однак, через низький опір газовій корозії молібден не може застосовуватися без захисту як матеріал, призначений для високотемпературної служби (вище  $700^{\circ}\text{C}$ ). Легування молібдену різними елементами дозволяє значно змінювати не тільки його твердість, міцність і в'язкість, але і в значній мірі вирішувати питання створення ефективного захисту його від газової корозії (шляхом підвищення жароміцності й жаростійкості). Найбільш ефективно змінюють властивості молібдену і його сплавів добавки бору, берилію, цирконію, ванадію, танталу, хрому та ін. Ці добавки навіть у невеликих кількостях підвищують твердість, міцність і жароміцні властивості, але пластичні властивості знижуються. Характер зміни властивостей міцності й пластичності залежить від ступеня легування молібдену. Добавки титану і вольфраму в незначній мірі впливають на властивості молібдену. При сплавленні або спіканні молібдену з ванадієм, вольфрамом, ніобієм, танталом, титаном і хромом утворюються тверді розчини з необмеженою розчинністю. Бор, кремній, цирконій, алюміній, вуглець і ін. утворюють із молібденом системи з дуже малими областями обмежених твердих розчинів, із наявністю проміжних з'єднань і евтектик. Будова і структура молібденових сплавів вивчена ще недостатньо. Легуючі елементи збільшують короткочасову міцність молібдену у більшому ступені, ніж більша невідповідність в розмірі атомів молібдену та розчиненого металу (рисунок 4.11). Сильно підвищують коротко часову міцність молібдену при відносно низьких температурах ( $<900^{\circ}\text{C}$ ) нікель, кобальт, залізо, менш інтенсивно цирконій, хром, титан, ніобій, слабо зміцнюють — ванадій, алюміній, вольфрам. При більш високих температурах ( $1200-2000^{\circ}\text{C}$ ) найбільш сильну зміцнюючу дію здійснює вольфрам у великих

концентраціях.

Тривалу міцність молібдену найбільш ефективно підвищують елементи 1УА підгрупи (цирконій, титан, гафній), VA підгрупи (ніобій, ванадій) періодичної таблиці Д.І. Менделєєва. Позитивний вплив вольфраму на тривалу міцність молібдену проявляється лише при достатньо високих температурах і визначається не параметром невідповідності розмірів атомів, а силами міжатомного зв'язку.

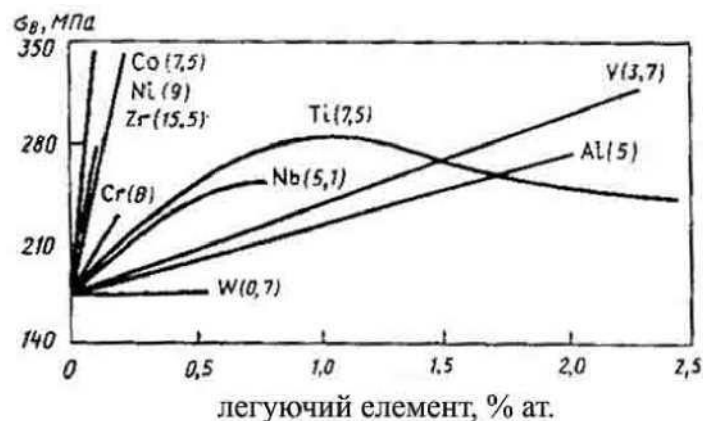


Рисунок 4.11 - Вплив легуючих елементів на короткочасову міцність молібдену при 870°C (рекристалізований матеріал). Цифри у дужках - параметр невідповідності розмірів атомів (В. Чанг)

Легування молібдену невеликими кількостями цирконію, титану, гафнію призведе до значного зміцнення як при кімнатній, так і при високих температурах не через розчинний ефект, а в результаті утворення дисперсних фаз впровадження. Максимум зміцнення спостерігається при невеликому вмісті цих елементів, коли вони повністю зв'язані в фази впровадження. Розчинення цих елементів в матриці сплаву приводе до зниження тривалої міцності при високих температурах. Так, зокрема, сплави системи Мо-Ті мають найкращі властивості при введенні 0,5% Ті (рисунок 4.12). Зміцнення молібдену, обумовлене розчинним механізмом, обмежене сильним підвищенням температури холодноламкості при легуванні та погіршенням технологічної пластичності молібдену, і без того недостатньо високої. Тому більшість легуючих елементів можна вводити в молібден в невеликих кількостях, як правило, не більше 1-1,5% (по масі) в сумі. Виключення складають вольфрам, тантал та реній.

Великий інтерес представляють сплави молібдену з невеликими

добавками титану і цирконію (до 1%). На рисунку 4.13 наведено ізотермічний перетин діаграми стану системи Mo-Ti-Zr при 900°C. В цій системі є обширна область розчинів на основі P-Ti, який при наближенні складу до сторони Mo-Zr розширюється на два твердих P-розчини різної концентрації

$P_1$  та  $p_2$ . Ці розчини утворюють з S-фазою ( $Zr-Mo_2$ ) трифазну ( $P_1+S$ ) та двофазну ( $P_2+S$ ) рівноваги.

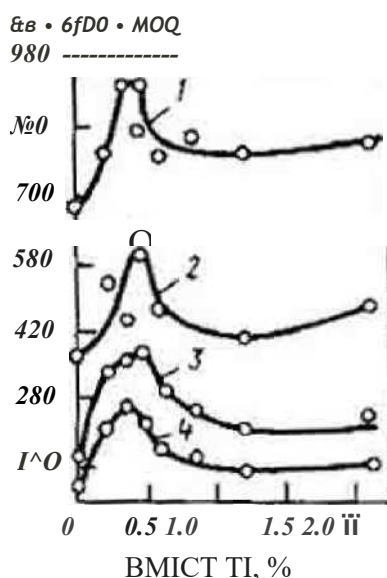


Рисунок 4.12 - Вплив титану на часовий опір розриву при 24 (1) та 870°C (2) й 100-год міцність при 870°C (3) і 1090°C (4) прутків зі сплавів Мо-Ті після відпалу для зняття напруги (М. Семчишен)

При тому вмісті титану та цирконію, який представляє практичний інтерес, структура сплавів на основі молібдену у відповідності до діаграми стану повинна бути однофазною. Однак в дійсності ці елементи реагують з вуглецем, який завжди присутній в молібдені як домішка і утворює карбіди типу  $TiC$  та  $ZrC$ , окрім  $Mo_2C$ . В ряді випадків вуглець спеціально вводять як легуючий елемент. Дисперсні виділення карбідів  $MeC$  ефективно підвищують жароміцність молібдену. Розчинність карбідів молібдену, титану і цирконію в твердому розчині зменшується зі зниженням температури и тому сплави, леговані титаном, цирконієм і вуглецем, істотно зміцнюються при термічній обробці, яка складається з гартування та старіння.

Карбід  $Mo_2C$  здійснює шкідливий вплив на механічні властивості молібдену та його сплавів. Цей карбід розташовується по межах зерен молібденового твердого розчину, що викликає зниження пластичності не тільки при кімнатній, а й при високих температурах. Карбіди  $TiC$ ,  $ZrC$ , ( $Ti$ ,

Zr)C виділяються у більш сприятливій формі і не викликають подібного покрихчення.

Жароміцні матеріали на основі молібдену можна розділити на чотири групи (таблиця 4.1):

- 1) практично чистий молібден;
- 2) низьколеговані мало вуглецеві сплави;
- 3) низьколеговані високо вуглецеві сплави;
- 4) високолеговані сплави.

На рисунку 4.13 представлені вітчизняні сплави ЦМ5, ЦМ6, ЦМ-2А, ВМ-1, ТСМ4 з типовим вмістом вуглецю 0,004-0,05%С (по масі), а також сплави ЦМ10 та ТСМ-7 зі зниженим вмістом вуглецю.

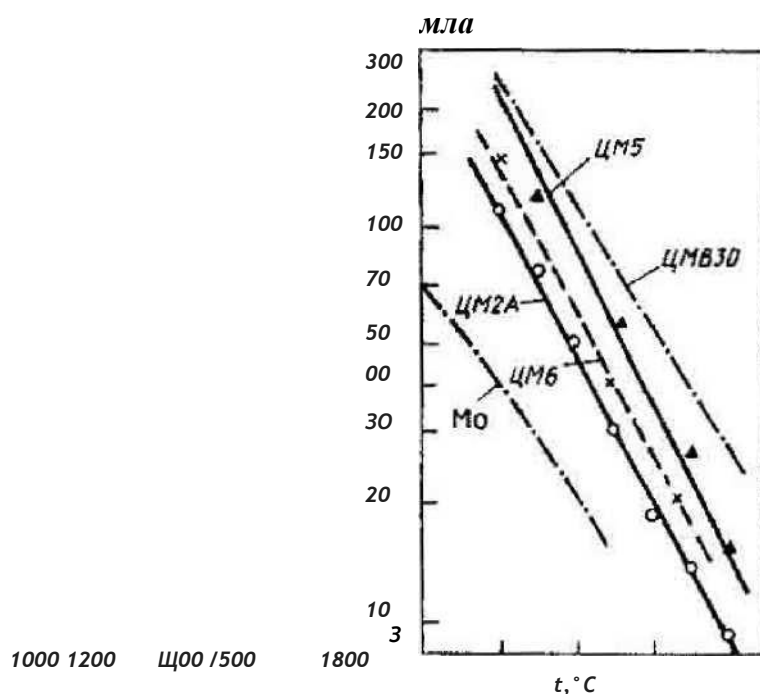


Рисунок 4.13 - Тривала 100-годинна міцність молібденових сплавів

Однак, через чутливість молібденових сплавів при високотемпературній службі до газової корозії, область застосування їх поки обмежується. Незважаючи на те, що ці сплави потребують захисту від газової корозії при високих температурах, вони можуть зайняти головне місце серед жароміцних сплавів, призначених для високотемпературної служби (вище 900-1000°C).



Таблиця 4.1 - Хімічний склад і механічні властивості сплавів на основі молібдену в деформованому стані

Сплав	Легуючі елементи, % (по масі)				Вид напівфаб- рику	Механічні властивості при температурі, °С				
	Ti	Zr	C	Інші		20		1200		1400
						св, МПа	5, %	св, МПа	5, %	св, МПа
МЧВП, ЦМ1	-	-	0,02-0,06	-	Лист	640-700	-	200	-	100
ТСМ3	-	-	-	(0,03-0,1)Ni	Лист	930	4	-	-	-
ТСМ4	-	0,15 0,25	0,02-0,04	(0,05-0,1)Ni	Пруток	770	13	-	-	-
ТСМ7	-	-	<0,005	0.35Ta; 0.01Fe	-	-	-	-	-	-
ЦМ10	-	-	0,001 0,008	0.06Al; 0.002B	-	-	-	100*	-	50*
ЦМ5	-	0,4-0,6	0,04-0,07	-	Пруток	775	11,5	500	16	350
ЦМ6	-	0,1-0,2	<0,004	0.002B	Пруток	800	45	350	12	100
ЦМ-2А	0,07-0,3	0,07 0,15	<0,004	-	Пруток	800	20	220	18	100
ВМ-1	До 0,4	0,08 0,25	<0,01	-	Лист	800	10	340	14	-
ВМ-3*	0,8-1,3	0,3-0,6	0,25-0,50	(1-1.8)Nb	Пруток	830	0	535	9	-
ЦМВ30	0,01-0,05	-	-	(26-33)W 0.05Al; 0.002B	Пруток	600	-	375	-	320
ЦМВ50	-	-	-	50W; 0.05A 0.002B	Пруток	-	-	700	-	600
МР47ВП	-	-	-	47Re	пруток	1780	-	-	-	-

Рекристалізаційний стан

## 5 МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ

### 5.1 Загальні положення та класифікація

Тіло, що переміщається в магнітному полі, намагнічується. Інтенсивність намагнічування ( $I$ ) зростає із збільшенням напруженості магнітного поля ( $H$ ):

$$I = k^* H, \quad (5.1)$$

де:  $I$  — інтенсивність намагнічування;

$H$  — напруженість магнітного поля.

Коефіцієнт пропорційності  $k^*$  називається **магнітною сприйнятливістю**. У залежності від знака (+, -) величини магнітної сприйнятливості розрізняють три класи магнітних тіл:

- 1) парамагнетики ( $k^* < 0$ ) від  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$ ;
- 2) діамагнетики ( $k^* > 0$ ) від  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$ ;
- 3) феромагнетики  $k^* \gg 1$

Для перших двох класів магнітна сприйнятливість дуже мала ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$ ) і тільки в перехідних металів вона досягає досить великих значень ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$ ), для феромагнетиків: заліза, нікелю, кобальту та РЗМ (гадолінію) магнітна сприйнятливість має дуже велике значення  $k^* \gg 10^6$ .

Відомо, що електричний заряд, який рухається, викликає виникнення магнітного поля. Повний магнітний момент вільного атома дорівнює геометричній сумі орбітальних і спінових моментів усіх зовнішніх електронів. У атомів із недобудованими оболонками спінові моменти не скомпенсовані і вони мають визначений магнітний момент.

Якщо у відсутності магнітного поля магнітні моменти взаємно компенсують один одного, то під впливом зовнішнього магнітного поля виникає додатковий сумарний магнітний момент усього тіла. На рисунку **5.1** схематично показано орієнтацію магнітних моментів атомів різних матеріалів.

У металів в кристалічному стані до зазначеного руху електронів у вільних атомів добавляється рух усупільнених електронів. Внаслідок орбітального руху електронів під впливом зовнішнього поля виникає

додатковий момент, що завжди спрямований проти зовнішнього поля (діамагнітна складова). Спінкові магнітні моменти атомів орієнтуються по напрямку магнітного поля і тим самим підсилюють його (парамагнітна складова). Зовнішнє магнітне поле змінює характер руху вільних електронів і відповідно до квантової теорії, крім діамагнітної складової, утворюється і парамагнітна складова, що у 3 рази більше першої.

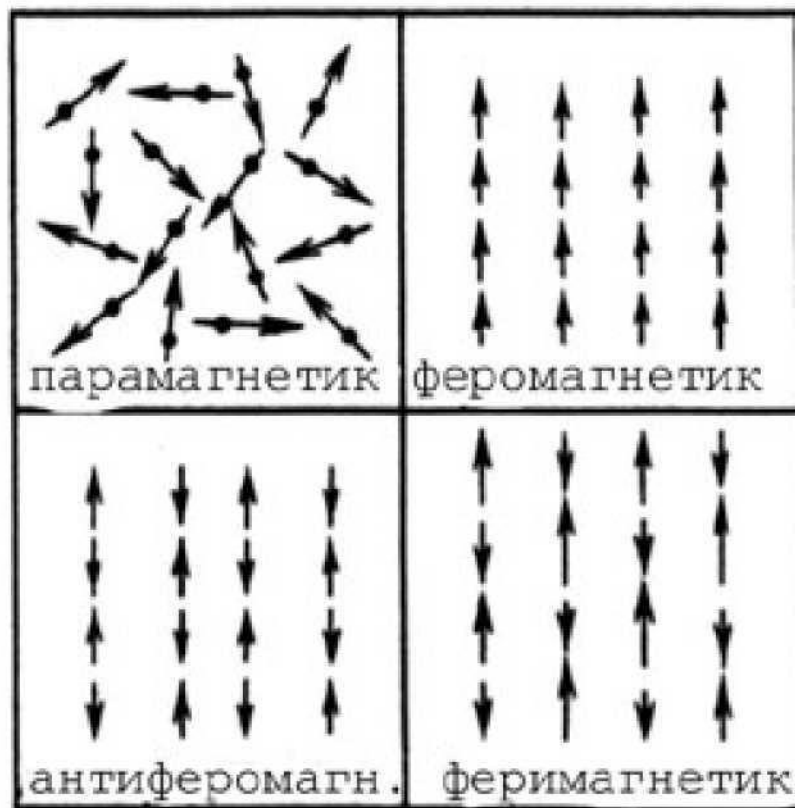


Рисунок 5.1 - Схема орієнтації магнітних моментів атомів різних матеріалів

Таким чином, у одних металів сума діамагнітних складових іонного складу ґратки і електронного газу перевищує парамагнітну складову електронного газу і вони діамагнітні (мідь, цинк, олово, вісмут і ін.). У інших же металів переважає парамагнітний ефект електронного газу і вони парамагнітні (натрій, кальцій, магній, алюміній і ін.). Особливо сильно парамагнетизм виражений у перехідних металів, що мають власний магнітний момент в іонізованому стані (молібден, вольфрам, титан, платина).

Деякі з перехідних металів (залізо, кобальт, нікель і ін.) мають надзвичайно великий позитивний коефіцієнт магнітної сприйнятливості

( $\gg 10^6$ ) і вони виділяються в особливу групу — феромагнетики. Вони намагнічуються дуже інтенсивно і насичення в них досягається в дуже слабких полях (десятки ерстед). У той час як для намагнічування парамагнетиків до насичення потрібна напруга поля порядку  $10^9$  ерстед.

Легке намагнічування феромагнетиків обумовлене тим, що уздовж поля орієнтуються не окремі магнітні моменти атомів, а їх групи (домени). У середині кожного домена при відсутності зовнішнього поля магнітні моменти атомів розташовані паралельно один одному в напрямку найлегшого намагнічування кристалів, і тому кожний домен самовільно (спонтанно) намагнічується до насичення. Межі доменів не збігаються з межами кристалів або блоків і розміри їх можуть сильно змінюватися ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$  м). Між окремими доменами існує шар порядку  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  м (доменна стінка), у якому порушується рівнобіжність в орієнтації. У відсутності зовнішнього поля вектори намагніченості окремих доменів спрямовані в різні сторони і вони взаємно компенсують один одного, тому кристал у цілому ненамагнічений. У деяких речовин більш вигідним станом є антипаралельне упорядкування магнітних атомів у доменах. У цьому випадку домен складається з двох підграток із протилежною орієнтацією магнітних моментів атомів. Якщо магнітні моменти двох підграток скомпенсовані, то такі тіла називають **антиферомагнетиками**, і, якщо вони не скомпенсовані, то виникає результуючий магнітний момент і такі тіла називають **феримагнетиками**.

## 5.2 Магнітом'які матеріали

Магнітом'які матеріали характеризуються високою магнітною проникливістю, малою коерцитивною силою, малими магнітними втратами при перемагнічуванні. Вони широко використовуються як сердечники трансформаторів, дроселів, якорів і статорів електричних машин, електромагнітів.

Магнітом'які матеріали по застосуванню розділяють на низькочастотні й високочастотні з різко відмінними один від одного електричними

параметрами.

Високочастотні матеріали мають більш високий питомий електричний опір і часто є напівпровідниками.

**I. Низькочастотні магнітом'які** матеріали у свою чергу підрозділяють на три групи:

1. Матеріали з високою індукцією насичення.
2. Матеріали з високою магнітною проникливістю.
3. Матеріали з особливими магнітними властивостями.

До першої групи відноситься технічно чисте залізо (низьковуглецева електротехнічна сталь), що містить 0.04% С та 0.6% інших домішок, має високу магнітну проникливість, малу коерцитивну силу. Завдяки великій магнітній індукції ( $B_S < 2.15$  Тл), малій коерцитивній силі ( $H_C < 100$  А/м), достатньо високій магнітній проникливості ( $\mu_{MAX} < 79$  мГн/м) та гарній технологічності її використовують в електротехніці для магнітних полів із напруженістю від  $10^2$  до  $5 \cdot 10^4$  А/м.

Магнітні властивості нелегованої електротехнічної сталі наведені в таблиці 5.1. Перша цифра в марці сталі вказує на спосіб виготовлення: гарячекатана сталь (1), холоднокатана ізотропна (2). Друга цифра 0 вказує на низький вміст кремнію ( $< 0,03\%$ ).

*Таблиця 5.1 - Магнітні властивості нелегованої електротехнічної тонколистової сталі*

Сталь	$H_C$ , А/м	$\mu_{MAX}$ , мГн/м	$B$ (Тл) при $H=30$ кА/м
10895; 20895	95	3,8	2,05
10864; 20864	64	5,6	2,05
10848; 20848	48	6,0	2,05

Третя цифра визначає основну властивість, яку гарантує завод-виробник, а саме: цифра 8 означає коерцитивну силу  $H_C$ , а її значення в (А/м) вказують дві останні цифри. Нелеговану сталь використовують в електротехнічній промисловості. Однак, низький питомий електричний опір

( $r < 0,1 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ ) збільшує теплові втрати при перемагнічуванні, а це обмежує її використання пристроями з постійним магнітним полем.

Магнітопроводи електричних машин і апаратів змінного струму (до 400 Гц) виготовляють із тонколистової кременистої сталі з вмістом кремнію від 1% до 4%. Додавання кремнію приводить до зміни магнітних і електричних властивостей: збільшується магнітна проникливість, зменшується коерцитивна сила і значно збільшується електричний опір в порівнянні з низьковуглецевою сталлю (таблиця 5.2).

*Таблиця 5.2 - Магнітні властивості легованої електротехнічної тонколистової сталі*

Сталь	Товщина листа, мм	$R_{1,5/50}$ ВТ/кг	В(Тл) при Н(кА/м) не менше	
гарячекатана ізотропна				
1311	0,50	6,1	1,48	1,95
1411	0,50	4,4	1,46	1,94
1511	0,50	3,5	1,46	1,90
холоднокатана ізотропна				
2011	0,65	9,0	1,60	2,02
2111	0,65	10,0	1,58	2,0
2211	0,65	7,0	1,56	1,96
2311	0,65	5,8	1,52	1,96
2411	0,50	3,6	1,49	1,96
холоднокатана анізотропна				
3411	0,50	2,45	1,75	-
3416	0,28	0,89	1,9	-

Перша цифра в марці визначає вид прокату та структуру: гарячекатана ізотропна (1), холоднокатана ізотропна (2) та холоднокатана анізотропна з кристалографічною текстурою напрямку [100] (3). Друга цифра в марці вказує вміст кремнію у відсотках: 0 - вміст  $< 0,4\%$ , 1 - (0,4- 0,8)%, 2 - більше 0,8-1,8%,

3 - більше 1,8-2,8%, 4 - більше 2,8-3,8%, 5 - більше 3,8-4,8%. Третя цифра визначає втрати на гістерезис та теплові втрати при певному значенні  $B$  та  $f$ . Наприклад, питомі втрати при  $B=1,5$  Тл та  $f=50$  Гц ( $P_{1,5/50}$ ). Четверта цифра тим більша, чим менші питомі втрати  $P_{1,5/50}$ . Аналіз даних таблиці 5.2 свідчить про вплив технології виготовлення сталей на їх магнітні властивості: при однаковій товщині найбільші питомі втрати має гарячекатана ізотропна сталь. Питомі втрати зі збільшенням вмісту кремнію зменшуються від 10 до 3,6 Вт/кг. Зменшення товщини листа також призводить до зменшення питомих втрат. Після технологічних операцій, які необхідні для виготовлення деталей магнітопроводів, магнітні властивості сталей погіршуються, тобто збільшується коерцитивна сила, а отже, втрати на гістерезис. Для відновлення магнітних властивостей використовують відпал при температурі нижче  $A_{с3}$  в середовищі, яке захищає від окислення та науглецювання.

Електротехнічну сталь по застосуванню поділяють на дві групи: динамну і трансформаторну. Для динамо- і електромоторобудування застосовують менш леговану сталь, що містить 0.5-2.3% кремнію. Трансформаторна сталь відрізняється більш високим вмістом  $Si=3,5-4,5\%$ .

Добавки легуючих елементів, крім кобальту, знижують індукцію насичення заліза. Практичне застосування знайшли сплави з 35-50% кобальту. Для підвищення пластичності й поліпшення обробки в холодному стані в сплав добавляють хром або ванадій.

Сплав із кобальтом (К50Ф2) має максимальне значення намагніченості (магнітна індукція складає  $\approx 23$  кГс, для Fe-15 кГс).

До матеріалів другої групи відносяться сплави Fe-Ni (пермалой) і Fe-Al<sup>Г</sup> (альсифер). Сплави не містять дорогих легуючих елементів і мають гарні магнітні і електричні властивості.

Сплави характеризуються високою твердістю й крихкістю, важко оброблюються. Альсифери застосовують у виді тонкостінних фасонних виливок, їх використовують також для одержання тонких порошків при виготовленні магнітодіелектриків.

У промисловості найбільш широко поширені залізонікелеві сплави, які добре оброблюються різанням і штампуванням.

Для поліпшення електромагнітних і технологічних властивостей Fe- Ni сплави додатково легують молібденом, хромом, міддю, кремнієм, марганцем.

Ці сплави виготовляють із найчистіших заліза та нікелю, які одержують шляхом вакуумного переплавлення. Пермалої характеризуються кращими магнітними властивостями, ніж технічне залізо та електротехнічні сталі.

Пермалої за складом поділяють на 2 групи: низьконікелеві з вмістом 35-65% Ni, високонікелеві — 75-80% Ni.

Сплави першої групи застосовують для сердечників малогабаритних трансформаторів, дроселів, реле й деталей магнітних ланцюгів, що працюють в області підвищених індукцій. Другу групу сплавів використовують для магнітних екранів, сердечників малогабаритних трансформаторів. Ці сплави виготовляють у виді холоднокатаних листів і стрічок товщиною 0.0015-2.5 мм, гарячекатаних листів товщиною 3-22 мм і прутків товщиною 8-100 мм.

Марки Fe-Ni сплавів: 50Н, 45Н, 50ХНС, 79НМ, 80НХС, 76НХД.

Термічна обробка пермалоїв складається з повільного нагріву до температури 1100-1150°C в середовищі, яке захищає матеріал від окислення (вакуумі, водні), витримці при цій температурі 3-6 год. в залежності від розміру та ваги садки, повільного охолодження до 600°C (100°C/год) та подальшого швидкого охолодження до 200°C (швидкість охолодження 400°C/год). Магнітні властивості Fe-Ni сплавів сильно залежать від швидкості охолодження при відпалі. В сплаві з 75% Ni при повільному охолодженні при температурах нижче 600°C відбувається впорядкування твердого розчину, що призводить до зниження магнітної проникливості.



Залізонікелеві сплави широко використовуються в обчислювальній техніці та пристроях автоматичного керування. Відмінною особливістю таких матеріалів є висока залишкова індукція, тобто прямокутність петлі гістерезису (рисунок 5.2).

Існують два способи одержання матеріалу з прямокутною петлею гістерезису: створення кристалографічної і магнітної анізотропії. Кристалографічна анізотропія досягається за допомогою холодної прокатки, в той час як магнітну анізотропію отримують шляхом охолодження матеріалу у магнітному полі від температур парамагнітного стану (термомагнітна обробка).

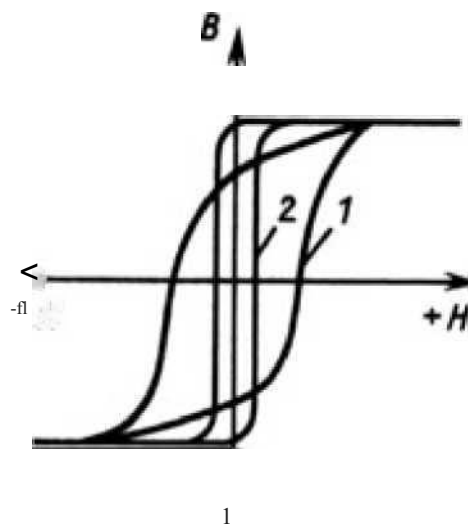


Рисунок 5.2 - Петля гістерезису сплаву 65НП до (1) та після (2) обробки в магнітному полі

Кристалографічну анізотропію можна створити в будь-якому матеріалі, здатному пластично деформуватися, магнітну анізотропію можна одержати тільки у деяких сплавів, а у чистих металів (Fe, Ni, Co) вона не спостерігається.

Перевага методу термомагнітної обробки складається з того, що прямокутну петлю гістерезису можна отримати у стрічці будь-якої товщини та будь-якого напрямку, а не тільки в напрямку прокатки. Наприклад, у сплаві 50НП прямокутність петлі досягається створенням кристалографічної анізотропії, а у марок 65НП та 34НКМП шляхом обробки в магнітному полі. Через велику вартість тонких стрічкових сердечників та неможливість шляхом прокату отримати стрічку товщиною менше 0,5 мкм розроблені методи отримання дуже тонких плівок ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$ см) шляхом напилення в вакуумі на підложку немагнітного металу.

До матеріалів з особливими магнітними властивостями відносять:

1) Сплави з великим коефіцієнтом магнітострикції. Ці сплави застосовують для сердечників - перетворювачів магнітних коливань в ультразвукові для пристроїв-ехолотів, звукозаписуючих голівок, установок для обробки твердих матеріалів. З чистих феромагнетиків найбільшу магнітострикцію має Ni, що широко використовується у вигляді тонкого листа (0,1 мм). Недоліком Ni є великі електричні втрати.

Високу магнітострикцію мають сплави на основі заліза, що містять 13%Al, 50%Co, 54%Pt.

2) Термомагнітні сплави.

Інтенсивність намагнічування змінюється з підвищенням температури, для того щоб компенсувати помилки приладів, обумовлені зміною магнітного потоку або викликані зміною температури, у магнітний ланцюг вводять шунти. Магнітні властивості матеріалу шунта повинні дуже різко змінюватися при зміні кліматичних температур. Магнітна індукція феромагнетиків дуже сильно змінюється поблизу точки Кюрі, тому матеріал шунта повинен мати температуру точки Кюрі поблизу робочих температур. Цим умовам задовольняє сплав Fe+30%Ni, що втрачає феромагнітні властивості при температурі 100°C. Додаткове введення Сг знижує температуру точки Кюрі і приводить до більш різкої температурної залежності інтенсивності намагнічування.

