

---

## I. Цветные металлы и сплавы на их основе

---

**Ц**енные свойства цветных металлов обусловили их широкое применение в различных отраслях современного производства. Медь, алюминий, цинк, магний, титан и другие металлы и сплавы на их основе являются незаменимыми материалами для приборостроительной и электротехнической промышленности, самолетостроения и радиоэлектроники, ядерной и космической отраслей техники. Каждый из цветных металлов обладает рядом каких-либо ценных свойств. Это может быть высокая теплопроводность, малая плотность, низкая температура плавления, высокая коррозионная стойкость. Сплавы на основе легких и цветных металлов благодаря своим характеристикам могут в значительной степени заменить стали. Другой причиной развития производства цветных сплавов является то, что широко распространенные железные сплавы подвержены сильной коррозии. Так, потери чугуна и стали от коррозии составляют до 30 % от их годового производства, что исчисляется миллиардами рублей. Другой недостаток железных сплавов связан с большими затратами на ремонтные работы, особенно на транспорте.

К тому же дальнейший переход промышленности на сплавы легких и цветных металлов заметно расширит сырьевую базу. Ведь алюминий, магний, титан можно получать из бедных и сложных руд, либо отходов производства, идущих ныне в отвалы. Тем более, что в новых отраслях металлургии есть возможность применить экологически чистые технологии для их извлечения.

## 1.1. Виды термической обработки, применяемые к сплавам цветных металлов

---

Для сплавов цветных металлов применяют три основных вида термической обработки: отжиг, закалку и старение (отпуск).

*Отжиг* применяют для достижения более равновесной структуры сплавов и, как правило, для улучшения пластичности. Различают следующие виды отжига.

*Гомогенизирующий отжиг.* Этому виду отжига подвергаются слитки перед обработкой давлением для устранения дендритной ликвации, которая приводит к получению неоднородного твердого раствора и выделению по границам зерен и между ветвями дендритов хрупких неравновесных эвтектических включений типа  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ,  $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{Zn}_2$  и др. При нагреве в процессе гомогенизации состав кристаллитов твердого раствора выравнивается, а интерметаллиды растворяются. В процессе последующего охлаждения интерметаллиды выделяются в виде равномерно распределенных мелких включений. Вследствие этого пластичность литого сплава повышается, что позволяет увеличить скорость прессования и степень обжатия при горячей обработке давлением и уменьшить технологические отходы. Гомогенизация способствует получению мелкозернистой структуры в отожженных листах и уменьшает склонность к коррозии под напряжением. Температура гомогенизации лежит несколько ниже неравновесного солидуса и для наиболее распространенных сплавов составляет (450)480–(520)530 °С. Выдержка при гомогенизирующем отжиге колеблется от 4–5 до 36–40 ч. Охлаждение проводят на воздухе или вместе с печью.

*Рекристаллизационный отжиг.* Как известно, при рекристаллизации происходит процесс зарождения и (или) роста новых зерен в деформированном поликристаллическом металле или сплаве при нагреве за счет других зерен той же фазы, сопрово-

ждающийся уменьшением суммарной зернограницной энергии и повышением их структурного совершенства.

Целью рекристаллизационного отжига являются улучшение микроструктуры за счет достижения ее большей однородности, снятие внутренних напряжений, устранение наклепа и получение мелкого зерна, а также снижение твердости для облегчения последующей механической обработки.

Заключается рекристаллизационный отжиг в нагреве деформированного сплава до температур выше температуры окончания первичной рекристаллизации. Например у большинства алюминиевых сплавов при степени деформации 50–70 % температура рекристаллизации находится в пределах 280–300 °С. Температура рекристаллизационного отжига в зависимости от состава сплава колеблется в пределах от 300 до 500 °С (высокий отжиг). Выдержка составляет 0,5–3,0 ч. После такого отжига сплавов, неупрочняемых термической обработкой, скорость охлаждения до 200–250 °С должна быть ~30 °С/час. Рекристаллизационный отжиг проводят в качестве промежуточной операции между горячей и холодной деформациями.

Разновидностью рекристаллизационного отжига является неполный отжиг (или низкий отжиг), который позволяет получить промежуточные свойства между нагартованным и рекристаллизованным состояниями. В этом случае температура отжига должны быть ниже температуры окончания рекристаллизации (150–300 °С). Наклеп в этом случае снимается частично. Неполный отжиг чаще применяют для деформированных сплавов неупрочняемых закалкой и старением.

*Отжиг для разупрочнения сплавов (полный отжиг).* Отжиг для разупрочнения сплавов (полный отжиг) проводят при 340–430 °С с выдержкой 1–2 ч. При этих температурах происходят полный распад пересыщенного твердого раствора и коагуляция упрочняющих фаз. Скорость охлаждения до температуры 200–250 °С во избежание закалки должна быть медленной, то есть не должна превышать 30 °С/час. После отжига сплавы

имеют низкие значения временного сопротивления (предел прочности), удовлетворительную пластичность и высокую сопротивляемость коррозии под напряжением. Отожженный материал способен выдерживать холодную обработку давлением с высокими степенями деформации.

Цель *закалки* — получить в сплаве предельно неравновесное фазовое состояние за счет пересыщенного твердого раствора с максимально возможным содержанием легирующих элементов. Такое состояние обеспечивает, с одной стороны, непосредственное по сравнению с равновесным состоянием повышение твердости и прочности, а с другой стороны, — возможность дальнейшего упрочнения при последующем старении. Проводят закалку для сплавов, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии.

Например в алюминиевых сплавах, используемых в промышленности, наблюдается лишь один вид фазовых превращений, а именно: при нагреве интерметаллидные фазы растворяются в алюминии, а при охлаждении вновь выделяются из твердого раствора. Таким образом, закалка возможна только для алюминиевых сплавов, содержащих компоненты (Cu, Mg, Mn, Si, Zn, Li), растворимость которых в твердом алюминии возрастает с температурой, причем в количествах, превышающих растворимость при комнатной температуре. Для этого алюминиевые сплавы нагревают до температуры, при которой легирующие компоненты, находящиеся в интерметаллидных фазах, полностью или частично растворяются в алюминии и при этом образуется твердый раствор этих элементов в алюминии. После выдержки при этой температуре проводят быстрое охлаждение до низкой температуры (10–20 °С). В результате такой обработки структура, свойственная температуре нагрева, может быть получена (сохранена) уже при комнатной температуре, так как при быстром охлаждении распад твердого раствора (выделение интерметаллидных фаз) произойти не успевают. Содержание легирующих компонентов в алюминиевом твер-

дом растворе после закалки значительно превышает их предельную равновесную концентрацию при комнатной температуре, т. е. раствор становится пересыщенным (и, как правило, в очень сильной степени). Температура закалки для алюминиевых сплавов обычно составляет 450–530 °С.

*Старение (отпуск)* легких и цветных сплавов — это процесс изменения свойств материала, протекающий во времени без заметного изменения микроструктуры. Он представляет собой выдержку ранее закаленного сплава при относительно низких температурах, при которых начинается распад пересыщенного твердого раствора. Состояние сплава при этом будет стремиться к равновесному, т. е. сплав превращается из однофазного в двухфазный или многофазный в соответствии с диаграммой состояний, либо же в твердом растворе происходят структурные изменения, являющиеся подготовкой к распаду. Цель старения — дополнительное повышение прочности закаленных сплавов.

Сильная пересыщенность твердого раствора в закаленном сплаве обуславливает его термодинамическую нестабильность. Распад твердого раствора при старении, приближающем фазовое состояние к равновесному, а следовательно, к уменьшению свободной энергии сплава, является самопроизвольно идущим процессом.

Например во многих закаленных алюминиевых сплавах подготовительные стадии распада, а иногда и начало собственно распада, проходят без специального нагрева при вылеживании в естественных условиях в цехе, на складе или в другом помещении, в котором хранятся изделия, где температуры обычно находятся в пределах от 0 до 30 °С. В некоторых же алюминиевых сплавах (Al–Cu–Mn) подготовка к распаду и начальные стадии распада происходят лишь при нагреве предварительно закаленного сплава до температур 100–200 °С. Смысл такого нагрева — термическая активация диффузионных процессов.

Выдержку закаленных сплавов в естественных условиях (при температуре окружающей среды), которая приводит к опреде-

ленным изменениям структуры и свойств (прочность при этом, как правило, повышается), называют *естественным старением*.

Нагрев закаленных сплавов до относительно невысоких температур (обычно в интервале 100–200 °С) и выдержку при этих температурах в пределах от нескольких часов до нескольких десятков часов называют *искусственным старением*.

Изменения структуры стареющих сплавов при распаде пересыщенных твердых растворов (старении) ведут к значительному изменению свойств сплавов, в первую очередь механических. Прочность в результате старения значительно возрастает (пластичность, естественно, падает). Причем наибольшее увеличение прочности наблюдается на стадиях старения, соответствующих выделению метастабильных фаз. Причиной увеличения прочности при выделении метастабильных фаз является то, что эти фазы, будучи иначе ориентированными и имея другой тип кристаллической решетки, являются эффективными препятствиями движению дислокаций.

## 1.2. Алюминий и его сплавы

### **1.2.1. Алюминий: свойства и применение**

Содержание алюминия в земной коре достаточно велико и составляет почти 8,8 % (в бокситах, глинах, полевых шпатах его содержится около 85), поэтому алюминий по своей распространенности занимает первое место среди конструкционных материалов, в то время как железо занимает второе место, т. к. его содержание в земной коре по разным источникам составляет от 4 до 5,1 %, а содержание магния — 2,1–2,4 (третье место).

Алюминий Al — элемент третьей группы Периодической системы элементов с атомным номером 13 и атомной массой 26,98. Это легкий металл серебристо-белого цвета с температурой плав-

ления  $660^{\circ}\text{C}$ . Он характеризуется низкой плотностью ( $2,7 \text{ г/см}^3$ ), высокой электропроводностью ( $37 \cdot 10^6 \text{ Ом/м}$ ) и теплопроводностью ( $203,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ). Алюминий имеет гранцентрированную кубическую решетку. Он обладает высокой химической активностью, но при этом имеет способность покрываться тонкой пленкой ( $1\text{--}10 \text{ нм}$ ) оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая защищает его от дальнейшего воздействия окружающей среды в условиях влажного климата, то есть предохраняет его от коррозии. С газами —  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  при обычных температурах алюминий не взаимодействует. Также он обладает высокой коррозионной стойкостью в морской воде. Во многих органических кислотах — уксусной, масляной, лимонной, винной, пропионовой, яблочной, глюконовой алюминий устойчив, а в щавелевой и муравьиной кислотах его стойкость мала. Действие кислот на алюминий зависит от их концентрации. Так, концентрированная азотная кислота не растворяет алюминий. А в разбавленной он быстро растворяется. Незначительно растворяют алюминий разбавленная серная, фосфорная, хромовая и борная кислоты. В соляной, плавиковой, бромистоводородной, а также в концентрированной серной кислоте алюминий растворяется быстро. Неустойчив он и в растворах едких щелочей, однако в газовых средах и растворах солей, не разрушающих защитную пленку, он устойчив (в аммиаке, сероводороде, сернокислых солях многих элементов). В то же время в растворах, разрушающих защитную пленку, в присутствии солей ртути, ионов хлора, в кислых рудничных водах алюминий быстро корродирует.

У алюминия невысокие механические свойства. Предел прочности —  $150 \text{ МПа}$ , относительное удлинение —  $50\%$ , модуль упругости —  $71000 \text{ МПа}$ , модуль сдвига —  $26000 \text{ МПа}$ . Поэтому в чистом виде как конструкционный материал алюминий применяется ограничено.

Для повышения физико-механических и технологических свойств алюминий легируют различными элементами — медью, магнием, кремнием, цинком и др. Следует отметить, что желе-

зо и кремний являются постоянными примесями алюминия. При этом железо вызывает снижение пластичности и электропроводности алюминия, а кремний, как и медь, магний, цинк, марганец, никель и хром, относится к легирующим добавкам, упрочняющим алюминий.

В зависимости от содержания постоянных примесей различают:

- алюминий особой чистоты марки А 999 (0,001 % примесей; 99,999 % Al);
- алюминий высокой чистоты А 995 (99,995 %), А 99 (99,99 %), А 97 (99,97 %), А 95 (0,005–0,5 % примесей; 99,95 %));
- технический алюминий марок А8, А7, А5, А0 (99 %).

Чем чище алюминий, тем ниже его предел прочности и твердость, но тем выше его пластичность (табл. 1).

Таблица 1

**Зависимость прочностных характеристик алюминия от его чистоты**

Степень чистоты Al, %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	НВ
98	88,3	12,5	274,0
99,0	83,3	20,0	245,2
99,5	73,5	29,0	284,4
99,996	49,0	45,0	137,0

Примесями в техническом алюминии являются железо, медь, марганец, титан и др. Технический алюминий хорошо сваривается, имеет высокую пластичность. Его выпускают в виде полуфабрикатов, которые в дальнейшем перерабатывают в изделия: строительные конструкции, малонагруженные детали машин, оболочки высоковольтных кабелей и проводов и др. Широко используют алюминий в пищевой промышленности для изготовления различных емкостей, тонкой фольги для упаковки продуктов. Из фольги толщиной более 0,2 мм штампуют различные коробки и крышки. Алюминий высокой чистоты применяют для изготовления токопроводящих и кабельных изделий.



### 1.2.2. Сплавы алюминия: состав, свойства, применение

Наибольшее распространение по сравнению с чистым алюминием получили алюминиевые сплавы. Они характеризуются еще большим разнообразием свойств и областей применения. Сплавы алюминия характеризуются высокой удельной прочностью, способностью сопротивляться инерционным и динамическим нагрузкам, хорошей технологичностью. Их временное сопротивление достигает 500–700 МПа при плотности не более 2850 кг/м<sup>3</sup>. По удельной прочности ( $\sigma_B/\rho g = 23$  км) некоторые алюминиевые сплавы приближаются или соответствуют высокопрочным сталям ( $\sigma_B/\rho g = 23$  км). Большинство алюминиевых сплавов имеют хорошую коррозионную стойкость (за исключением сплавов с медью), высокие теплопроводность и электропроводность и хорошие технологические свойства (обрабатываются давлением, свариваются точечной сваркой; специальные сплавы свариваются сваркой плавлением; в основном хорошо обрабатываются резанием). Большинство алюминиевых сплавов превосходят магниевые сплавы по пластичности и коррозионной стойкости, пластмассы — по пластичности и стабильности свойств.

Основными легирующими элементами в алюминиевых сплавах являются медь, магний, кремний, марганец, цинк, реже — литий, никель, титан. Многие легирующие элементы образуют с алюминием твердые растворы ограниченной переменной растворимости и промежуточные фазы  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и др. (рис. 1).

Это дает возможность подвергать сплавы упрочняющей термической обработке. Она состоит из закалки на пересыщенный твердый раствор и естественного или искусственного старения.

Легирующие элементы, особенно переходные, повышают температуру рекристаллизации алюминия (рис. 2). При кристаллизации они образуют с алюминием пересыщенные твердые растворы.

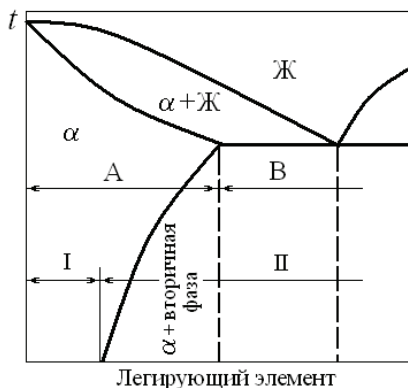


Рис. 1. Диаграмма состояния алюминий — легирующий элемент (схема):  
 А — деформируемые сплавы; В — литейные сплавы; I, II — сплавы, неупрочняемые и упрочняемые термической обработкой соответственно

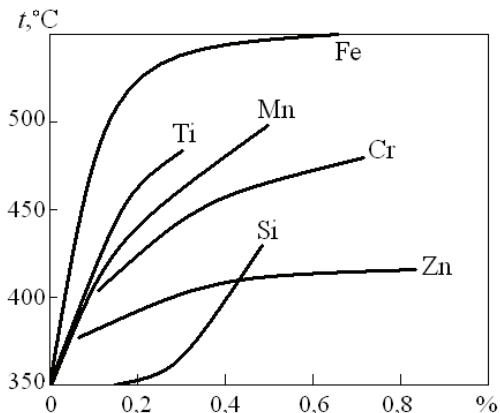


Рис. 2. Влияние легирующих элементов на температуру рекристаллизации алюминия

В процессе гомогенизации и горячей обработки давлением происходит распад твердых растворов с образованием тонкодисперсных частиц интерметаллидных фаз, препятствующих прохождению процессов рекристаллизации и упрочняющих

сплавы. Это явление получило название структурного упрочнения, а применительно к прессованным полуфабрикатам оно называется пресс-эффектом. По этой причине некоторые алюминиевые сплавы имеют температуру рекристаллизации выше температуры закалки. Для снятия остаточных напряжений в нагретых полуфабрикатах (деталях), полученных холодной обработкой давлением, а также в фасонных отливках проводят низкий отжиг, температура которого находится в пределах 150–300 °С.

Конструкционная прочность алюминиевых сплавов зависит от примесей железа и кремния, которые образуют в сплавах нерастворимые в твердом растворе алюминия фазы  $FeAl_3$ ,  $\alpha$  (Al, Fe, Si),  $\beta$  (Al, Fe, Si) и др. Независимо от формы (пластинчатой, игольчатой и др.) кристаллы этих фаз снижают пластичность, вязкость разрушения, сопротивление развитию трещин. Легирование сплавов марганцем уменьшает вредное влияние примесей железа и кремния, т. к. марганец связывает их в четвертую фазу  $\alpha$  (Al, Fe, Si, Mn), кристаллизующуюся в компактной форме. Однако более эффективным способом повышения конструкционной прочности является снижение содержания примесей с 0,5–0,7 % до 0,1–0,3 (чистый сплав), а иногда и до сотых долей процента (сплав повышенной чистоты).

Особенно значительно повышаются характеристики пластичности и вязкости разрушения в направлении, перпендикулярном пластической деформации. Например ударная вязкость сплава Д16ч (чистый сплав) после естественного старения возрастает более, чем в 2 раза, а относительное удлинение становится в 1,5 раз выше, чем у сплава Д16 после той же обработки. Для сплава Д16ч критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{IC} = 43–46 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , тогда как для сплава Д16 он все лишь 35–36  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Сплавы повышенной чистоты используются для ответственных нагруженных деталей, например для силовых элементов конструкций пассажирских и транспортных самолетов.