Найбільше застосування знаходять сплави Н38Х14 (компенсатор) і Н33Ю1 (термалой), використовуються також сплави системи Ni-Cu (кальмалой).

**Високочастотні магнітом'які матеріали включають:**

1. **Магнітодіелектрики.** При роботі магнітних матеріалів на високих частотах зростають втрати на гістерезис і особливо сильно електричні втрати.

Один із способів зменшення електричних втрат при великих частотах — зниження товщини листів до декількох мікрон. Однак, широкого поширення цей спосіб не одержав через складність і високу вартість технології виробництва тонких листів.

В умовах масового виробництва застосовується більш проста технологія виготовлення магнітодіелектриків, що представляють собою спресовані суміші дуже дрібного феритного порошку (альсифер, карбонільне

залізо, пермалой) з ізолюючим матеріалом (бакелітова смола, полістирол). У магнітодіелектриках кожна частка магнітного порошку, розміри якої приблизно декілька мікрон і менше, оточена діелектричною оболонкою і тому виникаючі вихрові струми малі. Магнітодіелектрики широко використовуються в техніці зв'язку, зокрема, у телефонії.

**2. Ферити.** Іншим істотним чинником, що дозволяє різко скоротити електричні втрати, є підвищення питомого електроопору самого феромагнетика. Високий електричний опір мають матеріали, названі **феритами**.

Ферити являють собою магнітні матеріали, що одержують з окислів методом порошкової металургії. Вони мають цінні властивості. До них, у першу чергу, варто віднести суміщення в одному матеріалі властивостей феромагнетика і діелектрика. Питомий опір у деяких феритів дуже високий і досягає  $10^{12}$  Ом\*см (у металів —  $10^{-5}$  Ом\*см), що дозволяє використовувати їх у пристроях, що працюють в області високих і надвисоких частот. Технологія виробництва феритів проста і може бути легко автоматизована, тому собівартість феритних сердечників значно нижче складальних металевих сердечників.

Ферити являють собою подвійні окисли металів. Особливо велике значення мають ферити, що виражаються хімічною формулою:  $Me*Fe_2O_3$ , де Me — двовалентний іон (заліза, нікелю, кобальту, магнію, цинку і т.д.). Ці ферити мають кубічну ґратку типу шпінелі ( $MgO*Al_2O_3$ ) і тому називаються **шпінелідами**. Застосовують ферити іншого типу:

$MeO*6Fe_2O_3$  (гексаферити) або  $3Me_2O_3*5Fe_2O_3$  (гранати).

В даний час на радіочастотах використовують марганець-цинкові і нікель-цинкові ферити. Для надвисоких частот використовують Ni-Zn ферити (НЦ-400, НЦ-600) з опором  $10^3$ - $10^5$  Ом\*см.

### 5.3 Магнітотверді матеріали

Магнітотверді матеріали використовують для виготовлення постійних магнітів, в яких у зазорі необхідно одержати найбільшу потужність магнітного потоку.

Сплави постійних магнітів класифікують за технологією виробництва: сплави, що деформуються, литі, спечені сплави і пресмагніти.

До магнітних сплавів, що деформуються, відносяться сталі EХ3, EХ5K5, EХ9K15M2. Літера E позначає магнітотверду сталь. Усі сталі містять 1% С та застосовуються для виготовлення невідповідальних магнітів масового виробництва. До цієї групи відносяться також сплави, що практично не містять вуглець: це системи Fe-Co-Mo (комоль), Qi-Ni-Co (куніко), Fe-V-Co (вікалой). Ці сплави мають високу пластичність і з них легко одержати напівфабрикат у виді дроту, стрічки й смуги. Ці сплави застосовують для активної частини роторів гістерезисних двигунів, стрічок і дротів для магнітного запису, магнітів складної форми і тонких стрілок. Високі магнітні властивості цих сплавів можуть бути отримані двома способами:

1. Загартування з однофазної області у-розчину, а потім відпуск при 600°C. При відпуску з аустеніту виділяються дисперсні частки феромагнітної  $\alpha$ -фази, які розташовані в немагнітній матриці.

2. Холодна деформація (більше 90%) загартованого сплаву. Після гартування сплав має структуру у-фази, яка в результаті холодної деформації перетворюється на  $\alpha$ -фазу. Під час старіння  $\alpha$ -фаза знову частково перетворюється на у-фазу. Отримана гетерогенна структура забезпечує високі магнітні властивості.

**Литі сплави.** До цієї групи відносяться найбільш поширені сплави для постійних магнітів на основі системи Fe-Ni-Al: 15-25 % Ni і 8-15 % Al із додатковим введенням кобальту, міді і ін. компонентів.

Більш 80% кількості постійних магнітів виготовляють із сплавів даної системи. Ці сплави крихкі і застосовуються лише в литому стані.

**Спечені сплави.** Дрібні магніти виготовляють методом спікання. Використовують порошки заліза, нікелю, алюмінію і інші легуючі елементи. Ретельно перемішані порошки пресують відповідно до форми виробу і спікають при температурах вище 1300°C в атмосфері водню, або високого вакууму для запобігання окислювання. Магніти зі спечених матеріалів мають переваги в порівнянні з литими: вони не утворюють усадочних раковин, мають високу міцність, забезпечують більш точні розміри, а також кращу якість поверхні.

Найбільш широке застосування одержали барієві ферити ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Застосовують кобальтові й свинцеві ферити.

Нові магнітні матеріали — з'єднання РЗМ із кобальтом, залізом, хромом. Наприклад:  $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$ . Магніти з цих сплавів частіше за все виготовляють пресуванням подрібненого сплаву в магнітному полі.

## 6 СПЛАВИ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ

### 6.1 Загальні положення, класифікація та галузі використання

Інтерметаліди вже давно використовують для різних призначень. Добре відоме використання алюмінідів та силіцидів в якості захисних покриттів при гарячій деформації та термічній обробці хімічно активних металів. Інтерметаліди складають основу сплавів-накопичувачів водню, які легко поглинають велику кількість водню при температурах, близьких до кімнатної, та віддають його при невисокому нагріві при зниженні тиску. Інтерметаліди, зокрема,  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Fe}_{14}\text{NdB}$  використовують як магнітожорсткі матеріали з високими магнітними характеристиками. Ряд інтерметалідів ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  та інші) відносять до досить перспективних надпровідних матеріалів.

Інтерметаліди є перспективними конструкційними матеріалами. Наприклад, алюмініди - титану ( $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) і нікелю ( $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) є конструкційними матеріалами, що успішно використовуються в авіаційній техніці завдяки їх малій щільності, високій жаростійкості та жароміцності, гарним ливарним властивостям.

Окремий клас сплавів складають матеріали з ефектом пам'яті форми. На прикладі нікеліду титану була винайдена здатність деяких металевих матеріалів запам'ятовувати свою форму, яка передувала деформації та відновлювати її після певного теплового впливу.

Інтерметалідними сполуками або інтерметалідами називають з'єднання металів між собою, причому, до компонентів інтерметалідів відносять також й ковалентні кремній та германій. Загальна класифікація інтерметалідів включає до себе дальтоніди, бертоліди та фази Курнакова. Під дальтонідами розуміють фази на основі інтерметалідів постійного (певного) хімічного складу, яким на кривих склад-властивість відповідає сингулярна, особлива точка С (рисунок 6.1), положення якої не залежить від температури вимірювання властивостей.

Бертоліди - фази на основі інтерметалідів перемінного хімічного складу, для яких на кривих склад-властивість сингулярна точка відсутня.

На діаграмах склад-властивість бертолідних фаз можуть спостерігатися максимуми або мінімуми властивостей, але вони не мають сингулярного характеру та їх положення залежить від температури та тиску. Бертоліди представляють собою сполуки у стані дисоціації (рисунок 6.1, б) або тверді розчини на основі мнимих інтерметалідів (рисунок 6.1, в).

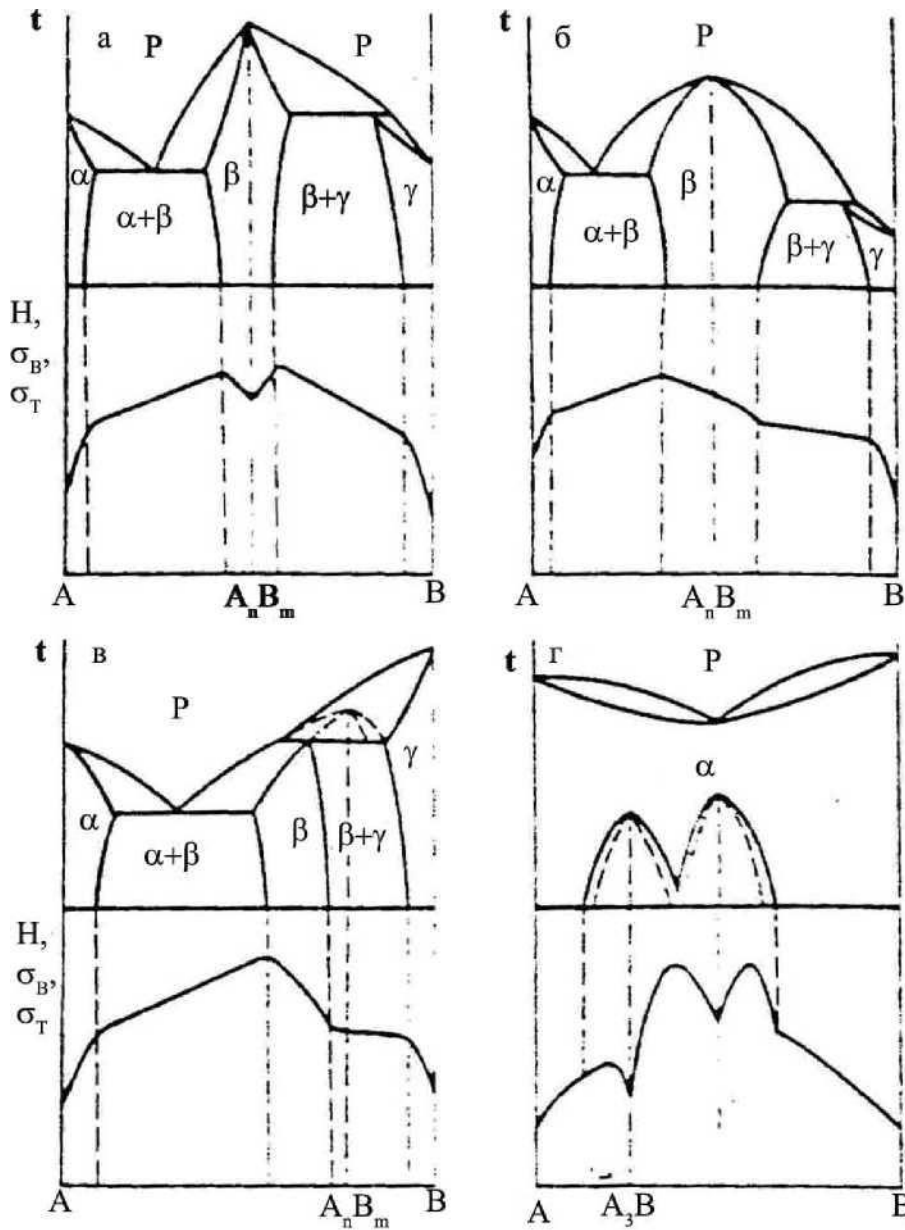


Рисунок 6.1 - Схеми залежностей міцностних властивостей сплавів від складу для систем з дальтонідом (а), бертолідом (б, в) та надструктурами Н.С. Курнакова (г)

Під фазами Курнакова розуміють безперервні тверді розчини між дальтонідами й бертолідами. Фази Курнакова поки ще не використовують ні як конструкційні, ні як функціональні матеріали.

Самостійний клас інтерметалідів - сполуки Н.С. Курнакова. Сполуки Курнакова утворюються в результаті впорядкування атомів неупорядкованих

твердих розчинів при зниженні температури (рисунок 6.1). Вперше такі фази були винайдені Н.С. Курнаковим в сплавах системи Cu-Au ( $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ). Сполуки Курнакова мають досить високі пластичні властивості. Таким чином слід відрізняти «фази Курнакова» та «сполуки Курнакова».

На даний час виявлено та описано більше 1500 інтерметалідних сполук, які утворюють близько 200 різних типів кристалічних структур. До перспективних конструкційних матеріалів відносять наступні типи інтерметалідів:

- 1) фази типу  $A_3B$  з кубічною кристалічною граткою ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ,  $\text{Zr}_3\text{Al}$ );
- 2) фази типу  $A_3B$  з гексагональною граткою ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Sn}$ );
- 3) алюмініди типу  $M_3\text{Al}$  ( $A_3B$ ) зі структурою, що відрізняється від перших двох ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$ );
- 4) алюмініди типу  $MA_3$  ( $\text{NbAl}_3$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{TaAl}_3$ ,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_3$ );
- 5) фази типу  $AB$  ( $\text{TiAl}$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Co}^{\wedge}$ ,  $\text{Co}/r$ ,  $\text{Ni}_2\text{Be}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{InCo}$ ,  $\text{TiNi}$ );
- 6) потрійні алюмініди:  $\text{Al}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Me}_y$ , де  $\text{Me}$  -  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ;
- 7) потрійні фази Лавеса ( $\text{TiCr}_{1.5}\text{Si}_{0.5}$ ,  $\text{Ta}_2\text{eAl}$ ,  $\text{Ta}_2\text{NiAl}$ ,  $\text{NbNiAl}$ );
- 8) силіциди ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}_2$ ).

На рисунку 6.2 представлені елементарні комірки інтерметалідів типу  $A_3B$  та  $AB$ .

Високотемпературні інтерметалідні сплави повинні мати наступні властивості: високі міцнісні та жароміцнісні питомі характеристики, достатній опір втомленню, прийнятні пластичність та технологічність, високий опір корозії та окисленню.

Найбільш практичний інтерес мають алюмініди та сплави на їх основі за наступними причинами:

а) алюмініди та сплави на їх основі мають високі міцнісні властивості при робочих температурах, що властиві нікелевим сплавам, та вище них (при меншій щільності). Особливу увагу викликають інтерметаліди з високою температурою плавлення:  $\text{Nb}_3\text{Al}$  ( $1960^\circ\text{C}$ ),  $\text{MoSi}_2$  ( $2030^\circ\text{C}$ ), що призначені для роботи при температурах вище  $1200^\circ\text{C}$ . Стрічки зі сплаву  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , що швидко закристалізовані, мають тимчасовий опір розриву  $900\text{ МПа}$  при  $1300^\circ\text{C}$  й  $700\text{ МПа}$  при  $1400^\circ\text{C}$ . У зв'язку з цим вважають, що жароміцні матеріали на інтерметалідній основі заповнять прогалину в температурах експлуатації, яка спостерігається між нікелевими сплавами ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) та керамікою ( $> 1300^\circ\text{C}$ ). Межову температуру експлуатації



інтерметалідів оцінюють рівною 0,5-0,7Т<sub>пл</sub> (переважно 0,5Т<sub>пл</sub>);

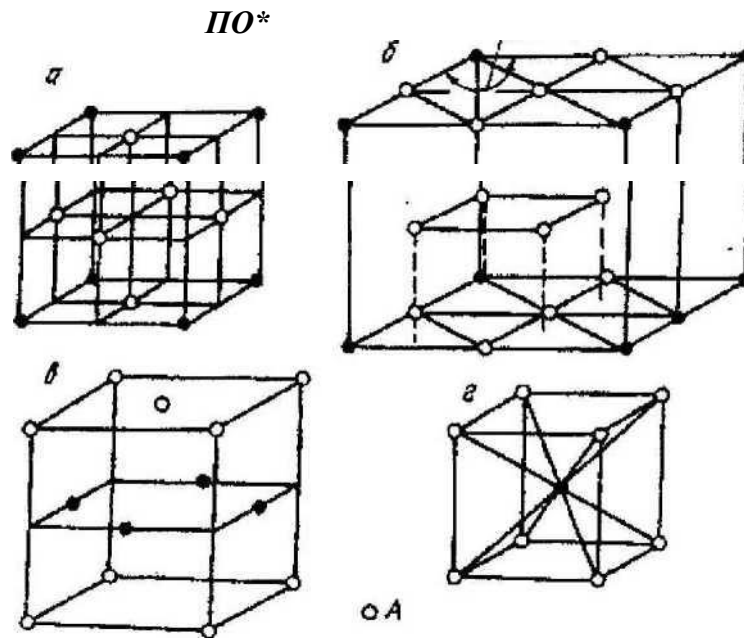


Рисунок 6.2 - Елементарні комірки інтерметалідів типу  $A_3B$  (а, б) та  $AB$  (в, г) з кристалічною структурою  $L1_2$  (а),  $D0_{19}$  (б),  $L1_0$  (в) та  $B2$  (г)

б) алюміній істотно знижує щільність сплавів. Так, зокрема, щільність інтерметаліду  $TiAl$  у 2,5 рази менша, ніж у жаростійких нікелевих сплавів. Низька щільність алюмінідів сприяє підвищенню питомих характеристик міцності та жароміцності. В останній час активно вивчається та використовується один з самих легких інтерметалідів -  $Mg_2Si$  (щільність якого  $1,94 \text{ г/см}^3$ );

в) в порівнянні з іншими матеріалами алюмініди мають високий опір окисленню. Одним з кращих матеріалів є інтерметалід  $Fe_3Al$ . Високу жаростійкість мають силіциди;

г) алюміній відноситься до порівняно недорогих, недефіцитних легуючих елементів;

Використання інтерметалідів та сплавів на їх основі як конструкційних матеріалів гальмується за наступними причинами:

1. властива інтерметалідам крихкість, особливо, при кімнатній температурі;
2. недостатній у деяких випадках опір окисленню;
3. недостатня надійність методів проектування і передбачення тривалості експлуатації виробів з інтерметалідів;
4. відсутність постачальників якісної продукції з інтерметалідів;

## 5. висока вартість виробів.

Способи підвищення пластичності інтерметалідів залучають до себе: мікролегування, легування, формування оптимальної мікроструктури, підвищення чистоти вихідних матеріалів.

Відомо, що введення 0,02-0,1% В в алюмінід нікелю  $Ni_3Al$  й практично в усі сплави на його основі підвищує їх пластичність. Хром позитивно впливає на механічні властивості майже усіх інтерметалідів, ніобій - покращує властивості алюмініду титану.

В даний час активно використовують зміцнення інтерметалідів дисперсними частками. До подібних сплавів відносяться:  $NiAl - NbNiAl$ ,  $NiAl - TaNiAl$ ,  $NiAl - Ni_2AlTi$ ,  $NiAl - Ni_2AlTa$ . Дисперсне зміцнення, що реалізується методами порошкової металургії, забезпечують оксиди. До таких сплавів відносяться інтерметаліди  $FeAl$ ,  $Fe_2Al$ ,  $NiAl$ ,  $Ni_3Al$ ,  $Ti_3Al$ , що зміцнені оксидами ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ), карбідами ( $HfC$ ), борідами ( $TiB_2$ ).

Для покращення механічних властивостей необхідно отримувати певний тип і параметри мікроструктури. Необхідно прагнути отримати якнайбільш дрібнозернисту структуру. З подрібненням зерна підвищуються пластичні та міцнісні характеристики, ускладнюється зернограничне руйнування, створюються умови надпластичної деформації. Дрібнозернисту структуру отримують при кристалізації при великих швидкостях охолодження, вибором оптимальних умов термомеханічного обробки, методами порошкової металургії. При надшвидкій кристалізації формується нанокристалічна структура, що призводить до підвищення пластичності, опору розтріскуванню та в'язкості руйнування.

До нових перспективних напрямків технології виробництва інтерметалідів відноситься отримання монокристалічних матеріалів.

Найбільші успіхи досягнуті у розробці конструкційних жароміцних інтерметалідних матеріалів для алюмінідів титану і нікелю, а в галузі функціональних матеріалів з ефектом пам'яті форми - для нікеліну титану.

## 6.2 Сплави на основі алюмінідів титану

З проміжних фаз, що утворюються в системі  $Ti-Al$ , найбільший практичний інтерес представляють алюмініди  $Ti_3Al$  та  $TiAl$ . Інтерметалід  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ -фаза) являє

собою надструктуру на основі  $\alpha$ -фази, в якій атоми титану та алюмінію розташовані впорядковано. Пластичність інтерметаліду Ti3Al мала. Істотне підвищення пластичності забезпечується шляхом створення дрібнозернистої структури за рахунок термомеханічного обробки або методів порошкової металургії. В області крихкого руйнування (при 400°C) відносне подовження інтерметаліду Ti3Al з дрібним зерном досягає 3,2%, а при переході до в'язкого руйнування (600-650°C) відносне подовження зростає з 15% до 45%. Інтерметалід Ti3Al при малій швидкості деформації ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) виявляє при 1000°C ознаки надпластичності ( $5 \ll 120\%$ ). Механічні властивості алюмініду Ti3Al можуть бути покращені легуванням гафнієм, молібденом, ніобієм, танталом, ванадієм, вольфрамом, цирконієм та деякими іншими елементами. Найкращі результати забезпечуються легуванням алюмініду Ti3Al ніобієм, так, що система Ti3Al - Nb є базовою при розробці сплавів на його основі. До системи Ti3Al - Nb відносяться зарубіжні сплави: промисловий сплав альфа-2 (Ti-14%Al-21%Nb ваг.) та супер-альфа-2 (Ti- 15%Al-20%Nb-3%V-2%Mo ваг.).

Сплав альфа-2 після відпалу при температурі 1200°C та старіння при температурі 760°C впродовж 8 годин має при 20°C  $\sigma_B=665$  МПа,  $\delta=2,1\%$ . Сплав супер-альфа-2 після гартування при температурі 1060°C та старіння при температурі 650° впродовж 2 годин має  $\sigma_B=1400$  МПа,  $\delta=0,1\%$ .

Таблиця 6.1 - Механічні властивості сплавів на основі інтерметаліду Ti3Al

Сплав	Термічна обробка (структура)	Властивості сплаву, °C				МПа
		20		650		
		$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	
Ti3Al	відпал	220.600	0	430.460	2.3	130 (800 )
Ti3Al	дрібнозерниста структура	538	0,3	-	-	-
альфа-2 (24-11)	Відпал 1200°C+760°C, 8 год	665	2,1	-	-	-
24-15	( $\alpha_2$ +P)- гартування	800	5...6	-	-	-
супер- альфа -2	гартування 1060°C+старіння 650°C, 2 год	1400	0,1	-	-	-
супер- альфа -2	гартування 1060°C+старіння 850°C, 2 год	1050	1,5	-	-	-
супер- альфа -2	бімодальна	1000	6.9	-	-	-
ВТИ-1	глобулярна	1050	2,5.3	820.880	-	380 (650 )
	дрібне зерно	1100	-	-	-	-
	велике зерно	1020.1050	1.1,5	830.860	-	-

\* в дужках - температура випробування, °C

Сплав супер-альфа-2 після гартування при температурі 1060°C та старіння

при температурі 850°C впродовж 2 годин має  $\sigma_B=1050$  МПа,  $\epsilon=1,5\%$ .

До цього ж типу сплавів на основі TiAl належить вітчизняний сплав ВТИ-1 (Ti-14,5%Al-22%Nb-1,5Zr-0,25Si ваг.). Сплав ВТИ-1 з дрібнозернистою структурою схильний до надпластичності при температурах, близьких до 1000°C ( $\dot{\epsilon}=600\%$ ,  $\dot{\epsilon}=10^{-4}\text{с}^{-1}$ ).

Інтерметалід TiAl має впорядковану тетрагональновикривлену гранецентровану структуру, в якій площини  $\{100\}$ , заповнені атомами титану, передуються з площинами, які зайняті атомами алюмінію. Пластичність інтерметаліду TiAl при температурах нижче 700°C незначна, що обумовлено особливостями його дислокаційної будови. В залежності від чистоти та мікроструктури механічні властивості інтерметаліду TiAl коливаються в досить широких межах, й при кімнатній температурі складають  $\sigma_B=350-580$  МПа,  $\epsilon=0,5-1,5\%$ ,  $\rho_{\text{TiAl}}=3,8$  г/см<sup>3</sup>. В залежності від технологій отримання заготовок, режимів гарячої деформації й наступної термічної обробки можна отримати 3 основних типи структур інтерметаліду TiAl: пластинчасту (ламельну), рекристалізовану та змішану (дуплексну).

Пластинчаста структура: повністю здвійниковані пластини у-фази, по межах яких розташовані тонкі прошарки  $\alpha_2$ -фази. В залежності від швидкостей кристалізації та охолодження товщина у-пластин та  $\alpha_2$ - прошарків може значно змінюватися (від декількох мікрметрів до десятих долей мікрметра).

Механічні властивості інтерметаліду TiAl з пластинчастою структурою невеликі:  $\sigma_B=350-400$  МПа,  $\epsilon=0,5\%$ ,  $\sigma^{\text{TM}} = 480$  МПа .

Рекристалізована структура представлена зернами у-фази та виділеннями  $\alpha_2$ -фази, які сформовані в результаті динамічної або статичної рекристалізації. Така структура забезпечує більш високий комплекс механічних властивостей:  $\sigma_B=580$  МПа,  $\epsilon=0,8\%$ ,  $\sigma^{\text{TM}} = 310$  МПа .

Дуплексна структура (змішана) складається з областей, які представлені рекристалізованими зернами та областями пластинчастої будови. Така структура має найкращий комплекс механічних властивостей:  $\sigma_B=550$  МПа,  $\epsilon=1,5\%$ ,  $\sigma^{\text{TM}} = 380$  МПа .

Дрібнозернистий інтерметалід TiAl проявляє схильність до надпластичності: при температурі 800°C та швидкості деформації  $8,3 \cdot 10^{-4}\text{с}^{-1}$  пластичність складає 225%. Сплави на основі інтерметаліду TiAl, які містять 47-

48%ат. Al, мають найкращу пластичність. Пластичність алюмініду TiAl можна підвищити легуванням наступними компонентами: Be, Cr, Nb, Mo, Ni, Si, Sn, Mn, V, W, Ag, Ga. Підвищення пластичності може бути пов'язано зі зменшенням внеску ковалентного та збільшенням долі металевого зв'язку. Легування TiAl Nb, Si, Ta, W призводить до підвищення жаростійкості. Опір повзучості (жароміцність) збільшується при легуванні B, C, Cr, Nb, Ta, W.

Таблиця 6.2 - Хімічний склад та механічні властивості сплавів на основі інтерметаліду TiAl (Полькін І.С.)

Умовні позначення та хімічний склад сплавів, %ат. (в дужках)	Технологія отримання. Тип мікроструктури*	Механічні властивості при температурі, °С					
		20			760		
		МПа	$\sigma_{0.2}$ МПа	$\delta_5$ , %	МПа	$\sigma_{0.2}$ МПа	$\delta_5$ , %
1	2	3	4	5	6	7	8
48-1 (Ti-48Al-0.3C)	K+T Дуплексна	406	390	1.4	470	320	10.8
48-2-2 (Ti-48Al-2Cr-2Nb)	L+GП+T Дуплексна	413	331	2.3	430	310	-
	П+T Дуплексна	-	480	3.5	-	403	40
	П+T Майже ламельна	597	510	2.9	-	-	-
ABW (Ti-47Al-2W-0.5Si)	L+T Дуплексна	520	425	1.0	460	350	2.5

Продовження табл. 6.2

1	2	3	4	5	6	7	8
47ХД (Ti-47Al-2Mn-2Nb- 0.8TiB <sub>2</sub> )	Л+ГП+Т Ламельна	482	402	1.5	458	344	
204В (Ti-46Al-xCr-y(Ta, Nb))	Л+ГП+Т Ламельна	575	442	1.5	580	382	12.4
Сплав 7 (Ti-46Al-5Nb-1W)	П+Т Майже ламельна	717	648	1.6	692	517	
* К - ковка, П- пресування, Л - лиття, Т - термооброблений, ГП - гідро-ізотермічна обробка (пресування)							

До найкращих сплавів на основі TiAl відносять сплав 48-2-2 (Ti- 48%Al-2%Cr-2%Nb). Цей сплав має гарне поєднання пластичності та технологічності, високі характеристики жароміцності, корозійної стійкості.

Дуплексна структура забезпечує при температурі 20°C:  $\sigma_B=413$  МПа,  $\delta=2,3\%$ ; при температурі 760°C:  $\sigma_B=470$  МПа,  $\delta=10,8\%$ .

Ламельна структура забезпечує при температурі 20°C:  $\sigma_B=597$  МПа,  $\delta=2,9\%$ .

Завдяки низькій щільності та досить високим міцностним характеристикам інтерметалід TiAl та сплави на його основі перевершують існуючі жароміцні сплави на основі титану, заліза, нікелю за питомими значеннями модулів пружності та показників жароміцності в інтервалі температур до 850-900°C.

Таблиця 6.3 - Вплив типу структури інтерметаліду TiAl на механічні властивості  
(Бондарев Б.І., Єлагін Д.В., Молотков А.В. та інші)

Тип структури	Механічні властивості		
	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_Z$ , МПа
Ламельна	350...400	0,5	480
Рекристалізована	580	0,8	310
Дуплексна	550	1,5	380

### 6.3 Сплави на основі алюмінідів нікелю

З алюмінідів нікелю найбільший інтерес як жароміцні матеріали представляють інтерметаліди  $\text{Ni}_3\text{Al}$  та  $\text{NiAl}$ , які мають досить високі характеристики жароміцності та жаростійкості.