Наибольшее распространение получили алюминиевые сплавы систем Al–Cu, Al–Si, Al–Mg, Al–Cu–Mg, Al–Cu–Mg–Si, Al–Mg–Si, а также Al–Zn–Mg–Cu. В равновесном состоянии эти сплавы представляют собой низколегированный твердый раствор и интерметаллидные фазы  $\text{CuAl}_2$  ( $\theta$ -фаза),  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  ( $S$ -фаза),  $\text{Al}_6\text{CuMg}_4$  и  $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$  ( $T$ -фаза: фаза  $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ , изоморфная фаза  $T$  ( $\text{Al}_6\text{CuMg}_4$ ) в системе Al–Cu–Mg),  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и др. (рис. 3).

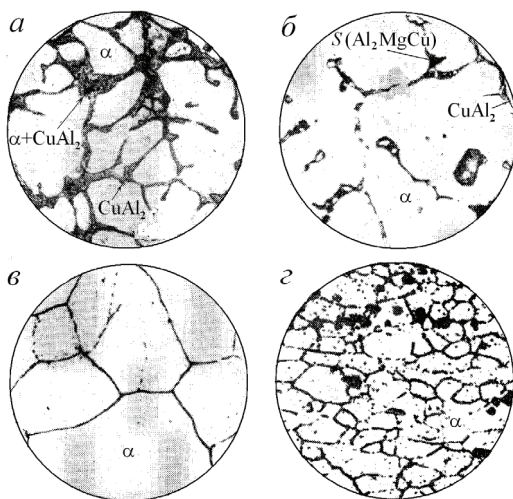


Рис. 3. Микроструктура сплавов алюминия:

*a* — литой сплав Al+12%Cu ( $\alpha$ -раствор и кристаллы эвтектики  $\alpha + \text{CuAl}_2$  и  $\text{CuAl}_2$ ); *б* — литой сплав Д16 ( $\alpha$ -раствор и кристаллы  $\text{CuAl}_2$  и  $\text{Al}_2\text{MgCu}$ ); *в* — сплав Д16 после закалки ( $\alpha$ -фаза); *г* — сплав Д16 после закалки и старения

Все сплавы алюминия по технологии изготовления можно разделить на группы:

1) деформируемые, предназначенные для получения полуфабрикатов (листов, плит, профилей труб, прутков и т. д.), а также поковок и штамповок путем прокатки, прессования,ковки и штамповки;

2) литые (или литейные), предназначенные для фасонного литья;

3) получаемые методами порошковой металлургии (САП — спеченные алюминиевые порошки, САС — спеченные алюминиевые сплавы);

4) направленно-закристаллизованные эвтектики.

Деформируемые сплавы по способности упрочняться термической обработкой подразделяют на неупрочняемые и упрочняемые.

### 1.2.2.1. Деформируемые алюминиевые сплавы

Эти сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью и высокой пластичностью, хорошо штампуются и свариваются, но имеют невысокую прочность. Из деформируемых алюминиевых сплавов получают все известные в технике полуфабрикаты: листы, фольгу, проволоку, ленты, прутки, ребристые панели, поковки, штамповки. Первоначальные заготовки можно получать методами горячей и холодной обработки: прессованием, экструдированием, ковкой, горячей штамповкой, прокаткой и волочением. В дальнейшем полуфабрикаты идут на изготовление конкретных изделий — бензиновых баков, деталей вагонов, проволоки, заклепок, сварных резервуаров для жидкостей и газов и т. д.

Но пластическая деформация — это не только средство изменения формы изделия, но и способ упрочнения алюминиевых сплавов.

Среди деформируемых алюминиевых сплавов различают *неупрочняемые термической обработкой* (упрочняемые только деформацией) и *упрочняемые термической обработкой*. В деформируемых алюминиевых сплавах, не упрочняемых термической обработкой, содержание легирующих элементов меньше предела насыщения твердого раствора при комнатной темпе-

ратуре. В термически упрочняемых алюминиевых сплавах содержание легирующих элементов превышает их равновесную концентрацию.

*А. Деформируемые алюминиевые сплавы, не упрочняемые термической обработкой*

К неупрочняемым термической обработкой сплавам относятся сплавы алюминия с марганцем и алюминия с магнием, которые также могут содержать легирующие добавки других металлов (табл. 2).

Таблица 2

**Химический состав и свойства деформируемых алюминиевых сплавов, не упрочняемых термической обработкой, после отжига**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %				Механические свойства		
	Cu	Mg	Mn	Прочие	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
					МПа		
АМц	0,1	0,2	1,0–1,6	до 0,7 Fe; до 0,6 Si; до 0,1 Zn	130	50	20
АМг2	0,1	1,8–2,6	0,2–0,6	до 0,5 Fe; до 0,05 Cr; до 0,15 Ti; до 0,15 Zn	190	100	23
АМг5	0,1	5,8–6,8	0,5–0,8	до 0,5 Fe; до 0,5 Si; 0,02–0,1 Ti; 0,0002–0,005 Be	340	170	20
АМг6	0,1	5,8–6,8	0,5–0,8	до 0,4 Fe; до 0,4 Si; 0,02–0,1 Ti; до 0,2 Zn; 0,0002–0,005 Be	300	150	14

Эти сплавы имеют сравнительно низкую прочность, но более высокую пластичность и коррозионную стойкость. Прочность алюминия в данном случае повышается благодаря легированию. Атомы марганца и магния существенно повышают прочность, но снижают пластичность. Так, каждый процент введенного магния повышает предел прочности алюминия

на 30 МПа. Но, если магний действует только как упрочнитель, то марганец и упрочняет сплав, и повышает его коррозионную стойкость.

Эти сплавы применяют в отожженном состоянии или упрочняют холодной пластической деформацией. Чем больше степень холодной деформации, тем значительно будет расти прочность и снижаться пластичность. В зависимости от степени упрочнения различают сплавы нагартованные и полунагартованные. Эти сплавы хорошо обрабатываются давлением и свариваются. Изделия из них обычно получают глубокой вытяжкой из листового материала.

Благодаря меньшей плотности и достаточной прочности сплавы Al–Mg (*магналии*) применяют чаще. Для улучшения прочностных характеристик их легируют хромом, марганцем, титаном, кремнием или ванадием. Примеси в сплавы этой системы меди и железа нежелательны, поскольку они снижают их коррозионную стойкость и свариваемость. При содержании в сплаве более 5% магния в его состав вводят добавку бериллия, который предохраняет алюминиевый сплав от интенсивного окисления во время плавки и литья, в процессе сварки полуфабрикатов, при горячей обработке давлением.

В последнее время разработана серия новых сплавов системы Al–Mg с добавками скандия и содержанием магния, варьирующимся от 6 до 1%. Эти сплавы отличаются более высокими прочностными характеристиками.

Полуфабрикаты из сплавов Al–Mg подвергаются только отжигу для снятия нагартовки и перевода их в мягкое отожженное состояние. Кроме того, отжиг как холоднодеформированных, так и горячедеформированных полуфабрикатов с содержанием магния более 5% повышает их сопротивление расслаивающейся коррозии и коррозии под напряжением. Сплавы с более низким содержанием магния обладают высокой устойчивостью против любых видов коррозии как в отожженном, так и в нагартованном состоянии.

Алюминиево-магниевые сплавы применяются в вагоностроительной промышленности для производства кузовов и рам вагонов, нагруженных полок, в кораблестроении — для изготовления мачт, корпусов и узлов подъемного оборудования, в строительстве — для изготовления перегородок, деталей лифтов. В частности, сплав АМг5 очень популярен в судостроении при изготовлении цельносварных судов, имеющих толстые стенки при относительно небольшом общем весе конструкции.

Сплавы алюминия с марганцем хорошо свариваются аргодуговой, газовой и контактной сваркой. Обрабатываемость резанием у этих сплавов неудовлетворительная, особенно в отожженном состоянии. Эти сплавы используются в различных отраслях промышленности для малонагруженных деталей (сварные баки, бензино- и маслопроводы и др.), изготовляемых глубокой вытяжкой; для радиаторов тракторов и автомобилей, в строительстве, для упаковочных материалов, заклепок и т. д. Сплавы АМг5 и АМг6 могут использоваться даже при криогенных температурах.

### *Б. Деформируемые алюминиевые сплавы, упрочняемые термической обработкой*

#### *Дуралюмины*

Типичными представителями деформируемых алюминиевых сплавов, упрочняемых термической обработкой, являются дуралюмины (маркируются буквой Д). Это сплавы системы Al–Cu–Mg, в которые дополнительно вводят марганец (табл. 3). Из диаграммы состояния видно (рис. 4), что максимальная растворимость меди в алюминии при эвтектической температуре (около 600 °С) составляет 5,65%. С понижением температуры растворимость меди уменьшается, достигая 0,1% при 20 °С. Так, из твердого раствора при старении выделяется  $\theta$ -фаза ( $\text{CuAl}_2$  в сплавах системы Al–Cu), содержащая ~54,1% Cu, имеющая объемно-центрированную тетрагональную кристаллическую решетку и обладающая сравнительно высокой твердостью (530 НВ).



Таблица 3

**Химический состав и свойства дуралюминов после закалки  
и искусственного старения**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %			Вид полуфабриката	Механические свойства			
	Cu	Mg	Mn		$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	НВ
					МПа			
Д1	3,8–4,8	0,4–0,8	0,4–0,8	Листы	400	240	20	950
				Прутки	480	320	14	—
Д16	3,8–4,9	1,2–1,8	0,2–0,6	прессованные	440	330	18	1050
					530	400	11	—
Д18	2,2–3,0	0,2–0,5	—	Проволока	300	170	24	700

В сплавах, дополнительно легированных Mg, помимо  $\theta$ -фазы образуется еще  $S$ -фаза ( $Al_2CuMg$ ) с ромбической кристаллической решеткой (564 НВ). Выделение этих фаз и приводит к резкому упрочнению сплава.

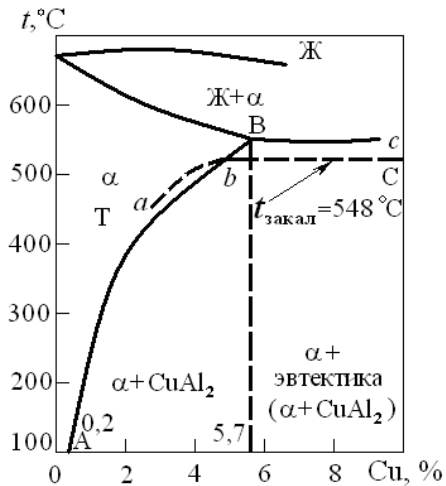


Рис. 4. Левый участок диаграммы состояния сплавов Al–Cu

Увеличение содержания магния приводит к повышению прочности сплавов. Так, разница в свойствах сплавов Д16 (1,2–1,8 % Mg) и Д18 (0,2–0,5 % Mg) особенно значительна после упрочняющей термической обработки, состоящей из закалки и естественного старения.

При закалке сплавы Д16 и Д18 нагревают до 495–505 °С, сплав Д1 — до 505–510 °С, затем охлаждают в воде при 40 °С. После закалки структура состоит из пересыщенного твердого раствора и нерастворимых фаз, образуемых примесями. При естественном старении происходит образование зон, богатых медью и магнием. Старение продолжается 5–7 суток. Длительность старения значительно сокращается при увеличении температуры выше 40 °С и особенно — до 100 °С.

Введение марганца повышает стойкость дуралюминов против коррозии, а присутствие фазы  $Al_{12}Mn_2Cu$  в виде дисперсных частиц повышает температуру рекристаллизации и улучшает механические свойства. В качестве примесей в дуралюмине присутствует железо и кремний. Железо, образуя соединение  $(Mn, Fe)Al_6$ , кристаллизующееся в виде грубых пластин, понижает прочность и пластичность дуралюмина. Кроме того, железо образует соединение  $Al_2Cu_2Fe$ , нерастворимое в алюминии. В этом соединении железо связывает медь, вследствие чего снижается эффект упрочнения при старении, поэтому содержание железа не должно превышать 0,5–0,7 %.

Кремний образует фазы  $Mg_2Si$  и  $Al_xMg_5Cu_4Si_4$  (*W*-фазы), которые растворяются в алюминии и при последующем старении упрочняют сплав. Однако упрочнение от  $Mg_2Si$  и *W*-фаз невелико, поэтому примесь кремния уменьшает количество основных упрочняющих фаз и тем самым способствует снижению прочности. При одновременном присутствии Fe и Si (в десятых долях процента) образуются химические соединения  $\alpha$  (Al–Fe–Si) и  $\alpha$  (Al–Fe–Si–Mn), не содержащие основных легирующих элементов (Cu и Mg). Эти соединения снижают пластичность дуралюмина, но в меньшей степени, чем фазы, содержащие железо.

Для упрочнения дуралюминов остальных марок, как правило, тоже применяют закалку при  $500^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением в воде. Нагрев до более высоких температур вызывает пережог, т. е. окисление и частичное оплавление металла по границам зерен, что резко снижает прочность и пластичность. При закалке дуралюмина важно обеспечить высокую скорость охлаждения, поэтому охлаждение проводят в холодной воде. Закалкой фиксируется перенасыщенный твердый раствор на базе алюминия. Даже незначительный распад твердого раствора в процессе охлаждения с выделением интерметаллидных фаз по границам зерен снижает сопротивление интеркристаллитной коррозии. Структура закаленного дуралюмина состоит из пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора и нерастворимых соединений железа (см. рис. 3, в).

Закаленные дуралюмины подвергаются естественному старению, которому предшествует двух-, трехчасовой инкубационный период, способствующий увеличению их коррозионной стойкости. Понижение температуры закалки замедляет старение, а повышение — наоборот, увеличивает скорость процесса, но снижает пластичность и сопротивление коррозии. При старении в начальный период в структуре сплава образуются зоны повышенной концентрации меди — так называемые зоны Гинье — Престона. В этих зонах кристаллическая решетка алюминия искажена, из-за чего в кристаллах возникают большие напряжения, что способствует увеличению прочности и твердости материала.

Увеличение времени старения (выдержки) приводит к укрупнению зон Гинье — Престона, а затем к выделению мельчайших частиц  $\text{CuAl}_2$  ( $\theta$ -фазы) или частиц  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  ( $S$ -фазы), если сплав легирован магнием, и к завершению процесса дисперсионного упрочнения. Максимальная прочность достигается через 4–5 суток.

После такой термообработки сплавы обладают лучшей пластичностью и менее чувствительны к концентраторам напряжений.

Дуралюмин, изготавливаемый в листах, для защиты от коррозии подвергают лакированию, т. е. покрывают тонким слоем алюминия высокой чистоты (не ниже 99,5 %), Толщина слоя должна составлять 4 % от толщины листа. Следует иметь в виду, что лакирование заметно снижает прочность дуралюмина.

Дуралюмин хорошо деформируется в горячем и холодном состояниях.

Прессованные полуфабрикаты из сплавов Д1 и Д16 значительно прочнее, чем листы, по причине пресс-эффекта. Для повышения коррозионной стойкости дуралюмин подвергают электрохимическому оксидированию (анодированию). Дуралюмины удовлетворительно обрабатываются резанием в закаленном и состаренном состоянии, хорошо свариваются точечной сваркой и не свариваются сваркой плавлением из-за склонности к образованию трещин. Из сплава Д16 изготавливают обшивки, шпангоуты, стрингеры и лонжероны самолетов, силовые каркасы, строительные конструкции, кузова грузовых автомобилей и т. д. Применение алюминиевых сплавов существенно снижает массу машины (конструкции), поэтому они широко применяются в авиастроении и автомобилестроении. Так, из сплава Д1 изготавливают лопасти винтов, из сплава Д16 — несущие элементы фюзеляжей самолетов, а сплав Д18 является одним из основных заклепочных материалов.

### *Сплавы авиаль (АВ)*

Название сплавов авиаль произошло от сокращенного — авиационный алюминий. Это группа сплавов системы Al–Mg–Si с небольшими включениями других элементов (Mn, Cr, Cu), которые уступают дуралюминам по прочности, но обладают хорошей пластичностью в холодном и горячем состояниях (табл. 4).

Авиаль удовлетворительно обрабатывается резанием после закалки и старения, сваривается контактной и дуговой сваркой. Он обладает высокой сопротивляемостью коррозии, но склонен к межкристаллитной коррозии. При повышенных требо-

ваниях к коррозионной стойкости содержание меди в сплаве снижают до 0,1 %.

Таблица 4

**Химический состав и свойства сплава авиаль (АВ) после закалки и естественного старения**

Марка сплава	Содержание легирующего элемента, мас. %				Вид полуфабриката	Механические свойства		
	Cu	Mg	Mn	Si		$\sigma_{B,2}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
АВ	0,1–0,5	0,45–0,9	0,15–0,35	0,5–1,2	Прессованные прутки, профили	196	255	15

К этим сплавам применяют закалку с 515–525 °С с охлаждением в воде, а затем их подвергают старению естественному или старению искусственному при 160 °С в течение 12 часов. При увеличении перерыва между временем закалки и началом искусственного старения прочность сплава после старения уменьшается. Упрочняющей фазой в авиале является соединение  $Mg_2Si$ . Из сплава АВ изготавливают различные полуфабрикаты (листы, трубы и т. д.), используемые для элементов конструкций, несущих умеренные нагрузки, а также лопасти винтов вертолетов, кованые детали двигателей, рамы, двери и т. д., для которых требуется высокая пластичность в холодном и горячем состояниях.

*Высокопрочные алюминиевые сплавы*

К высокопрочным алюминиевым сплавам относятся сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu, которые могут содержать добавки марганца, хрома или циркония. Их маркируют буквой В. Типичными представителями этой группы являются сплавы В93, В95, В96 (табл. 5).

Эти сплавы отличаются высоким временным сопротивлением (600–700 МПа) и близким к нему по значению пределом текучести.

Таблица 5

**Химический состав и свойства высокопрочных алюминиевых сплавов  
после закалки и искусственного старения**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %					Вид полуфабриката	Механические свойства			
							$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %	НВ
	Zn	Cu	Mg	Mn	Cr		МПа			
В95	5–7	1,4– 2	1,8– 2,8	0,2– 0,6	0,01– 0,25	Листы, плиты Прутки прессованные	540	470	10	1500
							600	560	8	1500
В96	7,6– 8,6	2,2– 2,8	2,5– 3,2	0,2– 0,5	0,01– 0,25	Прутки прессованные	700	650	7	1900

Легирующие элементы образуют фазы, обладающие переменной растворимостью в алюминии. При старении после закалки из твердого раствора происходит выделение упрочняющих фаз  $MgZn_2$ ,  $Al_2Mg_3Zn$  (*T*-фаза),  $Al_2CuMg$  (*S*-фаза) и др. в виде тонкодисперсных частиц, которые также увеличивают коррозионную стойкость и эффект старения сплава. При увеличении содержания цинка и магния прочность сплавов повышается, а их пластичность и коррозионная стойкость понижаются. Добавки хрома и марганца улучшают коррозионную стойкость.

Для достижения требуемых прочностных свойств сплавы закалывают с 460–470 °С с последующим охлаждением в воде и подвергают искусственному старению при 135–145 °С в течение 16 часов. По сравнению с дуралюминами эти сплавы обладают большей чувствительностью к концентраторам напряжений и пониженной коррозионной стойкостью под напряжением. У них меньше предел выносливости и сопротивляемость к повторным статическим нагрузкам. Профили из сплава В95 значительно прочнее листов. Это результат пресс-эффекта, который обусловлен присутствием в сплаве марганца и хрома.

Сплавы обладают хорошей пластичностью в горячем состоянии и легко деформируются в холодном состоянии после отжига. Листы из сплава В95 плакируют сплавом алюминия

с 0,9–1,3 % Zn для повышения коррозионной стойкости. Сплав В95 хорошо обрабатывается резанием и сваривается точечной сваркой. Его применяют в самолетостроении для нагруженных конструкций, таких как обшивка, стрингеры, шпангоуты, лонжероны, работающих длительное время при  $T \leq 100–120$  °С, а также для силовых каркасов строительных сооружений. Сплав В96 используют для изготовления прессованных и кованных изделий. Он рекомендуется для сжатых зон конструкций, для деталей без концентраторов напряжений.

#### *Алюминиевые сплавы дляковки и штамповки*

Это сплавы системы Al+Cu+Mg, их типичными представителями являются АК4-1, АК4-2, АК6, АК8 (табл. 6).

Таблица 6

**Химический состав и свойства алюминиевых сплавов  
дляковки и штамповки после закалки и искусственного старения**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %				Вид полуфабриката	Механические свойства			
						$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	НВ
	Cu	Mg	Mn	Si		МПа	%		
АК6	1,8–2,6	0,4–0,8	0,4–0,8	0,7–1,2	Покковки	400	299	12	1000
АК8	3,9–4,8	0,4–0,8	0,4–1	0,6–1,2		480	380	9	1350

Маркируют данные сплавы буквами АК. Сплавы этого типа отличаются высокой пластичностью, стойкостью к образованию горячих трещин при горячей пластической деформации и удовлетворительными литейными свойствами, позволяющими получать качественные слитки. Еще ковочные сплавы называют теплостойкими (типичный их представитель АК4-1). Кроме основных легирующих элементов, они содержат марганец и кремний. В их состав могут быть дополнительно введены никель, титан и железо, которые повышают температуру рекристаллизации и жаропрочность состаренных сплавов до 300 °С.

Ковочные сплавы подвергают закалке и последующему старению. Ковку и штамповку сплавов проводят при 450–475 °С. Их подвергают закалке при 520±5 °С (сплав АК6) или при 505±5 °С (сплав АК8) с охлаждением в воде и старению при 150–165 °С в течение 6–15 часов. Упрочняющими фазами при старении являются соединения  $Mg_2Si$ ,  $CuAl_2$  и  $Al_xMg_3Cu_5Si_4$  (*W*-фаза). Сплавы АК6 и АК8 хорошо обрабатываются резанием и удовлетворительно свариваются контактной и аргонодуговой сваркой. Сплавы склонны к коррозии под напряжением и межкристаллитной коррозии.

Сплав АК6 используют для деталей сложной формы и средней прочности, изготовление которых требует высокой пластичности в горячем состоянии. Из него делают подмоторные рамы, стыковые узлы, пояса лонжеронов, лопасти винтов вертолетов и т. д. Сплав АК8 менее технологичен, чем АК6.

#### *Жаропрочные (теплостойкие) алюминиевые сплавы*

К данной группе сплавов относятся широко применяемые сплавы системы  $Al-Cu-Mg-Fe-Ni$  типа АК4-1, АК4-1ч, АК2-2ч, Д20. Содержание легирующих металлов в сплавах данной группы может составлять: 1,9–2,5 %  $Cu$ , 1,2–1,8 %  $Mg$ , 0,8–1,4 %  $Fe$ , 0,8–1,4 %  $Ni$  (табл. 7). Эти сплавы имеют средний уровень прочности, но отличаются повышенной жаропрочностью, особенно при длительных нагревах.

Установлено, что легирующие добавки, сильно искажающие кристаллическую решетку твердого раствора, способствуют повышению жаропрочности алюминиевых сплавов в меньшей степени, чем добавки, значительно усиливающие прочность межатомной связи без существенного искажения кристаллической решетки. При длительном воздействии высокой температуры и нагрузки наибольшее сопротивление пластическому деформированию будет у твердых растворов с максимальной прочностью межатомной связи и с минимальным искажением кристаллической решетки. Поэтому, чем выше планируется температура, при которой длительное время будет работать но-



вый сплав, тем сильнее должна быть межзатомная связь между основной сплава и легирующими элементами, имеющими низкий коэффициент диффузии в твердом алюминии.

Таблица 7

**Химический состав и свойства жаропрочных (теплостойких) алюминиевых сплавов после закалки и естественного старения**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %					Вид полуфабриката	Механические свойства			
	Cu	Mg	Mn	Si	др. элементы		$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	НВ
							МПа			
АК4-1	1,9–2,5	1,4–1,8	–	0,35	0,8–1,4 Fe 0,8–1,4 Ni 0,02–0,1 Ti	Прутки пресованные, профили	275	422	13	115
Д20	6–7	–	0,4–0,8	–	0,1–0,2 Ti $\leq 0,2$ Zr		245	392	12	100

Особенно повышает жаропрочность сплавов легирование элементами переходной группы, которые способствуют увеличению сил межзатомной связи с алюминием, устойчивости зон Гинье — Престона метастабильных фаз, а также росту и коагуляции стабильных фаз. Все это увеличивает торможение движения дислокаций, что повышает жаропрочность сплавов.

Важнейшими структурными факторами, влияющими на жаропрочность алюминиевых сплавов, являются:

- количество и характер распределения дефектов кристаллической решетки и их взаимодействие между собой и с атомами легирующих элементов;
- величина зерна твердого раствора, протяженность и состояние их границ;
- количество, температура и форма кристаллизации эвтектики;
- количество, величина и форма кристаллизации частиц вторых фаз, их расположение, а также их взаимодействие с твердым раствором в процессе нагрева;

— устойчивость твердого раствора, скорость формирования и укрупнения продуктов его распада.

В отличие от дуралюминов основные сплавы этого типа содержат примерно в два раза меньше меди, но дополнительно легированы железом и никелем, которые образуют с алюминием нерастворимое тройное соединение  $\text{FeNiAl}_9$ , которое обеспечивает улучшение механических свойств при повышенных температурах (150–175 °С). Вместе с тем, железо и никель снижают пластичность и вязкость разрушения вследствие значительной гетерогенизации структуры за счет присутствия нерастворимой фазы  $\text{FeNiAl}_9$ .

Поэтому был разработан сплав АК2–2ч с пониженным содержанием железа и никеля, но с добавкой циркония, что в конечном итоге позволило повысить на 30–40 % характеристики разрушения и сохранить такие же высокие жаропрочные свойства, как и у сплава АК4–1ч.

Другими упрочняющими фазами в жаропрочных (теплостойких) сплавах являются соединения  $\text{CuAl}_2$  ( $\theta$ -фаза),  $\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu}$  ( $S$ -фаза),  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  и  $\text{Al}_6\text{CuNi}$ . При частичном распаде твердого раствора они выделяются в виде дисперсных частиц, устойчивых против коагуляции, что обеспечивает повышенную жаропрочность.

Так, высокая жаропрочность сплава Д20 достигается благодаря повышенному содержанию меди, а также марганца и титана, замедляющих диффузионные процессы. Кроме того, титан задерживает процесс рекристаллизации.

Все сплавы данной группы обладают высокими технологическими свойствами при литье и горячей деформации (ковке, штамповке, прокатке, прессовании). Из них методом непрерывного литья можно отливать слитки диаметром до 1100 мм, изготавливать крупногабаритные плиты, листы, прессованные профили, поковки, штамповки.

Горячая деформация полуфабрикатов из сплава АК4 и АК4–2 проводится при 350–450 °С, а из сплава АК4–1 — при 350–

370 °С. Ковка и штамповка могут проводиться как на молотах, так и на прессах. Допустимая деформация за один нагрев составляет соответственно 50 и 60–70 %.

Жаропрочные сплавы применяют для изготовления деталей поршневых двигателей (поршни, лопатки, крыльчатки, колеса компрессора, воздухозаборники и др.), длительно работающих при температурах до 200–250 °С.

Сплавы АК4–1, АК-1ч применяются как основной конструкционный материал для самолетов (плиты, листы, пресованные и кованные полуфабрикаты) с длительным ресурсом работы при температурах до 150 °С.

#### *Сверхлегкие алюминиево-литиевые сплавы*

Одним из важнейших требований к материалам, работающим в области самолето- и ракетостроения, является снижение полетной массы машин. Решение этой задачи подтолкнуло конструкторов к созданию алюминиевых сплавов с добавками лития, как самого легкого из металлов ( $\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$ ). Так появился новый класс перспективных сплавов — сверхлегкие алюминиево-литиевые сплавы, сочетающих в себе малую плотность, повышенный модуль упругости, достаточно высокую прочность и коррозионную стойкость. Их применение очень актуально в аэрокосмической технике, т. к. позволяет создавать летательные аппараты меньшей массы и с более высокими летными характеристиками (дальность, грузоподъемность, экономичность).

Литий растворим в алюминии ограничено (до 4,2 мас. % при 600 °С). Каждый процент лития снижает плотность алюминиевого сплава на 3 %, повышает модуль упругости на 6 % и обеспечивает значительное упрочнение при закалке и искусственном старении.

В настоящее время разработаны сплавы систем Al–Cu–Li (ВАД23) и Al–Mg–Li (01420), а также режимы их упрочнения при термической обработке. В сплавах этого типа при искус-

ественном старении достигается большее упрочнение, чем при естественном старении. Сплавы имеют прочность, близкую к прочности дуралюминов ( $\sigma_B \approx 400$  МПа), но значительно меньшую плотность. Они обладают высокой технологической пластичностью, особенно при деформации. Из них могут быть получены все виды деформированных полуфабрикатов, включая фольгу.

Сплавы системы Al–Mg–Li являются самыми легкими из известных алюминиевых сплавов (на 12 % легче сплава D16 и на 15 — сплава B95). Такое существенное снижение плотности объясняется тем, что оба легирующих элемента легче алюминия. Выделением, влияющим на упрочнение Al–Mg–Li-сплава 01420 при старении, является  $Al_3Li$  ( $\delta$ -фаза). Сплав 1420 и его сварные соединения обладают высокими антикоррозионными свойствами, близкими к свойствам сплава AMг6 системы Al–Mg.

Известно, что модуль упругости сплавов обычно изменяется приблизительно аддитивно в зависимости от модуля упругости компонентов и их содержания в сплаве. Сплавы Al–Mg–Li имеют аномально высокий модуль упругости: на 4 % выше, чем у дуралюмина, хотя модуль упругости самого лития крайне низкий. Благодаря сочетанию низкой плотности, высокого модуля упругости, коррозионной стойкости и хорошей свариваемости применение сплавов Al–Mg–Li в аэрокосмической технике непрерывно расширяется.

#### 1.2.2.2. Литые алюминиевые сплавы

Литые алюминиевые сплавы имеют буквенно-цифровую маркировку, в которой первая буква «А» означает металлическую основу сплава (алюминий), последующие буквы — основные легирующие компоненты («К» — кремний, «М» — медь, «Ц» — цинк, «Mг» — магний, «Кд» — кадмий и др.), а цифры — среднее содержание компонентов. Одновременно может ис-

пользоваться и старая маркировка сплавов, которая включает буквы «АЛ» (алюминиевый литейный) и порядковый номер.

Из этих сплавов получают фасонное литье отливкой в земляные или металлические формы, либо применяют литье под давлением, поэтому они должны обладать высокой жидкотекучестью, малой склонностью к образованию горячих трещин и пористости в сочетании с хорошими механическими свойствами, сопротивлением коррозии. Для обеспечения высокого уровня литейных свойств необходим минимальный эффективный интервал кристаллизации. Высокими литейными свойствами обладают сплавы с эвтектической структурой. В связи с этим содержание легирующих элементов в литых сплавах выше, чем в деформируемых. Чаще применяют сплавы Al–Si, Al–Cu, Al–Mg, Al–Cu–Si и др., которые дополнительно легируют небольшим количеством меди и магния, кремния, марганца, никеля, хрома. Для измельчения зерна, а следовательно, улучшения механических свойств в сплавы вводят модифицирующие добавки титана, циркония, бора, ванадия и др.

Литые алюминиевые сплавы обладают высокой склонностью к окислению и насыщению водородом, что приводит к таким видам брака в отливках, как газовая пористость, шлаковые и оксидные включения. Поэтому при разработке технологии плавки и изготовлении фасонных отливок любым из способов литья необходимо учитывать особенности отдельных групп алюминиевых сплавов.

Многие отливки из алюминиевых сплавов подвергаются термической обработке. В зависимости от характера отливки и условий ее работы используют один из видов термической обработки.

*Режим 1.* Искусственное старение при  $175 \pm 5$  °С в течение 5–20 часов без предварительной закалки. При литье многих сплавов (АЛ3, АЛ4, АЛ5) в сырую песчаную форму или кокиль происходит частичная закалка, поэтому старение повышает их прочность и улучшает обработку резанием.

*Режим 2.* Отжиг при  $\sim 300^\circ\text{C}$  в течение 5–10 часов. Охлаждение при отжиге производят на воздухе. Отжиг применяют для снятия литейных напряжений, а также остаточных напряжений, вызванных механической обработкой. Отжиг несколько повышает пластичность.

*Режимы 3 и 4.* Закалка и естественное старение. Температура закалки  $510\text{--}520^\circ\text{C}$  для сплавов АЛ1, АЛ7 и  $535\text{--}545^\circ\text{C}$  для сплавов АЛ4, АЛ9, АЛ19 и др. Так как после закалки отливки выдерживают достаточно длительное время при комнатной температуре, данный режим практически соответствует закалке и естественному старению.

*Режим 5.* Закалка и кратковременное (2–3 ч) искусственное старение обычно при  $150\text{--}175^\circ\text{C}$ . При данной температуре и продолжительности процесс старения полностью не заканчивается, поэтому после такой обработки отливки приобретают высокую прочность при сохранении повышенной пластичности.

*Режим 6.* Закалка и полное искусственное старение при  $200^\circ\text{C}$  в течение 3–5 часов. Старение при повышенной температуре по сравнению с предыдущим режимом придает наибольшую прочность, но пластичность при этом снижается.

*Режим 7.* Закалка и стабилизирующий отпуск при  $230^\circ\text{C}$  для сплавов АЛ9, АЛ5, АЛ1 и при  $250^\circ\text{C}$  для сплава АЛ19 — в течение 3–10 часов. Этот вид обработки используют для стабилизации структуры и объемных изменений отливки при сохранении достаточной прочности.

*Режим 8.* Закалка и смягчающий отпуск при  $240\text{--}260^\circ\text{C}$  в течение 3–5 часов. Высокая температура отпуска заметно снижает прочность, но повышает пластичность и стабильность размеров.

### *Сплавы Al–Si (силумины)*

Представителями силуминов являются сплавы системы Al–Si, содержащие 10–13 % кремния (табл. 8). Хорошие литейные свойства (высокая жидкотекучесть, малая усадка, низкая склонность к горячим трещинам, высокая плотность от-

ливок и др.), объясняемые наличием в их структуре большого количества эвтектики, а также удовлетворительные механические и технологические характеристиками делают эти сплавы очень распространенными.

Таблица 8

**Химический состав и типичные механические свойства  
некоторых силуминов**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %				Вид термической обработки, номер режима	Механические свойства		
						$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %
	Mg	Si	Mn	др. элементы		МПа		
АЛ2	—	19–13	—	—	2	176,5	88	5
АЛ4	0,17–0,3	8–10,5	0,25–0,5	$\leq 0,15$ Ti $\leq 0,1$ Вe	1	176,5	137	2
					6	255	196	4
АЛ9	0,2–0,4	6–8	—	$\leq 0,15$ Ti $\leq 0,1$ Вe	4	196	137	5
					5	216	157	3

Среди силуминов наиболее распространен сплав АЛ2, содержащий 10–13 % Si и обладающий высокой коррозионной стойкостью. Этот сплав содержит в своей структуре эвтектику  $\alpha$ +Si и нередко — первичные кристаллы кремния (рис. 5, а).

Кремний при затвердевании эвтектики выделяется в виде грубых кристаллов игольчатой формы, которые играют роль внутренних надразов в пластичном  $\alpha$ -твердом растворе. Такая структура обладает низкими механическими свойствами (рис. 5, а).

Для измельчения структуры эвтектики и устранения избыточных кристаллов кремния силумины модифицируют натрием (0,05–0,08 %) путем присадки к расплаву смеси солей 67 % NaF и 33 — NaF. В присутствии натрия происходит смещение линий диаграммы состояния Al–Si и заэвтектический (эвтектический) сплав АЛ2 (11–13 % Si) становится доэвтектическим (рис. 6).

В этом случае в структуре сплава вместо избыточного кремния появляются кристаллы  $\alpha$ -раствора (рис. 5, б). Эвтектика

приобретает более тонкое строение и состоит из мелких кристаллов  $\beta$  (Si) и  $\alpha$ -твердого раствора. В процессе затвердевания кристаллы кремния обволакиваются пленкой силицида натрия ( $\text{Na}_2\text{Si}$ ), которая затрудняет их рост. Такие изменения структуры улучшают механические свойства сплава (рис. 5, б).