Алюмінід нікелю  $\text{Ni}_3\text{Al}$  складає основу фази бертолідного типу —  $\gamma'$ - фази. Фази  $\text{Ni}_3\text{Al}$  - надструктура з кубічною граткою. В елементарній комірці такої гратки атоми алюмінію займають вершини куба, а атоми нікелю - центри граней. При кімнатній температурі межа міцності ( $\sigma_B$ ) литого алюмініду  $\text{Ni}_3\text{Al}$  стехіометричного складу (13,3% Al) складає 190215 МПа і відносне подовження ( $\delta$ ) дорівнює  $\sim 1\%$ . Збільшення вмісту алюмінію до 14% призводить до деякого підвищення  $\sigma_B=270-350$  МПа і  $\delta=1,2-1,7\%$  литого інтерметаліду. Межа текучості інтерметаліду  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , який отриманий методами порошкової металургії, коливається в межах від  $\sim 100$  МПа до  $\sim 900$  МПа при зміні величини зерна від  $d=1000$  мкм до  $d=3$  мкм. Відносне подовження при цьому складає 1-2,5%. На відміну від металів та сплавів  $\sigma_{0,2}$   $\gamma'$ -фази ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) з підвищенням температури до певної величини не зменшується, а зростає. Аномальна температурна залежність міцностних властивостей інтерметаліду  $\text{Ni}_3\text{Al}$  пов'язана з особливим механізмом руху дислокацій.

Монокристали  $\text{Ni}_3\text{Al}$  мають високу пластичність, у той час, як полікристали  $\text{Ni}_3\text{Al}$  відрізняються крихкістю. Крихкість полікристалів  $\text{Ni}_3\text{Al}$  є наслідком слабкості меж зерен та ускладнення здійснення ковзання по межах зерен.

Пластичність та міцність інтерметаліду  $\text{Ni}_3\text{Al}$  можна підвищити подрібненням зерна та підвищенням чистоти вихідних матеріалів. Найбільш ефективним способом підвищення комплексу його властивостей є легування.

Низькотемпературну пластичність  $\text{Ni}_3\text{Al}$  найбільш ефективно підвищують невеликі добавки бору (0,05-0,1% ат.), який сегрегує на межах зерен та ліквідує міжзеренне руйнування. Інтерметалід  $\text{Ni}_3\text{Al}$  без добавки бору має відносне подовження  $\delta < 1\%$ , а відносне подовження сплавів  $\text{NiC}-23-24\%\text{Al}-0,1\%\text{B}$  досягає 35-50% при кімнатній температурі. Сплав з 0,1%B можна піддавати холодній прокатці зі ступенем деформації 90% без проміжних відпалів. Ефективність впливу бору на пластичність залежить від співвідношення Ni/Al: наприклад, при



введенні 0,1%ат. В у сплав з 24% Al S«35%, а та ж добавка бору у сплав з 26% Al не змінює пластичності сплаву.

По зростанню інтенсивності зміцнення легуючі елементи можна розташувати у наступний ряд: хром, ванадій, титан, молібден, вольфрам, ніобій, тантал, цирконій, гафній.

Елементи тим сильніше зміцнюють  $Ni_3Al$ , чим далі від нікелю (вліво та нижче) вони розташовуються в періодичній системі Д.І. Менделєєва.

Інтерметалідне з'єднання  $Ni_3Al$  може бути основою створення ливарних жароміцних сплавів з робочими температурами до 1250°C, які відрізняються високою термічною стабільністю та низькою щільністю. Вітчизняні сплави на основі  $Ni_3Al$  - ВКНА-1В і ВКНА-4У відносяться до комплекснолегованих. Жароміцність сплаву ВКНА-1В при температурах 1100-1300°C вища, ніж у кращих жароміцних нікелевих сплавів.

Інтерметалід  $NiAl$  відноситься до дальтонідів з впорядкованою кубічною об'ємноцентрованою кристалічною ґраткою. Температура плавлення  $NiAl$  складає 1638°C, теоретична щільність - 6,02 г/см<sup>3</sup>.

Інтерметалід  $NiAl$  більш крихкий, ніж  $Ni_3Al$ . Крихкість  $NiAl$  - його природна властивість, найретельнішим очищенням не вдається перевести його в пластичний стан.

Позитивний вплив на пластичність здійснюють мікролегування  $NiAl$  добавками Y, Ga, Cr, Mo, Cu, легування Fe та Co, використання високо чистих вихідних матеріалів. Міцностні характеристики  $NiAl$  підвищують титан, ніобій, тантал, мідь. Сплави на основі  $NiAl$  більш жароміцні, ніж на основі  $Ni_3Al$ , але менш пластичні.

Таблиця 6.4 - Механічні властивості алюмінідів нікелю та сплавів на їх основі (В.П. Бунтушкін, Е.Н. Каблон, Хортон, Грейль)

Сплав, % ат.	Стан (термічна обробка)	Механічні властивості при температурі, °С					
		20			760		
		σ <sub>TВ</sub> , МПа	σ <sub>0,2</sub> , МПа	δ, %	σ <sub>TВ</sub> , МПа	σ <sub>0,2</sub> , МПа	δ, %
Ni <sub>3</sub> Al	Литий	200	88	1	-	-	-
Ni3Al+B (24% Al+0.2%B)	Відпал у вакуумі, 1050°С, 1 год	1300	240	53	650*	450	9,2
Ni-20Al-10Fe-0.2B	Відпал у вакуумі, 1050°С, 1 год	1260	370	54	600*	530	6
Ni- 19Al- 10Fe-0.5Mn-0.5 Ti- 0.2B	Відпал 1000°С, 30 хв	1360	475	69	520*	506	13
Ni- 19Al- 10Fe-0.5Mn-0.5 Ti- 0.2B-0.5C	Відпал 1000°С, 30 хв	1450	700	45	540*	530	17
ВКНА-1В (ВІАМ)	Литий	635	-	9	-	-	-
	Відпал 1200°С, 5 год	900	450	35	750**	550**	20**
	Монокристал <111>	1365	-	15	775**	625**	38**
	Г аряче пресування	1510	-	36	-	-	-
NiAl	Литий, гомогенізація 980°С, 48 год	105	-	0	90	■	25

\* механічні випробування проведені в вакуумі при 850°С;

\*\* те ж саме на повітрі при 900°С

## 6.4 Области використання сплавів на основі інтерметалідів

Области використання інтерметалідів і сплавів на їх основі надзвичайно широкі через велику різноманітність їх властивостей. До цих матеріалів належать сплави з особливими фізичними та хімічними властивостями. Жароміцні алюмініди та сплави на їх основі представляють значний інтерес для авіаційної та аерокосмічної техніки внаслідок високої стабільності, жароміцності та жаростійкості. Так, зокрема, сплави на основі алюмініду титану ( $Ti_3Al$ ) використовують для виготовлення ущільнень сопел форсажної камери двигуна (авіаційного), стільникових конструкцій надзвукових літаків, а також інших деталей.

Сплави на основі  $TiAl$  вважають перспективними матеріалами для виготовлення опор трубопроводів, ущільнювачів кожуху, статора компресору, повітряних фільтрів камери низького тиску, деталей сопла, лопаток компресору, корпусу турбіни авіаційних двигунів. Сплави на основі  $TiAl$  можуть бути використані для виготовлення елементів обшивки космічних апаратів та елементів теплозахисних систем надзвукових літаків. Інтерметалід  $TiAl$  передбачається використовувати для виготовлення вихлопних клапанів, деталей турбокомпресорів та інших елементів двигунів автомобілів замість жароміцних нержавіючих сталей та нікелевих сплавів.

Сплави на основі алюмінідів нікелю можуть бути використані в якості конструкційних ливарних матеріалів для виготовлення деталей машин, що працюють тривалий час при підвищених температурах в окислювальних середовищах, причому, для забезпечення їх працездатності у цих умовах не вимагається спеціального захисту. Використання цих сплавів у промисловості дозволить істотно підвищити термін служби та експлуатаційну надійність деталей, зменшити їх вагу. Нові сплави на основі  $Ni_3Al$  призначені для роботи при підвищених температурах в середовищі активних газів та рідин. З них, зокрема, можуть виготовлятися поршні, вентилі, ротори в машинобудуванні, нагрівальні труби.

Інтерметалідні сполуки та сплави на їх основі є перспективними конструкційними матеріалами для роботи при високих температурах. Вважається, що використання інтерметалічних сполук може відкрити нову еру у створенні двигунів для аерокосмічної техніки і розвитку інших галузей промисловості.

Сплави з ефектом пам'яті форми використовують у тих випадках, коли конструкцію або елемент складно, або зовсім неможливо виготовити стандартними способами. Наприклад, установка заціпок у з'єднання, до якого немає підходу з внутрішньої сторони. У цьому випадку заціпку з двома головками охолоджують до температури нижче  $M_k$  і замикаючу голівку деформацією перетворюють у циліндр, який дорівнює по діаметру стрижню заціпки. Стрижень вставляють в отвір з'єднання заціпки і після нагріву до температур вище  $A_k$  кінець стрижня перетворюється знову у замикаючу голівку.

Сплави типу «нітинол» використовують для виготовлення муфт з'єднання і ущільнень трубопроводів у складно доступних для монтажу місцях, зокрема, при виготовленні авіаційної техніки. Такі муфти для збільшення їх діаметра деформують у рідкому азоті й у охолодженому вигляді вільно насаджують на місце стику. Після нагріву до кімнатної температури муфта відновлює свою форму і забезпечує щільне та міцне з'єднання труб.

Для космічної техніки великий інтерес представляють пристрої великої довжини, що саморозгортаються, типу антен. Виробу надають форму, яка вимагається при експлуатації, потім його згортають (деформують) при кімнатній температурі, щоб можна було транспортувати у компактному вигляді. Після доставки на місце призначення згорнутий виріб відігрівається внаслідок підігріву на сонці й приймає форму, що вимагається.

Крім вказаних, було запропоновано багато різних інших областей використання сплавів з ЕЗФ: біологічні імплантанти, нові матеріали в стоматології, пружини різного призначення, теплові двигуни, маніпулятори і ін. Без сумніву, області використання сплавів з ЕЗФ будуть безперервно розширюватися.

## **7 СПЛАВИ З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ**

Ефект запам'ятовування форми (ЕЗФ) проявляється у тому, що після надання зразку певної форми при підвищеній температурі йому надають нову форму за допомогою пластичної деформації при більш низькій температурі, а після нагріву вихідна форма зразка (деталі) відновлюється. Основою цих ефектів є зворотні деформаційні процеси, які обумовлені рухом меж, що ковзають (когерентних, напівкогерентних, двійникових), між кристалами при зсувному перетворенні. При ковзаючому русі межі атомів зміщуються по відношенню до

своїх сусідів на відстань, меншу за міжатомну. При такому русі немає потоку вакансій й інших точкових дефектів, а енергія активації значно менша за енергію самодифузії.

Одним з механізмів відновлення форми зразка після деформації (найбільш важливим механізмом) є той, який пов'язаний з термопружним мартенситним перетворенням (рисунок 7.1, рисунок 7.2).

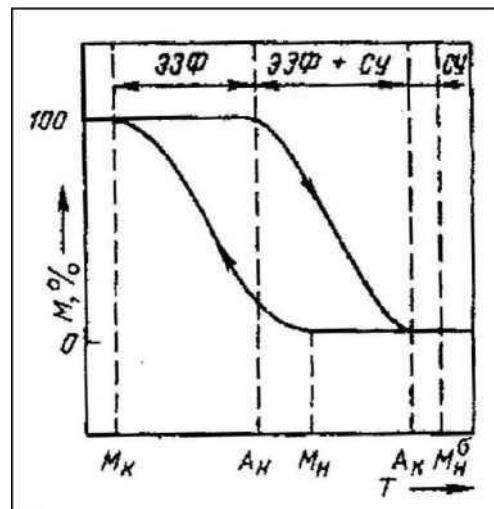
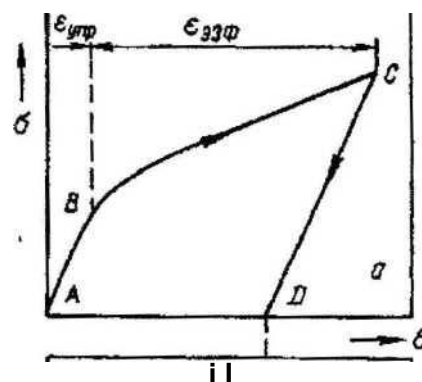


Рисунок 7.1 - Зміна кількості термопружного мартенситу при охолодженні ( $\wedge$ ) та нагріві ( $\wedge$ ):  $M_H$  та  $M_K$  - температури початку та кінця прямого мартенситного перетворення;  $A_H$  та  $A_K$  - температури початку та кінця зворотного мартенситного перетворення

При гартуванні монокристал перетерплює пряме мартенситне перетворення (рисунок 7.3). Для повернення вихідної форми зразку (деталі) необхідне виконання наступних умов: а - мартенситне перетворення повинно бути кристалографічно зворотним; б - мартенситне перетворення повинно бути термічно зворотним; в - усі деформаційні процеси повинні бути механічно зворотними.



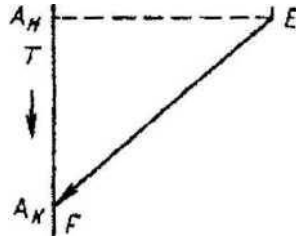


Рисунок 7.2 - Схема, що ілюструє зв'язок деформації з напругою (а) та залежність відновлюваної деформації EF від температури при нагріві (б)

Схематичне уявлення процесів, що призводять до ефекту запам'ятовування форми:

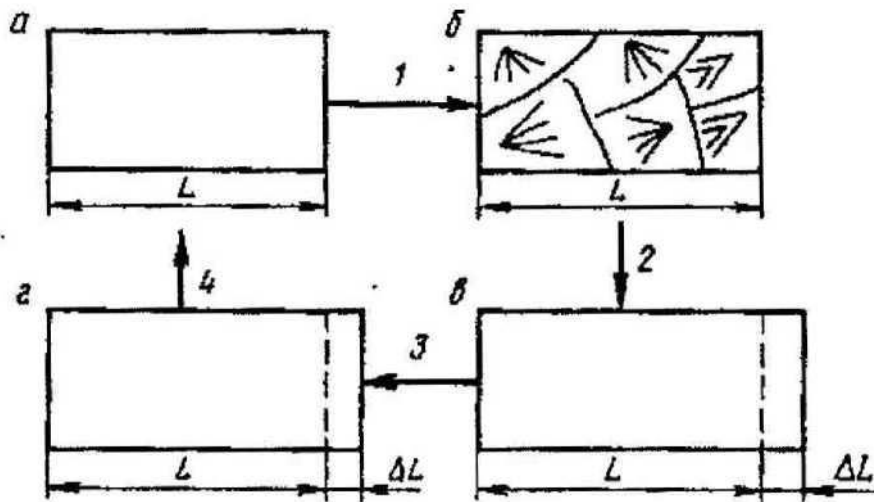
а) монокристал вихідної фази певної геометричної форми при температурі вище  $M_n$ ;

б) багатоорієнтаційний мартенсит, який утворився при гартуванні монокристалу в результаті прямого мартенситного перетворення. Через різну орієнтацію мартенситних пластин макроскопічної зміни форми не здійснюється;

в) при температурі нижче  $M_K$  прямого мартенситного перетворення монокристалу деформацією  $\epsilon$  надають нову форму, причому, при знятті навантаження не здійснюється відчутної зміни форми деформованого монокристалу;

г) нагрів монокристалу вихідної форми вище  $M_n$  призводить до зворотного мартенситного перетворення, при якому атому проходять шляхи, зворотні тим, які вони проходили при прямому мартенситному перетворенні. В результаті монокристал повертається до вихідної форми.

Сплави з ЕЗФ - нітінол - на основі інтерметаліду  $NiTi$ . Нітінол відноситься до числа найкращих матеріалів з ЕЗФ, максимальна кристалографічно зворотна деформація розтягування для нього складає 78%. Інтерметалід  $NiTi$  легують залізом, міддю, ніобієм.



*а - монокристал вихідної фази; б - багатоорієнтаційний мартенсит; в, г - монокристал мартенситу; 1 - мартенситне перетворення при гартуванні; 2 - деформація під дією напруги в результаті зворотної переорієнтації та росту позитивно орієнтованих пластин мартенситу при температурах нижче  $M_s$ ; 3 - зняття напруги; 4 - зворотне мартенситне перетворення, яке призводить до відновлення вихідної форми*

Рисунок 7.3 - Схематичне уявлення процесів, пов'язаних з ЕЗФ:

У даний час винайдено багато матеріалів з ЕЗФ: класичні Ni-Ti, потріпні сплави Ni-Ti-Me; сплави Ni-Al-Fe-Pd; сплави на основі міді, золота, срібла. Найбільше практичне значення мають сплави на основі NiTi та Си.

Сплави Ni-Ti використовують для виготовлення з'єднуючих муфт та ущільнень трубопроводів у важкодоступних для монтажу місцях, зокрема, при виготовленні авіаційної техніки.

Сплави з ЕЗФ використовують як космічні антени великої довжини, які розгортаються самостійно, біологічні імплантати, в стоматології, для виготовлення пружин, теплових двигунів, маніпуляторів.

## **8 РІДКОЗЕМЕЛЬНІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ**

### **8.1 Загальні положення, методи отримання та їх властивості**

Рідкоземельні метали (РЗМ) відносяться до IIIA підгрупи періодичної системи Д.І. Менделєєва та мають атомні номери від 57 до 71 (La-Lu). До РЗМ згідно з рекомендаціями Міжнародного союзу по загальній та прикладній хімії відносяться також скандій та ітрій. РЗМ елементами називають також лантаноїди, тобто подібні до лантану, хоча лантан є d-елементом, також як і ітрій. Між

скандієм та лантаноїдами більше різниць, ніж схожості.

В літературі прийнято розділяти РЗМ на дві підгрупи: церієву та ітрієву. В церієву підгрупу входять: церій (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометій (Pm), самарій (Sm), європій (Eu) та гадоліній (Gd); в ітрієву — тербій (Tb), диспрозій (Dy), гольмій (Ho), ербій (Er), тулій (Tm), ітербій (Yb), лютецій (Lu). Іноді La (лантан) відносять до церієвої (Ce) підгрупи, а гадоліній (Gd) - до ітрієвої. Ітрій, як правило, відносять до ітрієвої підгрупи. Іноді елементи церієвої й ітрієвої підгруп називають «легкими» і «важкими» рідкоземельними металами.

РЗМ досить широко розповсюджені у природі, в земній корі їх міститься біля 0,016%. Рідкоземельних металів у три рази більше, ніж цинку, у п'ять раз більше, ніж кобальту, у 10 раз більше, ніж свинцю, у 100 раз більше, ніж молібдену, вольфраму та благородних металів.

Найбільш розповсюдженими є церій та ітрій. РЗМ з парними атомними номерами розповсюджені частіше, їх кількість складає 88,5% від загальної кількості. Порівняно мало розповсюджені елементи ітрієвої підгрупи. На їх долю випадає тільки 14,5% від загальної ваги суми РЗМ.

РЗМ зустрічається в багатьох мінералах, число яких досягає 100. РЗМ утворюються при поділі урану та плутонію. РЗМ є побічними продуктами при виділенні таких промислово важливих металів, як уран, торій, ніобій, тантал, титан.

На рисунку 8.1 наведена схема отримання РЗМ.

При переробці руди РЗМ, як правило, спочатку виділяються у вигляді окислів або інших сполук. Технологічні процеси переробки руди включають наступні операції:

- 1) розклад плавиковою кислотою;
- 2) розклад сірчаною кислотою;
- 3) сплавлення з лугами (NaOH, KOH);
- 4) хлорування.

Отримані в результаті такої переробки хлориди, фториди, окисли та сульфати служать вихідним матеріалом для подальшої переробки та отримання індивідуальних РЗМ.

Розподіл та очистка РЗМ - складна проблема.



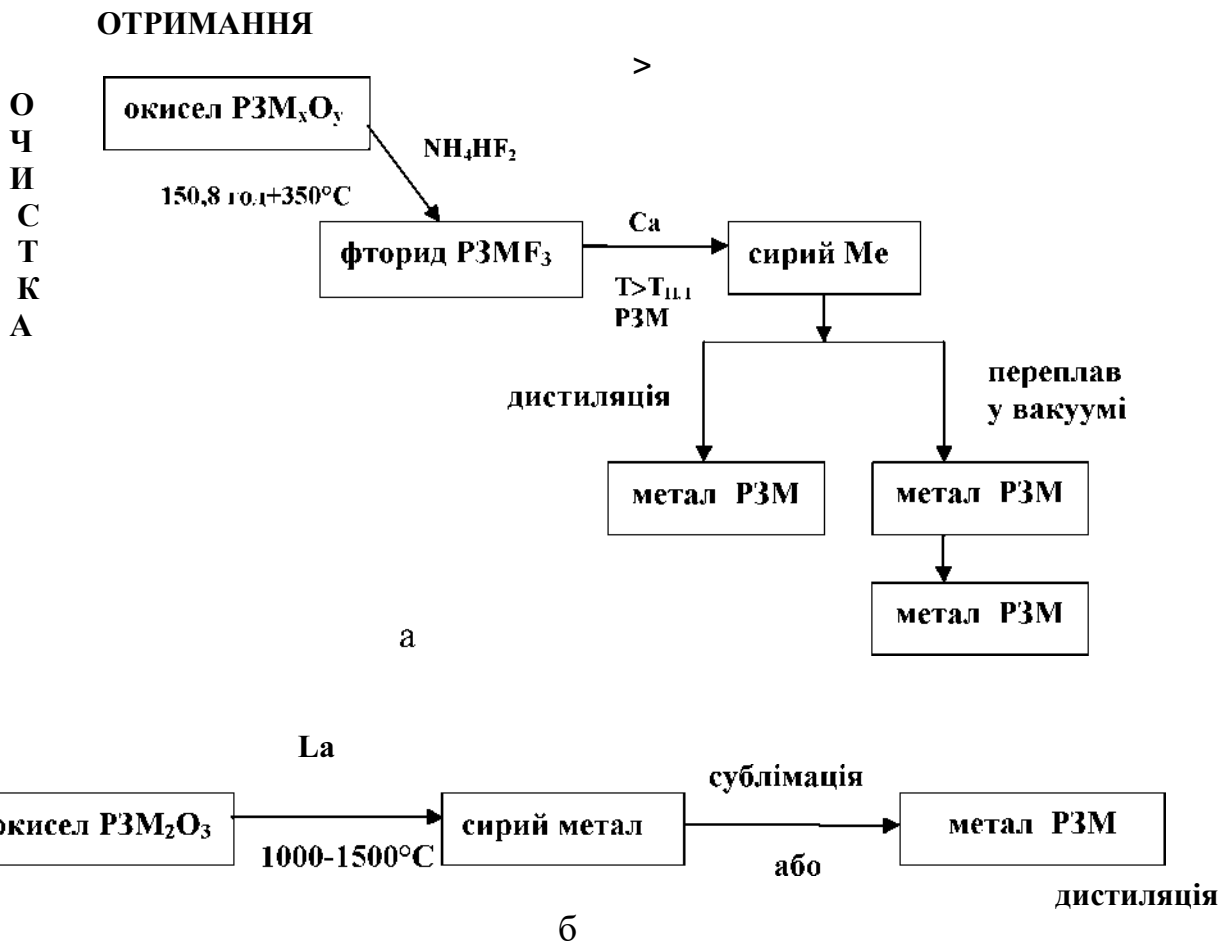


Рисунок 8.1 - Технологічна схема отримання РЗМ

В процесі очистки та отримання РЗМ (рис. 8.1) твердий порошок з рідкоземельного окислу змішується з фторидом гідрату амонію  $\text{NH}_4\text{NF}_2$  й нагрівається до  $150^\circ\text{C}$  впродовж 8 годин, а потім до  $350^\circ\text{C}$  для отримання рідкоземельного фториду  $\text{РЗМF}_3$ , який потім переплавляється у вакуумі для отримання щільної маси. Фторид відновлюють кальцієм в тиглі з танталу та отримують РЗМ й фторид кальцію. При нагріванні цієї суміші вище температури плавлення металу і фториду отримують «сирій» метал, який містить до 10% ваг. кальцію.

Після отримання РЗМ їх очищують плавкою у вакуумі або дистиляцією.

**Плавка у вакуумі.** Головна мета цього методу - видалення кальцію, фтору (у вигляді фторидів РЗМ) та інших летючих домішок, які знаходяться в металі. При електронно-променевої вакуумній плавці РЗМ здійснюється їх ефективна очистка від домішок, однак, втрата самих металів через випарювання в вакуумі досягає при цьому 15-20%.

**Дистиляція.** Особливо ефективним методом очистки РЗМ є дистиляція.

Дистиляція - нагрів до високих температур при  $P=10^{-16}$  мм.рт.ст. Температури дистиляції подібні або дещо вищі за температури випарування. На процес дистиляції здійснюють вплив пружність пару, швидкість випарування, температура та теплота випарювання, наявність градієнту температур та стан поверхні.

До найбільш ефективних методів очистки РЗМ можна віднести наступне:

- 1) дуговий переплав в очищеному аргоні або гелії;
- 2) електронно-променевий переплав та зонне рафінування;
- 3) дистиляція;
- 4) метод електропереносу у твердому стані (електроліз).

До основних домішок, що знаходяться в РЗМ технічної чистоти відносяться: 1) інші РЗМ, що залишилися після процесу розділення (до 0,10,3%); 2) кальцій і магній, а іноді літій та цинк (до 1%); 3) кисень, фтор, азот та водень; 4) тантал, цирконій, мідь та залізо, що потрапляють до РЗМ з тиглів, ванн та іншої апаратури.

Після дистиляції кількість домішок в РЗМ різко зменшується до 99,4-99,99%, твердість знижується. Наприклад, твердість Y до дистиляції 100 НВ, після - 40 НВ; твердість Sc до дистиляції 100 НВ, після - 50 НВ; твердість Nd до дистиляції 50 НВ, після - 25 НВ; твердість Gd до дистиляції 70 НВ, після - 55 НВ.

**Електронна конфігурація РЗМ.** Для РЗМ характерні особливі властивості: надпровідність, феромагнетизм, природна радіоактивність (Pm), високий перетин захвату теплових нейтронів (Gd, Eu, Sm). Фізичні властивості РЗМ пов'язані з їх електронною структурою. При збільшенні порядкового номера елемента, електронні оболонки K, L, M, а також підрівні s, p, d-оболонки заповнюються у нормальній послідовності. Але потім послідовність порушується: замість підрівня 4f заповнюються 5s та 5p, потім 6s підрівні. Тільки починаючи з Ce здійснюється заповнення 4f орбіталей.

При збудженні атому лантаноїду (наприклад, при хімічній взаємодії) один з f електронів (іноді - 2) переходить у d стан. В результаті f-d переходу виникає електронна конфігурація  $5d^16s^2$ , яка визначає хімічні властивості лантаноїдів та їх схожість. Цим пояснюється також і те, що найбільш стійка ступінь окислення усіх лантаноїдів дорівнює +3, але можливо й +2 та +4.

**Атомний та іонний радіуси.** У лантаноїдів, які мають майже однакові конфігурації валентних електронів, різниця у властивостях визначається

розмірним фактором, тобто, співвідношеннями орбітальних, атомних та іонних радіусів.

Орбітальний атомний радіус  $r_0$  дорівнює відстані від центру ядра атома до максимуму електронної щільності зовнішньої електронної орбіталі. При збільшенні числа електронів на будь-якому підрівні через кулонівське притягання оболонка стискається і орбітальний радіус зменшується. При виникненні нової оболонки орбітальний радіус  $r_0$  збільшується стрибком, а потім при збільшенні  $Z$  (порядкового номера) оболонка знову стягується до ядра. У лантаноїдів заповнюється глибокий підрівень  $4f$  і в ряду від Ce до Lu  $r_0$  зменшується монотонно. З монотонної залежності випадають гадоліній та лютецій, які мають менші радіуси.

Атомні радіуси  $r_{AT}$  отримують експериментально з міжатомних відстаней в структурах простих речовин, це величина, яка дорівнює половині найкоротшої міжатомної відстані. В залежності від типу зв'язку в простій речовині отримують або металеві  $r_M$ , або ковалентні радіуси  $r_K$ . значення атомних та орбітальних радіусів  $r_{AT}$  та  $r_0$  не співпадають через те, що в реальній речовині має місце перекриття орбіталей. Атомні радіуси у лантаноїдів монотонно зменшуються від Ce до Lu, у європія (Eu) і іттербія (Yb) монотонність порушується: у них радіуси значно більші, ніж виходить з послідовності (рисунок 8.2).

Властивості лантаноїдів при збільшенні атомного номера  $Z$  також змінюються немонотонно (атомний радіус, питомий об'єм, щільність, температура плавлення та кипіння). У відповідності зі зміною властивостей (рисунок 8.3 ) лантаноїди поділяють на дві підгрупи: легку (церієву, від лантану до європію) та важку (ітрієву, від гадолінію до лютецію).