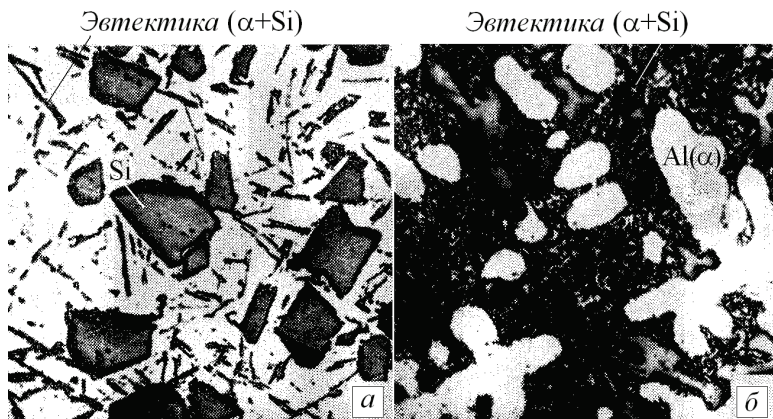


Рис. 5. Микроструктура силумина (x250):  
 а — до модифицирования (заэвтектический сплав);  
 б — после модифицирования (доэвтектический сплав)

Сплав АЛ2 не подвергают упрочняющей термической обработке. Доэвтектические сплавы АЛ4 и АЛ9, дополнительно легированные магнием, могут упрочняться кроме модифицирования термической обработкой. Упрочняющей фазой служит  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . При одновременном введении магния и меди могут образовываться фазы  $\text{CuAl}_2$  и  $\text{Al}_x\text{Mg}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$  ( $W$ -фаза), которые содействуют эффекту упрочнения литых сплавов при старении.

Силумины могут содержать малые добавки и других легирующих элементов. Так титан и цирконий измельчают зерно силуминов. Марганец повышает антикоррозионные свойства. Никель и железо повышают жаропрочность.



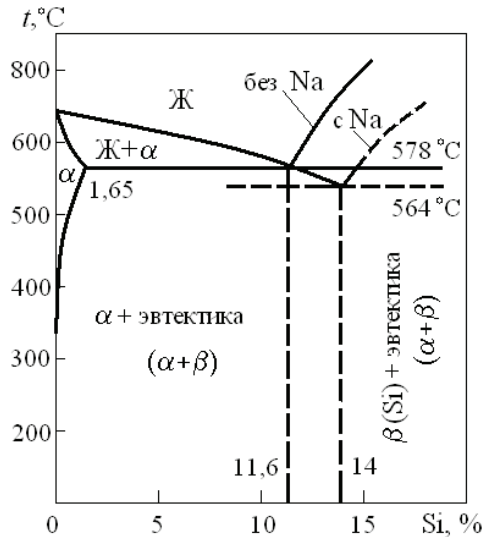


Рис. 6. Диаграмма состояния Al-Si

Средненагруженные детали из сплава АЛ4 подвергают только искусственному старению (*режим 1*), а крупные нагруженные детали ответственного назначения (корпуса компрессоров, картеры, блоки и поршни цилиндров и др.) — закалке и искусственному старению (*режим 6*). Когда важна высокая пластичность и стабильность размеров, после закалки производят отпуск при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3–5 часов.

Силумины марок АЛ2, АЛ4, АЛ9 обладают высокой жидкотекучестью, хорошей герметичностью, достаточной механической прочностью, хорошо обрабатываются резанием и свариваются, хорошо сопротивляются коррозии и устойчивы к образованию горячих трещин. Сплав АЛ2 применяется для изготовления тонкостенных деталей сложной формы при литье в землю. Из него делают корпуса различных агрегатов и приборов. Сплав АЛ9 применяется для изготовления деталей средней нагруженности, но сложной конфигурации (тонкостенные отливки слож-

ной формы), а также для деталей, подвергающихся сварке. Силумины сравнительно легко обрабатываются резанием. Заварку дефектов можно проводить газовой и аргонодуговой сваркой.

Разновидность силуминов — *цинковые силумины* — по своим литейным свойствам не уступают обычным силуминам. Преимуществом их является то, что высокие механические свойства достигаются не в результате термической обработки, а путем легирования силумина цинком, вызывающим самопроизвольное упрочнение сплава. Используется этот сплав для изготовления отливок сложной формы картеров, блоков двигателей внутреннего сгорания.

### Сплавы Al—Cu

Сплавы системы CuAl<sub>2</sub> (АЛ7, АЛ12, АЛ19) после термической обработки имеют высокие механические свойства при комнатной и повышенной температурах и хорошо обрабатываются резанием (табл. 9).

Таблица 9

**Химический состав и типичные механические свойства некоторых сплавов системы Al—Cu**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %			Вид термической обработки, номер режима	Механические свойства		
	Cu	Mn	др. элементы		σ <sub>B</sub>	σ <sub>0,2</sub>	δ, %
					МПа		
АЛ7	4–5	–	≤0,2 Ti	4	235	157	7
				5	255	196	3
АЛ19	4,5–5,3	0,6–1,0	0,15–0,35 Ti	4	314	177	9
				5	353	245	5

Но их литейные свойства (большая усадка, склонность к образованию горячих трещин и др.) и коррозионная стойкость низкие. Сплав АЛ7 используют для отливки небольших деталей простой формы (арматура, кронштейны, головки цилиндров маломощных двигателей воздушного охлаждения и т. п.).

Этот сплав склонен к хрупкому разрушению вследствие выделения по границам зерен грубых частиц  $\text{CuAl}_2$  и  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , поэтому его применяют в закаленном состоянии (*режим 4*), когда эти соединения переведены в твердый раствор. Если отливок требуется повышенная прочность, то после закалки их подвергают искусственному старению при  $150^\circ\text{C}$  в течение 2–4 часов (*режим 5*).

В сплаве АЛ19, кроме  $\text{CuAl}_2$ , образуются фазы  $\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu}$  и  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , располагающиеся по границам зерен твердого раствора. Присутствие в твердом растворе марганца и образование по границам интерметаллидных фаз повышают жаропрочность сплава. Титан измельчает зерно. Упрочнение сплава достигается закалкой и старением при  $175^\circ\text{C}$  в течение 3–5 часов (*режимы 5 и 6*). Отливки из сплавов  $\text{CuAl}_2$  по причине низкой коррозионной устойчивости защищают анодированием.

### Сплавы Al–Mg

Сплавы системы Al–Mg (АЛ8, АЛ13, АЛ27, АЛ22, АЛ29) имеют низкие литейные свойства, т. к. не содержат эвтектики (табл. 10).

Таблица 10

**Химический состав и типичные механические свойства некоторых сплавов системы Al–Mg**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %		Вид термической обработки, номер режима	Механические свойства		
				$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %
	Mg	др. элементы		МПа		
АЛ8	9,5–11,5	$\leq 0,07$ Ti; $\leq 0,07$ Вe; $\leq 0,2$ Zr	5	343	167	10
АЛ27	9,5–11,5	0,05–0,15 Ti; 0,05–0,22 Zr; 0,05–0,15 Вe;	4	353	176	18

Их характерной особенностью является хорошая коррозионная стойкость, повышенные механические свойства и обрабатываемость резанием. Добавление к сплавам 9,5–11,5% Mg

и других модифицирующих добавок (Ti, Zr) улучшает механические свойства сплавов, а добавка бериллия уменьшает окисляемость расплава, что позволяет вести плавку без защитных флюсов.

Сплавы АЛ8 и АЛ27 предназначены для отливок, работающих во влажной атмосфере, например в судостроении и авиации. Структура сплавов состоит из  $\alpha$ -твердого раствора и грубых включений частиц  $Al_3Mg_2$ , которые располагаются по границам зерен, охрупчивая сплав. В связи с этим сплавы АЛ8 и АЛ27 применяют после закалки при 430 °С с охлаждением в масле при 40–50 °С и выдерживают при температуре закалки в течение 12–20 часов, что обеспечивает растворение частиц  $Al_3Mg_2$  в  $\alpha$ -твердом растворе и получение после закалки однородного твердого раствора. Добавление к сплавам Al–Mg до 1,5% Si (сплавы АЛ13, АЛ22) улучшает литейные свойства в результате образования тройной эвтектики.

Сплавы этой системы применяют в судостроении и авиации. Так из наиболее распространенных сплавов АЛ8 и АЛ13 изготавливают подверженные коррозионным воздействиям детали морских судов и детали, работающие при высоких температурах (головки цилиндров мощных двигателей воздушного охлаждения).

### *Жаропрочные алюминиевые сплавы*

Большое влияние на жаропрочность литейных алюминиевых сплавов оказывают скорость кристаллизации отливок и режим термической обработки, которые могут сильно изменять фазовый состав, величину и характер расположения структурных составляющих в деталях. Изменяя те или иные технологические параметры, можно воздействовать как на структурные, так и на физико-химические характеристики сплава, что в определенных пределах обуславливает изменение его жаропрочности.

На жаропрочность алюминиевых сплавов сильно влияют количество, размеры и характер распределения вторых фаз.

На повышение жаропрочности алюминиевых сплавов наиболее сильно влияют содержащие переходные металлы металлические соединения:  $Al_6Mn$ ,  $Al_7Cr$ ,  $Al_9FeNi$ ,  $Al_{12}Mn_2Cu$ ,  $Al_6Cu_3Ni$  и др. Эти соединения устойчивы при повышенных температурах, мало взаимодействуют с твердыми растворами, их частицы не склонны к укрупнению и коагуляции. Они препятствуют передвижению дислокаций. Дислокации внутри зерен твердого раствора вынуждены обходить их с образованием петель или путем переползания. Но в обоих случаях дислокации перемещаются под воздействием значительно больших напряжений, чем при скольжении.

Жаропрочность гетерофазной смеси в сильной степени зависит от жаропрочности каждой из составляющих фаз. Считается, что присутствие в сплавах жаропрочной избыточной фазы способствует повышению жаропрочности сосуществующего с ней твердого раствора, а присутствие нежаропрочной избыточной фазы понижает высокотемпературную жаропрочность сосуществующего раствора и всей смеси. Поэтому для обеспечения высокой жаропрочности избыточная фаза должна быть тугоплавкой, сложной по строению и не содержать в своем составе металл-растворитель.

В значительной мере жаропрочность алюминиевых сплавов определяется структурой эвтектики и температурой ее плавления. С повышением температуры плавления эвтектики ее вклад в жаропрочность сплава увеличивается. Так как кристаллизация эвтектики происходит в последнюю очередь, она окружает зерна первичного твердого раствора, образуя между ними эвтектические прослойки. В структуре многокомпонентных алюминиевых сплавов содержатся сложные эвтектики. Если отдельные составляющие эвтектики кристаллизуются в виде тонких игл, то роль эвтектики в упрочнении границ зерен может стать даже отрицательной, так как в этом случае составляющие эвтектики являются концентраторами напряжений. Наиболее благоприятна разветвленная форма кристаллизации устойчивых со-

единений, входящих в состав эвтектики. Этим обеспечивается надежное блокирование зерен твердого раствора. В системе Al–Cu–Ni такой эвтектикой является, например, тройная эвтектика  $\alpha + \text{Al}_3(\text{CuNi})_2 + \text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}$ .

Экспериментальные данные показывают: сравнительно жаропрочными могут быть лишь те сплавы, которые отвечают по составу устойчивым первичным твердым растворам, комплексно легированным элементами с низким коэффициентом диффузии. К таким элементам относятся переходные металлы. Повышенной жаропрочностью обладают сложнелегированные эвтектические сплавы алюминия АЛ25, АЛ26, АЛ30.

Существенно воздействовать на жаропрочность позволяют скорость кристаллизации отливок, зависящая от способа литья, и режимы термической обработки. В промышленных условиях в процессе литья с повышенной скоростью кристаллизации диффузия компонентов сплава не успевает полностью пройти. Обычно в отливках при комнатной температуре фиксируется метастабильное состояние пересыщенного твердого раствора. Поэтому структура и фазовый состав литых сплавов обычно существенно отличаются от указанных в диаграмме равновесного состояния.

Важной особенностью сплавов алюминия с переходными металлами является образование при повышенных скоростях кристаллизации пересыщенных твердых растворов на основе алюминия, содержание легирующих компонентов в которых может во много раз превосходить предельную растворимость, указанную в равновесных диаграммах состояния. Исследования показывают, что комплексное легирование медью, никелем и марганцем (или кобальтом) соответствует значительному повышению жаропрочности сплавов.

Наибольшее применение среди жаропрочных литых сплавов получил сплав АЛ1, из которого изготавливают поршни, головки цилиндров и др. детали, работающие при температурах 275–300 °С (табл. 11).

Таблица 11

**Химический состав и типичные механические свойства  
некоторых жаропрочных литейных алюминиевых сплавов**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %				Вид термической обработки, номер режима	Механические свойства		
	Mg	Mn	Cu	др. элементы		$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
						МПа		
АЛ1	1,25–1,75	–	3,75–4,5	1,75–2,25 Ni; 0,15–0,25 Cr;	5	255	196	0,6
					7	216	177	1,2
АЛ21	0,8–1,3	0,15–0,25	4,6–6	0,1–0,25 Cr; 2,6–3,6 Ni	2	206	–	1,2
					7	216	196	1,5

Структура литого сплава АЛ1 состоит из  $\alpha$ -твердого раствора, содержащего Cu, Mg, Ni, и избыточных фаз  $Al_2CuMg$  и  $Al_6Cu_3Ni$ . Отливки применяют поле закалки и кратковременного старения при 175 °С (*режим 5*), поршни подвергают закалке и старению при 290 °С (*режим 7*). При закалке S-фаза растворяется в  $\alpha$ -твердом растворе.

Добавочное легирование сплава АЛ1 кремнием (1,5–2 %) улучшает литейные свойства (сплав АЛ20). Для увеличения жаропрочности и измельчения структуры сплав АЛ20 легирован железом (до 1,7 %), титаном, хромом и марганцем. Структура сплава АЛ20 состоит из  $\alpha$ -твердого раствора, избыточных фаз  $CuAl_2$ ,  $Al_5SiFe$ ,  $Al_3Ti$ ,  $Al_xMg_5Cu_4Si_4$  и фазы, содержащей марганец и хром. Для стабилизации размеров и снятия внутренних напряжений сплав подвергают отжигу при 300 °С (*режим 2*). Для достижения максимальной жаропрочности отливки закаливают и подвергают старению при 230 °С (*режим 7*). Такую обработку применяют к деталям, длительно работающим при 250–270 °С.

Для изготовления крупногабаритных деталей, работающих при 300–350 °С, применяют сплав АЛ21. Отливки сложной формы из этого сплава подвергают отжигу при 300 °С. Для получения более высоких механических свойств отливки закаливают

с 525 °С в горячей воде и подвергают стабилизирующему отпуску при 300 °С (*режим 7*).

### 1.2.2.3. Подшипниковые алюминиевые сплавы

За последнее время в нашей стране и за рубежом резко возросло использование алюминиевых подшипниковых сплавов. Они обладают достаточной усталостной прочностью, коррозионной стойкостью в маслах, имеют сравнительно высокую задиростойкость и хорошие антифрикционные свойства. Эти качества во многом определили тенденцию замены ими антифрикционных сплавов на свинцовой и оловянной основе, а также свинцовистой бронзы.

Подшипниковые сплавы применяются как антифрикционные материалы, в качестве которых они имеют ряд положительных особенностей, таких как высокая теплопроводность, обеспечивающая лучшую сохранность смазочных материалов узла трения; низкий модуль упругости, обеспечивающий хорошие условия работы машин с повышенным прогибом вала; относительно высокая прочность, обеспечивающая восприятие больших нагрузок на подшипник и усталостную прочность; широкий диапазон легирования, обеспечивающий возможность создания подшипника для разных условий работы; хорошая технологичность, позволяющая изготавливать подшипники посредством литья, прессования, прокатки и т. д.; низкая плотность и высокая коррозионная стойкость сплавов при работе в масляных средах.

Подшипниковые сплавы весьма разнообразны по составу (табл. 12). Основными компонентами сплавов являются олово, медь, никель, кремний, образующие с алюминием гетерогенные структуры.

Чем больше в сплаве олова, тем выше его антифрикционные свойства. Однако в литых сплавах содержание олова не должно превышать 10–12 %, т. к. образующаяся грубая сетка оловяни-



стой составляющей снижает износостойкость и сопротивление усталости при повышении температуры. В деформированных сплавах оловянистая составляющая располагается в виде отдельных включений внутри зерен, что дает возможность увеличить содержание олова и значительно улучшить антифрикционные свойства. Из алюминиевых сплавов, легированных оловом, изготавливают тяжелонагруженные подшипники скольжения в автомобилестроении, а также в судовом и общем машиностроении.

Таблица 12

**Химический состав и типичные механические свойства  
некоторых антифрикционных алюминиевых сплавов**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %				Механические свойства		
	Sn	Cu	Ni	Si	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	НВ
АО3-1	2–4	0,8–1,2	42	1,7–2,1	108	2	42
АО9-2	8–10	2,0–2,5	0,8–1,2	0,3–0,7	147	4,5	55
АО20-1	17–23	0,7–1,2	–	–	108	30	30
АН-2,5	–	–	2,7–3,3	–	118	20	35

Кроме олова, в эти сплавы вводят другие элементы с низкой температурой плавления, такие как свинец ( $t_{пл} = 327,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) или кадмий ( $t_{пл} = 321 \text{ }^\circ\text{C}$ ), либо добавки графита, что повышает их сопротивление к схватыванию при сухом или полужидкостном трении. Цинк и магний, имеющие повышенную растворимость в алюминии, вводятся для повышения прочности и нагрузочной способности материала.

Наибольшее применение из алюминиевых подшипниковых материалов получил сплав АСМ. По антифрикционным свойствам он близок к свинцовой бронзе, но превосходит ее по коррозионной стойкости и технологичности. Сплав АСС-6–5 содержит в своем составе 5% Pb, что придает ему высокие противозадирные свойства. Подшипники скольжения из спла-

вов АСМ и АСС-6-5 применяют взамен бронзовых в дизельных двигателях.

Алюминиевые сплавы АОЗ-1 и АО9-2 применяют для отливки монометаллических деталей — вкладышей и втулок толщиной более 10 мм, подшипников, шарниров и др. Но поскольку алюминиевые сплавы характеризуются более высоким коэффициентом теплового расширения, чем чугуны и стали, то подшипники из алюминиевых сплавов в практике машиностроения применяются ограниченно. И более широкое распространение здесь получили биметаллические материалы, представляющие собой слой алюминиевого сплава, нанесенный на стальное основание. Такие биметаллы обеспечивают надежную работу узлов трения при больших нагрузках до 2030 МПа и высоких скоростях скольжения до 20 м/с. Сплавы АО20-1 и АН-2,5 предназначаются для получения биметаллической ленты со сталью методом прокатки с последующей штамповкой вкладышей.

За последние годы в связи с появлением тяжелонагруженных двигателей в автомобилестроении, тракторостроении, транспортном машиностроении появилась острая необходимость в материалах подшипников, обладающих повышенной задиростойкостью. В связи с этим в России, Японии, Англии и Америке разрабатываются алюминиево-оловянные сплавы, содержащие до 30 и даже 40 % олова. Так, например, при работе тяжелонагруженных скоростных подшипниках на рабочую поверхность сплавов АОЗ-1, АО9-2 и АН2,5 наносится 0,02–0,03 мм слой олова или другого мягкого металла. Такие подшипники могут работать при нагрузке не более 1960–2940 МПа и окружной скорости 15–20 м/с.