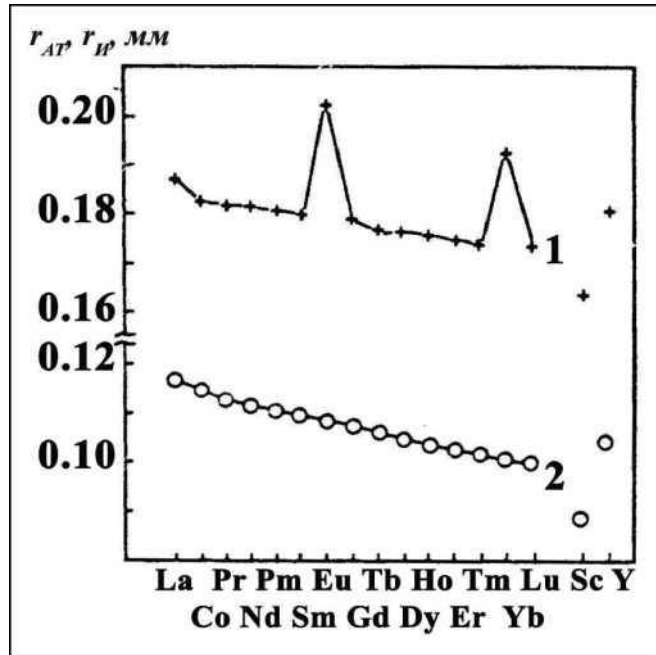


Рисунок 8.2 - Атомні радіуси  $r_{AT}$  (1) та іонні радіуси  $r_{IP}$  (2) лантаноїдів ( $Ln^{3+}$ ), ітрію та скандію ( $M^{3+}$ , КЧ.=6)

Незважаючи на деякі порушення монотонності, основна закономірність у зміні  $r_0$ ,  $r_{AT}$ ,  $r_{IP}$  заключається в їх зменшенні зі збільшенням  $Z$ . Ця закономірність називається «лантаноїдним стискуванням».

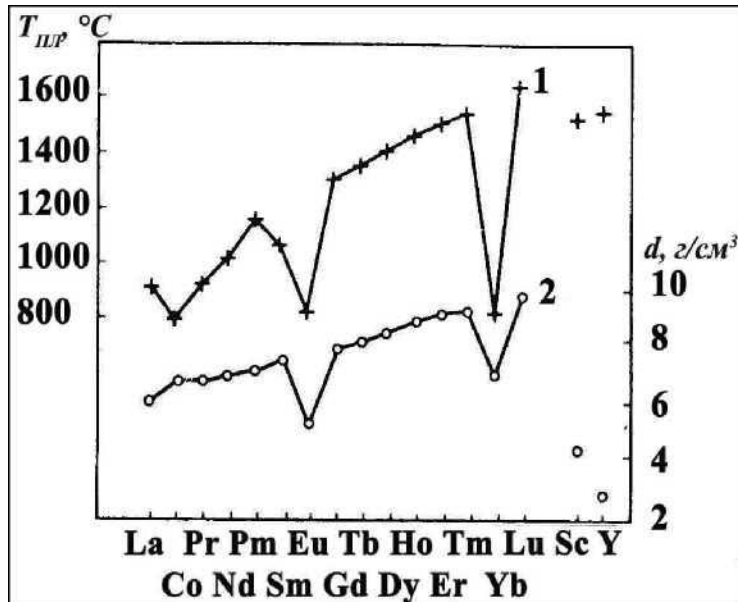


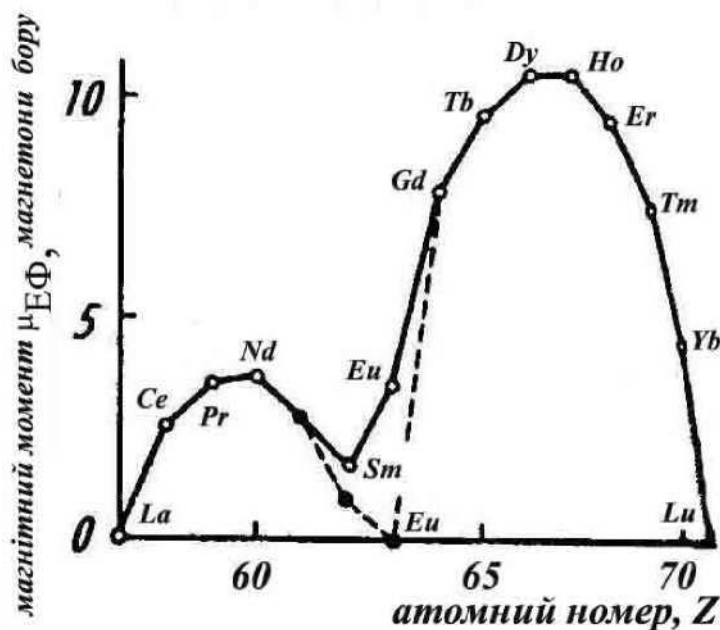
Рисунок 8.3 - Температура плавлення (1) та щільність (2) лантаноїдів, ітрію та скандію

**Магнітні властивості.** Лантаноїди мають унікальні магнітні властивості, обумовлені 4f електронами. Усі лантаноїди, окрім Lu, а також La і Y мають

неспарені електрони та є парамагнітними. По магнітним властивостям лантаноїди можна поділити на дві групи: легкі слабомагнітні (від Ce до Eu) і важкі сильномагнітні (від Gd до Yb) (рисунок 8.4). Деякі важкі лантаноїди в температурному інтервалі між точкою Кюрі ( $\theta_i$ , К -  $T_C$ ) та точкою Нееля ( $\theta_2$ , К -  $T_N$ ) утворюють складні антиферомагнітні структури; при температурі  $T < T_C$  ( $\theta_1$ ) антиферомагнітний стан переходить в феромагнітний, а при  $T > T_N$  ( $\theta_2$ ) виникає парамагнетизм. Наприклад, гадоліній має т. Кюрі 290К, вище цієї температури він парамагнітний.

Між лантаноїдами утворюються тверді розчини заміщення в широких інтервалах концентрацій. Це дозволяє створювати різноманітні магнітні сплави, у тому числі с немагнітними Me-Sc, Y, Lu. З феромагнітними Me-Fe, Ni, Co лантаноїди утворюють інтерметалідні сполуки, які використовуються в якості матеріалів для виготовлення постійних магнітів з високою енергією, наприклад:  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ . Деякі інтерметаліди ( $\text{TbFe}_2$ ) мають дуже велику магнітострикцію - анізотропне подовження при намагнічуванні. Подовження може досягати величини  $10^{-3}$ , тобто 1 мм на 1 метр довжини.

Це явище використовують при виготовленні різноманітних приладів: магнітострикційних датчиків, перетворювачів, резонаторів, ультразвукових пристроїв.



o - експериментальні значення; ---значення, що розраховані Для основних J-станів з врахування аномалій Для Sm та Eu; ---- значення, що розраховані без врахування аномалій Sm та Eu

Рисунок 8.4 - Експериментальні та розраховані значення ефективних магнітних моментів  $Ln^{3+}$  при 300К

**Ядерні властивості.** Природні лантаноїди складаються з великої кількості ізотопів. Тільки Pr, Tb, Ho, Tm мають по одному стабільному ізотопу. Деякі ізотопи La, Ce, Nd, Sm, Lu радіоактивні, мають великі періоди напіврозпаду - від  $1 \cdot 10^{11}$  до  $5 \cdot 10^{15}$  років.

Більшість лантаноїдів мають високі значення перетину захвату теплових нейтронів, особливо великі вони у самарія (Sm) -  $6500 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>, європія (Eu) -  $4500 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>, гадолінія (Gd) -  $44000 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>.

При поділі урану в атомних реакторах легкі лантаноїди та ітрій складають біля 22% усіх продуктів поділу. Більшість ізотопів, що утворюються, мають надзвичайно високі перетини захвату теплових нейтронів: у <sup>149</sup>Sm - 66000 і у <sup>157</sup>Gd - більше 150000 барн. Цих ізотопів утворюється, відповідно, 1.3 та 0.5% від суми усіх уламкових елементів, вони є найбільш небезпечними ядерними «ядами». Накопичення їх та інших уламкових елементів призводить до загасання ядерних реакцій, тому ядерне паливо треба направляти на переробку, коли <sup>235</sup>U повністю ще не витрачений (не вигорів).

**Поліморфізм (алотропія).** Лантаноїди мають поліморфні модифікації. Для них характерне явище політіпії. Більшість лантаноїдів, а також скандій та ітрій мають щільноупаковану двошарову гексагональну кристалічну структуру (ГПУ), La, Nd, Pr - чотирьохшарову, Sm - дев'ятишарову, що дозволяє представити його ґратку як гексагональну, або як ромбоедричну. Ce і Yb мають кубічну щільноупаковану структуру типу ГЦК, Eu - ОЦК ґратку. Високотемпературні модифікації, як правило, мають ОЦК ґратки. Більшість металів мають гексагональні, ГЦК та ОЦК ґратки, тому лантаноїди можуть широко використовуватися як легуючі добавки. Лантаноїди високого ступеня очистки пластичні, легко піддаються куванню, твердість їх збільшується від La до Lu.

Лантаноїди відрізняються високою хімічною активністю: розкладають воду з виділенням водню, легко розчиняються у кислотах, окрім фосфорної та плавикової, луги на них не впливають.

## 8.2 Области використання РЗМ та їх сполук

Практичне використання РЗМ розпочалося у другій половині XIX сторіччя. Сполуки РЗМ використовували у виробництві газокрапельних ковпачків для освітлювальних газових та керосинових ліхтарів. Тривалий час ковпачки та кремені для запальничок залишались майже єдиною сферою використання РЗМ. Швидкий прогрес у цій області здійснився у другій половині XX сторіччя у зв'язку з розвитком авіакосмічної, електронної, нафтохімічної, атомної та інших галузей промисловості. Особливо швидко росте використання РЗМ (до 20% на рік), більшість з яких має унікальні властивості.

Загальне використання РЗМ у світі до 2000 року склало приблизно 58 тис. тонн на рік.

Структура використання РЗМ наступна:

Каталізатори (крекінг нафти)	- 39%;
Металургія	- 20%;
Скло та кераміка	- 35%;
Лазери, магніти, гранати, люмінофори	- 6%.

По вартості на першому місці люмінофори (30%), тому що для них використовуються індивідуальні рідкоземельні елементи особливої чистоти (РЗЕ ОСЧ). В металургії використовуються дешеві суміші легких РЗЕ з природним вмістом елементів, їх сумарна вартість складає біля 6% від загальної вартості.

**Металургія.** Використання РЗЕ в металургії ґрунтується на високій їх спорідненості до неметалів, внаслідок чого вони використовуються в якості розкислювачів та десульфуризаторів сталей. В розплавлену сталь їх вводять у вигляді мішметалу або сплавів типу «сіміш» (2 кг на 1 тону сталі). Сполуки РЗЕ з неметалами переходять в шлак, за рахунок цього здійснюється очистка розплаву та покращення механічних властивостей сталі. РЗЕ утворюють також тугоплавкі сполуки з фосфором, інтерметаліди — зі Pb, Sn, Bi ( $T_{\text{пл}} > 1000^{\circ}\text{C}$ ), що дозволяє проводити очистку міді та її сплавів від цих елементів. РЗМ широко використовуються як легуючі добавки, наприклад, для отримання високоміцного чавуну. Добавки РЗМ ефективні для отримання високоміцних низьколегованих сталей, для автомобілебудування і трубопроводів великого діаметра.

В кольоровій металургії РЗМ найбільш широко використовуються для

легування магнієвих сплавів з метою підвищення міцності, пластичності, стійкості проти окислення. РЗМ використовують для легування сплавів алюмінію та титану з метою отримання оптимальної структури та властивостей.

**Каталізатори.** Сполуки РЗЕ, поперед усього, оксиди, входять до складу каталізаторів різноманітного призначення. Найбільше розповсюдження отримали каталізатори для крекінгу нафти. Розроблені та використовуються каталізатори у вигляді шариків з оксиду алюмінію з покриттям з оксиду церію, для допалювання токсичних елементів, вихлопних газів, двигунів внутрішнього згорання.

**Скло та кераміка.** В оптичній промисловості широко використовуються індивідуальні високочисті оксиди РЗЕ для знебарвлення й пофарбування скла, надання їм здатності пропускати або поглинати різне випромінювання (інфрачервоне, ультрафіолетове та інше), підвищувати їх термостійкість.

Для фарбування скла додають оксиди РЗЕ - від десятих долей відсотка до декількох відсотків. Забарвлення скла відповідає забарвленню тих або інших іонів лантаноїдів. Наприклад, неодимове скло має фіолетове забарвлення, ербієве - блідо-рожеве, празеодимове - блідо-зелене, суміш  $\text{CeO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  - надає склу відтінки від світло-жовтого до помаранчевого. Скло з оксидами РЗЕ має високу прозорість, підвищену термостійкість та стабільність, стійкість до рекристалізації, дуже чисті кольори. Пофарбоване скло використовується в оптичному приладобудуванні та виробництві предметів широкого споживання.

РЗЕ використовують для отримання високоякісної кераміки. Оксид ітрію ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) широко використовується для отримання стабілізованої кераміки на основі діоксиду цирконію, який витримує температуру до  $2200^\circ\text{C}$ . Хроміти лантану ( $\text{LaCrO}_3$ ) і ітрію ( $\text{YCrO}_3$ ) леговані кальцієм, стронцієм, магнієм мають високу вогнетривкість та термостійкість. Кераміка з них використовується для виготовлення елементів-нагрівачів електричних печей, які працюють в окислювальній атмосфері і при температурі до  $1600\text{-}1900^\circ\text{C}$ .

**Електроніка.** В електроніці використовують велику кількість матеріалів, в яких РЗЕ є або основними компонентами або легуючими добавками, за рахунок яких матеріал отримує необхідні електрофізичні властивості. Наприклад, титанат барію, легований лантаном, використовується для керамічних високочастотних конденсаторів, виробництво яких складає приблизно 1 млрд. штук. Кераміка на основі  $\text{BaTiO}_3$ , легованого лантаном, ітрієм та іншими РЗМ, використовується для виготовлення датчиків температури, в елементах радіоелектронної апаратури для



їх термостатування.

Сполуки РЗЕ зі структурою гранату використовують для виготовлення міцних твердотільних керамічних генераторів та для ювелірних виробів. Fe-Ү гранат використовують для високоякісних магнітних головок відеокамер.

**Люмінофори.** Відомі сотні люмінофорів, які містять РЗЕ. Їх можна розділити на дві групи: люмінофори для ламп та люмінофори для телебачення, екранів осцилографів, радіолокаційних приладів та приладів нічного бачення.

**Магнітні матеріали.** Для постійних магнітів з високою енергією найбільш ефективними є інтерметалідні сполуки легких РЗЕ. Це магнітні матеріали  $\text{SmCo}_5$  (мікродвигуни, динаміки, генератори НВЧ, магнетрони). Магнітна енергія таких матеріалів, як  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  або  $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{16.5}\text{V}_5\text{Cu}_{1.5}$  у декілька разів перевищує магнітну енергію кращих сплавів на основі заліза. Матеріали цих груп використовують для сепарації слабомагнітних руд (ільменіт - рутил). Гідриди РЗЕ, особливо інтерметалоїди, перспективні як акумулятори водню. Вони поглинають на одиницю маси більше водню, ніж індивідуальні РЗЕ, вони дешевші та дозволяють створювати матеріали, які працюють в різних інтервалах температур.

**Ядерна техніка.** РЗЕ використовують в ядерній техніці для виготовлення матеріалів стрижнів, що регулюють, захисних пристроїв. Найбільш перспективним є європій (Eu). Матеріал для стрижнів являє собою кермет, в якому дисперсна фаза  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (до 38%) розподілена в металічній матриці нержавіючої сталі та інших сплавів. Деякі ізотопи, які утворилися в ядерному реакторі, знаходять використання в медицині, наприклад:  $^{147}\text{Pm}$  (прометій) використовується в батарейках для  $^{170}$  стимуляторів серця, слухових апаратах;  $\text{Tm}$  - для портативних медичних та технічних «рентгенівських» апаратів.

## 9 БЛАГОРОДНІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ

### 9.1 Загальні положення та властивості

До благородних металів відносяться метали платинової групи: Ru (рутений), Rh (родій), Pd (паладій), Os (осмій), Ir (іридій), Pt (платина). Вони розташовані у VIII групі періодичної системи Д.І. Менделєєва, є перехідними металами та мають наступну структуру валентних оболонок:

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{\circ}$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$

**Фізико-хімічні властивості металів платинової групи.** Метали платинової групи мають кристалографічну структуру з найбільш щільною атомною упаковкою (кч=12) - гексагональну щільноупаковану типу Mg(A<sub>3</sub>) або гранецентровану кубічну типу Cu (A<sub>1</sub>).

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
ГПУ	ГЦК	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК

Платинові метали не є поліморфними. По щільності їх можна розділити на легкі та важкі. До легких відносяться Ru, Rh, Pd ( $\rho \sim 22$  г/см<sup>3</sup>). Кількість стабільних та радіоактивних ізотопів кожного з металів платинової групи не перевищує 20. Менш усього стабільних ізотопів у Rh (1) та Ir (2). Усі інші ізотопи у них радіоактивні.

Таблиця 9.1 - Основні фізичні характеристики благородних металів

Властивість	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
1	2	3	4	5	6	7
Температура плавлення $T_{пл}$ , °C	2523	3300	2233	2716	1825	2042
Температура кипіння $T^{\wedge}$ , °C	4350	5300	3900	4850	3150	4100
Щільність $\rho$ , 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	12,45	22,61	12,41	22,65	12,02	21,45
Теплоємність $C_p$ , Дж/моль * град	0,2	-	0,3	0,4	0,9	1,5

Продовження табл. 9.1

1	2	3	4	5	6	7
Теплопровідність $\chi$ , Вт/(м*град)	-	-	-	-	-	—
Температуропровідність $a \cdot 10^4$ , м <sup>2</sup> /с	1010	23,5	1080	406	52,6	29,8
Питомий електроопір $\rho \cdot 10^8$ , Ом *м	2,3	-	-	-	2,5	10,6

**Теплові властивості.** Платинові метали - перехідні метали, характеризуються високою міцністю міжатомного зв'язку, що обумовлює високі параметри теплових властивостей. Температура плавлення ( $T_{пл}$ ) більшості металів платинової групи значно вища за 1 500°C:

Me	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$T_{пл}$	2310	1960	1552	3050	2443	1768

Випарування металів відіграє істотну роль при експлуатації нагрітих виробів в умовах низького тиску газів. Швидкість випарування чистих металів платинової групи у глибокому вакуумі зростає зі збільшенням ступеня нагріву (рисунок 9.1). Випарування паладію (Pd) на 9 порядків вище випарування осмію (Os). Незважаючи на високі температури плавлення, Rh та Ru випаровуються швидше, ніж Pt та Ir.

Теплоємність металів є однією з найважливіших властивостей, які характеризують як електронну, так і фононну підсистеми металів.

При температурах, близьких до кімнатної, теплоємність металів платинової групи має такий же порядок, як і для інших тугоплавких металів:

Me	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$C_p$ , кал/г*град	0,0550	0,0589	0,0583	0,0309	0,0307	0,316

З підвищенням температури спостерігається збільшення теплоємності, що є наслідком збільшення об'єму металу та пов'язаного з цим збільшення потенціальної енергії міжатомних сил.

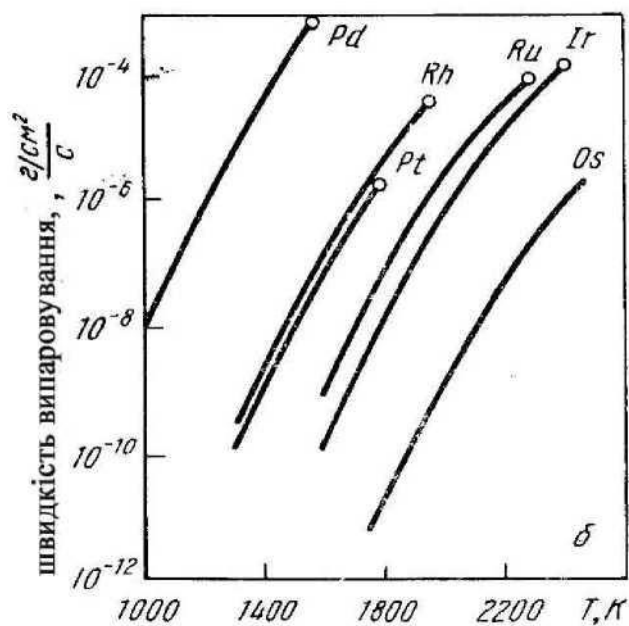
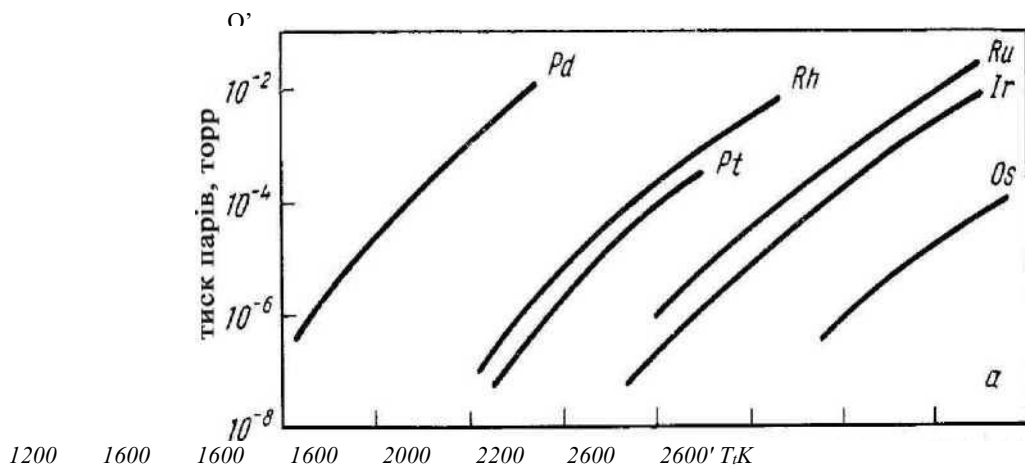


Рисунок 9.1 - Температурна залежність тиску парів (а) та теоретичної швидкості випаровування у вакуумі (б) платинових металів

Теплопровідність металів обумовлена переносом теплової енергії електронами провідності та пружними коливаннями ґратки. Теплопровідність як і теплоємність по-різному залежать від температури в різних температурних інтервалах. З підвищенням температури теплопровідність у всіх платинових металів знижується, за винятком платини (рисунок 9.2). Теплопровідність платини зі збільшенням температури зростає. Така поведінка теплопровідності чистої платини є аномальною. Подібним чином веде себе й теплопровідність паладію.

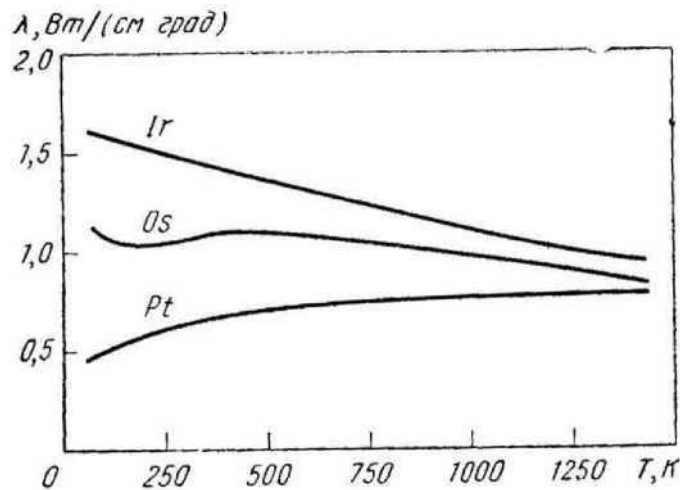


Рисунок 9.2 - Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності платинових металів

**Електричні властивості.** Платинові метали мають низькі значення питомого електроопору. З підвищенням температури питомий електроопір платинових металів зростає (рисунок 9.3).

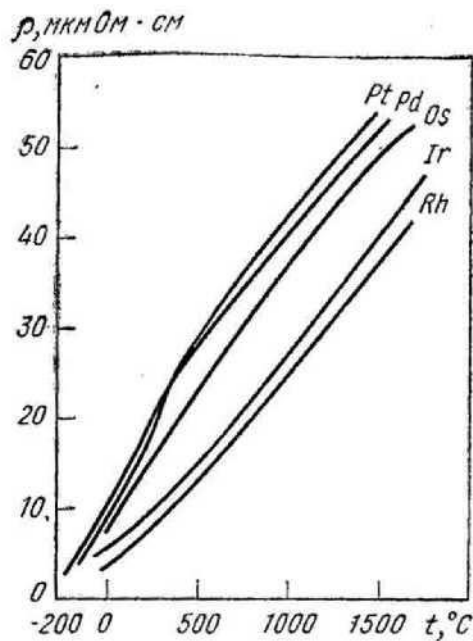


Рисунок 9.3 - Температурна залежність питомого електроопору платинових металів

Питомий електроопір залежить від чистоти металу. Досконалість технології плавки, використання високого вакууму, електронно-променевого та плазмового нагріву надають можливість підвищити чистоту технічних платинових металів металургійним способом, й, отже, зменшити величину їх

питомого електроопору. Легуючі добавки у різному ступені збільшують питомий електроопір чистого металу (рисунок 9.4).

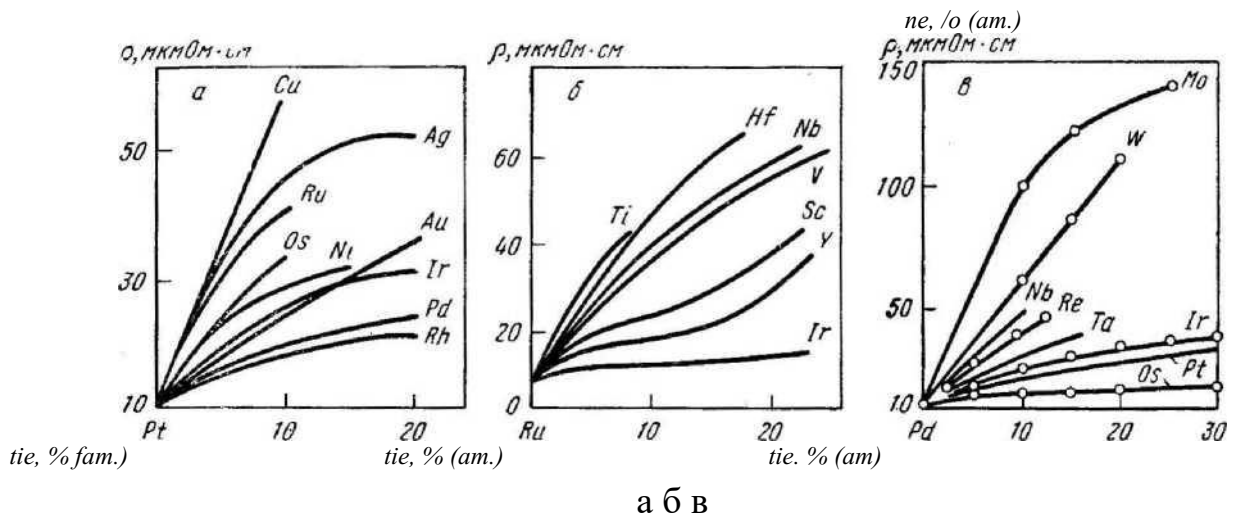


Рисунок 9.4 - Вплив легуючих елементів на величину питомого електроопору платина (а), рутенію (б), паладію (в)

**Надпровідні властивості.** Явище надпровідності, відкрите у 1911 році Оннесом, полягає у тому, що при низьких температурах електроопір металу зникає. Температура, нижче якої здійснюється це явище, називається температурою переходу у надпровідний стан ( $T_K$ ). Надпровідність - це явище притаманне тільки металічному стану речовини. Температура переходу у надпровідний стан залежить від індивідуальної природи надпровідника. Природа та механізм надпровідного стану остаточно не з'ясовані. Вважається, що надпровідний стан є особливим термодинамічним станом речовини, а надпровідний перехід аналогічний фазовим переходам другого роду. Надпровідний стан руйнується, якщо температура надпровідника стає вищою за критичну температуру, а також при накладанні досить сильного магнітного поля або при пропусканні через надпровідник великого струму. Усі ці критичні характеристики надпровідників взаємозв'язані та залежать від електронної та кристалічної будови металів та сплавів, а також способів їх отримання та термомеханічної обробки. Надпровідність є специфічною особливістю металічного типу міжатомного зв'язку. Існує точка зору, що при 0K усі істинні найчистіші метали повинні бути надпровідниками. Метали стають надпровідниками у тому випадку, якщо сумарна фононна та кулонівська взаємодія між електронами задовільна, тобто переважає електронно-фононне притягання. Гарні провідники мають слабку електронно-фононну взаємодію,

тому в них важко винайти надпровідність. Навпроти, усі надпровідники, які мають високу  $T_k$ , повинні бути відносно поганими провідниками.

Метали платинової групи є порівняно гарними провідниками, тому вони мають низьку температуру переходу в надпровідний стан.

Температури переходу у надпровідний стан для рутенію (Ru) - 0,49К, родію (Rh) - 0,002К, іридію (Ir) - 0,14К, осмію (Os) - 0,655К.

Надпровідність паладію (Pd) та платини (Pt) до 0,1К не винайдена. Однак, в сплавах паладію та платини з РЗМ надпровідність винайдена, причому в сплавах паладію  $T_k$  вище, ніж в сплавах на основі Ir, Rh, Pt. В сплавах Pd з Y та La надпровідність не вища 0,32К.

Емпірично встановлено певний зв'язок між надпровідними властивостями та кристалічною структурою надпровідників. Надпровідність є тим більш вірогідною, ніж симетрія кристалічної ґратки. Найбільш високі надпровідні характеристики мають сполуки зі структурою типу  $Cr_3Si$ .

Найбільш високу температуру переходу з надпровідних сполук платинових металів мають сполуки  $Nb_3Pt$  (9.2-10.9К) зі структурою типу  $Cr_3Si$ .

Механічні властивості металів платинової групи наведені в таблиці 9.2.

З підвищенням температури модуль пружності (E, МПа), твердість (HV), межа міцності ( $\sigma_B$ ) знижуються. Легування підвищує твердість металів платинової групи.

Найбільшою корозійною стійкістю серед металів платинової групи відрізняються важкі платинові метали - Ir та Pt. Паладій за своїми корозійними властивостями близький до групи заліза та інших неблагородних металів. Усі метали платинової групи, окрім платини, порівняно швидко окислюються на повітрі. Тільки платина практично не окислюється на повітрі при будь-яких температурах.

Таблиця 9.2 - Механічні властивості металів платинової групи

Властивість	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Твердість по Вікерсу, МПа	2600 5000	1300	500	3000-6800	2000	480
Межа міцності, МПа	500	420	200	-	500	140
Подовження, $\delta$ , %	3	9	25-35	-	6	30-50
Модуль пружності, Е, МПа	48500	38640	12360	57000	53830	17320

Таблиця 9.3 - Якісна оцінка корозійної стійкості благородних металів

Середовище	T, °C	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
1	2	3	4	5	6	7	8
Сірчана кислота концентрована	18	A	A	A	A	A	A
	100	A	A	Б	A	A	A
	250	A	A	В	Б	A	Б
Надсірчана кислота	18	A	A	—	—	A	—
0,1 н. азотна кислота	18	A	A	A	—	A	A
1 н. азотна кислота	18	A	A	Б	—	A	A
2 н. азотна кислота	18	A	A	В	Б	A	A
70%-а азотна кислота	18	A	A	Г	В	A	A
	100	A	A	Г	Г	A	A
Азотна кислота, що димить	18	A	A	Г	Г	A	A
36%-а соляна кислота	18	A	A	АБ	A	A	A
	100	A	A	Б	В	A	Б
Царська водка	18	A	A	Г	Г	A	Г
	Кип	АБ	АБ	Г	Г	A	Г
Фосфорна кислота	100	A	A	Б	Г	A	A
40%-а плавикова кислота	18	A	A	A	A	A	A
Хлорна кислота	18			A			A
	100	—	—	В	—	—	В
Бромистоводнева кислота ( $\rho = 1700 \text{ кг/м}^3$ )	18	A	Б	Г	A	A	Б
	100	A	В	Г	ГВ	A	Г
Йодистоводнева кислота ( $\rho = 1750 \text{ кг/м}^3$ )	18	A	A	Г	Б	A	A
	100	A	A	Г	В	A	Г



Продовження табл. 9.3

Органічні кислоти	18	A	A	A	A	A	A
	100	—	—	—	—	—	—
Розчин HCN в присутності кисню							
Фтор	18	—	—	—	—	—	B
	100	—	—	—	—	—	—
Хлор сухий	18	A	A	B	A	A	B
1	2	3	4	5	6	7	8
Хлор вологий, хлорна вода	18	A	A	Г	B	A	B
Йод	18	A	B	B	B	A	A
Йод (розчин в спирті)	18	B	B	B	—	A	A
Бром рідкий сухий	18	A	A	Г	Г	A	B
Бром рідкий вологий	18	A	A	Г	B	A	B
Бромна вода	18	B	—	B	B	—	A
Розчин NaClO	18	Г	B	B	Г	A	A
	100	Г	B	Г	Г	B	A
Розчин FeCl <sub>3</sub>	18	A	A	B	B	A	—
	100	A	A	Г	Г	A	—
Розчин CuSO <sub>4</sub>	100	A	A	A	A	A	A
Сірководень вологий	18	A	A	A	A	A	A
Сірчистий натрій в присутності кисню	18						
Ртуть	18	—	—	—	—	—	—
Аміак в розчині	18	A	A	A	A	A	A
Їдкий натр в розчині	18	A	A	A	A	A	A
Їдкий натр розплавлений	—	B	B	B	B	B	B
Пероксид натрію розплавлений	—	B	B	Г	B	B	Г
Вуглекислий натрій розплавлений		B	B	B	Г	A	A
Азотнокислий натрій розплавлений		A	A	B	Г	A	A

Продовження таблиці 9.3

Сірчаноокислий натрій розплавлений		Б	В	В	Б	А	Б
Оцтова кислота льодяна	100	А	А	—	А	А	А

Примітка: А — корозія не спостерігається; Б — слабо піддається корозії; В — піддається корозії; Г — швидко кородує.

Таблиця 9.4 - Механічні характеристики благородних металів технічної чистоти у відпаленому стані

Металл	НВ	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
Ru	200-300	500-600	350-400	3-10	2-3
Rh	100-130	400-560	70-100	8-15	20-25
Pd	38-46	180-200	50-70	25-35	80-85
Os	300-400	-	-	-	0
Ir	170-220	400-500	90-120	6-10	10-15
Pt	39-42	120-160	60-80	40-50	95-100

Таблиця 9.5 - Допустимі температури експлуатації ( $10^1$ - $10^4$  год) платинових металів, сплавів і матеріалів при напругах 0,1-10 МПа

Матеріал	T, °C
1	2
Нелеговані метали	
Pd (99,90 - 99,98)	1300-1450
Pt (99,90 - 99,98)	1300-1600
Rh (99,90 - 99,97)	1700-1900
Ir (99,90 - 99,97)	2000-2200
Сплави і матеріали на основі платини для роботи при помірних та підвищених температурах	
ПлЗл4; ПлРдЗл5-4; ПлПд25	1100-1350
ПлРдПд15-5; ПлПдРдРу25-10-1,5; ПлРдПдИЗл20-10-0,1-0,1	1250-1450
ПлРд7; ПлРд10; ПлРд15; ПлРд20	1300-1600

Продовження таблиці 9.5

1	2
Дисперснозміцнені 1,0-1,5 об. % діоксидом цирконію: Пл; ПлРд5; ПлРд7; ПлРд10; ПлПд25; ПлЗл4; ПлЗл7,5; ПлРдЗл5-4	1300-1600
Пл-ПлРд(7-10); Пд-(ПлРд7-10); Пл-(ПлПдРдИ35-13-1,0)-Пл; (ПлРдРу13-0,1)-(ПлПдРдИ35-13-1,0)-(ПлПдРу13-0,1);	1300-1600
Слоїсті: ПлРдРуЗл13-0,1-0,1; ПлРд10-ПлЦр-ПлРд10; Пл-ПлЦр-Пл; Пл-ПлРд10Цр-Пл; Пл-ПлПдЦр-Пл и др. варіанти сполучення сплавів з дисперсійним зміцненням діоксидом цирконію	1300-1600
Сплави і матеріали на основі платини для роботи при підвищених і високих температурах	
ПлРд30; ПлРд40; ПлРд50; ПлРдИ30-3; ПлРдРу35-0,1	1600-1750
Слоїсті: (ПлРдИ30-3)-(ПлРдРу35-0,1); ПлРдИ90-10; ПлРдРу95-5	1700-1800 1800-1850
Метали, сплави і матеріали на основі платини і родію	
З покриттям з діоксиду цирконію, товщиною 0,3-2,0 мм	1400-1850

Властивості платинових металів та сплавів на їх основі дуже чутливі до присутності в об'ємі чи на їх поверхні домішкових елементів та сторонніх включень, які при нагріві можуть взаємодіяти з матрицею з утворенням легкоплавких складових і призводить до крихкого руйнування.

## 9.2 Области використання благородних металів та сплавів

Благородні метали використовують у різних галузях техніки: хімічне апаратобудування, каталіз, нафтохімічний синтез, виробництво скловолокна, електротехніка, очистка повітря від забруднення, паливні елементи.

**Сплави для приладобудування.** В приладобудуванні платинові метали та сплави використовують в якості електричних контактів та електричного опору високої надійності, високочутливих стабільних термометрів опору та термопар. Зі сплавів платинової групи виготовляють тензодатчики та пружні елементи, постійні магніти та зносостійкі матеріали для осей приладів та **пір'їв** автоматичних ручок.

Для приладів та пристроїв, які працюють в агресивних умовах, в якості матеріалів розривних контактів та контактів, що ковзають, використовують литі та металокерамічні сплави платини та паладію з благородними та неблагородними металами. Сплави паладію та платини значно довговічніші, не тускніють, не знижують свої службові характеристики в присутності сполук, що містять сірку, мають меншу ерозію в порівнянні зі срібними сплавами. Вони відрізняються високими та стабільними механічними та електричними характеристиками, а також підвищеною зносостійкістю. Поряд з чисто благородними сплавами використовують сплави платини та паладію з неблагородними, зокрема, з перехідними тугоплавкими металами. Легування паладію та платини тугоплавкими металами підвищує їх стійкість до ерозії та зносостійкість. Найбільш перспективною системою для потенціометричних сплавів є система Pd-W - сплав ПдВ-20 (Pd+20% W). Промисловістю освоєно випуск дротів, пластин та фольги зі сплаву ПдВ-20, який використовують для обмоткового проводу, каліброваних опорів, ламелей та контактів електровимірювальної апаратури, що ковзають.

Використання реохордів зі сплаву ПдВ-20 в електронних автоматичних самопишучих, регулюючих та показуючих приладах, які використовуються в усіх лабораторіях, значно підвищило як довговічність, так і надійність роботи приладів в агресивних середовищах хімічного виробництва.

Усі радіотехнічні та електронні прилади (приймачі, посилювачі, телевізори і т. ін.) мають у своїх схемах декілька десятків резисторів різного опору. Використання сплаву ПдВ-20 дозволило створити перемінні резистори більш високого класу, збільшити ресурс, значно підвищити надійність їх роботи.

На виробництво електричних контактів та інших деталей

електровимірювальної апаратури втрачається велика кількість дефіцитних благородних металів. Тому інтенсивно проводяться роботи по створенню біметалічних матеріалів та матеріалів з покриттям з благородних металів. Як ефективний замітник золота та срібла для виготовлення контактів використовують паладій.

**Сплави для термопар.** Для точного виміру температур процесів, що проходять на повітрі та в окислювальній атмосфері, широко використовують термопари та термометри опору з благородних металів. До термоелектродних матеріалів пред'являється ряд специфічних вимог: висока температура плавлення, висока технологічність, що забезпечує можливість отримання тонкої проволочки, достатньо висока термо-ЕДС, яка зростає при збільшенні температури, стабільність фізико-хімічних властивостей у широкому діапазоні температур, фізична та хімічна однорідність.

Традиційно використовують Pt-Rh термопари, прості в технології виготовлення та стабільні за своїми термоелектричними параметрами. Термопари Pt-Rh здатні стійко працювати тривалий час до температур 1800°C. Платина є дефіцитним та дорогим елементом. Замість Pt-Rh термопар запропоновані сплави на основі паладію (Pd). Термопари, що містять Pd використовують, в основному, для виміру температур до 1200-1300°C. В порівнянні з Pt-Rh термопарами, вони є більш чутливими, але менш жаростійкими та стабільними.

Для виміру температур «2000-2500°C в окислювальному та нейтральному середовищі перспективним є іридій (Ir) та його сплави. Використовують термопари іридію (Ir-60%Rh), межа виміру температур якої «2340°C. Більш чутливими в порівнянні з Ir-Rh термопарою є Ir- 50%Rh - Ir-10%Ru. Для роботи в захисній атмосфері (у вакуумі або гелії) рекомендована термопара W-Ir (до «2300°C).

Широко використовують платинові термометри опору: вони високочутливі, точні та чутливі (до - 260°C).

В приладобудуванні широко використовують пружні елементи, які виготовляють з проволочки та смуг мікронних перетинів зі сплаву Pt-Ag (ПлСр-20).

Серед магнітних матеріалів провідне місце займає сплав Pt-Co, з якого

виготовляють магніти з максимальною магнітною енергією. Сплав Pt-Co пластичний, піддається будь-яким видам механічної обробки, виготовляється у вигляді магнітів складної форми. Сплав має високу міцність, в'язкість, корозійну стійкість.

**Сплави для каталізаторів.** Платина та паладій з успіхом використовують в якості каталізаторів різних хімічних реакцій, зокрема, в якості мембранних каталізаторів, які дозволяють керувати хімічними реакціями. Паладій використовують в якості діафрагм для очистки водню для ядерної та радіоелектронної промисловості. Для цього використовують сплави Pd-Ag.

**Конструкційні матеріали для хімії.** Велика кількість металів платинової групи витрачається хімічною промисловістю в якості конструкційних матеріалів: в різних виробках та апаратах для аналітичної хімії, в конструкціях спеціальних посудів для перегонки кислот, отримання скловолокна, оптичного скла, напівпровідникових сполук та лазерних кристалів.

«Біологічна» область використання платинових металів - антипухлинна дія нового класу препаратів на основі платинових металів.

## 10 ДОРОГОЦІННІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ

### 10.1 Срібло та його сплави

**Срібло в природі.** Цей красивий метал відомий людям з найдавніших часів. Виробам зі срібла, що знайдені в Центральній Азії, більше 6 тисяч років. Зі сплаву золота і срібла (електруму) були виготовлені перші у світі монети. І впродовж декількох тисячоліть срібло, поряд із золотом і міддю, було одним з основних монетних матеріалів. З кольором срібла пов'язана і його латинська назва *Argentum*, що походить від грецької *argos* - білий, блискучий.

Срібло - рідкісний елемент, у земній корі його майже у тисячу разів менше, ніж міді - усього лише біля стотисячної долі відсотка (середній вміст в земній корі складає  $7 \cdot 10^{-6}\%$  мас.; в морській воді міститься  $3 \cdot 10^{-8}\%$  Ag, в морських рослинах 0,025 мг на 100 кг сухої маси.) Відомо ж воно здавна тому, що зустрічається у природі у вигляді самородків, іноді дуже великих. Особливо багаті сріблом родовища були розташовані в Центральній Європі - Рудні гори, Гарц, гори Богемії і Саксонії. Зі срібла, що добувалося поблизу міста Іоахімсталя (нині Яхимів в Чехії), були відчеканені мільйони монет. Вони спочатку так і називалися - «іоахімсталери»; потім ця назва скоротилася до «талера» (в Росії ці монети називали по першій частині слова - «ефімками»). Талери були в обігу по всій Європі, були найрозповсюдженішою великою срібною монетою в історії. Від талера пішла і назва долара. Німецькі срібні рудники були настільки багаті, що з металу, що добувався, робили величезні вази, столові сервізи на сотні персон, на кожний з яких витрачали тони срібла.

Легенда приписує відкриття срібних рудників у 968 році імператору Оттону I Великому (912-973), засновнику «Священної Римської імперії германської нації». За час навчання у Німеччині цю легенду почув М.В.Ломоносов і виклав її у одній зі своїх праць. Оттон відправив свого егеря Рамеля у ліс для ловлі диких тварин. На галявині лісу Рамель прив'язав коня до дерева. Очікуючи хазяїна, кінь розрив копитами землю і вибив відтіля важкі та світлі камені. Коли їх показали імператору, той зрозумів, що це багата срібна руда, і наказав побудувати на цьому місці рудники. А гору назвали Рамельсбергом... За свідцтвами німецького лікаря і металурга Георга Агриколи (1494-1555) родовище розроблювали і за його життя, тобто через

шість віків, але майже усі срібні самородки були винайдені у 14-16 ст. Срібні родовища діяли й за життя М.В. Ломоносова. Нині вони в значному ступені виснажені.

Після відкриття та завоювання Америки багато самородків срібла були винайдені на території сучасних Перу, Чилі, Мексики, Болівії. Так, в Чилі був винайдений самородок у вигляді пластини масою 1420 кг. Багато елементів мають «географічні» назви, Аргентина ж - єдина країна, що названа по вже відомому елементу. Останні ж з самих крупних самородків срібла знайдені вже в 20 ст. в Канаді (провінція Онтаріо). Один з них, названий «срібний тротуар», мав довжину 30 м і ухорив у глибину землі на 18 м. Коли з нього було виплавлено чисте срібло, його було 20 тонн!

Самородкове срібло знаходять рідко, основна частина срібла в природі зосереджена в мінералах, яких відомо більше, ніж 50; в них срібло зв'язано з сіркою, селеном, телуром або галогенами. Основний срібний мінерал аргеніт  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Ще більше срібла розсіяно серед різних гірничих порід, тобто основна частина срібла, що видобувається в світі, отримується в результаті комплексної переробки поліметалічних руд, що містять свинець, мідь, цинк.

Самородкове срібло - природний сплав  $\text{Ag}$  з  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pt}$  та інші. Щільність самородного срібла складає  $10,1-11,1 \text{ г/см}^3$ , воно, як правило, містить 95-98,5% мас.  $\text{Ag}$ .

**Фізичні властивості срібла.** Срібло являє собою суміш двох стійких ізотопів з масовими числами 107 та 109. Також отримані 26 радіоактивних ізотопів срібла.

Срібло розташовується у підгрупі Ів періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва та має ГЦК ґратку. Питома теплоємність срібла при кімнатній температурі складає  $235 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$  та з підвищенням температури зростає. Температура плавлення срібла залежить від складу та тиску навколишнього середовища, особливо від тиску кисню, зі збільшенням якого вона значно знижується. Температура плавлення срібла при  $P_o = 0,02 \text{ МПа}$  дорівнює приблизно  $960^\circ\text{C}$ . Температура плавлення срібла при  $P_o = 14,7 \text{ МПа}$  дорівнює приблизно  $736^\circ\text{C}$ .

Коефіцієнт лінійного розширення срібла а коливається від  $18,7 \cdot 10^6$  до  $19,1 \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$  в інтервалі від  $0-100^\circ\text{C}$ . При низьких температурах а складає  $1 \cdot 10^6$



$K^{-1}$ , при підвищених температурах а зростає від  $20,5 \cdot 10^6 K^{-1}$  (при  $227^\circ C$ ) до  $30,8 \cdot 10^6 K^{-1}$  (при  $927^\circ C$ ). Срібло найбільш електропровідний та теплопровідний метал. При  $20^\circ C$  його електропровідність на 8%, а теплопровідність на 6% вища, ніж у міді. Електропровідність срібла залежить від чистоти металу та технології його виготовлення. При переході з твердого стану у рідкий спостерігається різкий стрибок електроопору. Домішки, як правило, підвищують питомий електроопір срібла (As, Bi, Pb, Sb).

**Механічні властивості срібла.** Срібло - м'який та пластичний метал, легко піддається обробці тиском. В залежності від чистоти механічні властивості відпаленого срібла при  $20^\circ C$  коливаються у наступних межах:  $\sigma_B = 140-180$  МПа,  $HV = 245-250$  МПа. У литого срібла при  $20^\circ C$   $\sigma_B = 106$  МПа. З підвищенням температури твердість (HV) та межа міцності ( $\sigma_B$ ) знижуються. В умовах холодної деформації чисте срібло, а також його сплави характеризуються помітним деформаційним зміцненням, яке збільшується з ростом деформації. Пластичність срібла є високою навіть при негативних температурах. В області температур  $680-800^\circ C$  спостерігається найбільша пластичність срібла. Гарячепресовані зразки срібла проявляють надпластичність.

Срібло має низьку жароміцність та опір повзучості. На рисунку 10.1 наведена діаграма руйнування срібла, що побудована при випробуваннях на розтягнення і повзучість; де:  $\sigma_H$ - номінальна напруга при розтягненні або повзучості, E - модуль Юнга, що відповідає температурі випробування.

При низькій температурі спостерігається в'язке руйнування срібла, вище  $200^\circ C$  ( $0,38$  Тпл), в умовах повзучості з високою швидкістю проходить внутрішньокристалічне руйнування, а при низькій швидкості - міжкристалічне руйнування. Криві повзучості срібла чистотою 99,99% наведені на рисунку 10.2 при  $\sigma = 9,0$  МПа и  $t = 150^\circ C$ .

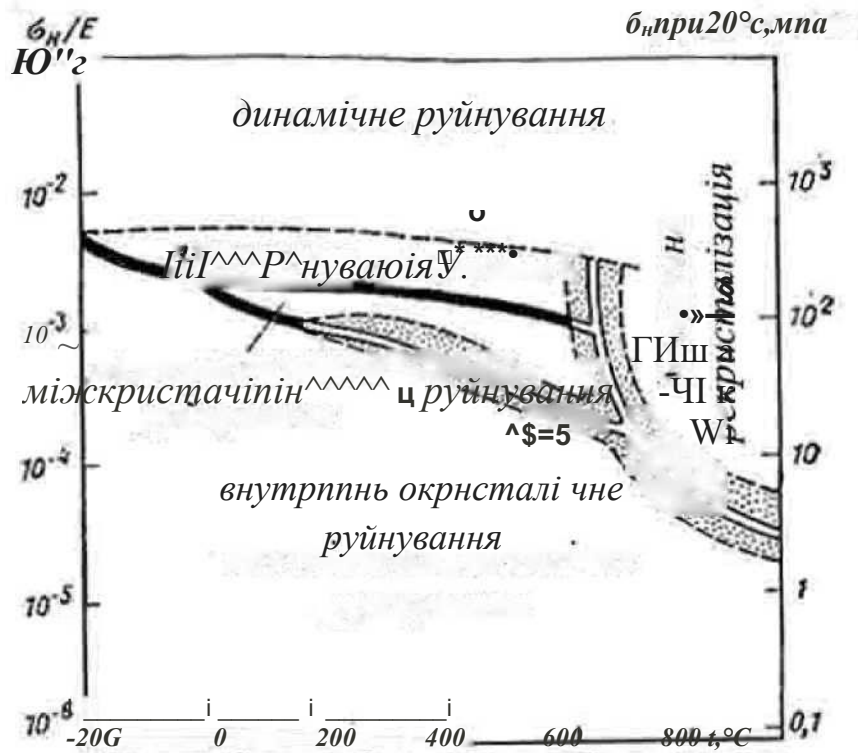


Рисунок 10.1 - Діаграма руйнування срібла

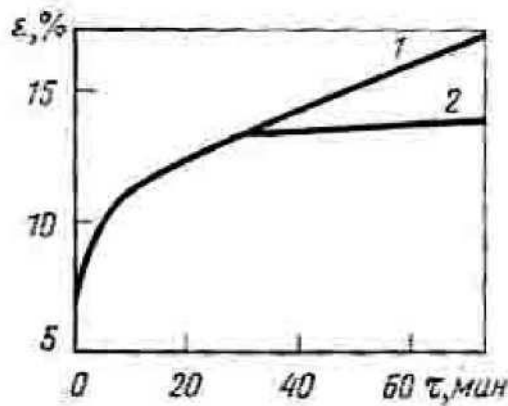


Рисунок 10.2 - Криві повзучості срібла у вихідному (1) та зміцненому (2) станах

Випробування проводили в умовах одновісного розтягнення у вакуумі і на повітрі. Повзучість срібла супроводжується виникненням у ньому пор і пор, які накопичуються по границях зерен.

Структура срібла у відпаленому стані має зерна розміром 40-60 мкм з незначним числом дислокацій в них. Величина зерна здійснює суттєвий вплив на механічні властивості срібла. Корозійна стійкість срібла є високою. Під дією холодної соляної кислоти на сріблі утворюється захисна плівка з хлориду срібла, яка руйнується гарячою соляною кислотою, при цьому швидкість

корозії срібла різко зростає. Концентрована сірчана та азотна кислоти розчиняють срібло, але під дією «царської водки» на його поверхні утворюється захисна плівка з хлориду срібла. Срібло є стійким у дистильованій, природній та питній воді, в етиловому та метиловому спирті будь-якої концентрації.

В умовах холодної деформації чисте срібло, а також його сплави характеризуються помітним деформаційним зміцненням, яке збільшується з ростом деформації, але зменшується при переході від чистого срібла до сплавів тим помітніше, чим вище ступінь легування (рисунки 10.3). Так, для чистого срібла коефіцієнт деформаційного зміцнення складає 1,8, для сплаву СрН-0,1 (добавки 0,005% Ве, 0,1% Ni, 0,15%Cu) він складає 1,36, а для металокераміки СН30 (30% Ni) 1,18.

Величина зерна здійснює суттєвий вплив на механічні властивості срібла. На рисунках 10.4 та 10.5 показаний вплив температури на межу текучості та відносне подовження срібла чистотою 99,97% з величиною зерна 0,017; 0,04 і 0,25.

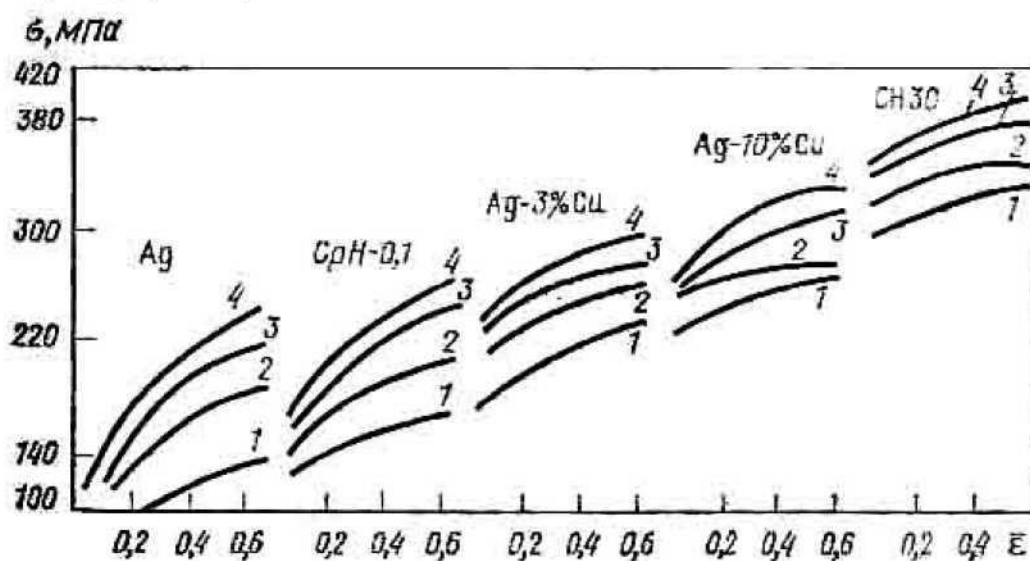


Рисунок 10.3 - Криві випробувань на розтягнення срібла та його сплавів при швидкості деформації,  $\text{с}^{-1}$ : 1 - 0,005; 2 - 3; 3 - 15; 4 - 50

З рис. 10.4 та 10.5 виходить, що розмір зерна впливає на межу текучості приблизно до  $577^\circ\text{C}$ , а особливо помітно - при низьких

температурах; відносно подовження крупнозернистого срібла нижче в усьому температурному інтервалі, ніж срібла з величиною зерна 0,017 мм.

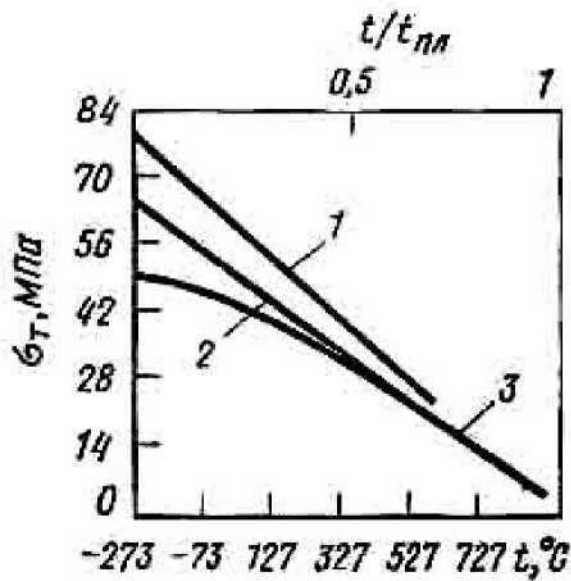


Рисунок 10.4 - Залежність межі текучості  $\sigma_T$  від температури випробувань срібла з вихідною величиною зерна: 1 - 0,017; 2 - 0,04; 3 - 0,25

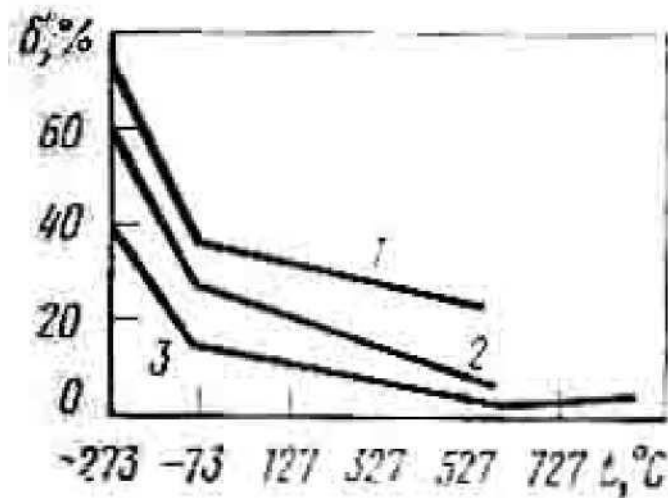


Рисунок 10.5 - Залежність відносного подовження  $\delta$  від температури випробування срібла

Слід відмітити, що деформованість срібла з дрібним зерном також вища, ніж срібла з крупним зерном (рисунок 10.6).