Также отрабатывается технология изготовления сплавов, содержащих свинец. Такие сплавы обладают способностью хорошо сопротивляться задиру при ультратонких смазочных слоях, однако эта особенность достигается наиболее полно при содержании 14 % Pb. В России разработан метод получения алюминиево-свинцовых (до 30 % Pb) сплавов из гранул. Отливка

гранул производится во вращающемся стакане с круглыми отверстиями при частоте вращения 1500 об/мин. Струя разбивается на капли, которые через отверстия попадают в воду и кристаллизуются.

Последующее прессование гранул производят различными способами. Хорошие результаты были получены при прессовании на шнековых прессах. Прессованные заготовки достаточно хорошо обрабатываются давлением и соединяются с помощью прокатки со стальными полосами для последующего изготовления биметаллических подшипников. Эти сплавы используются в тракторо- и тепловозостроении.

#### 1.2.2.4. Спеченные алюминиевые сплавы

Методами порошковой металлургии изготавливают спеченные алюминиевые сплавы (САС) и спеченные алюминиевые порошковые сплавы (САП).

Материалы на основе алюминия, полученные таким способом, обладают по сравнению с литейными сплавами более высокой прочностью, стабильностью свойств при повышенных температурах и коррозионной стойкостью.

##### *а) спеченные алюминиевые порошковые сплавы (САП)*

Материалы из спеченных алюминиевых порошков (САП) состоят из мельчайших частичек алюминия и его оксида  $Al_2O_3$ . Частицы оксида алюминия эффективно тормозят движение дислокаций и повышают прочность сплава. Содержание оксида алюминия в САП колеблется от 6–9% (САП1) до 18–22% (САП4). Чем больше содержится оксида алюминия, тем выше предел прочности. Так для САП1 он составляет 294–314 МПа, а для САП4 — 430–450 МПа. Относительное удлинение соответственно снижается от 5–8% до 1,5–2,0%. По сравнению с другими алюминиевыми сплавами материалы САП обладают высокой жаропрочностью при длительном нагреве до 500 °С.

Длительная прочность  $\sigma_{100}$  для сплавов САП1 и САП2 при 500 °С составляет 44–54 МПа.

Порошок для спекания получают из технически чистого алюминия распылением с последующим измельчением гранул в шаровых мельницах. Технологический процесс получения изделий из САП состоит из операций изготовления заготовок и последующей механической обработки. Заготовки получают брикетированием порошка (холодным или с подогревом) с последующим спеканием при 590–620 °С и давлении 260–400 МПа.

По стойкости к воздействию температуры материалы из САП превосходят жаропрочный алюминиевый сплав ВД17.

Спеченные алюминиевые порошки марок САП-1 САП-4 применяют для изготовления повышенной прочности и коррозионной стойкости деталей, эксплуатируемых при рабочих температурах до 500 °С.

#### *б) спеченные алюминиевые сплавы (САС)*

Когда путем литья и обработки давлением трудно получить соответствующий сплав, то применяют спеченные алюминиевые сплавы (САС). Сплавы САС содержат большое количество легирующих элементов. Например САС1 содержит 25–30 % Si, 5–7 — Ni и остальное — Al. Этот сплав применяют для деталей приборов, работающих в паре со сталью при температуре 20–200 °С, которые требуют сочетания низкого коэффициента линейного расширения и малой теплопроводности.

В настоящее время используют гранулированные алюминиевые сплавы с небольшим содержанием  $Al_2O_3$ , и высоким содержанием легирующих переходных металлов (Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zr, Ti, V и др.), в малой степени растворимые алюминием. Гранулы — литые частицы диаметром 1–4 мм. Капли жидкого металла для образования гранул охлаждаются в воде ( $10^3$ – $10^6$  °С/с), что позволяет получить сильно пересыщенные твердые растворы. В процессе нагрева (400–450 °С) при изго-

товлении из гранул деформированных полуфабрикатов твердый раствор распадается с выделением дисперсных частиц интерметаллидов, которые упрочняют сплав.

Среди представителей этой группы материалов можно назвать сплав САС-1, содержащий 25–30 % олова и 7 % никеля, применяемый взамен более тяжелых материалов в приборостроении и машиностроении.

*в) пеноалюминий*

Пеноматериалы представляют собой новый класс металлических сплавов, содержащих более 60 % закрытых пор, которые подобно традиционным высокопористым материалам, например на основе полимеров, обладают способностью гасить акустические и электромагнитные волны, энергию механического удара и взрывной волны. В свою очередь пеноматериалы в 10–50 раз превосходят полимеры по прочностным характеристикам. Они не горят, плавают в воде, не гигроскопичны и не выделяют ядовитых продуктов реакции при нагреве выше температуры плавления металлического сплава.

Благодаря стоимости, широте применения и другим привлекательным свойствам, присущим алюминию, пеноалюминий является фаворитом среди различных типов существующих на сегодняшний день пенометаллов (рис. 7).

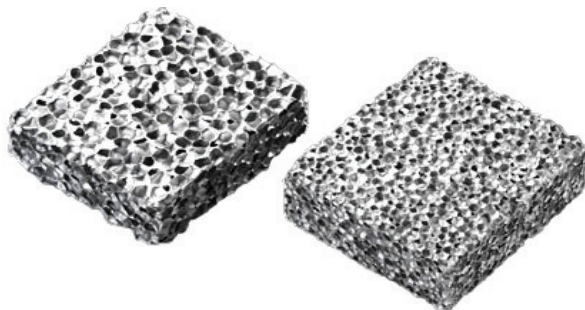


Рис. 7. Внешний вид пеноалюминия

Алюминий легок уже сам по себе и при этом хорошо поддается обработке плавлением или в твердом виде. Пенообразование дополнительно облегчает материал. Пеноалюминий является ячеистым материалом с закрытой пористостью, размер пор в зависимости от параметров технологии может изменяться от долей миллиметра до 20–30 и более мм. Плотность пеноалюминия регулируется в пределах от 1,5 до 0,3 и менее г/см<sup>3</sup>.

Существует три способа получения пеноалюминия: *порошковый, вспенивание из расплава и литейный*.

При порошковом способе для производства пеноалюминия в качестве исходного материала используют порошки алюминия или алюминиевых сплавов, которые смешивают с порофором — веществом, выделяющим при нагреве и разложении газ (например, гидрид титана TiH<sub>2</sub> в количестве не более 1%). Подготовленную смесь уплотняют путем горячего прессования, в результате которого получается предварительная заготовка в виде прутка или профиля. Полученный полуфабрикат подвергают операции вспенивания путем нагрева до температуры, близкой к температуре плавления используемого сплава (600–660 °С в течение 30–45 мин). При этой температуре выделяющийся в результате термического разложения порофора газ образует в металле пенную структуру. Время нагрева заготовки до заданной температуры составляет от 15 до 20 мин. Дополнительно делается выдержка при данной температуре около 10–15 мин, чтобы произошло полное разложение порофора и образовалась пористая структура.

После достижения желаемого увеличения объема материал охлаждают. В процессе охлаждения происходит стабилизация пенной структуры. При этом образуются закрытые поры. Плотность полученного порошковым способом пеноалюминия может составлять от 0,4 до 1 г/см<sup>3</sup>.

К достоинствам метода относятся возможность широко варьировать химический состав сплава, однородность структуры, возможность получить изделие различной формы (плиты, листы, полосы). К недостаткам — групповая обработка, высокая

стоимость гидрида титана, потенциальная взрыво- и пожароопасность процесса на выполняемых технологических операциях засыпки, смешения и пересыпки смесей в емкость из-за пиррофорности алюминиевых порошков.

При осуществлении способа вспенивания из расплава в расплав алюминия добавляют для повышения вязкости частицы оксида алюминия и карбида кремния. Пенная структура формируется за счет вдувания в расплав газа с помощью импеллера. В качестве пенообразующего газа используют инертный или кислородсодержащий газ. Возникающая на поверхности пена поступает на конвейерную ленту и прокатывается через валки, после чего образуется вспененная плита. Ее пористость может варьироваться от 80 до 97 %. При этом способе размер пор колеблется от 5 до 25 мм.

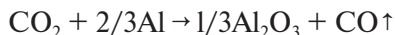
К достоинствам метода относятся непрерывность процесса и его высокая производительность. К недостаткам — малая дисперсия пузырьков и малая пористость, высокая стоимость карбида кремния SiC, вынесение газом на свободную поверхность расплава части вспенивающего газа и, как следствие, увеличение расхода порообразующего вещества, большой размер ячеек (обычно больше 3 мм), что частично ограничивает их использование для создания тонких панелей.

При литейном способе пеноалюминий получают пакетным литьем алюминиевого сплава. В сплав в качестве загустителя добавляют кальций в количестве 1,5 мас. %. Вспенивание осуществляется с помощью гидрида титана TiH<sub>4</sub> (1,5 мас. %). Плотность такого пеноалюминия составляет 7–9 % от плотности металла. Диаметр ячейки составляет 4–5 мм.

К достоинствам метода можно отнести то, что процесс контролируем, а плотность получаемого изделия низкая. К недостаткам относится высокая стоимость металлического кальция и гидрида титана.

Как уже было сказано, для вспенивания алюминия чаще всего используют гидриды металлов IV группы — порошкообраз-

ный гидрид титана  $TiH_2$  или гидрид циркония, а также карбонат кальция, который при повышении температуры распадается на твердый оксид кальция и углекислый газ. Пузыри газа, образующиеся в расплавленном металле, лопаются и распадаются, выдавая больше активного  $CO_2$  в металл, который активно реагирует с алюминием, образуя в свою очередь угарный газ и оксид алюминия в виде пленки:



Оксид алюминия, также как и титан, образующийся в результате распада гидрида титана, является загустителем. Загустители повышают вязкость сплава, в результате чего образующиеся пузырьки газа не выходят на поверхность, а остаются в расплаве и образуют пенную структуру.

Структура пеноалюминия представляет собой разветвленную сеть твердых перегородок или пластин, формирующих ребра и грани пор (рис. 8).

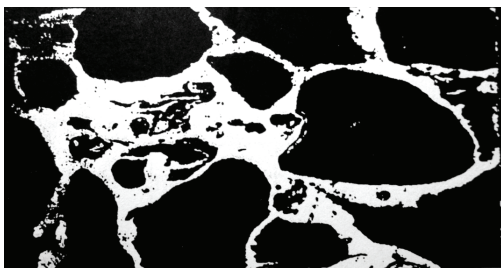


Рис. 8. Структура пеноалюминия:  
светлое поле — твердые перегородки; темное поле — поры

Перегородки имеют толщину 100–300 мкм. Их химический состав близок к составу вспененного материала, т. е. к составу алюминиевого сплава. Поры пеноалюминия заполнены газом. В зависимости от используемого пенообразователя это может быть углекислый газ или водород.



Характерной особенностью пеноалюминия, полученного методом порошковой металлургии, является присутствие в межпоровых стенках сетки наноразмерных оксидных включений, которые, в зависимости от состава порошкового сплава, соответствуют  $Al_2O_3$  либо другим более сложным оксидам. Эти частицы являются остатками разрушенного при прессовании и прокатке заготовок оксидного слоя, всегда присутствующего на поверхности частиц порошков алюминия и его сплавов.

Как и у всех пенометаллов, у пеноалюминия есть два свойства, которые отличают его от твердых металлов и изделий из них. Первое — это наличие двух фаз, составляющих пору: твердый металл, образующий перегородку, и газ, заполняющий объем поры. Именно присутствие в одном материале двух фаз — металлической и газовой — придает пенометаллам уникальный комплекс свойств, который сочетает в себе и свойства металла и свойства газа. Второе отличие — возможность технологическими приемами в одном изделии формировать области с различной плотностью при постоянном химическом составе материала.

По сравнению с плотным алюминием пеноалюминий обладает и новыми свойствами. Он поглощает три вида энергии: акустическую, электромагнитную и ударную. Таким образом, ячеистая структура материала (а на поры может приходиться от 10 до 90 %) придает алюминию энергопоглощающие свойства, которыми он не обладал при 100 % плотности.

Экспериментальные данные показывают, что до частоты 10 МГц пеноалюминий экранирует электромагнитное излучение не хуже кремнистой стали, будучи в 2,5 раза легче ее, а при частотах более 10 МГц превосходит ее в 2 раза. Соответственно, конструкция может быть облегчена в 5 и более раз.

Прочностные свойства пеноалюминия зависят от его плотности, марки алюминиевого сплава и термообработки. По электро- и теплопроводности он занимает промежуточное положение между проводниками и изоляторами.

Характеристики звукопоглощения пеноалюминием зависят от толщины листа, спектра распределения размеров и формы пор, наличия микропор в стенках ячеек. Наиболее эффективно поглощается звук с частотой 500–1000 Гц. Коэффициент звукопоглощения пеноалюминия может достигать 85 %.

Особенно важные свойства приобретают полые конструкции, заполненные пеноалюминием. Они поглощают энергию удара в несколько раз эффективнее, чем сплошная или пустотелая деталь (бамперы, стойки жесткости и т. д.).

Кроме того, материал хорошо обрабатывается пилением, сверлением, фрезерованием, обточкой. В качестве способов соединения могут быть использованы склеивание, пайка или специальная сварка. В отличие от ячеистых бетонов и древесностружечных плит у пеноалюминия низкая гигроскопичность (1–3 %), что обуславливает морозостойкость и отсутствие трещин при перепаде температур. Его не нужно пропитывать антисептиками и антипиренами против гниения. Пеноалюминий относится к классу негорючих материалов и сохраняет собственный вес в течение 24 часов при температуре 800 °С. На его поверхность хорошо наклеиваются различные декоративные материалы, он хорошо воспринимает краску.

Уникальный набор свойств пеноалюминия раскрывает широкие возможности для его применения. В строительстве и в разных отраслях промышленности пеноалюминий обеспечивает пожаробезопасность, тепло- и звукопоглощение, полную экологическую безопасность. Также широко применяется за рубежом в качестве отделочного материала стен и потолков, т. к. обладает малым удельным весом. При этом имеет конструктивно привлекательные возможности. Фирма Tenn использует данный материал как наполнитель для легких и шумопоглощающих дверей, устанавливаемых в помещениях, имеющих источники внутреннего шумового давления в помещении. В энергетике пеноалюминий обеспечивает за счет экранирования и поглощения электромагнитных колебаний резкое снижение уровня

вредных живому организму излучений от крупных и мелких электроподстанций, электроустановок и излучателей. В машиностроении использование пеноалюминия позволяет разрабатывать виброизоляционные конструкции, которые обеспечивают резкое снижение распространения возникающих вибраций за счет эффекта вибродемпфирования, создавая условия бесшумной работы оборудования. В дорожном строительстве материал обеспечивает изготовление легких, долговечных и эффективных шумозащитных стенок. В бронетехнике пеноалюминий находит применение в форме многослойных кусков для защиты днища бронемшины или других ее частей от подрыва, шумопоглощающих вставок в двери и кузова. Из данного материала также перспективно изготавливать наружные и внутренние перегородки, полы пассажирских железнодорожных вагонов и вагонов метро, судов различных классов и назначений. В настоящее время для этого обычно используют дерево, ДСП или ДВП, трудногорючую фанеру, пластик. Эти перечисленные материалы относятся к классу горючих материалов, выделяющих при нагреве и горении отравляющие вещества, что полностью исключается при использовании пеноалюминия. Кроме того, при использовании пеноалюминия снижается уровень шума и вибрации в замкнутом пространстве пассажирского вагона. Пеноалюминий в 4,5 раза прочнее трудногорючей фанеры и легче ее на 14,6 мас. %

В автомобилестроении применение пеноалюминия решает вопросы повышения безопасности пассажиров за счет установки энергопоглощающих вставок за бампером и снижения уровня шума в салоне, за счет звукопоглощающих элементов, снижения веса автомобиля за счет сэндвичевых конструктивных деталей из пеноалюминия. Изделия в виде сэндвичевых конструкций обладают всем набором уникальных свойств пеноалюминия и приобретают дополнительные свойства такие, как достаточная механическая прочность за счет плакирования пеноалюминия пластичными металлами — нержавеющей ста-

лю, титаном, алюминием. Это дает возможность использовать их в конструкциях в виде легких несущих балок, полов, дверей, перекрытий и энергопоглощающих ловушек в тоннелях, на крутых поворотах для потерявших управление автомобилей др. Перспективной конструкцией на основе пеноалюминия является ограждения различного типа и назначения. Ограждающие изделия из пеноалюминия делают двух типов. Первый тип изделий, предназначенный для защиты людей и оборудования от ударных нагрузок, основан на свойстве пеноалюминия равномерно распределять во времени ударные нагрузки, достигать высоких степеней неупругих деформаций сжатия (до 85 %) при постоянной нагрузке за счет уплотнения пеногранул, заполняющих конструкцию. Например это может быть бампер автомобиля вместе с полимерной пеной. Аналога конструкциям с такими свойствами нет. Второй тип ограждающих изделий — это стационарные или съемные кожухи, предназначенные для комплексного поглощения акустических и электромагнитных видов энергии, возникавших при работе различного вида оборудования, особенно в закрытых помещениях.

Преимущество использования в таких конструкциях пеноалюминия перед другими материалами заключается в высоких коэффициентах поглощения (до 85 %) вредных излучений при одновременной негорючести, экологической безопасности и легкости конструкции.

### 1.3. Медь и ее сплавы

#### **1.3.1. Медь: свойства и применение**

Медь Cu — элемент первой группы Периодической системы элементов с атомным номером 29 и атомной массой 63,546. Это пластичный металл золотистого розовато-красного цвета. Со-

держание меди в земной коре составляет  $(4,7-5,5) \cdot 10^{-3} \%$ . Среди цветных металлов по объему потребления медь занимает второе место после алюминия. Медь кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке и не имеет полиморфных превращений. На воздухе при наличии влаги и углекислого газа медь медленно окисляется, покрываясь пленкой так называемой патины зеленого цвета, которая является основным карбонатом меди  $(\text{CuOH})_2 \text{CO}_3$ . Эта пленка в определенной мере защищает медь от дальнейшей коррозии.

Медь устойчива во многих агрессивных органических средах: спиртах, фенольных смолах, органических кислотах и др. Однако она легко растворяется в концентрированной серной, азотной и соляной кислотах. Медь плохо сопротивляется воздействию аммиака, щелочных и цианистых соединений. В кислороде медь окисляется уже при комнатной температуре, а с азотом практически не взаимодействует даже при высоких температурах.