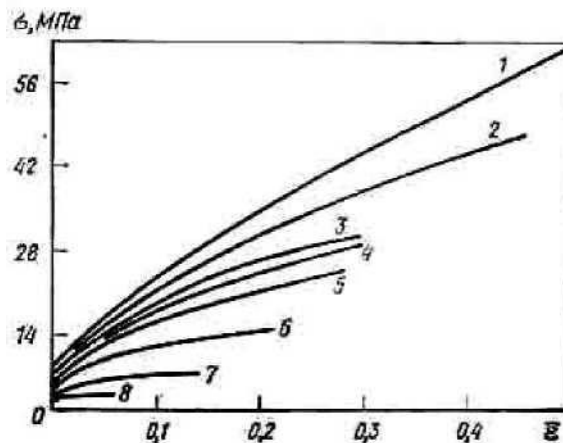


Рисунок 10.6 - Діаграма розтягування срібла з величиною зерна 0,25 мм при температурах, °С: 1 - (-253); 2 - (-197); 3 - (-78); 4 - (-68); 5 - 26; 6 - 200; 7 - 400; 8 - 600

Часовий опір срібла не залежить від величини зерна. Вченими встановлено, що вище критичного значення, рівного 50 мкм, величина зерна практично не здійснює впливу на межу текучості, але зі зменшенням зерна межа текучості срібла сильно зростає. Вплив домішок проявляється у тому, що температурна залежність межі текучості срібла чистотою 99,9% зсунута убік підвищених температур, а його величина вища, ніж срібла чистотою 99,98%.

Пластична деформація срібла супроводжується накопиченням дислокацій і утворенням точкових дефектів. В результаті низькотемпературного відпалу деформованого срібла при  $-173^{\circ}\text{C}$  впродовж 2 годин знімається біля 20% приросту питомого електроопору, викликаного деформацією. Відновлення електроопору пояснюється зникненням найбільш легко рухливих точкових дефектів - міжвузельних атомів. В процесі відпалу щільність дислокацій знижується в 1,5-2 рази в залежності від температури.

Температура початку рекристалізації зразків з однаковою дислокаційною структурою та ступенем чистоти пов'язана зі швидкістю протікання процесів, що проходять до рекристалізації: перерозподілом дислокацій і зниженням їх щільності. Срібло, що має низьку енергію дефектів упаковки, досить стійке до перерозподілу дислокацій при відпалі і зниження їх щільності. Температура початку рекристалізації монокристалічного срібла, за даними С.С. Гореліка, складає 0,36 її о ( $\sim 345^{\circ}\text{C}$ ). Вплив легуючих елементів

на приріст температури рекристалізації наведений на рисунку 10.7.

Особливість срібла складається у тому, що воно є єдиним чистим металом (за виключенням ітербію), в якому після прокатки при  $20^{\circ}\text{C}$  утворюється текстура  $\alpha$ -латуні.

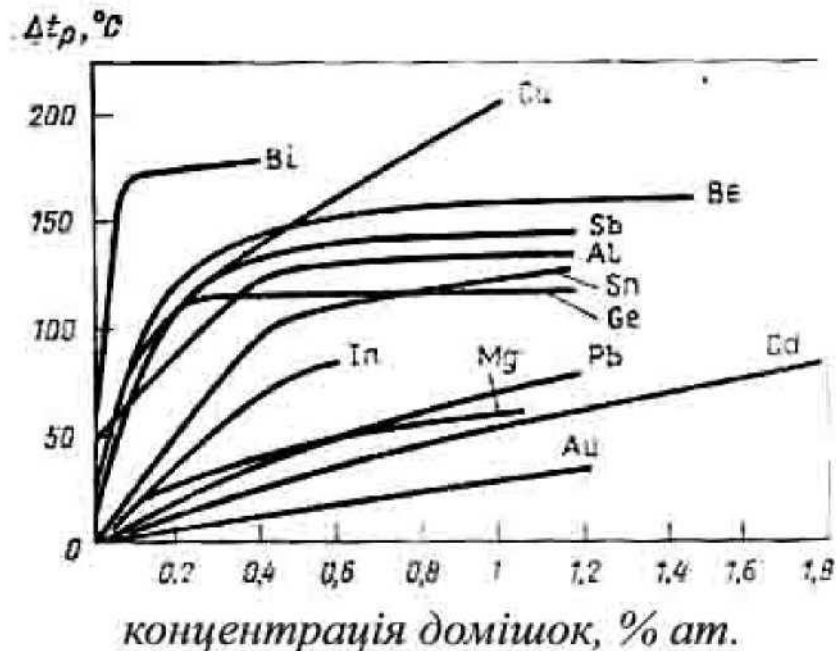


Рисунок 10.7 - Вплив легування на приріст температури рекристалізації срібла  $\Delta t_p$

**Використання срібла.** Внаслідок високої корозійної стійкості у більшості агресивних середовищ та технологічності срібло широко використовують в обладнанні для виробництва різних хімічних та харчових продуктів.

Срібло не здійснює каталітичного впливу на пари ряду речовин і є найбільш придатним при виробництві оцтового ангідриду і оцтової кислоти. Часто використання срібла викликане необхідністю отримання дуже чистих речовин, не забруднених продуктами корозії неблагородних металів.

Срібло використовують для футеровки пайкою або твердофазним зварюванням сталевих і мідних резервуарів, в конструкціях яких збігаються міцність основного металу і корозійна стійкість срібла. Сріблом покривають також вхідні та вивідні патрубки, в якості трубопроводів використовують

плаковані з середини сріблом трубки. Товщина захисного покриття, як правило, складає 0,5-1 мм. Іноді використовують і суцільні срібні конструкції: змієвикові конденсатори, дистиляційні насадки. В багатьох випадках ефективно використовується дрібнозернисте срібло з добавкою 0,1-0,2% нікелю, яке має більш високу тривалу міцність, ніж чисте срібло.

Також срібло використовують для покриття реакторів при бромованні, хлоруванні та фторуванні органічних сполук. Сріблом покривають підвідні та вивідні патрубки, товщина захисного шару яких, як правило, складає 0,5-1,0 мм. Срібло використовують для запобіжників мембран, призначених для скидання тиску в резервуарах, які використовуються для зберігання агресивної рідини. Гранично допустима температура експлуатації виробів з чистого срібла 150°C. Конденсатори та змієвики використовують у виробництві аніліну.

Срібло використовують для покриття реакторів при бромованні, хлоруванні та фторуванні органічних сполук, у виробництві левуанової кислоти. Стальні ємкості та трубопроводи, покриті сріблом, використовують у виробництві лимонної кислоти, а охолоджуючі змієвики зі срібла 900-ої проби - у виробництві лимонного соку та фруктових сиропів. У покритих сріблом реакторах отримують дуже чисту мурашину кислоту та гідроксид калію. При отриманні акролеїну з оцтового альдегіду та формальдегіду використовують камери, футеровані сріблом; конденсатори та запобіжні мембрани зі срібла використовують для виробництва дуже чистого оцтового ангідриду. Випарювачі, вкриті сріблом, використовують для перекристалізації фармацевтичних препаратів зі спиртових розчинів і іноді для зберігання дуже чистого хлориду натрію.

Катоди зі срібла використовують для електролітичного отримання фтору із суміші (1:1) фтористого калію (KF) та фтористого водню (HF).

Покриті сріблом ємкості використовують для виробництва хлоридів жирних кислот при їх взаємодії з трихлористим фосфором. Змієвики охолодження зі срібла використовують для отримання чистого хлороформу для фармацевтичних цілей. Фторид алюмінію отримують з гідроксиду алюмінію і фтористого водню в покритих сріблом реакторах.

Покриті сріблом автоклави використовують для гідрогенізації нітрילів

в алкіламіни під тиском вище 450 МПа. Мідні центрифуги зі срібним гальванопокриттям використовують для виділення кристалічного вітаміну з розчину, що містить соляну кислоту.

В контрольній вимірювальній апаратурі водоочисних установок для регулювання подачі хлору використовують чисте срібло або срібло 925-ої проби. Срібні трубки використовують в конденсаторах для отримання 70%-ої фтороводневої кислоти з парів фтористого водню, який утворюється при фторуванні уранових сполук.

**Срібні припої.** Срібні припої та припої, що містять срібло, відносяться до легкоплавких та середньоплавких. Саме срібні припої - це припої, що містять 35% Ag. По призначенню припої розділяють на універсальні, спеціальні та вакуумні.

Срібло утворює легкоплавкі евтектики з оловом та свинцем, середньоплавку евтектику з міддю, безперервний ряд твердих розчинів - з паладієм, досить широку область твердих розчинів з кадмієм, цинком, марганцем та оловом. Це дозволило розробити значну кількість срібних припоїв та припоїв, що містять срібло, з широким діапазоном температур плавлення для пайки однорідних та різнорідних металів, різних сталей, суперсплавів, кераміки. В порівнянні з мідними та нікелевими припоями основна перевага срібних припоїв полягає в можливості проведення пайки при значно більш низьких температурах, що в багатьох випадках дозволяє уникнути покрихчення металів, які спаюють. Срібні припої утворюють корозійностійкі, пластичні спаї, з високим опором ударним навантаженням та вібрації, а також з високою електропровідністю. Тому срібні припої ще тривалий час будуть відігравати помітну роль в техніці з'єднання матеріалів пайкою. Використовують легкоплавкі припої 95%Sn+5%Ag 95.5%Sn+3.5%Ag+1%Cd та інші для пайки кераміки. Припої на основі кадмію: 95%Cd+5%Ag, 91%Cd+5%Ag+2%Zn+2%Ni.

**Матеріали для електричних контактів.** Призначення електричних контактів - замикати та розмикати електричне поле. В залежності від конструкції та умов експлуатації контакти поділяють на нерухомі, розривні та контакти, що ковзають.

Срібло та матеріали на його основі використовують, в основному, в



якості матеріалів для розривних контактів та контактів, що ковзають.

Сплави, що містять срібло, використовують для малонагружених контактів: Ag-MeO, Ag-Pd-Mg: CrПд20Mг0,3; Ag-Li<sub>2</sub>O, Ag-Cu<sub>2</sub>O, Ag-MgO, Ag-CaO, Ag-ZnO, Ag-CdO.

Також використовують контактні пари:

Ag-C - (Ag-3%C)+(Ag-65%W);

Ag-C+Cu та Ag-C+Ag-W.

**Методи підвищення міцності срібла.** Поряд з типовими для металів фізичними властивостями, такими як електропровідність, теплопровідність та відбивна здатність, срібло має міцностні властивості, які визначаються його структурою. Для підвищення міцності срібла існують наступні методи зміцнення:

- 1) за рахунок дислокацій;
- 2) за рахунок меж зерен;
- 3) при утворенні твердих розчинів;
- 4) за рахунок фазових перетворень;
- 5) зміцнення частками;
- 6) зміцнення при армуванні волокнами;
- 7) зміцнення при створенні текстури.

При використанні перших п'яти методів зміцнення досягається безпосередньо завдяки ускладненню просування дислокацій, яке здійснюється внаслідок підвищення їх щільності, наприклад, в результаті холодної деформації. Зміцнення за рахунок меж зерен в полікристалах пояснюється ускладненням пересування дислокацій в області меж зерен. Воно тим більше, чим менші середні розміри зерна. Зміцнення при утворенні твердих розчинів здійснюється внаслідок додаткового опору ковзанню в кристалічній ґратці зерен через локалізовану появу центрів викривлень і зміни пружних властивостей поблизу домішкових атомів, які знаходяться в ґратці металу. Фазові перетворення, наприклад, утворення мартенситу, можуть привести до викривлення ґратки і зміцнення. Утворення нових граничних поверхонь внаслідок пересування дислокацій у впорядковані ґратці вимагає витрат енергії й за рахунок цього також збільшується міцність. Зміцнення частками основане на взаємодії дислокацій, що ковзають, з виділеннями і

дисперсними частками, які діють як перепони для просування дислокацій.

Зміцнення через створення текстури основане на орієнтуванні зерен полікристалу таким чином, щоб певні кристалографічні напрямки в них були паралельні напрямку напруження, що потребує для пластичної деформації більших напруг текучості. З допомогою армування високоміцними волокнами можна ефективно посилити слабку металічну матрицю. Це посилення основане на передаванні зусилля від матриці на волокна через зсувні напруги до міжфазної поверхні. Дислокаційні реакції відіграють при цьому підлеглу роль.

**Зміцнення за рахунок дислокацій.** У відпаленому стані щільність дислокацій в металах складає  $10^{10}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>; холодною деформацією її можна збільшити до  $10^{16}$ - $10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Зміцнення, яке при цьому здійснюється, пропорційне квадратному кореню від загальної щільності дислокацій. Завдяки високій пластичності срібло можна деформувати на холодну без проміжних відпалів, наприклад, прокаткою та волочінням, з обжиманням вище 90%. Часовий опір чистого срібла підвищується при цьому від 150 МПа до 400 МПа, а твердість по Вікерсу від 30 HV до HV>100. відносне подовження, навпаки, знижується від 50% до 5%. Перевага підвищення міцності холодною деформацією складається перш за все у тому, що інші фізичні властивості при цьому змінюються слабо. Так, наприклад, електропровідність незначно знижується (<5%) внаслідок розсіяння електронів провідності на дефектах ґратки, кількість яких зростає під час холодної деформації.

Для багатьох галузей використання є невідгідною низька температура рекристалізації срібла, яка в залежності від ступеня чистоти може бути нижчою 100°C. У високочистих сортах срібла це може призводити до рекристалізаційних явищ вже в результаті нагріву при холодній деформації.

**Зміцнення за рахунок границь зерен.** Границі зерен в полікристалі є перепонами для просування дислокацій. Дислокації накопичуються перед границями зерен, в результаті чого деформація ускладнюється. Крім того, границі зерен можуть діяти як джерела дислокацій і сприяти тим самим їх розмноженню під час холодної деформації. Вплив границь зерен на деформаційні процеси проявляється в існуванні залежності механічних

властивостей від величини зерна (рисунок 10.8 та 10.9).

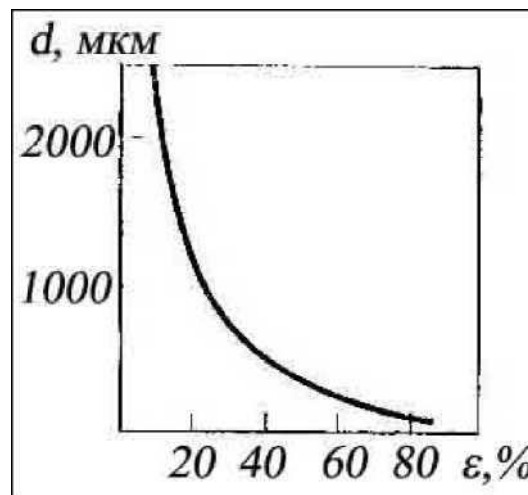


Рисунок 10.8 - Залежність величини зерна срібла після рекристалізації від ступеня попередньої холодної деформації

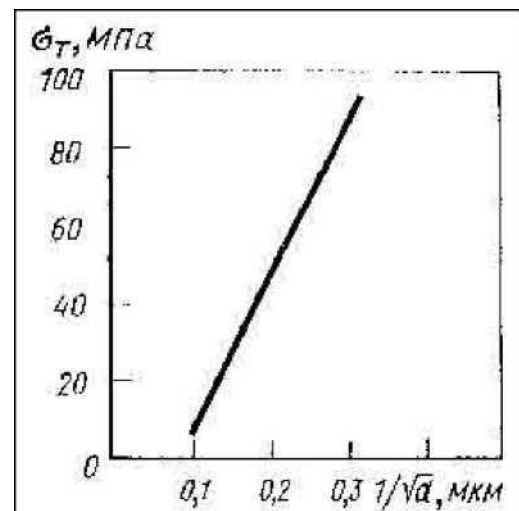


Рисунок 10.9 - Залежність межі текучості  $\sigma_T$  срібла від розміру зерна

Величину зерна полікристалічного срібла можна порівняно легко змінювати за допомогою відповідної термічної обробки.

**Зміцнення при утворенні твердих розчинів.** В результаті утворення сплавів, що є твердими розчинами заміщення або впровадження, змінюється їх дислокаційна структура. Більш того, здійснюється взаємодія між атомами легуючих елементів і дислокаціями, яка може суттєво впливати на механічні властивості твердих розчинів.

Зміна характеру пластичної деформації і тим самим міцності твердого розчину під впливом атомів легуючих елементів здійснюється за двома механізмами:

- а) закріплення дислокацій в результаті перерозподілу атомів легуючих

елементів у їх оточенні;

б) перешкода для просування дислокацій внаслідок присутності атомів легуючих елементів.

Обидва механізми ускладнюють пластичну деформацію, яка виражається перш за все у підвищенні межі текучості і часового опору. Їх можна пояснити ефектом взаємодії між дислокаціями і атомами легуючих елементів. Найбільший вплив здійснюють при цьому пружні взаємодії внаслідок викривлення кристалічної ґратки. Крім того, на переміщення дислокацій здійснюють вплив хімічні і електричні взаємодії, які обумовлені валентністю розчинених атомів. Підвищення межі текучості при добавленні 1% ат. легуючого елемента буде тим сильнішим, чим більше відрізняється цей елемент атомним радіусом чи валентністю від матеріалу матриці. Твердість срібла також можна ефективно підвищити з допомогою легуючих добавок. На рисунку 10.10 наведена залежність твердості по Вікерсу HV срібла від концентрації легуючих елементів у подвійних системах.

Сплави Ag-Cu з вмістом міді від 3 до 50% (по масі) широко використовують перш за все в контактній техніці, причому, найбільше значення має сплав Ag-3%Cu, відомий під назвою «тверде срібло».

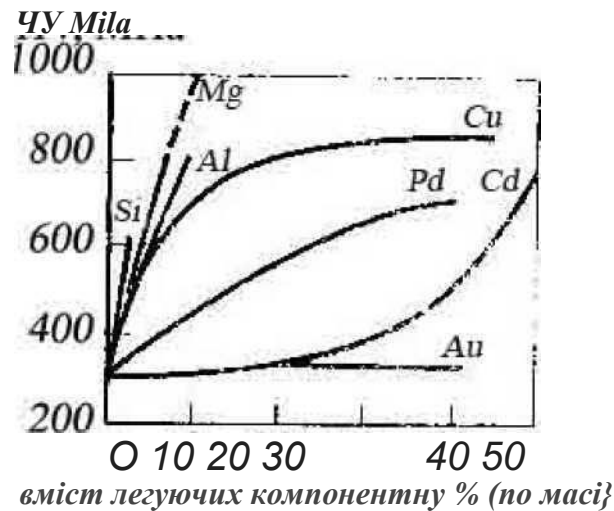


Рисунок 10.10 - Залежність твердості HV срібла від концентрації легуючих елементів в сплаві

На рисунку 10.11 наведені значення твердості HV від ступеня холодної деформації деяких сплавів Ag-Cu.

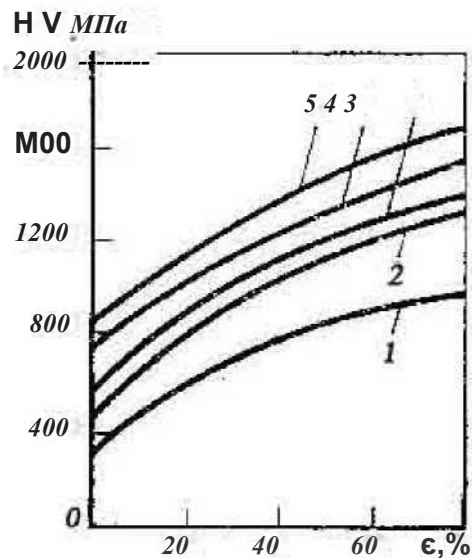


Рисунок 10.11 - Залежність твердості HV сплавів Ag-Cu від ступеня холодної деформації  $\epsilon$ , %: 1 - Ag; 2 - Ag-3%Cu; 3 - Ag-5%Cu; 4 - Ag-10%Cu; 5 - Ag-20%Cu

З допомогою добавок інших елементів до цих сплавів можна при однаковому вмісті срібла отримати високі значення твердості і міцності. Так, наприклад, сплав 90% (по масі) Ag, 5% (по масі) Cu з добавками цинку, олова і індію має приблизно на 20% більш високі значення твердості і міцності, ніж відповідний подвійний сплав Ag-10%Cu. Цей сплав головним чином використовують для виготовлення ювелірних прикрас.

## 10.2 Золото та його сплави

**Золото в природі.** Вміст золота в земній корі за даними різних джерел складає від 1 до  $6 \cdot 10^{-7}\%$ , тобто приблизно у 20 разів менше, ніж срібла і у 200 разів менше, ніж ртуті. Вміст золота у морях і океанах оцінюється величиною близько  $10^{10}$  тонн, приблизно стільки ж - в річних і підземних водах. Підраховано, що ріка Амур у рік виносить біля 8,5 тон золота. У людських волосах міститься до  $430 \cdot 10^{-5}\%$ , у зубах -  $20 \cdot 10^{-5}\%$ , у мускулах риб значно менше -  $0,1240^{-7}\%$ .

В природі золото, головним чином, знаходиться у самородковому виді і являє собою мінерал, що є твердим розчином срібла у золоті, який містить до 43% срібла з домішками заліза, свинцю, не часто - вісмуту, ртуті, платини, марганцю, сурми і інших елементів. Не часто зустрічаються різновиди самородного золота: купроаурит (біля 20% Cu), вісмутаурит (4% Bi), проперцит (8,2 - 11,6% Pd), родит (11,6% Rh), іридисте золото (30% Ir з домішками Pt, Ag, Fe), платинисте золото (10,5% Pt+Ir), амальгами AuHg<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Hg, Au<sub>3</sub>Hg і хімічні сполуки - селеніди і телуріди.

До матеріалів, що містять золото, відносяться: самородкове золото, електрум, мідисте золото, телурит золота - корнерит, калаверит, сільвініт і ін. Розрізняють корінні родовища, де золото знаходиться у вигляді включень в рудні тіла, розсипи. Останні утворюються в результаті руйнування корінних родовищ, виносу золота разом з породою природними водами і відкладення його в долинах рік та струмків.

Самородками прийнято називати природні куски металів масою біля 5-12г і розміром у поперечнику більше 4-5 мм. Найкрупніші самородки отримують імена і зберігаються в музеях.

За розмірами самородкове золото поділяють на тонкодисперсне (1-5 мкм), пилевидне (5-50 мкм), дрібне (0,05-2 мм) і крупне (більше 2 мм).

Частки масою більше 5г відносять до самородків. Часто самородкове золото концентрується в гідротермальних родовищах. Найбільший самородок золота в Росії вагою 36кг був винайдений у 1842 році на Уралі в басейні ріки Міасс мастеровим Никифором Сюткіним.

Золотоносні родовища поділяють на корінні та розсипні. Корінні являють

собою жили, системи жил, поклади і зони прожилково-вкраплених руд довжиною від десятків до тисяч метрів. Розсипні родовища формувались в процесі руйнування гір, за рахунок виносу часток золота водами річок. Особливий тип родовищ - метаморфовані розсипи (золотоносні конгломерати). До цього типу відноситься й найкрупніше родовище в світі "Вітватерсранд" в ПАР (в Південній африканській республіці) з запасами золота в декілька десятків тисяч тонн при концентрації драгметалу 11,2 г на тонну руди.

Золото є одним з перших металів, відомих людині поряд з міддю, залізом та сріблом. В деяких країнах мідь та залізо винайшли раніше, ніж золото. Тому деякі племена називали золото «червоною міддю» або «жовтим залізом». У давнину золото використовували для виготовлення зброї та предметів домашнього використання поряд з міддю, й тільки окремі предмети виготовляли з заліза.

У древньому Єгипті залізо на певному етапі цінилося вище золота.

**Властивості золота.** Атомний номер золота - 79, атомна маса - 197, атомний об'єм -  $10,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Природне золото моноізотопне та в нормальних умовах інертно до більшості органічних та неорганічних речовин.

**Фізико-хімічні властивості золота.** Золото має ГЦК ґратку та не перетерплює алотропічних перетворень. Постійна ґратки а складає  $4,07855 \text{ \AA}$  при  $25^\circ\text{C}$ , що відповідає значенню  $4,0724 \text{ \AA}$  при  $20^\circ\text{C}$ . При  $0^\circ\text{C}$   $a=4,07 \text{ \AA}$ . Енергія кристалічної ґратки дорівнює  $345 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}$ , мінімальна міжатомна відстань при  $20^\circ\text{C}$  дорівнює  $2,884 \text{ \AA}$ . Щільність золота при кімнатній температурі приблизно  $19,3 \text{ г/см}^3$ . Температура плавлення золота  $1064^\circ\text{C}$ , при кімнатній температурі коефіцієнт термічного розширення  $\alpha \sim 14,43 \cdot 10^{-6} \text{ град.}^{-1}$  та мало змінюється з підвищенням температури. Теплопровідність золота  $\chi$  при  $20^\circ\text{C}$  складає  $0,734 \text{ кал/(см} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{C)}$  та мало змінюється з підвищенням температури. Теплоємність  $C_p$  при кімнатній температурі складає приблизно  $100 \text{ кал/(моль} \cdot ^\circ\text{C)}$ . З підвищенням температури  $C_p$  золота зростає. Домішки: Fe, Mn, Si, Mg, Ag, Cu, Pd, Al, B, Ti - підвищують теплоємність золота. Питомий електроопір  $R_{\text{Au}}$  при кімнатній температурі складає  $2,25 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ . З підвищенням температури  $r_{\text{Au}}$  зростає. При температурі плавлення  $R$  твердого золота дорівнює приблизно  $13,68 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ . При розплавленні

спостерігається стрибок  $R_{Au}$  у 2,28 рази. Усі легуючі добавки призводять до зростання  $R_{Au}$ . Електроопір золота, відпаленого на повітрі, зростає з підвищенням температури, а відпаленого у вакуумі - знижується.

Рентгенографічні виміри щільності у при кімнатній температурі показали значення  $19,299 \text{ г/см}^3$ .

Вплив тиску на щільність золота показаний на рисунку 10.12.

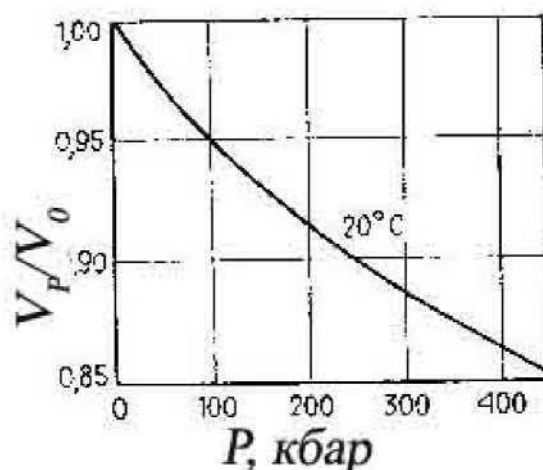


Рисунок 10.12 - Вплив тиску на щільність золота

Великі розходження існують у визначенні температури плавлення золота - від  $1062,7^\circ\text{C}$  до  $1067,4^\circ\text{C}$ . Як правило, температуру плавлення золота вважають рівною  $1063\text{-}1064^\circ\text{C}$ . Відносно температури кипіння золота також є розходження. Взагалі вважається, що вона складає  $2808^\circ\text{C}$ .

**Механічні властивості золота.** Для чистого золота характерні низькі значення  $\sigma_B=130\text{-}133 \text{ МПа}$  та високі значення  $\delta=50\%$ .

Зміцнення в процесі пластичної деформації дуже незначне внаслідок схильності золота до рекристалізації в процесі деформування. З підвищенням температури й  $\sigma_B$  (межа міцності) й  $E$  (модуль пружності) золота знижуються. Легуючі добавки підвищують межу міцності ( $\sigma_B$ ) золота (рисунок 10.13).

10 відсотків срібла підвищують межу міцності золота зі  $130 \text{ МПа}$  до  $170 \text{ МПа}$ , 10 відсотків кобальта - зі  $130 \text{ МПа}$  до  $500 \text{ МПа}$ , 10 відсотків нікелю - зі  $130 \text{ МПа}$  до  $430 \text{ МПа}$ .

Для чистого золота характерна низька температура рекристалізації. Золото чистотою  $99,999$  зі ступенем деформації  $99,99\%$  рекристалізується вже при кімнатній температурі. Легуючі елементи впливають на температуру рекристалізації золота, особливо ефективно впливають добавки  $\text{Bi}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sb}$ ,



Ni. Не здійснюють впливу - Cu, Ag, Pd.

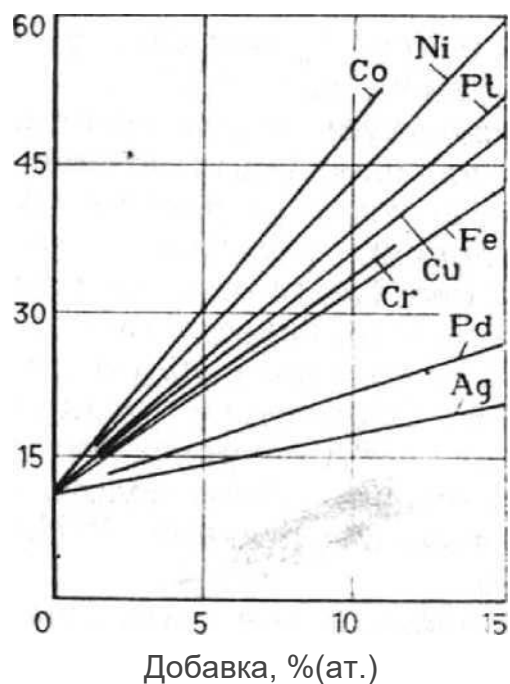


Рисунок 10.13 - Вплив легуючих елементів на межу міцності золота

**Ядерні властивості золота.** Відомі 22 радіоактивних ізопои золота (таблиця 10.1), які можуть бути отримані бомбардуванням нейтронами, протонами,  $\alpha$ -частками,  $\gamma$ -променями мішеней зі стійкого ізопоу  $^{197}\text{Au}$  природного золота.

Таблиця 10.1 - Ізотопи золота

Ізотоп	Період напіврозпаду	Вид випромінення	Продукт розпаду
1	2	3	4
$^{183-184}\text{Au}$	276 с	К-3	-
$^{185}\text{Au}$	420 с	К-3	$^{185}\text{Pt}$

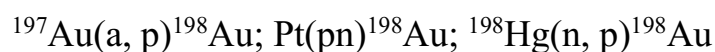
Продовження таблиці 10.1

1	2	3	4
$^{186}\text{Au}$	720 с	К-3	$^{\wedge}\text{Pt}$
$^{187}\text{Au}$	900 с	К-3	$^{\wedge}\text{Pt}$
$^{188}\text{Au}$	600 с	a, p <sup>+</sup> , К-3	$^{184}\text{Ir}, ^{183}\text{Pt}$
$^{189}\text{Au}$	2520 с	у	$^{\wedge}\text{Pt}$
$^{190}\text{Au}$	2700 с	К-3	$^{190}\text{Pt}$
$^{191}\text{Au}$	3 год	К-3	$^{19\wedge}$
$^{192}\text{Au}$	4,1 год	К-3, p <sup>+</sup>	$^{192}\text{Pt}$
$^{193}\text{Au}$	3,9 с		$^{\wedge}\text{Pt}$
$^{194}\text{Au}$	18 год	К-3	$^{\wedge}\text{Pt}$
$^{194}\text{Au}$	39 год	К-3	“Pt
$^{195}\text{Au}$	31 с	К-3, у	$^{195}\text{Pt}$
	185 діб	К-3	$^{195}\text{Pt}$
$^{196}\text{Au}$	13 год	p <sup>-</sup>	$^{\wedge}\text{Pt}$
	5,55 діб	К-3	$^{\wedge}\text{Pt}$
$^{197}\text{Au}$	7,4 с		$^{197}\text{Pt}$
$^{198}\text{Au}$	2,69 діб	p <sup>-</sup>	$^{198}\text{Pt}$
$^{199}\text{Au}$	3,15 діб	p <sup>-</sup>	“Pt
$^{200}\text{Au}$	2880 с	p <sup>-</sup>	$^2\text{Pt}$
$^{201}\text{Au}$	1560 с	p <sup>-</sup>	$^{20\Gamma}\text{Pt}$
$^{202}\text{Au}$	25 с	p <sup>-</sup>	$^{202}\text{Pt}$
$^{203}\text{Au}$	55 с	p <sup>-</sup>	
$^{204}\text{Au}$	25 с	p <sup>-</sup>	-

Стабільним ізотопом золота є тільки один з масовим числом 197. Його ядро складається з 79 протонів і 118 нейтронів й 79 електронів на орбіті.

Найбільш важливою ядерною реакцією природного золота при низькій енергії є захват падаючого електрона з випроміненням у-променів. При цьому утворюється радіоактивний ізотоп  $^{198}\text{Au}$  по реакції  $^{197}\text{Au} (n, \gamma) ^{198}\text{Au}$ . Ефективна площа мішені при цій ядерній реакції має великий розкид величини в залежності від енергії електрона, що приєднується.

Найбільш важливими з точки зору використання в науці та техніці є радіоактивні ізотопи золота  $^{198}\text{Au}$  і  $^{199}\text{Au}$ . Ізотоп  $^{198}\text{Au}$  може бути отриманий в результаті наступних реакцій:



При опроміненні утворюється також до 20% по активності  $^{199}_{198}_{199}$  радіоактивного ізотопу Au по вторинній реакції  $Au(n, \gamma) Au$ . Ізотоп  $^{198}Au$  має період напіврозпаду 2,69 діб і розпадається на три групи Р-часток і у-квантів з різними енергіями, MeV:  $p_1=1,381$ ,  $y_1=1,087$ ;  $p_2=0,957$ ,  $y_2=0,677$ ;  $p_3=0,290$ ,  $y_3=0,412$ .

Існує також метод збагачення радіоактивних атомів золота, зокрема, в результаті опромінення нейтронами сіркуватистого золота з ртуттю. Після відгонки ртуті отримують золото, більш активне в порівнянні з золотом в опроміненому сполученні.

Радіоактивні ізотопи золота знайшли широке використання в медицині для діагностики та терапії різних захворювань, у тому числі, злоякісних пухлин.

**Корозія золота та його сплавів.** Корозійна стійкість золота при впливі різних корозійних середовищ є дуже високою. Однак, при певних умовах спостерігається корозія золота в деяких кислотах, лугах, розплавлених солях, а також в середовищі галогенів. Наприклад, сірчана кислота при будь-яких концентраціях не впливає на золото при температурах нижче  $250^{\circ}C$ . Але при підвищенні температури корозія стає помітною. Селенова кислота ( $H_2SeO_4$ ) роз'їдає золото при високій концентрації та підвищеній температурі.

Золото швидко руйнується в розчинах «царської водки», але при відсутності сильних окислювачів кипляча фтористоводнева кислота не здійснює впливу на золото.

Золото є стійким у розчинах більшості луг при будь-яких концентраціях і температурах. Золото легко розчиняється у різних рідких металах: Na, K, Sn, Bi, Ga, Ta, Pb. Не викликаючи погіршення корозійної стійкості при кімнатній температурі, золото можна легувати досить великою кількістю срібла або неблагородного металу.

#### **Вплив легуючих добавок і домішок на властивості сплавів золота**

**Метали. Нікель.** Золото і нікель мають необмежену розчинність у рідкому, а при високих температурах і в твердому стані. Тверді розчини сплавів системи золото-нікель мають граничноцентровану кристалічну ґратку. Сплави золото-нікель містять мідь у кількості 15 та 20% по масі сплаву (ат. доля 37-46%), при температурі  $950^{\circ}C$  на діаграмі Al-Ni-Cu є мінімум, який обумовлений перетином ліній ліквідус і солідус.

При охолодженні сплавів нижче  $820^{\circ}C$  проходить розпад гомогенного

твердого розчину на суміш твердих розчинів на основі золота і нікелю. Легування золота нікелем, а також як і нікелю золотом, супроводжується підвищенням твердості металу, який легують. Нікель гарно розчиняється в міді, а в сріблі він практично не розчиняється. Нікель входить до складу менш благородного, ніж з паладієм, білого золота системи золото-мідь-нікель-цинк. Для надання сплаву білого кольору достатньо вмісту в сплаві від 10 до 14%Ni. Максимум білого кольору досягається при 17% нікелю, тому його додають до сплавів золота 585 проби для отримання більш дешевого неблагородного білого золота.

Через різне відношення легуючих металів сплаву до нікелю, виникають значні труднощі при обробці цих сплавів, які усуваються добавками інших металів, наприклад, цинку.

Взагалі, неблагородне біле золото має наступні недоліки:

- 1) твердість і міцність сплавів настільки великі, що їх обробка викликає значні труднощі;
- 2) при відпалі сплав легко окислюється і тому повинен покриватися, наприклад, борною кислотою;

**Паладій.** Золото і паладій мають необмежену розчинність як в рідкому, так і в твердому станах.

Вміст 16% Pd достатній для того, щоб сплав золота мав приємний білий колір. Біле золото з добавками паладію перевищує за властивостями сплави золота з нікелем і є більш благородним. Біле золото на основі паладію є більш дорогим, ніж золото на основі нікелю, але має ряд переваг: має більш високу пластичність, білий колір більш стійкий при нагріві.

**Кобальт.** На відміну від заліза і нікелю межева розчинність кобальту в золоті невелика і складає лише 23,5% при евтектичній температурі 996°C, сильно знижуючись до <0,2% при температурі, яка наближається до кімнатної. Максимальна розчинність золота в кобальті досягає 2,5%, при евтектичній температурі вона складає 1,9%, при 400°C - 1,1%.

Низька розчинність вказує на можливість використання кобальту для зміцнення золота. З цією метою його вводять до складу золотих електролітів для отримання твердих покриттів.

**Індій.** Вперше відомості про діаграму стану системи Au-In містяться в роботі О. Кубашевського. Він вказував на утворення п'яти сполук: AuIn<sub>2</sub>, AuIn,

$Au_7In_3$ ,  $Au_3In$ ,  $Au_4In$ . Потім з'явилися дані про існування сполуки  $Au_3In$ , яка утворюється в результаті перитектичної реакції при  $400^\circ C$ . Межова розчинність індію в золоті в твердому стані складає 9%.

Евтектичний сплав  $Au-In$  використовують в якості припою для низькотемпературної пайки елементів електронного обладнання.

**Цинк.** Розчинність цинку в металах потрійної системи складає: в золоті до 4%, в сріблі до 20%, в міді до 40%. Чисте золото утворює вже з 5%  $Zn$  крихку сполуку  $Au_3Zn$ , яка не утворюється в потрійному сплаві через розчинність цинку в міді. Добавка декількох десятих відсотка цинку в розплав системи  $Au-Ag-Cu$  перед розливкою здійснює розкислюючу дію і підвищує рідинотекучість сплаву. Завдяки добавкам цинку до сплавів золота червоного кольору, останні набувають жовтого кольору.

У сплавів золота 333 проби певна добавка цинку значно підвищує їх стійкість проти сірки і сірчистих сполук.

Цинк має велике значення при виготовленні припоїв. Невеликі добавки цинку значно звужують область плавлення потрійного сплаву. Введення цинку в сплави білого золота системи  $Au-Cu-Ni$  робить їх більш технологічними, знижує температуру плавлення, зменшує твердість.

**Кадмій.** Золото розчиняє в собі в твердому стані до 20% кадмію, срібло - вище 30%, мідь - практично не розчиняє кадмій. Завдяки добавкам кадмію сплави  $Au-Ag$  зеленого кольору набувають більш інтенсивну окраску. Кадмій ще більше, ніж цинк, знижує область плавлення потрійної системи. Сумісне введення цинку і кадмію більш істотно знижує температуру плавлення потрійної системи, ніж при введенні їх окремо.

Цинк і кадмій - важливіші присадочні матеріали для виготовлення припоїв благородних металів.

Слід відмітити, що при введенні в сплави золота більше 4%  $Zn$  і 20%  $Cd$  при відкритій плавці і розливці на повітрі, вони утворюють окисли, які міцною плівкою покривають відливку і при деформації призводять до шиферного злому.

**Алюміній.** Пластичність і схильність до потьмяніння сплавів золота збільшується через присутність в сплаві незначної кількості алюмінію. Однак, як тільки кількість алюмінію перевищує розчинність його в сріблі і міді, утворюється фіолетова крихка сполука  $Au_4Al$  - "аметистове золото". Алюміній діє як легуючий елемент (розчиняється в сплаві), і як розкислювач (очищує метал

від газів і закисі міді). Оскільки в результаті розкислення в розплаві залишається окис алюмінію  $Al_2O_3$ , поверхня металу погіршується вже при 0,01%Al, а при 0,05%Al прокат має значні дефекти поверхні. Гранично допустимий вміст алюмінію в сплаві ЗлСрМ583-80 дорівнює 0,005% по масі, що відповідає максимальному фактичному вмісту алюмінію в металі централізованої поставки.

**Олово.** Діє на механічні властивості у тому ж напрямку, що й алюміній, й теж погіршує якість поверхні металу. Встановлена межа вмісту в сплавах - 0,005% по масі.

Сплави Au-Ag-Cu можуть розчинити в собі без помітної шкоди до 4% олова. Крихкість сплавів золота через забруднення їх олов'яними припоями виникає внаслідок присутності в припої свинцю, а не олова. Якщо кількість олова в сплаві перевищує 4%, то утворюється окис олова, який при твердінні розташовується по межах зерен і робить сплав крихким.

**Свинець.** Декілька десятих долей відсотка свинцю досить для того, щоб утворилася крихка сполука  $Au_2Pb$ . Вона розташовується по межах зерен і, так як сполука плавиться при  $418^\circ C$ , то сплав не піддається обробці тиском. Свинець може потрапити в сплав зі свинцевистих припоїв або з підкладок при виколоті рельєфу.

**Залізо.** Через високу температуру плавлення і легке окислення залізні та сталеві частки, що потрапили в сплав золота, присутні в ньому у вигляді сторонніх включень. Ці включення не здійснюють якого-небудь впливу на властивості сплаву при обробці його тиском, але значно погіршують обробку металу різанням і при доводочних операціях.

Згідно з ГОСТом 6585-72, вміст заліза в золотих сплавах, що використовуються в ювелірній промисловості, не повинен перевищувати 0,18%.

**Неметали.** Кремній, миш'як, свинець, вісмут утворюють з золотом крихкі інтерметалічні сполуки, які виділяються у вигляді евтектики по межах зерен. Ці тверді виділення настільки знижують пластичність сплаву, що вже декількох сотих відсотка достатньо для того, щоб сплав став холодноламким.

**Кремній.** Він може потрапити в розплав з матеріалу тигля, що містить кварц. З золотом кремній утворює евтектику, яка плавиться при температурі  $370^\circ C$ . При цьому обробка сплаву в цілому ставиться під загрозу.

**Сурма.** Золото створює з сурмою тільки одну хімічну сполуку  $AuSb_2$  (55,26% Sb), яка утворюється по перитектичній реакції при  $460^\circ C$  і вступає в

евтектичну реакцію з золотом при  $380^{\circ}\text{C}$ . В евтектиці міститься 25% Sb.

Присутність невеликої кількості сурми і вісмуту в сплавах золота, що використовується для виготовлення ювелірних виробів, згідно з ГОСТом 6825-72, не повинно перевищувати 0,005%.

**Сірка.** Потрапляє в сплави золота при плавці і відпалі під шаром деревного вугілля, що містить сірку, забрудненого сірчистими сполуками міського газу, а також при пайці виробів в гіпсових формах. Залишки сірчаної кислоти після травлення при відпалі і пайці, розкладаються, що приводить до забруднення сплаву сіркою.

З золотом сірка не вступає у взаємодію, однак вона активно реагує з легуючими металами - сріблом та міддю, з нікелем та металами платинової групи. Крихкі сполуки  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  утворюють з нікелем евтектику, яка плавиться при температурі  $645^{\circ}\text{C}$ , и для утворення якої достатньо всього 0,05% сірки.

Щоб не допустити попадання в сплав білого золота сірки в процесі плавки її проводять не в графітових тиглях, а в корундових.

В сплаві ЗлСрМ 583-80 вміст сірки необхідно обмежити 0,005% по масі.

**Фосфор.** Використовується у вигляді фосфористої міді для розкислення металу при плавці сплавів золота. Як і кремній, фосфор розчиняється тільки в міді, практично не розчиняється ні в золоті, ні в сріблі. Не реагує з золотом. З легуючими компонентами, фосфор утворює крихкі сполуки:  $\text{Ag}_2\text{P}$ ,  $\text{Cu}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$ , які утворюють легкоплавкі евтектики з Ag, Cu, Ni.

Фосфор діє як розкислювач, підвищує пластичність сплавів золота. Надлишковий фосфор, що розташовується по межах зерен у вигляді фосфідної евтектики, призведе до руйнування металу при нагріві вище температури її плавлення (наприклад, при нагріві під пайку до температур приблизно  $800^{\circ}\text{C}$ ). В сплаві ЗлСрМ 583-80 при вмісті фосфору до 0,03% по масі зберігається гарна поверхня прокату, але по границям зерен з'являються виділення евтектики. У зв'язку з цим рекомендується обмежити в сплаві ЗлСрМ 583-80 масову долю фосфору 0,01%.

При дослідженні на красноламкість сплавів ЗлСрМ 750 проби централізованої поставки встановлено, що схильність до розтріскування при нагріві проявляють напівфабрикати, що містять більше 0,001%P і які мають величину зерна, більшу за 0,03 мм.

**Золото в науці та техніці.** Тисячоліттями золото використовували для

виробництва ювелірних виробів та монет, а використання золота для зубопротезування відоме ще древнім єгиптянам. Золоту фольгу, а потім і гальванопокриття золотом широко використовували для золотіння куполів церковних храмів. Тільки останні 25-30 років можна віднести до періоду технічного використання золота.

Золото має унікальний комплекс властивостей, що й стало причиною його широкого використання у найважливіших сучасних галузях техніки: електроніці, техніці зв'язку, космічній та авіаційній техніці, хімії.

Покриття золотом є одним з найстаріших методів надання декоративного вигляду ювелірним виробам, скульптурам та архітектурним спорудам. До найдревніших способів відносяться листовий, який заключається в наклеюванні тонких золотих пелюсток за допомогою спеціального лаку, й вогневий, який заключається в нагріві нанесеної на мідну або латунну основу золотої амальгами. В результаті нагріву ртуть (Hg) сублімується, а золото міцно зчіплюється з основою. Широко використовують для отримання товстих покриттів гальванічну пластину, напилювання у вакуумі, катодне розпилювання.

Електроніка та пов'язані з нею галузі машинобудування є основними користувачами золота в техніці. Золото широко використовують для з'єднання інтегральних схем зварюванням тиском або ультразвуковим зварюванням, в якості тонких дровових провідників, для пайки елементів транзисторів. Для ряду деталей та вузлів з метою зменшення витрат золота використовують паладій, покриття оловом, сплавами олова зі свинцем та сплавом  $65\%Sn+35\%Ni$  з золотим підшаром. Зменшення розмірів електронних вузлів, високі вимоги до чистоти металу й максимальної економії золота привели до значного оновлення обладнання та технології на металургійних підприємствах по отриманню золота. Широко використовують плавку та розлив золотих сплавів у вакуумі. В мікроелектроніці широко використовують пасти на основі золота з різним електроопором.

**Контактні матеріали на основі золота.** Високі електричні корозійні властивості золота та його сплавів обумовили широке їх використання для контактів слаботокової апаратури. Срібло, платина та їх сплави при використанні в якості контактів, що комутують мікротоки при мікронапругах, демонструють набагато гірші результати. Срібло швидко тускніє в атмосфері, яка забруднена сірководнем. Золото вільне від цих недоліків і контакти з його сплавів



забезпечують високу надійність та тривалий строк служби.

В якості контактних сплавів використовують сплави Au з Re, Au з Pd та Pt, Au з Ag та Pd: Au+3%Re, Au+30%Pd+10%Pt. Кращі властивості має сплав Au з Re (таблиця 10.2).

Добавки Ag та Pd покращують механічні властивості сплавів. Відомим є сплав Au+25%Ag+6%Pt. Сплав має дуже високу стійкість проти корозії та полімеризації, й забезпечує значну довговічність контактів. Добавки паладію збільшують стійкість сплавів до дії сірчистих сполук.

*Таблиця 10.2 - Властивості контактних сплавів*

Матеріал	$R_{20}$ , Ом*мм <sup>2</sup> /м	ТермоЕДС, а 0-100 ммВ/°С	Стріла прогину при вигині, мм	межа пружності при вигині, МПа
Ли 99.99%	0.022	0.016	2.0	230
Au+3%Re	0.023	0.3	1.7	3880
Au+30%Pd+10%Pt	0.036	25.5	2.7	610

**Припої на основі золота.** Припої на основі золота мають ряд дуже цінних властивостей, і лише висока ціна на золото обмежує масштаби їх промислового використання. З розробкою нових конструкційних матеріалів для виробництва електронновакуумних приладів, ядерних енергетичних установок, літакових та ракетних реактивних двигунів, космічної апаратури область використання золотих припоїв стала розширятися.

В указаних областях техніки не виникає ніяких проблем у відношенні кольору і вмісту золота в припої - факторів, що мають визначальне значення для ювелірних золотих припоїв. Найбільш важливими характеристиками припоїв є: спроможність змочувати жароміцні сталі і сплави, міцність і жароміцність паяних з'єднань, корозійна стійкість і технологічність.

Електронна промисловість є головним користувачем припоїв Au-Cu для пайки деталей та вузлів хвилеводів, електронних трубок та ламп, радарного обладнання та вакуумних приладів. Найбільш часто використовують сплави Au+20%Cu. Використовують також припої Au-Ni евтектичного або навколоевтектичного складу. Ці припої утворюють більш міцні, ніж припої Au-Cu, шви, стійкі проти повзучості.

Припої Ли-Cu добре змочують найрізноманітніші метали, включаючи

мідь, залізо, нікель, кобальт, молібден, тантал, ніобій, вольфрам і їх сплави. Іншим важливим фактором, що забезпечує припоєм використання в електронній техніці, є помірна хімічна взаємодія з металами, які спаюють, завдяки чому не порушується точність розмірів швів і не відбувається ослаблення паяного з'єднання. Низький тиск пару припоїв Au-Cu не викликає ніяких проблем при пайці вакуумнощільних швів.

Пайку припоєми Au-Cu широко використовують у виробництві більшості вузлів магнетронів з великим виходом енергії для з'єднання деталей з міді, нікелю, молібдену, латуні, монель-металу, і сплаву Ni-Co-Fe. Розроблений ряд припоїв для сходинок пайки таких вузлів на основі подвійних сплавів Au-Cu. У цьому випадку використовують такі сплави з різним співвідношенням золота і міді в сплаві, а також припої з невеликим вмістом срібла або індію. Залізо в кількості до 1% додають в сплав Au-20%Cu для запобігання структурних змін, що пов'язані з впорядкуванням і що супроводжуються змінами об'єму. Індію, який має низький тиск пару, сильно знижує температуру ліквідусу припоїв Au-Cu, і тому його використовують в ряді композицій.

В ряді випадків для пайки деталей і вузлів в електронній промисловості використовують припої Au-Ni евтектичного або навколо - евтектичного складу. Ці припої утворюють більш міцні, ніж припої Au-Cu шви, що стійкі до повзучості. Більшість подвійних припоїв Au-Ni містить 81,5-82% Au, інше - нікель. Температура солідусу цих припоїв відповідає температурі ліквідусу. Додатки хрому до припоїв Au-Ni збільшують їх стійкість до окислення, але негативно впливають на змочуємість ряду металів. Припої Au+22%Ni+6%Cr широко використовують в авіаційній та ракетній техніці, де пред'являються високі вимоги до міцностних властивостей паяних з'єднань при підвищених температурах.

Сплав Au-Ni використовують для пайки трубопроводу подачі палива до двигуна місячної кабіни «Аполло». У даному випадку використання припою Au-Ni обумовлене його стійкістю до дії перекису азоту - окислювача ракетного палива. Цей припій використовують також для пайки інконелю при зборці двигунів першої сходинок американської ракети «Сатурн-5». Більш дешевим еквівалентом подвійного припою Au-Ni є сплав, що містить 68%Au, 22%Cu, 8,9%Ni, 1,0%Cr, 1,0%B. Склад і температури плавлення ряду припоїв на основі золота наведено в таблиці 10.3.

Пайку припоями на основі золота широко використовують при монтажі напівпровідникових інтегральних схем. Для покращення тепловідводу напівпровідникових приладів їх монтують на металевій основі. Тому що напівпровідникові матеріали мають провідність певного типу (n- або p-типу), то й припої повинні мати провідність того ж типу.

*Таблиця 10.3 - Склад і температура плавлення припоїв на основі золота*

Склад, %			t <sub>L</sub> , °C	t <sub>S</sub> , °C
Au	Cu	Інші елементи		
94	6	-	965	970
81.5	15.5	3 Ni	-	910
80	20	-	910	910
75	25	-	910	914
80	19	1.0 Fe	905	910
70	-	30Ag	1030	1040
60	20	20Ag	-	845
82.5	-	17.5Ni	950	950
68	22	8.9Ni; 1.0Cr; 0.1B	960	980
72	-	22Ni; 6Cr	975	1038
65	-	35Ni	950	1070
92	-	8Pd	1180	1230
75	-	25Pd	1375	1400
70	-	22Ni; 8Pd	-	1045

В якості припоїв, що мають провідність p-типу, використовують сплави золота, леговані елементами III групи, зокрема, Au-Ga, Au-B, Au-In. В якості припоїв, що мають провідність n-типу, використовують сплави золота, які містять елементи V групи: сурму і миш'як. Використовують також припої, що мають власну провідність, які являють собою легкоплавкі евтектики. В таблиці 10.4 наведені склад та температура плавлення припоїв на основі золота.

*Таблиця 10.4 - Температура плавлення легкоплавких припоїв на основі золота*

припої	Au, %	легуюча добавка, %	T <sub>пл</sub> , °C
--------	-------	-----------------------	----------------------

Au-In	73	27	451
Au-Si	94	6	370
Au-Ge	88	12	356
Au-Sn	80	20	280

Слід відмітити, що ці припої дуже крихкі, зокрема, припої Au-Si можуть розтріскуватися навіть при вимірі твердості. Однак його пластичність різко підвищується після витримки при 200°C впродовж декількох хвилин. При цьому здійснюється виділення кремнію з твердого розчину і білий колір припою змінюється на жовтий. Таким чином поводить себе й евтектика Au-Ge.

Припої з власною провідністю дають гарний електричний контакт між напівпровідниками, а їх низька температура плавлення забезпечує технологічність процесу пайки.

**Провідникові матеріали.** Золото у вигляді покриттів на склі, кераміці, кварці широко використовують в електронних пристроях, напівпровідникових елементах, мікросхемах для передавання електричного току.

*Таблиця 10.5 - Механічні властивості золота та деяких його сплавів*

Матеріали/властивості	Au	Au+Ga	Au+In
ств, МПа	286	824	637
5, %	0,6	3,1	1,2

Тонкі золоті плівки успішно використовують для передавання електричного струму завдяки високій електропровідності та корозійній стійкості. Часто в якості провідників використовують мікродріт  $d=10-60$  мкм. Для мікродроту бажано окрім електричних властивостей, мати ще й підвищені механічні властивості, які забезпечуються сплавами Au з Ga, In.

На рисунку 10.14 наведений вплив легуючих елементів на електроопір золота ( $\rho$ ). Найбільший приріст  $\rho$  викликає добавка ванадію, титану, ніобію і танталу. Незначний вплив здійснює срібло, мідь і паладій. Вплив тиску на величину  $\rho$  золота виражається наступним чином (таблиця 10.6).

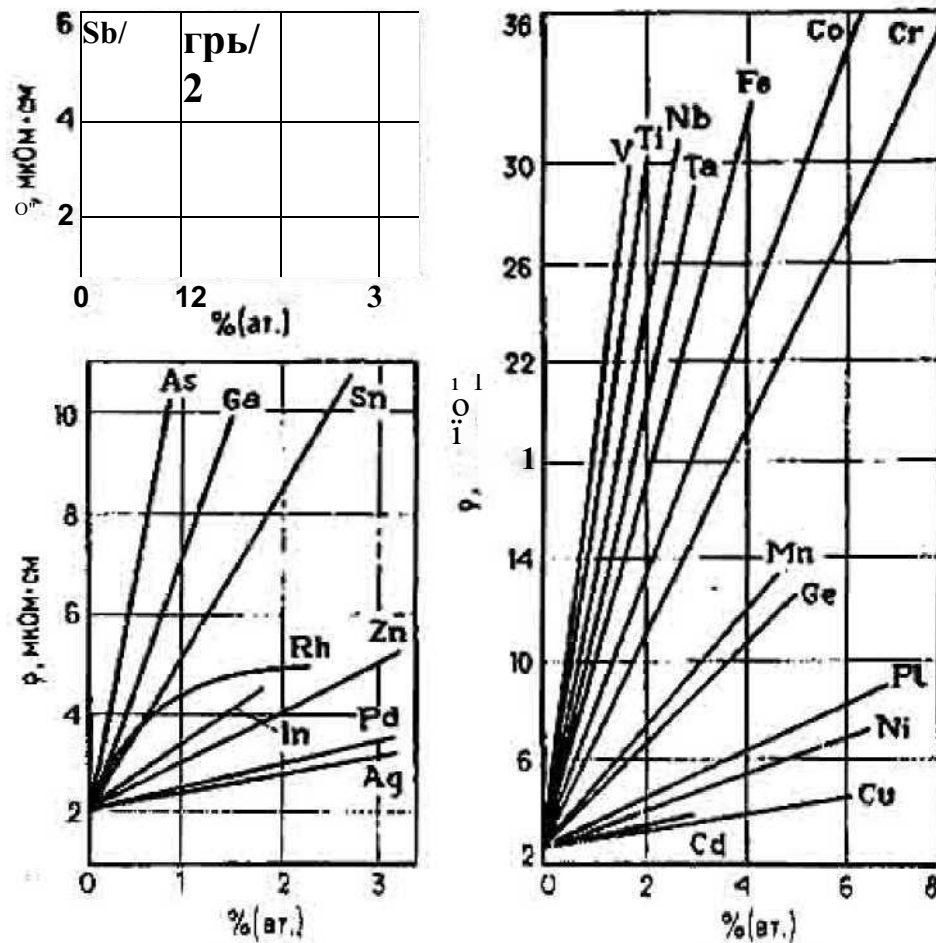
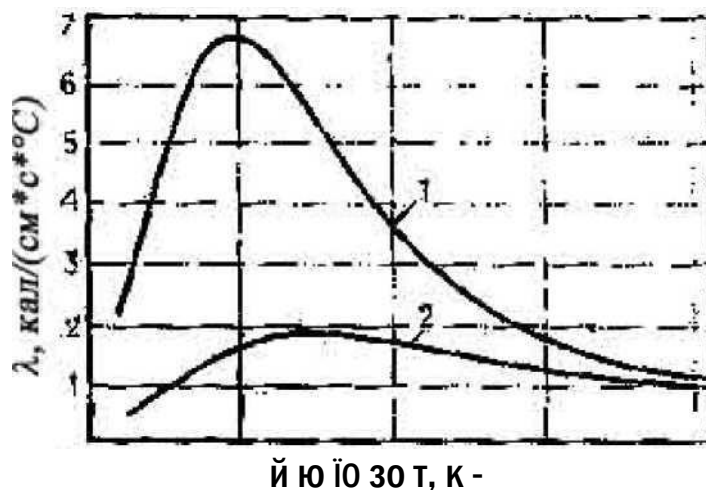


Рисунок 10.14 - Вплив легуючих добавок на електроопір ( $\rho$ ) золота

Таблиця 10.6 - Вплив тиску на величину електроопору  $\rho$  золота

$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$R_p/R_0$	$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$R_p/R_0$
10000	0.971	60000	0.855
20000	0.944	70000	0.840
30000	0.919	80000	0.829
40000	0.896	90000	0.821
50000	0.874	100000	0.816

Зразки з чистого золота часто показують аномальний характер зміни властивостей при низькій температурі. Так, на кривій, що характеризує залежність електроопору від температури (рисунок 10.15), частіше усього спостерігається мінімум при 3,2К. Відомі також аномалії поведінки теплопровідності  $\lambda$  і величини термо-ЕДС. Ці явища, як правило, приписують впливу слідів домішок деяких перехідних металів, особливо, заліза, хрому і марганцю.