Техническую медь подразделяют на марки М00б (99,99 %), М00 (99,96 %), М0 (99,93 %), М1 (99,9 %), М2 (99,7 %), М3 (99,5 %) и М4 (99,0 %), т. е. на марки, содержащие различное количество примесей. Техническую медь применяют в виде листов, труб, проволоки. В литом состоянии медь используют лишь в случаях, когда необходима высокая электро- и теплопроводность. Обычно для проводников электрического тока применяют медь марок М0 и М1, а для электроники и электротехники — вакуумную М00 или бескислородную медь М0 б, которая к тому же обладает высокой пластичностью. В продовольственном машиностроении используют медь марки М3. Из нее изготавливают маслопроводы, испарители, емкости варочной аппаратуры.

Чистая медь обладает высокой электропроводностью (на втором месте после серебра), пластичностью, коррозионной стойкостью в пресной и морской воде, а также в ряде химических сред. Медь принято считать эталоном электрической проводимости и теплопроводности по сравнению с другими металлами.

ми. Характеристики этих свойств меди принимаются за 100 %, в то время как у алюминия, магния и железа они составляют соответственно 60, 40 и 17 % от соответствующих свойств меди. Характеристика основных свойств меди приведена ниже.

### Основные физико-механические свойства меди

Свойства	Значение
Плотность $\rho$	8,92 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления $T_{пл}$	1083 °С
Температура кипения $T_{кип}$	2567 °С
Теплота плавления $\Delta H_{пл}^{\circ}$	205 Дж/г
Теплопроводность $\lambda$ при 20–100 °С	390 Вт/(м К)
Удельная теплоемкость $C_p$ при 20–100 °С	0,375 Дж/(г·К)
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при 0–100 °С	16,8 К <sup>-1</sup>
Удельное электросопротивление $R \cdot 10^8$ при 20–100 °С	1,724 Ом·м
Температурный коэффициент электросопротивления при 20–100 °С	4,3·10 <sup>-3</sup> К <sup>-1</sup>
Предел прочности при растяжении $\sigma_B$ : мягкой меди (в отожженном состоянии) твердой меди (в нагартованном состоянии)	90–215 МПа 280–360 МПа
Относительное удлинение $\delta$ : мягкой меди (в отожженном состоянии) твердой меди (в нагартованном состоянии)	60 % 6 %
Твердость по Бринеллю НВ: мягкой меди (в отожженном состоянии) твердой меди (в нагартованном состоянии)	45 МПа 110 МПа
Предел текучести $\sigma_T$ : мягкой меди (в отожженном состоянии) твердой меди (в нагартованном состоянии)	60–75 МПа 280–340 МПа
Ударная вязкость КСU	630–470 Дж/см <sup>2</sup>
Модуль сдвига $G$	42–46 ГПа
Модуль упругости $E$ : мягкой меди (в отожженном состоянии) твердой меди (в нагартованном состоянии)	117–126 ГПа 122–135 ГПа
Температура рекристаллизации	180–300 °С

Свойства	Значение
Температура горячей деформации	750–1050° С
Температура красного каления	630–680 (700) °С
Температура литья	1150–1250° С
Линейная усадка	2,1 %

Примеси оказывают значительное влияние на свойства меди и что очень важно — на ее электропроводность. При наличии даже небольшого количества примесей электропроводность резко падает. Поэтому для проводов применяют электролитическую медь марок МЗ, содержащую 99,5% Cu, М2 — 99,7%, М1 — 99,9% Cu, М0 — 99,95%, М00 — 99,99% Cu (ГОСТ 859-2001).

Для повышения прочности проводов, например трамвайных и троллейбусных, их дополнительно наклепывают или легируют кадмием в количестве около 1%. Электропроводность при этом уменьшается на 10%, но прочность увеличивается почти в 2 раза.

Вредными примесями, снижающими механические и технологические свойства меди и ее сплавов, являются висмут и свинец, сера и кислород. Висмут и свинец почти нерастворимы в меди и образуют легкоплавкие эвтектики по границам зерен, что способствует краснотомкости меди и ухудшает способность к горячей деформации. Из-за отрицательного влияния на пластичность меди содержание в ней висмута не должно превышать 0,002%.

Сера с медью образует эвтектику Cu–Cu<sub>2</sub>S, обладающую повышенной хрупкостью. Особо вредной примесью является кислород, образующий даже в небольших количествах хрупкую эвтектику Cu–Cu<sub>2</sub>O по границам зерен. При нагреве металла с включениями эвтектики в атмосфере, содержащей водород, который диффундирует в глубь меди, проявляется ее так называемая водородная болезнь. В результате реакции Cu<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>=2Cu+H<sub>2</sub>O пары воды создают высокое давление в порах, из-за чего возможно образование трещин.

Медь и ее сплавы имеют удовлетворительную технологичность. Медь хорошо деформируется, хорошо сваривается точечной и роликовой сваркой, но плохо обрабатывается резанием. Наиболее надежный способ соединения медных изделий — пайка твердыми и мягкими припоями. Твердые припои изготавливают на основе меди и цинка с добавкой серебра. Их температура плавления составляет 600–1000 °С. Мягкие припои изготавливают из сплавов олова со свинцом. Их температура плавления 200–300 °С.

### 1.3.2. Сплавы меди: состав, свойства и применение

Из-за низких значений предела текучести и высокой стоимости чистая медь как конструкционный материал не применяется. Около половины производимой меди используется в электро- и радиотехнике, а вторая половина идет на получение *медных сплавов*.

Медные сплавы устойчивы против коррозии, обладают хорошими антифрикционными, технологическими и механическими свойствами и широко используются в качестве конструкционных материалов. По технологическим характеристикам медные сплавы могут быть литейными и деформируемыми, термически упрочняемыми и неупрочняемыми. По химическому составу их подразделяют на *латуни* и *бронзы*.

К *латуням* относят сплавы, в которых главным легирующим элементом является цинк, а к *бронзам* — сплавы меди с другими легирующими элементами. В деформируемых латунях не указывается содержание цинка, а в деформируемых бронзах — содержание меди, их концентрации определяются по разности.

Латуни принято маркировать буквой Л, бронзы — буквами Бр. После этих обозначений стоит перечень букв, указывающих на присутствие легирующих элементов в сплаве, и лишь затем цифры, показывающие их примерное содержание в массовых процентах. Элементы обозначаются следующими буквами и их соче-



таниями: А — алюминий, О — олово, Ц — цинк, Мц — марганец, Мг — магний, Ж — железо, Б — бериллий, Х — хром, Ф — фосфор, С — свинец. Содержание цинка в латунях, а также содержание меди в бронзах определяют по сумме концентраций элементов, указанных в марке. Например в латуни, маркированной как ЛН65-5, а цифра 65 соответствует содержанию меди, цифра 5 — содержанию никеля, содержание цинка определяется как разность  $100 - (65 + 5) = 30$ . Другой пример: латунь ЛЖМц-59-1-1 содержит, %: Cu — 59, Fe — 1, Мп — 1 и остальное — Zn.

В легированной бронзе, маркированной как БрАЖС7-1,5-1,5, содержится, %: Al — 7, Fe — 1,5, Pb — 1,5 и Cu — 90 ( $100 - 7 - 1,5 - 1,5 = 90$ ). Или же БрОФ6,5-0,15 — бронза, содержащая, %: Sn — 6,5, P — 0,15, а остальное — медь.

Порядок чисел в обозначениях марок деформируемых и литейных сплавов различен. В марках *деформируемых* латуней и бронз числа отделяются друг от друга дефисом, ставятся в конце обозначения и расположены в той же последовательности, что и буквы, например ЛАЖ60-1-1 или БрОЦ4-3.

В *литейных* латунях и бронзах содержания всех компонентов сплавов в процентах, в том числе содержание цинка, приведены сразу же после обозначающих их букв. Содержание меди в литейных сплавах определяется по разности от 100 %. Например, ЛЦ16К4 — литейная латунь, содержащая, %: Zn — 16, Si — 4, остальное — медь. Бронза БрО5Ц5С5 — литейная бронза, содержащая, %: Sn — 5, Zn — 5, Pb — 5, остальное — медь.

### 1.3.2.1. Латуни

Двойные или многокомпонентные сплавы меди, в которых основным легирующим элементом является цинк, называют латунями. По сравнению с медью латуни обладают более высокой прочностью, коррозионной стойкостью, лучшими литейными свойствами, имеют более высокую температуру рекристаллизации. Кроме того, латуни — наиболее дешевые медные сплавы.

В системе Cu–Zn образуется шесть твердых растворов:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ , но практическое применение имеют сплавы, содержащие до 45 % цинка, где существуют либо  $\alpha$ -, либо ( $\alpha+\beta$ )-фазы. Фаза  $\alpha$  представляет собой твердый раствор Zn в Cu, а  $\beta$ -фаза — электронное соединение CuZn с электронной концентрацией  $3/2$ . При низких температурах  $\beta$ -фаза упорядочивается и переходит в так называемую  $\beta'$ -фазу — соединение  $Cu_5Zn_8$  с электронной концентрацией  $21/13$ . На рис. 9 приведена левая часть диаграммы состояния системы Cu–Zn, содержащая область однофазных ( $\alpha$ )- и двухфазных ( $\alpha+\beta$ )-латуней.

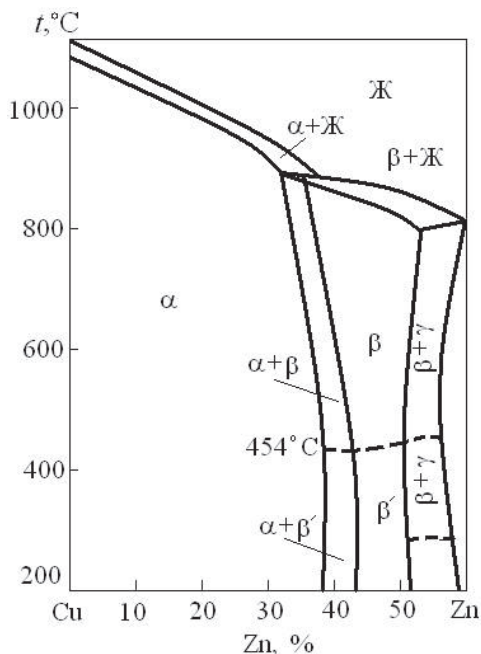


Рис. 9. Диаграмма состояния системы Cu–Zn (левая часть)

Однофазная  $\alpha$ -латунь представляет собой твердый раствор цинка в меди с ГЦК-решеткой и может содержать до 39 % цинка.

Однофазная  $\alpha$ -латунь характеризуется высокой пластичностью. Температурная зависимость растворимости цинка в  $\alpha$ -фазе имеет необычный характер, так как с понижением температуры она не уменьшается, а растет. При  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в  $\alpha$ -фазе растворяется 32,5 % цинка, при  $454\text{ }^\circ\text{C}$  — 39 %, а при дальнейшем понижении температуры до комнатной она снижается до 36 %. Поэтому закалкой можно получить однофазные латуни, содержащие до 39 % цинка.

При содержании более 39 % цинка в структуре сплава проявляется  $\beta$ -фаза — электронное соединение  $\text{CuZn}$ . Существуют две модификации  $\beta$ -фазы: выше  $454\text{--}486\text{ }^\circ\text{C}$  устойчива гомогенная пластичная  $\beta$ -фаза, имеющая неупорядоченное расположение атомов, ниже этих температур существует более твердая и хрупкая  $\beta'$ -фаза — электронное соединение  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , характеризующаяся упорядоченным расположением атомов меди и цинка.

Латуни достаточно пластичны (рис. 10), хорошо поддаются горячей и холодной обработке, в том числе хорошо обрабатываются давлением.

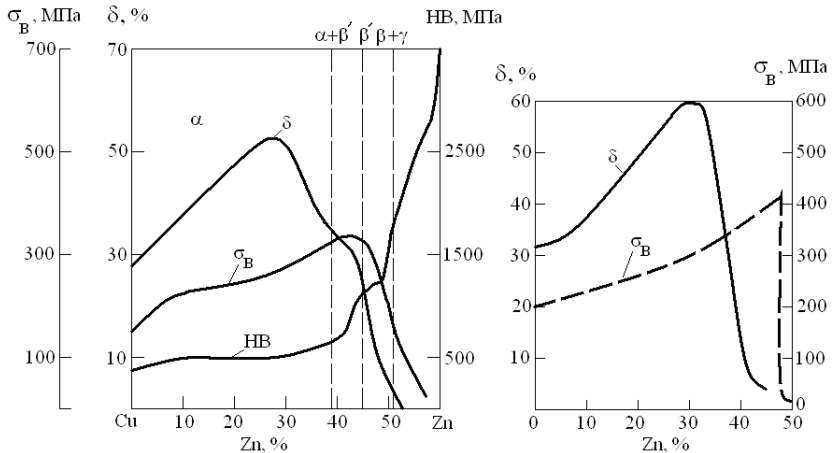


Рис. 10. Зависимость прочностных и пластических свойств латуней от содержания цинка

Однофазные  $\alpha$ -латуни высокопластичны и хорошо деформируются в холодном состоянии. При 300–700 °С они обнаруживают провал пластичности и становятся хрупкими, поэтому в этой области температур  $\alpha$ -латуни деформировать нецелесообразно. Двухфазные ( $\alpha+\beta'$ )-латуни малопластичны при умеренных и комнатных температурах из-за хрупкости  $\beta'$ -фазы ( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ), поэтому обработку давлением двухфазных латуней лучше проводить при температурах выше 468 °С, когда устойчивой становится не  $\beta'$ -фаза, а пластичная  $\beta$ -фаза ( $\text{CuZn}$ ), в присутствии которой низкая пластичность  $\alpha$ -фазы не проявляется.

Двухфазные ( $\alpha+\beta'$ )-латуни лучше деформируются при нагреве выше температуры ( $\beta\leftrightarrow\beta'$ )-превращения (температура  $\beta\leftrightarrow\beta'$  составляет 454 °С). Обычно их деформируют при температуре несколько выше 700 °С.

Двухфазные ( $\alpha+\beta$ )-латуни могут содержать до 45 % цинка. Так как  $\beta'$ -фаза, существующая при комнатной температуре, имеет большую хрупкость и твердость, то двухфазные латуни по сравнению с однофазными менее пластичны, но более прочны и износостойки.

В отличие от равновесного состояния  $\beta'$ -фаза практически появляется уже при концентрации цинка более 30 %. Поэтому в сплавах, содержащих менее 30 % цинка, увеличение его концентрации повышает и прочность, и пластичность. При увеличении содержания цинка выше 30 % пластичность сплавов начинает уменьшаться, но после появления в структуре значительных количеств  $\beta'$ -фазы происходит резкое падение пластичности. Прочность при увеличении содержания цинка до 45 % растет, а потом также резко падает. При дальнейшем увеличении содержания цинка (области  $\beta$ ,  $\alpha+\beta$  и т. д.) прочность и пластичность сохраняют свои низкие значения.

Бинарные однофазные  $\alpha$ -латуни редко легируют дополнительно другими элементами. Обычно они представляют собой двойные сплавы меди с цинком. В марках этих латуней (Л62, Л68, Л80, Л90) числа показывают содержание меди. Чем боль-

ше цинка в латуни, тем ниже ее стоимость, потому что цинк дешевле меди. Из однофазных  $\alpha$ -латуней холодным деформированием изготавливают ленты, гильзы патронов, трубки теплообменников, проволоку.

Бинарные двухфазные латуни легируют алюминием, железом, марганцем и др. элементами. Все эти элементы, кроме никеля, уменьшают растворимость цинка в меди и расширяют область существования  $(\alpha + \beta)$ -фаз. Поэтому легированные латуни, как правило, двухфазны. Введение же никеля увеличивает растворимость цинка в латуни, и такие латуни чаще всего остаются однофазными. Легирование бинарных латуней, как правило, повышает их прочность и снижает пластичность. Исключение составляет свинец, образующий легкоплавкие эвтектики по границам зерен. В  $\alpha$ -латунях присутствие свинца приводит к горячеломкости. В двухфазных латунях действие свинца совсем другое, там происходит перекристаллизация  $(\alpha + \beta)$ -фазы, в результате которой образовавшийся по границам прежних зерен  $\alpha$ -фазы эвтектоид оказывается внутри вновь формирующихся зерен и вредное действие свинца снижается. Свинец в этом случае вводят специально, т. к. он играет положительную роль — при комнатных температурах способствует улучшению обрабатываемости латуней резанием.

Сурьма на латунь оказывает еще более вредное действие, чем просто на медь, она увеличивает склонность латуней к коррозионному растрескиванию. Улучшают коррозионную стойкость присадки алюминия, олова, никеля и марганца. Высокими антикоррозионными свойствами обладают латуни, легированные оловом (ЛО70-1, ЛО62-1). Это так называемые морские латуни.

Легирующие элементы алюминий, олово, железо, марганец и никель и др. вводят как для увеличения прочности, так и для улучшения обрабатываемости  $(\alpha + \beta)$ -латуней на станках. При этом добавки алюминия и олова эффективнее повышают прочность, чем марганец и кремний. Железо и никель снижают прочность, но увеличивают деформируемость.

По технологическим признакам различают *деформируемые* и *литейные* латуни (табл. 13).

Таблица 13

**Химический состав и механические свойства некоторых марок латуней**

Марка латуни	Структура	Содержание, масс. %		$\sigma_{в}$ , МПа	$\delta$ , %	НВ	Назначение
		Мель	Легирующие элементы				
Деформируемые латуни (ГОСТ 15527–90)							
ЛО90-1 томпак	$\alpha$	88–91	0,2–0,7 Sn	260	45	530	Ленты, листы, трубы, художественные изделия, мембраны, змеевики
ЛО-70-1	$\alpha$	69–71	1,0–1,5 Sn	320	52	550	Ленты, проволока, прутки, трубы конденсаторов, теплообменников
ЛО-62-1	$\alpha+\beta$	61–63	0,7–1,1 Sn	330	50	560	Ленты, проволока, прутки, трубы деталей радиаторов, патрубков, прокладки
ЛС-59-1	$\alpha+\beta$	59–60	0,8–1,4 Pb	400	45	900	Полосы, прутки, втулки, крапы, тройники, прокладки
ЛЖМц-59-1-1	$\alpha+\beta$	57–60	0,6–1,2 Fe 0,1–0,4 Al 0,3–0,7 Sn 0,5–0,8 Mn	450	50	880	Проволока, трубы
ЛАЖ60-1-1	$\alpha+\beta$	58–61	0,75–1,5 Al 0,75–1,5 Fe 0,1–0,6 Mn	450	45		Трубы, прутки, свариваемые элементы аппаратуры
Литейные латуни (ГОСТ 17711–93)							
ЛЦ16К4	$\alpha+\beta$	78–81	3,0–4,5 Si	300	15	100	Арматура, детали приборов
ЛЦ40Мц3Ж	$\alpha+\beta$	53–58	3,0–4,0 Mn	500	10	100	Детали ответственного назначения, гребные винты и их лопасти
ЛЦ23А6Ж3Мц2	$\alpha+\beta$	64–68	4,0–7,0 Al 2,0–4,0 Fe 1,5–3,0 Mn	700	7	160	Гайки нажимных винтов, червячные винты

#### *А. Деформируемые латуни*

К числу деформируемых однофазных латуней относятся ЛО90-1 (томпак), ЛО60-1, ЛО62-1, ЛО70-1, ЛМц59-1, ЛС59-1, ЛС74-3, ЛЖМц-59-1-1, ЛАЖ60-11 и ряд других.