1 - після відпалу; 2 - після холодної Деформації

Рисунок 10.15 - Залежність теплопровідності  $\lambda$  золота від температури

**Сплави для виміру температури.** Для виміру температур в техніці використовують термопари та термометри опору. Сплави Au-Pd часто використовують в якості термоелементу в деяких типах термопар. Велика ЕДС розвивається в парі Au+40%Pd - Pt+10%Ir (Rh). Цю термопару можна використовувати на повітрі при температурі до 1000°C. Відомі сплави платинель I і II. Платинель I - Au+35%Pd - 83%Pd+14%Pt+3%Au; платинель II - Au+35%Pd - 55%Pd+31%Pt+14%Au.

Термопари платинель рекомендується використовувати при температурі 900-1300°C, вони забезпечують тривалий строк служби на повітрі або в окислювальній атмосфері. Термопари платинель можна використовувати також в середовищі водню.

**Ювелірні сплави.** На сьогодні для виробництва ювелірних виробів використовують сплави Au-Ag-Cu, які можуть містити добавки Zn, Ni, Co, Pd. Стійкість проти корозії цих сплавів визначається вмістом золота в них та

співвідношенням Ag/Cu. Співвідношення срібла та міді визначає кольорові відтінки сплавів золото-срібло-мідь і їх механічні властивості.

Вміст благородних металів в ювелірних виробах в межах допустимих відхилень гарантується клеймом. На рисунку клейма вказується проба або кількість благородного металу, причому проба відображає вміст лише основного благородного металу в сплаві. Наприклад: проба 750 - означає, що золота в сплаві 75%, вміст Ag та Pd різне; проба 583 - 58,3% Au; проба 958 - 95,8% Au. Ця система називається метричною. Ця система введена в СРСР у 1927 році та прийнята більшістю країн світу. За цією системою вміст благородного металу в сплаві визначається числом частин по масі в 1000 частинах.

На практиці найбільш розповсюджені три системи проб: метрична, каратна (США, Великобританія), золотникова (історична). Значення проб в різних системах наведені нижче.

В інших країнах: США, Великобританії, Швейцарії прийнята каратна система, за якою чисте золото (проба 1000) відповідає 24 питомим одиницям - каратам. Позначення проб золотих сплавів в різних системах є різним: метрична система - 958, 750, 583; каратна система - 23, 18, 14. Окремо від вказаних сплавів широко використовують плаковані вироби, вони дешеві та популярні. В загальному об'ємі ювелірного виробництва вони займають 20%. Для плакування неблагородних металів широко використовують 10-12-14-18 каратні сплави (10 карат - 41,6% Au).

Золотникова система проби основана на використанні російської метричної міри маси (ваги) — *золотника*, який містить 96 долей. Чисте золото відповідає 96-й золотниковій пробі.

У колишньому СРСР основну масу ювелірних виробів виготовляли зі сплавів 750, 583 та 375 проб. За кордоном широко використовували 18- та 14-каратні сплави. Низькопробні сплави у різних країнах можуть містити різну кількість золота. У США самим низькопробним є 10- каратний сплав (41,6% Au). На Близькому Сході та в Європі для виготовлення обручок використовують сплави проби 333. У різних країнах існують різні допуски на вміст золота в ювелірних сплавах. Так, в країнах СНД допускається відхилення від номінального вмісту  $\pm 3$  проби, у ФРГ -

відхилення у бік меншого вмісту золота не повинно перевищувати 5 проб, в Швейцарії не допускається вміст золота нижче номіналу.

Таблиця 10.7 - Значення проб в різних системах

Метрична	Каратна	Золотникова
1000	24	96
958	23	92
875	21	84
750	18	72
583	14	56
375	9	36

**Стоматологічні сплави.** Для виготовлення коронок та зубних протезів у даний час використовують велику кількість сплавів кольорового та білого золота, що містить 55-90% золота. В якості легуючих добавок використовують срібло, мідь, нікель, платину, паладій, цинк. Співвідношення легуючих елементів визначає механічні властивості, колір сплавів і здатність до дисперсійного твердіння при старінні. Склад сплаву визначає режим термообробки, при якому досягаються оптимальні механічні властивості. Сплав Au-Ag-Cu-Pd-Zn з 10% (ат.) Pd досягає максимальної міцності після старіння при 450°C впродовж 15 хвилин. Збільшення вмісту паладію до 25% ат. супроводжується зростом межі міцності після старіння. Добавки платини також супроводжуються значним збільшенням твердості і міцності сплавів (таблиця 10.16).

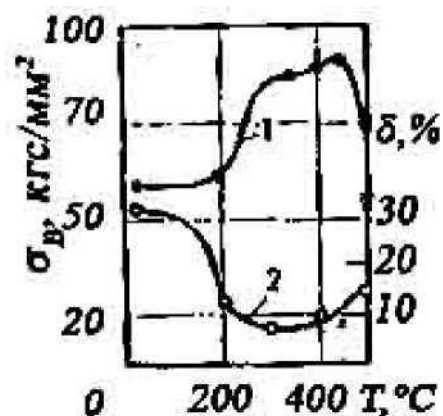


Рисунок 10.16 - Механічні властивості сплаву Au-Ag-Cu-Pd-Zn після старіння: 1 - межа міцності ( $\sigma_{\text{в}}$ ); 2 - відносне подовження ( $\delta$ )



Таблиця 10.8 - Вплив Добавок платини на механічні властивості високопробних сплавів золота

Склад, %					$\wedge_{\text{ПР}}^{\circ\text{C}}$	НВ*, кгс/мм <sup>2</sup>	$\wedge_{\text{В}}^*$ , кгс/мм <sup>2</sup>	СТ <sub>0.2</sub> *, кгс/мм <sup>2</sup>	g**, %
Au	Pt	Ag	Cu	Zn					
75	-	10	15	-	875-850	137/220	54/80	36/77	4
72	3	8	16	1,0	815-860	155/240	60/85	40/83	5
70	5	12	12,4	0,6	938-870	156/233	65/89	46/85	13
65	10	12	13	-	980-900	165/250	71/99	52/97	1

\* - у чисельнику - у відпаленому стані, у знаменнику - у зістареному стані; \*\* - у зістареному стані.

Розроблена велика кількість стоматологічних золотих сплавів, які поділяють на ливарні, сплави, що деформуються, та припої. Ливарні сплави використовують частіше, ніж сплави, що деформуються.

У даний час ливарні сплави завдяки високому рівню техніки лиття за виплавленими моделями використовують частіше, ніж сплави, що деформуються. Цікаво відмітити, що розвиток технології прецизійного лиття золотих сплавів зобов'язаний стоматологам, їх досвід був потім перейнятий ювелірами.

Д. Ейк з колегами проаналізував склад стоматологічних ливарних сплавів та сплавів, що деформуються, і визначив чотири характерних типи ливарних сплавів (таблиця 10.9).

Таблиця 10.9 - Типи ливарних стоматологічних сплавів на основі золота

Тип сплаву	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn
I	86.1	8.6	4.2	0.7	0.2	0.2
II	78.5	11.5	7.5	1.1	1.0	0.4
III	76.0	9.8	9.7	1.8	2.1	0.6
IV	69.3	11.1	12.4	3.1	3.1	1.0

В сплавах I типу практично не міститься платини та паладію. В сплавах II типу вміст паладію більший, ніж платини, а у сплавах III типу навпаки, платини більше, ніж паладію. В сплавах IV типу міститься найбільша кількість платини

та паладію. Вміст міді, платини та паладію зростає від сплавів I типу до сплавів IV типу. Відомо, що вміст міді здійснює великий вплив на ефективність дисперсійного твердіння. Тому сплави IV типу є найтвердішими серед розглянутих.

За механічними властивостями ливарні стоматологічні сплави поділяють на м'які, середньої твердості, тверді та особливо тверді (таблиця 10.10).

*Таблиця 10.10 - Механічні властивості ливарних стоматологічних сплавів*

Тип сплаву	НВ*, кгс/мм <sup>2</sup>	§***, %	ts, °C
I	40-75	18	927
II	70-100	12	899
III	90-140	12	899
IV	13-200**	10.2****	871

\* - після гартування;  
 \*\* - після гартування та старіння; \*\*\*  
 - після гартування;  
 \*\*\*\* - після гартування та старіння

З аналізу таблиці 10.10 виходить, що сплави I типу мають найнижчу твердість серед розглянутих. Вони мають низьку твердість, високу пластичність, легко деформуються. Сплави II типу мають дещо більшу твердість і межу пропорційності, ніж сплави I типу. Вони також легко деформуються і використовуються при середніх напруженнях. Сплави III типу схильні до дисперсійного твердіння при охолодженні відливки. При цьому помітно змінюються їх твердість і пластичність. Найбільш твердими сплавами, що зміцнюються термічною обробкою, є сплави IV групи. Ці сплави використовують для отримання відливок значного розміру.

Окрім сплавів кольорового золота в стоматології використовуються й ливарні сплави білого золота, які поділяють на два типи: тверді і особливо тверді сплави. У таблиці 10.11 наведений хімічний склад стоматологічних сплавів білого золота.

*Таблиця 10.11 - Хімічний склад стоматологічних сплавів білого золота*

Тип сплаву	Вміст елементів, %
------------	--------------------

	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn
Твердий	65-70	7-12	6-10	10-12	4 (макс.)	1-2
Особливо твердий*	60-65	10-15	9-12	6-10	4-8	1-2
Особливо твердий**	28-30	25-30	20-25	15-20	3-7	0,5-1,5

Механічні властивості стоматологічних сплавів з білого золота наведені у таблиці 10.12.

*Таблиця 10.12 - Механічні властивості стоматологічних сплавів з білого золота*

Тип сплаву	НВ, Па	Ст <sub>т</sub> , Па	СТ <sub>пц</sub> <sup>Па</sup>	5, %
Твердий	1050-1150	350-400	170-210	9-18
	1200-1700	420-530	200-320	2-12
Особливо	1300-1800	460-530	280-320	9-15
твердий	2250-2600	770-840	530-580	1-3
Особливо	1600-1800	580-610	350-390	9-12
твердий	2200-2800	810-910	460-700	2-3

Найсерйознішою проблемою для стоматологічних сплавів є корозія, яка пов'язана з сегрегацією компонентів сплавів. Розподіл компонентів в сплавах з крупнозернистою та дрібнозернистою структурою визначається з допомогою електронного мікрозонду. Для сплавів, що не містять платини, встановлене явище збагачення дендритів і об'ємів зерен сріблом і паладієм, а міждендритних областей і границь зерен - міддю. В сплавах, що містять платину, остання сегрегувала разом зі сріблом і міддю в протилежність паладію. Дані про велику гомогенність золотих сплавів з дрібнозернистою структурою не підтверджені.

Стоматологічні сплави, що деформуються мають дещо більш високі механічні властивості і пластичність, ніж ливарні сплави, але використовуються менше за ливарні. По хімічному складу їх можна розділити на сплави, що не містять або містять невелику кількість нікелю і сплави що містять 2% нікелю. Хімічний склад цих сплавів наведений нижче (таблиця 10.13 ).

Таблиця 10.13 - Хімічний склад стоматологічних сплавів на основі золота, що деформуються

Тип сплаву	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn	Ni
I	58,4	9,4	13,0	5,5	12,9	0,1	0,7
II	65,0	13,2	14,5	2,5	2,5	0,4	1,9

Також як ливарні сплави, сплави, що деформуються, зміцнюються старінням. Цікавим є порівняння хімічних складів ливарних сплавів та сплавів, що деформуються (таблиця 10.14).

Таблиця 10.14 - Порівняння хімічних складів ливарних сплавів та сплавів, що деформуються

Тип сплаву	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn	Ni
Ливарний	72.2	9.8	9.4	1.9	5.8	0.5	0.3
	77.1	10.2	8.5	1.7	1.6	0.5	0.0
Сплав, що деформується	64.6	8.5	9.7	3.6	13.1	0.2	0.0
	61.1	10.9	13.6	4.7	9.0	0.2	1.2

Примітка: у чисельнику - середні значення вмісту елементів за 1928 рік; У знаменнику - середні значення вмісту елементів за 1968 рік;

З аналізу таблиці 10.14 виходить, що сучасні ливарні стоматологічні сплави містять більше золота, менше платини і не містять нікелю. Навпаки, сучасні стоматологічні сплави, що деформуються, відрізняються меншим вмістом золота. В них також міститься менше платини, більше міді, паладію і нікелю.

Сучасним розвитком старої технології є розробка сплавів для впалювання в кераміку. Для цього необхідні матеріали з механічними та фізичними властивостями, близькими до відповідних властивостей кераміки. Необхідно також гарне зчеплення кераміки з металевими сплавами. Коефіцієнти лінійного розширення сплавів повинні бути більшими, ніж у кераміки. У цьому випадку при впалюванні в кераміку виникають незначні стискаючі напруги та відсутні розтягуючі напруги. При такому сполученні сплав нечутливий до температурних впливів.

Деякі стоматологічні вироби внаслідок їх складності не вдається

виготовити за один прийом, тому треба використовувати пайку окремих деталей. Для кожної групи сплавів існує мінімум два типи припоїв, температура пайки який відрізняється на 50-100°C. Вміст дорогоцінних металів і, відповідно, колір припою підбирають у відповідності до кольору сплаву, який спаюють. Температуру плавлення знижують добавками олова, цинку і кадмію. Припої для пайки золотих стоматологічних сплавів містять золото, срібло, мідь, 2-3% олова, 2-4% цинку. Їх властивості залежать від співвідношення основних компонентів (золота, срібла, міді) в сплаві.

Для пайки білого золота в склад припоїв замість міді вводять нікель. Температуру пайки можна варіювати вмістом міді і срібла. Припої з вмістом срібла краще розтікаються по металу, що паяють, ніж припої з високим вмістом міді. Однак, для точкової пайки переважніше припої з великим вмістом міді. Межа міцності припою повинна приблизно співпадати з межею міцності металу, що паяють. Твердість і міцність зростають зі зменшенням вмісту золота в припої. Тому пайку швів, які піддаються значним напругам, проводять припоями з відносно низьким вмістом золота.

## ПИТАННЯ

1. Поясніть, на які дві основні групи поділяють всі сучасні матеріали.
2. Назвіть метали та сплави, які відносять до чорних металів.
3. Поясніть, чим обумовлена широка поширеність сталей.
4. Поясніть, які метали відносять до кольорових металів.
5. Виробництво якого кольорового металу буде інтенсивно розвиватися в найближчому майбутньому? Поясніть, з чим це пов'язано.
6. Назвіть пріоритетні напрямки розвитку виробництва матеріалів у ХХІ сторіччі.
7. Назвіть нові перспективні джерела енергії.
8. Назвіть матеріали, необхідні для розвитку нових джерел енергії.
9. Перерахуйте найбільш поширені неметалеві матеріали.
10. Як класифікують металеві сплави по способу отримання виробів із них?
11. Перелічіть, на які групи підрозділяють сталі й сплави чорних металів по хімічному складу.
12. Яка сумарна частка легуючих елементів в сплавах на основі заліза та сталях:  
а) низьколегованих; б) легованих; в) високолегованих.
13. Перелічіть, на які групи підрозділяють сталі за призначенням.
14. Поясніть, які сталі називають конструкційними.
15. Поясніть, які сталі називають інструментальними.
16. Поясніть, у результаті чого відбувається газова корозія.
17. Дайте визначення жаростійкості або окалиностійкості.
18. Поясніть, на що впливає співвідношення об'єму металу та об'єму окислу.
19. Назвіть елементи, які дають захисні окисні плівки з відносно невеликим об'ємом.
20. Назвіть елементи, які мають гарні захисні плівки і елементи, які мають погані захисні плівки.
21. Назвіть елементи, якими легують залізо для підвищення його жаростійкості.
22. Наведіть приклади марок жаростійких сталей.
23. Назвіть вироби, які виготовляють із жаростійких сталей.

24. Поясніть, чому алюмінієві сплави типу АМг поступаються чистому алюмінію по жаростійкості.
25. Поясніть, чому жаростійкість промислових сплавів на основі міді вище жаростійкості чистої міді.
26. Назвіть мідні сплави, які відрізняються високою жаростійкістю.
27. Поясніть, як можна підвищити жаростійкість титану.
28. Дайте визначення жароміцності.
29. Поясніть важливість жароміцності при виборі металу.
30. Дайте визначення повзучості.
31. Перелічіть ділянки, із яких складається крива повзучості.
32. Поясніть, від чого залежить розвиток кожної стадії на кривій повзучості.
33. Назвіть критерії жароміцності.
34. Дайте визначення межі повзучості.
35. Поясніть, що означає наступне позначення:  $\sigma_{1/100000}^{550} = 100$  МПа.
36. Дайте визначення межі тривалої міцності.
37. Поясніть, що означає наступне позначення:  $\sigma_{10000}^{550} = 100$  МПа.
38. Поясніть, завдяки чому розвивається повзучість у полікристалічних матеріалах.
39. Поясніть, які дії вживають для забезпечення жароміцності в полікристалічних матеріалах.
40. Перелічіть основні групи жароміцних матеріалів.
41. Назвіть матеріали, які застосовують при температурі вище 1000°C.
42. Опишіть групи, на які ділять мартенситні сталі.
43. Назвіть основні легуючі елементи аустенітних сталей.
44. Назвіть легуючі елементи, що додатково вводять в аустенітні сталі.
45. Назвіть групи, на які ділять аустенітні жароміцні сталі.
46. Наведіть приклади марок аустенітних жароміцних сталей.
47. Перелічіть легуючі елементи, якими легують жароміцні нікелеві сплави, вкажіть вміст хрому.
48. Дайте визначення суперсплавам.
49. Опишіть температурні властивості суперсплавів на основі титану.
50. Сформулюйте поняття корозія.
51. Назвіть види корозії.

52. Сформулюйте поняття корозійна стійкість.
53. Вкажіть критерій корозійної стійкості.
54. Сформулюйте поняття корозійностійкі сталі.
55. Назвіть основний легуючий елемент корозійностійких сталей.
56. Назвіть легуючі феритоутворюючі елементи, якими легують корозійностійкі сталі для одержання необхідного комплексу властивостей.
57. Назвіть легуючі аустенітоутворюючі елементи, якими легують корозійностійкі сталі для одержання необхідного комплексу властивостей.
58. Вкажіть, як класифікують корозійностійкі сталі та сплави в залежності від хімічного складу.
59. Вкажіть, як класифікують корозійностійкі сталі та сплави в залежності від структури.
60. Вкажіть, які позначення мають класифікаційні стандарти на корозійностійкі сталі за кордоном.
61. Наведіть приклади корозійностійких марок сталей, що мають феритну структуру.
62. Наведіть приклади корозійностійких марок сталей, що мають ферито-мартенситну структуру.
63. Наведіть приклади корозійностійких марок сталей, що мають мартенситну структуру.
64. Назвіть галузі використання мартенситних та мартенсито-феритних корозійностійких сталей.
65. Опишіть зв'язок корозійної стійкості та вмісту вуглецю в корозійностійких сталях.
66. Назвіть галузі використання феритних корозійностійких сталей.
67. Опишіть зв'язок корозійної стійкості сталей феритного класу та вмісту в них хрому, вуглецю та азоту.
68. Сформулюйте поняття суперферитів.
69. Наведіть приклад термічної обробки корозійностійких сталей феритного класу.
70. Назвіть недоліки хромистих корозійностійких сталей феритного класу.
71. Назвіть основні переваги корозійностійких сталей аустенітного класу.
72. Опишіть фазові перетворення в аустенітних хромонікелевих



корозійностійких сталях промислових плавок.

73. Опишіть, як впливає присутність  $\delta$  фериту в структурі аустенітної корозійностійкої сталі на технологічність.
74. Назвіть мету термічної обробки корозійностійкої аустенітної сталі.
75. Поясніть, в якому випадку можна отримати аустенітну структуру в хромомарганцевих сталях.
76. Опишіть корозійну стійкість хромомарганцевих та хромомарганцевонікелевих сталей в агресивних середовищах.
77. Наведіть приклади марок феритних та аустенітних корозійностійких сталей.
78. Опишіть термічну обробку хромомарганцевонікелевих та хромомарганцевих аустенітних сталей.
79. Опишіть переваги аустеніто-феритних та аустеніто-мартенситних корозійностійких сталей.
80. Назвіть галузі застосування аустеніто-феритних корозійностійких сталей.
81. Назвіть принципову відміну сталей аустеніто-феритного класу.
82. Опишіть умови, в залежності від яких вибирається термічна обробка для корозійностійких сталей аустеніто-феритного класу.
83. Опишіть структуру аустеніто-мартенситних сталей після загартування.
84. Наведіть приклади марок аустеніто-феритних і аустеніто-мартенситних корозійностійких сталей.
85. Назвіть причину, через яку в аустеніто-мартенситних корозійностійких сталях обмежується кількість  $\delta$ -фериту.
86. Опишіть, які елементи вводять в аустеніто-мартенситні сталі для зниження кількості  $\delta$ -фериту.
87. Опишіть, легування якими елементами забезпечує оптимальне співвідношення міцності та пластичності в аустеніто-мартенситних сталях.
88. Назвіть найбільш розповсюджені тугоплавкі метали.
89. Опишіть основні властивості тугоплавких металів.
90. Перелічіть домішки впровадження, які активно покрихчують тугоплавкі метали.
91. Поясніть, як підрозділяють тугоплавкі метали.
92. Назвіть температуру, до якої зберігається працездатність сплавів на основі ніобію при довгостроковій та короткочасній роботі.

- 93 Вкажіть температури, до яких працездатні сплави на основі молібдену, танталу та вольфраму відповідно.
- 94 Опишіть основні властивості вольфраму.
- 95 Назвіть властивість вольфраму, яка обумовила його застосування для ниток розжарення.
- 96 Перелічіть причини, через які трапляється передчасне перегорання ниток розжарення.
- 97 Назвіть галузі використання вольфраму.
- 98 Сформулюйте поняття теплостійкість.
- 99 Перелічіть легуючі елементи, які підвищують теплостійкість різального інструменту.
- 100 Перелічіть карбідоутворюючі елементи, які складають основу твердих сплавів.
101. Назвіть сполучні добавки, які застосовують для твердих сплавів.
- 102 Назвіть види твердих сплавів.
103. Поясніть, завдяки чому литі тверді сплави мають високу твердість та стійкість проти зносу.
104. Поясніть причину високої твердості металокерамічних твердих сплавів.
105. Назвіть недоліки металокерамічних твердих сплавів.
106. Поясніть, як розподіляють на марки сплави типу побідит.
107. Опишіть структуру вольфрамкобальтових твердих сплавів.
108. Поясніть, чому вольфрамтитанокобальтові сплави характеризуються високою твердістю та високою крихкістю.
109. Поясніть, як впливає вміст кобальту та карбідів титану на властивості вольфрамтитанокобальтових сплавів.
110. Назвіть переваги сплавів типу побідит, крім високої теплостійкості.
111. Поясніть, від чого залежить зміцнення молібдену при деформації.
112. Перелічіть основні властивості молібдену.
113. Назвіть недоліки молібдену.
114. Назвіть галузі використання молібдену.
115. Поясніть мету легування молібдену.
116. Назвіть елементи, які найбільш ефективно змінюють властивості молібдену і його сплавів.

117. Назвіть легуючі елементи, при сплавленні яких із молібденом утворюються тверді розчини з необмеженою розчинністю.
118. Назвіть легуючі елементи, при сплавленні яких із молібденом утворюються системи з дуже малими областями твердих розчинів, із наявністю проміжних з'єднань та евтектик.
119. Поясніть причину, через яку обмежується область застосування молібденових сплавів.
120. Назвіть кращі сплави з ефектом запам'ятовування форми на основі інтерметаліду NiTi й області їх використання.
121. Назвіть підгрупу таблиці Д.І. Менделєєва й атомні номери РЗМ. Назвіть підгрупи РЗМ й перерахуйте РЗЭ, що відносяться до кожної з них.
122. Опишіть розповсюдженість РЗМ в природі порівняно з іншими елементами.
123. Перерахуйте технологічні процеси переробки руди РЗМ.
124. Поясніть схему отримання і очистки РЗМ та дайте характеристику окремих процесів (плавка у вакуумі, дистиляція).
125. Домішки в РЗМ, вплив дистиляції на кількість домішок в РЗМ і твердість.
126. Охарактеризуйте магнітні властивості РЗМ: парамагнітні, антиферомагнітні, феромагнітні. Магнітні сплави РЗМ.
127. Опишіть ядерні властивості РЗМ.
128. Опишіть поліморфізм лантанодів (РЗМ).
129. Охарактеризуйте використання РЗМ в чорній і кольоровій металургії.
130. Области використання РЗМ в промисловості. Поясніть структуру споживання РЗМ.
131. Охарактеризуйте використання РЗМ в якості каталізаторів, скла та кераміки.
132. Охарактеризуйте використання РЗМ електроніці, в якості люмінофорів.
133. Опишіть використання РЗМ в якості магнітних матеріалів, в ядерній техніці та медицині.
134. Перерахуйте благородні метали та вкажіть підгрупу таблиці Д.І. Менделєєва, до якої відносяться благородні метали.
135. Опишіть кристалічну структуру благородних металів, поліморфізм,

щільність і ізотопний склад благородних металів.

136. Опишіть теплові властивості металів платинової групи (температура плавлення, швидкість випаровування, теплоємність, теплопровідність, питомий електроопір) і їх зміна з підвищенням температури.
137. Опишіть механічні властивості металів платинової групи. Поясніть вплив зміни температури та механічні властивості.
138. Поясніть явище надпровідності і опишіть надпровідні властивості металів платинової групи.
139. Опишіть корозійні властивості металів платинової групи.
140. Назвіть основні області використання благородних металів. Охарактеризуйте сплави для приладобудування. Опишіть сплав ПдВ-20.
141. Охарактеризуйте сплави благородних металів для термопар і термометрів опору.
142. Опишіть сплави благородних металів для магнітів з максимальною магнітною енергією. Охарактеризуйте сплави для каталізаторів.
143. Охарактеризуйте конструкційні матеріали для хімії з благородних металів. Опишіть «біологічну» область використання платинових металів.
144. Охарактеризуйте розповсюдженість золота в земній корі і інших сферах.
145. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості золота (тип ґратки, температура плавлення, щільність, коефіцієнт термічного розширення, питомий електроопір, теплоємність) і вплив температури на зміну властивостей Au.
146. Опишіть використання золота в науці і техніці (загальні відомості).
147. Охарактеризуйте ядерні і корозійні властивості Au.
148. Охарактеризуйте механічні властивості Au ( $\sigma_B$ , 5), вплив температури і легуючих елементів на механічні властивості Au.
149. Опишіть використання Au і його сплавів в електроніці.
150. Охарактеризуйте матеріали на основі Au для електричних контактів.
151. Охарактеризуйте матеріали на основі Au для припоїв.
152. Охарактеризуйте провідникові матеріали на основі Au.
153. Охарактеризуйте сплави на основі золота для вимірювання температури.

154. Охарактеризуйте ювелірні і стоматологічні сплави на основі Au.
155. Опишіть розповсюдженість срібла в природі.
156. Охарактеризуйте фізичні властивості срібла (температура плавлення, питома теплоємність, коефіцієнт лінійного розширення, електропровідність і теплопровідність), вплив температури і домішок на властивості срібла.
157. Опишіть кристалічну структуру срібла та його ізотопний склад.
158. Охарактеризуйте механічні властивості срібла (ст<sub>В</sub>,  $\delta$ , НВ), вплив температури і легування на властивості срібла.
159. Охарактеризуйте структуру і корозійну стійкість срібла.
160. Охарактеризуйте області використання срібла (загальні відомості).
161. Охарактеризуйте матеріали на основі срібла для припоїв.
162. Охарактеризуйте матеріали на основі срібла для електричних контактів.
163. Охарактеризуйте ювелірні і стоматологічні сплави на основі Au.
164. Охарактеризуйте матеріали на основі Au для припоїв.
165. Охарактеризуйте ювелірні і стоматологічні сплави на основі Au.