Отрицательным свойством деформированных латуней, содержащих более 20 % цинка, является склонность к растрескиванию при вылеживании во влажной атмосфере, содержащей следы аммиака. *Сезонное растрескивание* обусловлено коррозией по границам зерен в местах неравномерной концентрации примесей. Для снижения этого дефекта после деформации латуни подвергают отжигу при температурах ниже температуры рекристаллизации (обычно около 250 °С).

Латуни, легированные оловом, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью в морской воде, чем кремнистые латуни ЛК80-3, которые в свою очередь более прочны и коррозионно-стойки по сравнению с простыми латунями. Железомарганцовистая латунь (ЛЖМц59-1-1) отличается высокой прочностью и вязкостью, высокими антифрикционными свойствами, высокой коррозионной стойкостью в морской воде и атмосфере. Для вытачивания деталей на станках наилучшими свойствами обладают свинцовые латуни (ЛС59-1, ЛС63-3, ЛС64-2), а латунь ЛС59-1 даже получила название автоматной, поскольку хорошо обрабатывается на станках-автоматах.

Для повышения прочности деформируемых латуней применяют нагартовку, т. е. холодную деформацию (на 50–60 %), после которой прочность латуней можно увеличить примерно в два раза (на 250–300 МПа).

Из деформированных латуней, в том числе бинарных, изготавливают трубы, прутки, полосы, проволоку, ленты, трубки, штампуемые детали и т. д. Латунь марки ЛО90-1, содержащая до 10 % Zn, называется томпак. Она имеет цвет золота и применяется для изготовления украшений.

### *Б. Литейные латуни*

Литейные латуни отличаются от деформируемых более высокими механическими свойствами. Благодаря узкому интервалу между линиями ликвидуса и солидуса в литейных латунях практически не наблюдается ликвация компонентов и усадочная пористость. Многие из них обладают высокими антифрикционными свойствами. Недостатком литейных латуней является образование крупных усадочных раковин при кристаллизации, из-за чего много металла идет в отходы. Кроме того, латуни с большим количеством  $\beta$ -фазы склонны к сезонному растрескиванию. В латуни для фасонного литья, от которых требуется более высокая прочность, вводят большое количество присадок (например, свинец), улучшающих литейные свойства.

Литейные латуни отливают в землю, в кокиль под давлением. Они идут на изготовление арматуры и деталей для судостроения, гаек нажимных болтов для сложных условий работы, втулок, вкладышей и подшипников.

Например латунь Л63 используют для деталей холодильного оборудования, пружин, прокладок, матриц для формовки макаронных изделий. Латуни Л62 и Л68 применяют для изготовления труб теплообменных аппаратов в продовольственном машиностроении.

К числу литейных латуней относят — ЛЦ14К3С3, ЛЦ16К4, ЛЦ23А6Ж3Мц2, ЛЦ25С2, ЛЦ30А3, ЛЦ37Мц2С2К, ЛЦ38Мц2С2, ЛЦ40АЖ, ЛЦ40Мц1.5, ЛЦ40Мц3А, ЛЦ40Мц3Ж, ЛЦ40С, ЛЦ40СД и др.

Так, кремнисто-свинцовая латунь марки ЛЦ14К3С3 используется для изготовления подшипников и втулок. Кремнистая латунь ЛЦ16К4 идет на изготовление сложных конфигураций деталей приборов и арматуры, работающих при температурах до 250 °С и подвергающихся гидровоздушным испытаниям. Она обеспечивает протекторную защиту деталям, работающим в морской воде (шестерни, детали узлов трения и др.



Из алюминивно-железомарганцовой латуни ЛЦ23А6Ж3Мц2 изготавливают ответственные детали, работающие при высоких удельных и знакопеременных нагрузках, при изгибе; а также антифрикционные детали (нажимные винты, венцы червячных колес, втулки и др.). Из оловянно-свинцовой латуни ЛЦ25С2 делают штуцеры гидросистем автомобилей, из алюминиевой латуни ЛЦ30А3 — коррозионно-стойкие детали, применяемые в судостроении и машиностроении.

Латуни ЛЦ40С и ЛЦ40СД относятся к свинцовистым. Из первой отливают арматуру, втулки и сепараторы шариковых и роликовых подшипников. Из второй изделия получают литьем под давлением. Это различная арматура (втулки, тройники, переходники), сепараторы подшипников, работающие в пресной воде или на воздухе.

### 1.3.2.2. Бронзы

Двойные или многокомпонентные сплавы меди с оловом, алюминием, свинцом, бериллием, кремнием, хромом и другими элементами, среди которых цинк не является основным легирующим элементом, называются бронзами. По главному легирующему элементу различают бронзы оловянистые, алюминиевые, бериллиевые и кремнистые, марганцовистые, свинцовистые и т. д. Наиболее часто применяют оловянистые бронзы (ГОСТ 5017–74, ГОСТ 10025–78).

#### *А. Оловянистые бронзы*

В соответствии с диаграммой состояния (рис. 11) предельная растворимость олова в меди составляет 15,8%. Но, учитывая склонность сплавов системы Cu–Sn к неравновесной кристаллизации, при обычных условиях охлаждения область  $\alpha$ -твердого раствора сужается (пунктирные линии). К тому же в сплавах системы Cu–Sn, богатых медью, фазовое равновесие устанавливается медленно, и поэтому в реальных условиях охлаждения

бронзы уже при содержании 5–6% Sn состоят из двух фаз:  $\alpha$ - и  $\delta$ -эвтектоида, в котором  $\delta$ -фаза представляет собой твердое и хрупкое электронное соединение  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ .

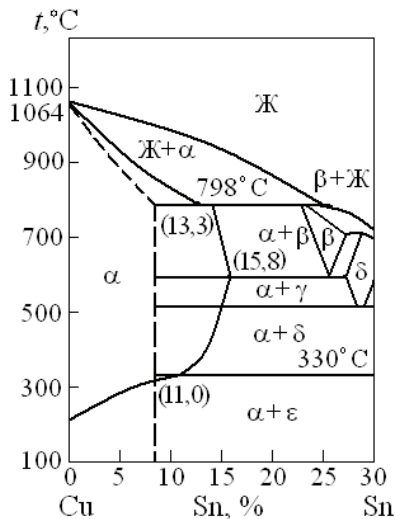


Рис. 11. Диаграмма состояния Cu–Sn

С появлением  $\delta$ -фазы снижаются пластичность и вязкость сплавов. Бронзы с содержанием олова более 12% из-за повышенной хрупкости как конструкционный материал практически не применяются. В практике применяют сплавы, содержание олова в которых обычно не превышает 10–12%.

В отличие от латуней оловянистые бронзы склонны к ликвации компонентов, которая вызвана медленно происходящим процессом диффузии, в их микроструктуре можно отчетливо видеть дендриты выделяющихся соединений. Бронзы характеризуются пониженной жидкотекучестью, поэтому в них не образуются усадочные раковины (даже сложной формы отливки получаются без усадочных раковин), но возникает мелкая пористость, распределенная по объему.

Пониженные литейные свойства имеют двойные оловянные бронзы. Это дорогие бронзы, поэтому их дополнительно легируют цинком, свинцом, никелем, фосфором, железом и др. По коррозионной стойкости в морской воде оловянистые бронзы превосходят и медь, и латуни. Примеси, оказывающие вредное воздействие на свойства меди (Bi, As, S, Sb), ухудшают свойства деформируемых бронз. На литейные свойства меньше всего вредное воздействие оказывает сурьма, поэтому ее даже специально добавляют для улучшения жидкотекучести (до 0,5%). Литейные свойства улучшает также фосфор в количестве до 0,3%. Цинк улучшает технологические свойства бронзы и снижает ее стоимость. Присадка никеля уменьшает ликвацию и тем самым повышает коррозионную стойкость, прочностные и антифрикционные характеристики. Легирование свинцом облегчает обработку резанием и повышает антифрикционные свойства.

Для повышения пластичности бронзы гомогенизируют при 700–750 °С с последующим медленным охлаждением. В бронзах, содержащих 14–15% олова, гомогенизирующий отжиг не приводит к появлению однофазной структуры, поэтому после отжига при 700–750 °С применяют быстрое закалывание, при этом стараются сохранить ( $\alpha + \beta$ )-структуру, поскольку  $\beta$ -фаза (а это твердый раствор на базе химического соединения  $\text{Cu}_3\text{Sn}_8$ ) более пластична, чем  $\delta$ -фаза. Временное сопротивление (предел прочности) бронз возрастает при увеличении содержания олова вплоть до 24%, а затем резко падает, пластичность же начинает снижаться уже при содержаниях олова, превышающих 8%.

Различают *деформируемые* и *литейные* оловянистые бронзы (табл. 14).

Таблица 14

**Химический состав и механические свойства  
некоторых марок оловянистых бронз**

Марка латуни	Содержание, мас. %				$\sigma_{В}$ , МПа	$\delta$ , %	НВ	Назначение
	Sn	Zn	Pb	P				
Бронзы, обрабатываемые давлением (ГОСТ 5017–74)								
БрОФ 4-0,25	3,5–4,0	–	–	0,2–0,3	340	52	650	Трубки аппаратов и приборов
БрОФ 6,5-0,15	6–7	–	–	0,1–0,25	400	65	700	Ленты, полосы, пружинящие контакты электрооборудования, мембраны, сетки
БрОЦ 4-3	3,5–4,0	2,7–3,3	–	–	350	40	600	Ленты, полосы, прутки, проволока для пружин, крепежные детали
БрОС 4-4-2,5	3,0–5,0	3,5	1,5–3,5	–	350	40	600	Ленты и полосы для прокладок во втулках и подшипниках
Литейные бронзы (ГОСТ 613–79)								
БрО10Ф1	9–11	–	–	0,4–1,1	250	7	800	Сложное литье, подшипники, шестерни, червячные передачи
БрО5Ц5С5	4–6	–	4–6	–	180	4	600	Водная и паровая аппаратура, шестерни
БрЩ6Ц6С3	5–7	5–7	1–3	–	176	4	600	Сложные отливки, художественное литье

*а) деформируемые оловянистые бронзы*

Деформируемые оловянистые бронзы содержат 3–7 % олова, до 5 % цинка и свинца и до 0,4 % фосфора. Они состоят из однородного твердого раствора и после отжига имеют однофазную структуру. Благодаря хорошей пластичности они легко

подвергаются обработке давлением и поставляются в виде прутков, труб и лент. Этот вид бронз используется также для изготовления различных деталей с высокими упругими свойствами (пружины, мембраны, некоторые антифрикционные детали и др.). По некоторым сведениям их прочность колеблется от 320 до 350 МПа при относительном удлинении 30–50%. Есть и другие данные. Так, для деформируемых бронз в литом состоянии предел прочности составляет 350–400 МПа, а относительное удлинение 10%. После деформации их прочность увеличивается до 650–750 МПа, а относительное удлинение снижается до 2%. Из деформируемых оловянистых бронз наиболее распространены БрОЦ-4-3 (Cu — 4% Sn — 3% Zn), БрОФ-6-0,15 (Cu — 6% Sn — 0,15% P), БрОЦС-4-4-2,5 (Cu — 4% Sn — 4% Zn — 2,5% Pb).

В продовольственном машиностроении оловянистую бронзу БрОЦС-3-12-5 (Cu — 3% Sn — 12% Zn — 5% Pb) используют для изготовления деталей аппаратов, работающих под давлением. Бронзы БрФЖ-9-4 (Cu — 9% P — 4% Fe) и БрАЖС-10-3-1,5 (Cu — 10% Al — 3% Fe — 1,5% Pb) менее дефицитные и дешевые из оловянистых бронз. Из них изготавливают паропроводную арматуру высоких и низких давлений, мешалки, зубчатые колеса, краны, клапаны, втулки, вкладыши и другие детали, контактирующие с пищевыми продуктами.

#### *б) литые оловянные бронзы*

Так как при концентрации олова 9–11% в структуре бронз увеличивается количество хрупкой составляющей — эвтектида, содержащего соединение  $Cu_{31}Sn_8$ , исключающее возможность пластической деформации, то такие бронзы применяются только в литом состоянии. Пластичность литых бронз низка не только из-за хрупкости  $\delta$ -фазы, но и из-за ликвации компонентов. Для повышения пластичности и облегчения обработки давлением эти бронзы подвергают гомогенизирующему отжигу при 700–750 °С с последующим быстрым охлаждением.

Но как показала практика, лучшая пластичность достигается, если с температуры гомогенизации бронзу сначала медленно охлаждать лишь до 600–625 °С, выдерживать при этой температуре, а затем охлаждать быстро. Для снятия внутренних напряжений в отливках проводят их отжиг при 500 °С в течение 1 ч.

Высокая коррозионная стойкость позволяет использовать литейные бронзы в качестве арматуры, работающей в агрессивных средах и обладающей высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. Литые оловянистые бронзы имеют предел прочности 170–200 МПа при относительном удлинении 5–10 %.

Наличие включений твердого эвтектоида может быть использовано и положительно, поскольку обеспечивает высокую стойкость против истирания, а мягкие частицы облегчают «приработку» и образуют на поверхности мельчайшие каналы, по которым может циркулировать смазка. Поэтому бронзы, содержащие 9–10 % олова, являются одним из лучших антифрикционных материалов и применяются для изготовления подшипников. Из литейных оловянных бронз даже специально выделяют так называемые антифрикционные литейные бронзы. Для улучшения антифрикционных свойств в состав бронз также вводят свинец. К тому же свинец менее дефицитный, чем олово, он удешевляет бронзу. Наиболее известны антифрикционные литейные бронзы БрО5Ц5С5, БрО4Ц4С17 и др.

Другое предназначение литейных оловянных бронз — машинные — для фасонного литья деталей машин (БрО3Ц12С5, БрО3Ц7СН1). Машинные бронзы имеют высокие механические свойства, коррозионную стойкость, и для снижения стоимости в них уменьшают содержание олова.

Из *оловянистых деформируемых* бронз изготавливают пружины, мембраны, антифрикционные детали. Для деформируемых бронз в литом состоянии предел прочности составляет 350–400 МПа и 650–750 — после деформации. Относительное удлинение равно  $\delta = 10\%$  и  $\delta = 2$  соответственно. Из деформи-

руемых бронз наибольшее распространение получили бронзы БрОЦ-4-3 (Cu — 4% Sn — 3% Zn), БрОФ-6-0,15 (Cu — 6% Sn — 0,15% P), БрОЦС-4-4-2,5 (Cu — 4% Sn — 4% Zn — 2,5% Pb).

В продовольственном машиностроении бронзы БрОЦС-3-12-5 (Cu — 3% — 12% Zn — 5% Pb) используют для изготовления деталей аппаратов, работающих под давлением. Бронзы БрФЖ-9-4 (Cu — 9% P — 4% Fe) и БрАЖС-10-3-1,5 (Cu — 10% Al — 3% Fe — 1,5% Pb) используют как заменители дефицитных оловянистых бронз. Из них изготавливают паропроводную арматуру высоких и низких давлений, мешалки, зубчатые колеса, краны, клапаны, втулки, вкладыши и другие детали, контактирующие с пищевыми продуктами.

Литые оловянистые бронзы с цинком и свинцом имеют высокие литейные свойства: малую объемную усадку (менее 1%) и хорошую жидкотекучесть. Из этих бронз изготавливают сложные отливки, в частности художественное литье. Бронзы для художественного литья — БХ1, БХ2, БХ3 содержат соответственно олова 4–7, 1–5 и 0,5–3%, цинка 5–8, 8–13 и 25–35%, свинца 1–4, 1–6 и 1–3%. Среди оловянистых бронз следует выделить так называемую колокольную бронзу. Она содержит около 20% олова с небольшими добавками других элементов.

### *Б. Алюминиевые бронзы*

Алюминиевые бронзы вытесняют оловянистые, так как по многим свойствам они превосходят их. Эти бронзы занимают в промышленности первое место по объему использования бронз. Алюминиевые бронзы содержат не более 11% алюминия. Поскольку в меди при комнатной температуре растворяется лишь 9% алюминия, то не все эти бронзы однофазны. За однофазным  $\alpha$ -твердым раствором следует ( $\alpha + \beta$ )-область, где  $\beta$  является фазой с ОКЦ-решеткой типа  $\text{Cu}_3\text{Al}$ . При более низких температурах  $\beta$ -фаза претерпевает эвтектоидный распад ( $\beta \rightarrow \gamma'$ ), а затем — перетектоидный. Но эти превращения протекают очень медленно, поэтому при обычной скорости охлаж-

дения алюминиевые бронзы состоят из  $\alpha$ -фазы и эвтектоида. При достаточно быстром охлаждении эвтектоидного распада не происходит и  $\beta$ -фаза претерпевает мартенситное превращение ( $\beta \rightarrow \beta_2$ ). Сплавы с  $\alpha$ -структурой имеют высокую пластичность, но низкую прочность, сплавы со структурой ( $\alpha + \beta_2$ ) имеют более высокую прочность, но пластичность резко падает по мере увеличения доли  $\beta_2$ -фазы. Оптимальными свойствами обладают сплавы в 5–8 % алюминия.

Алюминиевые бронзы имеют хорошую коррозионную стойкость, высокие механические свойства, хорошую обрабатываемость. Для улучшения механических и антифрикционных свойств алюминиевые бронзы легируют железом и марганцем. Дополнительно сплавы могут упрочняться закалкой с 980 °С и подвергаться старению при 400 °С, в результате чего их прочность и твердость увеличиваются в два раза.

Литейную бронзу БрА10Ж4Н4 (Cu — 10 % Al — 4 % Fe — 4 % Ni) используют в продовольственном машиностроении для изготовления ответственных высоконагруженных деталей технологического оборудования, работающих при температурах до 500 °С и в контакте с агрессивными пищевыми средствами. Из них изготавливают направляющие, втулки, седла клапанов, шестерни и др.

### *В. Бериллиевые бронзы*

Бериллиевые бронзы обладают уникальным сочетанием физико-химических и коррозионных свойств. По структуре они относятся к стареющим. Содержание бериллия в бронзах варьируется от 1,5 до 2,5 %, оптимальными же свойствами обладают сплавы с 2 % бериллия. При превышении указанного содержания бериллия прочность растет мало, а пластичность резко снижается.

Бериллиевые бронзы закалывают с 780 °С и подвергают старению при 300–350 °С в течение 1–3 ч. После закалки бронзы с 2 % бериллия имеют предел прочности 540 МПа и относитель-



ное удлинение 25 %, а после старения предел прочности повышается до 1100–1200 МПа, а относительное удлинение снижается до 1–3 %, после деформации и старения предел прочности достигает 1400 МПа, а относительное удлинение остается примерно на уровне 2 %.

Бериллиевые бронзы лучше обрабатывать в закаленном состоянии. Следует обратить внимание на то, что иногда старение происходит уже в процессе недостаточно резкой закалки. Для замедления старения бериллиевые бронзы легируют никелем в количестве 0,15–0,30 %, который еще и задерживает рекристаллизационные процессы. Иногда бронзу легируют титаном в количестве 0,1–0,25 %.

Но, несмотря на уникальные свойства, эти бронзы используются не очень широко из-за дороговизны и дефицитности бериллия. Бронзы БрВ2, БрБН1,7 и БрБН1,9 используют лишь в ответственных случаях для изготовления пружин, мембран, пружинных контактов, а также в электронной технике.

#### *Г. Кремнистые бронзы*

Кроме бериллиевых бронз, в качестве сплавов для изготовления пружин, пружинных контактов применяют также кремнистые бронзы. Обычно кремния вводят около 3 %. Бинарные сплавы Cu–Si обладают излишне высокой пластичностью, поэтому их дополнительно легируют никелем и марганцем (до 1,5 Мп; до 3 % Ni). Бронзы БрКН1-3, БрКМц3-1 обладают высокими упругими, антифрикционными и коррозионными свойствами. Бронза БрКМц3-1 (Cu — 3 %Si — 1 %Mn) хорошо обрабатывается как в горячем, так и в холодном состояниях, поскольку относится к однофазным. Бронза БрКН1-3 является стареющей, в закаленном состоянии ее предел прочности равен 300 МПа, а относительное удлинение 35 %. После старения при 500 °С в течение 1 ч предел прочности возрастает до 740 МПа, а относительное удлинение снижается до 8 %. Хорошие механические, антифрикционные свойства и корро-

зионная стойкость позволяют использовать эту бронзу для ответственных деталей в моторостроении.

#### *Д. Марганцовистые бронзы*

Марганец растворяется в меди до 22 % при комнатной температуре, поэтому бронзы, содержащие меньше 22 % марганца, однофазны во всей области температур. Марганец значительно повышает прочность бронзы, не снижая ее пластичности, и улучшает коррозионную стойкость. Такие бронзы намного дешевле оловянистых. Их легируют алюминием, никелем, железом, кремнием и свинцом. Железо, никель и кремний повышают твердость и прочность бронз, алюминий и кремний улучшают литейные свойства, а свинец вводят для лучшей обрабатываемости резанием. Наиболее широко в промышленности используют бронзу марки БрМц5, которая отличается высокой коррозионной стойкостью и хорошими механическими свойствами при повышенных температурах.

#### *Е. Свинцовистые бронзы*

Свинцовистые бронзы — это бронзы, основным легирующим элементом которых является свинец. Они относятся к литейным и являются более пластичными, чем оловянные. Эти бронзы отличаются высокой коррозионной стойкостью, теплоустойчивостью, хорошими антифрикционными свойствами. Добавка свинца улучшает их обрабатываемость резанием и антифрикционные свойства, но ухудшает механические свойства. Выплавляют свинцовистые бронзы в основном из вторичных металлов, при этом их отливают в кокили. Применяют свинцовистые бронзы для изготовления нагруженных подшипников, сальников и антифрикционных деталей.

## 1.4. Магний и его сплавы

### 1.4.1. Магний: свойства и применение

Магний Mg — элемент второй группы Периодической системы элементов с атомным номером 12 и атомной массой 24,305. Это очень легкий металл светло-серого цвета. Среди промышленных металлов он обладает наименьшей плотностью ( $1,74 \text{ г/см}^3$ ). Магний имеет невысокую температуру плавления —  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Он кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной решетке (ГПУ) и не претерпевает полиморфных превращений. В литом состоянии магний имеет низкие значения прочности ( $\sigma_B \approx 100 \text{ МПа}$ ) и пластичности ( $\delta \approx 7\%$ ), в деформированном и отожженном состоянии предел прочности и относительное удлинение увеличиваются соответственно до  $180 \text{ МПа}$  и  $15\%$ .

Чистый магний характеризуется высокой химической активностью и легко окисляется. Оксидная пленка MgO имеет значительно большую плотность ( $3,2 \text{ г/см}^3$ ), чем чистый магний, и склонна к растрескиванию. При нагреве оксидная пленка теряет свои защитные свойства и скорость окисления магния быстро возрастает, а при  $623 \text{ }^\circ\text{C}$  магний воспламеняется на воздухе и горит. По этой причине его часто используют в качестве вспышки. В разбавленных минеральных кислотах он легко растворяется, в концентрированной серной растворяется плохо, а во фтористоводородной не растворяется совсем. С органическими кислотами магний реагирует легко, с водными растворами щелочей реагирует слабо. В морской воде и других электролитах металл сильно корродирует, особенно при контакте с другими металлами. Цирконий и марганец повышают коррозионную стойкость магния, а железо, медь, кобальт и никель ухудшают. Хорошим способом защиты магниевых сплавов от коррозии является покрытие его эпоксидной смолой.

Магний первичный (ГОСТ 804–93) выпускается в чушках четырех марок, %: Мг80 (Mg — 99,8), Мг90 (Mg — 99,90), Мг95 (Mg — 99,95), Мг98 (Mg — 99,98).

Литой магний имеет крупнокристаллическую структуру и низкие механические свойства. Низкая пластичность магния при комнатной температуре связана с особенностью гексагонально-плотнупакованной решетки (ГПУ), в которой скольжение происходит только по базисным плоскостям. Повышение температуры приводит к появлению новых плоскостей двойникования и, как следствие, к увеличению пластичности. Поэтому обработку давлением магния и его сплавов проводят при температуре 320–420 °С в состоянии наибольшей пластичности.

Из-за низких механических свойств технический магний не применяется. Его используют в пиротехнике и в химической промышленности для синтеза органических препаратов. В металлургической промышленности магний широко используют в качестве раскислителя и восстановителя при получении титановых сплавов. Магний является также эффективным модификатором структуры чугуна.

#### **1.4.2. Сплавы магния: состав, свойства и применение**

Свойства магния значительно улучшаются при легировании. Основными элементами магниевых сплавов являются Al, Zn, Mn, Li. Для дополнительного легирования используют Zr, Cd, Ce, Nd, PЗЭ и др. Так, например механические свойства магниевых сплавов при температуре 20–25 °С улучшаются с помощью легирования алюминием и цинком (рис. 12), а при повышенной температуре — добавкой церия, неодима, кальция и особенно тория. Алюминий и цинк упрочняют магний слабее, зато их можно вводить в больших количествах. Поэтому наиболее распространенными магниевыми сплавами являются сплавы с алюминием и цинком. Эти элементы обеспечивают высокую прочность до 150–200 °С.

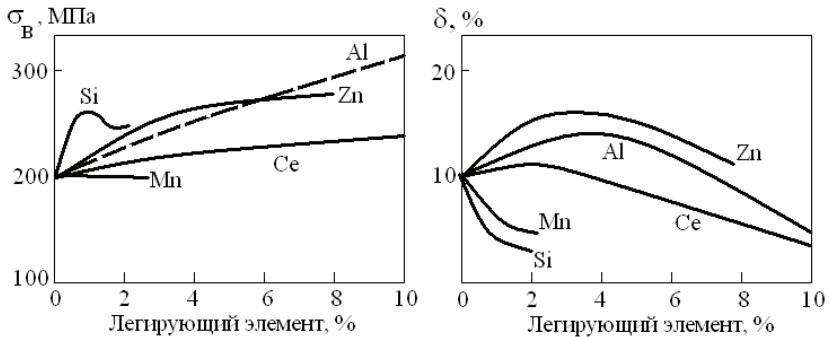


Рис. 12. Влияние легирующих элементов на механические свойства магния при 20 °С (прессованные прутки)

Цирконий и церий оказывают модифицирующее действие на структуру сплавов магния. Особенно эффективен цирконий. Добавка 0,5–0,7 % Zr уменьшает размер зерна в 80–100 раз. Кроме того, цирконий и марганец значительно уменьшают вредное влияние примесей железа и никеля на свойства сплавов.

Термическая обработка магниевых сплавов во многом подобна той, что применяется для алюминиевых сплавов. Для повышения технологических свойств литые магниевые сплавы, которые характеризуются сильной ликвацией, подвергаются гомогенизирующему отжигу. Для деформируемых магниевых сплавов гомогенизацию часто совмещают с нагревом под обработку давлением. Для повышения пластичности проводят рекристаллизационный отжиг.

Особенностью магниевых сплавов является пониженная скорость диффузии большинства компонентов в магниевом твердом растворе. Низкие скорости диффузионных процессов способствуют развитию дендритной ликвации, а следовательно, требуют более длительных выдержек при нагреве, что облегчает фиксацию твердых растворов при закалке и затрудняет распад перенасыщенных растворов при старении.

Для повышения прочностных свойств магниевые сплавы подвергают закалке и старению. Из-за низкой скорости диффузии закалку обычно проводят на воздухе, реже — в горячей воде. Естественное старение в магниевых сплавах при комнатной температуре не меняет их свойств, поэтому применяют искусственное старение при сравнительно высоких температурах (до 200–250 °С) и более длительных выдержках (16–24 ч), чем для алюминиевых сплавов. На упрочнение при искусственном старении основное влияние оказывают легирующие добавки, действие которых зависит и от температуры эксплуатации.

Прочностные характеристики магниевых сплавов значительно повышаются при термомеханической обработке, состоящей из пластической деформации закаленного сплава перед его старением. К преимуществам магниевых сплавов можно отнести: высокую удельную прочность и жесткость, способность хорошо поглощать вибрацию, хорошую обрабатываемость резанием, удовлетворительную свариваемость и паяемость. Эти качества определяют основные области применения магниевых сплавов в аэрокосмической промышленности, в текстильном машиностроении для изготовления вращающихся деталей с малой инерционностью, в автомобильной промышленности, при производстве облегченных переносных инструментов и бытовых приборов и т. д.

К недостаткам магниевых сплавов относятся меньшая, чем у алюминиевых сплавов, коррозионная стойкость, трудности при выплавке и литье. Для предотвращения дефектов при выплавке (газонасыщение, пористость, окисление и др.) используют специальные флюсы, для уменьшения пористости применяют небольшие добавки кальция (0,2%), а для снижения окисляемости — добавки бериллия (0,02–0,05%).

Благодаря малой плотности и высокой удельной прочности магниевые сплавы широко применяются в авиастроении для конструкционных деталей, а также для предметов интерьера самолетов и вертолетов. Из них изготавливают корпуса при-

боров, насосов, фонари и двери кабин. Так, фюзеляжи вертолетов фирмы Сикорского (США) почти полностью изготовлены из магниевых сплавов.

В ракетной технике магниевые сплавы идут на изготовление корпусов ракет, обтекателей, стабилизаторов, топливных баков. Теплоемкость магния примерно в 2,5 раза выше, чем у стали. Поэтому, поглотив одинаковое количество теплоты, он нагревается в 2,5 раза меньше. В кратковременном полете магниевые сплавы не успевают перегреться, несмотря на низкую температуру плавления. В кратковременно работающих ракетах типа «воздух–воздух» и управляемых снарядах магниевые сплавы составляют основную массу конструкции. Применение магниевых сплавов позволило снизить массу ракет на 20–30 %.

Из магниевых сплавов изготавливают кованные и штампованные детали сложной формы, такие как крыльчатки и жалюзи капота самолета. Из литейных сплавов изготавливают кронштейны, элементы крепления, элероны, детали хвостового оперения, из деформируемых — обшивки корпусов, стрингеры, лонжероны, опорные конструкции тормозов, волноводов и другие детали.

Магниевые сплавы находят применение в транспортном машиностроении для изготовления картеров двигателей и коробок передач автомобилей. С 1967 г. фирма «Фиат» применяет для своих автомобилей диски колес из магниевых сплавов, отливаемых под давлением. Такие колеса в последнее время применяются многими автомобилестроительными фирмами разных стран.

Магниевые сплавы применяют в конструкциях переносных ручных и механизированных инструментов и машин (сверлильные и шлифовальные машины, пилы для лесной промышленности, газонные косилки, пневматические инструменты и др.).

Их используют в электротехнике и радиотехнике (корпуса приборов, электродвигателей), в текстильной промышленности (бобины, шпульки, катушки и т. д.) и других отраслях.

Важной областью применения магния является ядерная энергетика. Благодаря способности поглощать тепловые нейтроны, отсутствию взаимодействия с ураном и хорошей теплопроводности магниевые сплавы используют для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов в атомных реакторах.

Протекторные магниевые сплавы благодаря высокому электроотрицательному потенциалу применяются для защиты от коррозии газонефтепроводов, подземных металлических сооружений и морских (речных) судов. Основным протекторным сплавом является сплав МЛ4.

Магниевые сплавы используются как материалы с высокой демпфирующей способностью. Чистый магний наряду с низкими механическими свойствами обладает высокой демпфирующей способностью, в основе которой лежат релаксационные процессы на границах упругих двойников, т. е. движение двойникующихся дислокаций.

Исследование влияния легирования на механические и демпфирующие свойства магниевых сплавов показали, что только в сплавах Mg–Zr наблюдается сохранение высокого демпфирования в сочетании с хорошим комплексом механических и технологических свойств.

Использование магниевых сплавов в конструкциях, подвергающихся вибрациям, позволяет уменьшить их массу, увеличить надежность и существенно снизить шум.

Магниевые сплавы хорошо обрабатываются резанием, легко шлифуются и полируются. Они удовлетворительно свариваются контактной роликовой и дуговой сваркой, которую рекомендуется проводить в защитной атмосфере. В связи с малой устойчивостью против коррозии изделия из магниевых сплавов подвергают оксидированию. На оксидированную поверхность дополнительно наносят лакокрасочные покрытия.

Различают *деформируемые* и *литейные* магниевые сплавы (табл. 15).



Таблица 15

**Химический состав и механические свойства  
некоторых отечественных магниевых сплавов**

Марка сплава	Содержание элемента, мас. %				Режим термообработки	$\sigma_B$ ,	$\sigma_{0,2}$ ,	$\delta$ , %
	Al	Mn	Zn	другие элементы		МПа		
Деформируемые сплавы (ГОСТ 14957–76)								
МА1	–	1,3– 2,5	–	–	Отжиг	200	130	8
МА2	3,0– 4,0	0,15– 0,5	0,2– 0,8	–	То же	270	170	10
МА5	7,8– 9,2	0,15– 0,5	0,2– 0,8	–	Закалка, старение	320	220	14
МА14	–	–	5–6	0,3–0,9Zr	То же	350	300	9
МА18	0,5– 1,0	0,1– 0,4	2,0– 2,5	10–11,5 Li 0,15–0,35 Ce	Отжиг	170	130	30
МА19	–	–	5,5– 7,0	0,5–1,0 Zr 0,2–1,0 Cd 1,4–2,0 Nd	Закалка, старение	380	330	5
МА20	–	–	1,0– 1,5	0,05–0,12 Zr 0,12–0,25 Ce	Отжиг	250	160	20
ВДМ-1	–	–	1,2– 2,0	2,5–3,5 Th	То же	300	250	5
Литейные сплавы (ГОСТ 2856–79)								
МЛ5	7,5– 9,0	0,15– 0,5	0,2– 0,8	–	Отжиг Закалка-старение	160 255	85 120	3 6
МЛ8	–	–	5,5– 6,6	0,7–1,1 Zr 0,1–0,8 Cd	Закалка-старение	255	155	5
МЛ10	–	–	0,1– 0,7	0,4–1,0 Zr 2,2–2,8 Nd	Закалка-старение	230	140	3
МЛ19	–	–	0,1– 0,6	0,4–1,0 Zr 1,6–2,3 Nd 1,4–2,2 Y	Закалка-старение	220	120	3

Деформируемые сплавы маркируют буквами МА, литейные — буквами МЛ, далее следует условный номер сплава.

#### 1.4.2.1. Деформируемые магниевые сплавы

Магний плохо деформируется при нормальной температуре. Пластичность магниевых сплавов повышается при горячей обработке давлением при 360–520 °С в зависимости от марки сплава.

Деформируемые магниевые сплавы разработаны на базе систем Mg–Mn, Mg–Al–Zn, Mg–Zn–Zr, Mg–Ce, Mg–Li. Следует отметить, что сплавы с марганцем термической обработкой не упрочняются.

К сплавам системы Mg–Mn относятся сплавы МА1 (1,2–2,5% Mn) и МА8. По структуре — это смесь твердого раствора марганца в магнии и кристаллов почти чистого марганца. Сплав МА8 от МА1 отличается дополнительным легированием церием Ce (0,2%). Церий выделяется в магнии в виде высокодисперсных частиц  $Mg_4Ce$ , которые повышают механические свойства. Как было сказано, термической обработкой эти сплавы не улучшаются и поставляются в отожженном состоянии. МА1 — сплав магния с марганцем, он характеризуется высокой пластичностью и хорошей свариваемостью. Сплав МА1 во многих случаях может заменять алюминиевые сплавы типа АМц и АМг. В виде листов и штамповок сплав МА1 применяют для малонагруженных деталей: сварных баков, арматуры топливных и масляных систем и др.

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

В деформируемых сплавах системы Mg–Al–Zn, содержащих, %: 4–8 — Al, 0,2–1,5 — Zn, 0,15–0,5 — Mn, цинк повышает

ет не только прочность, но и пластичность. К наиболее применяемым и наиболее прочным деформируемым сплавам на этой основе относятся сплавы МА2, %: (3–4 — Al; 0,2–0,8 — Zn; 0,15–0,5 — Mn) и МА5 (7,8–9,0 — Al; 0,2–0,8 — Zn; 0,15–0,5 — Mn), где марганец повышает коррозионную стойкость. Структура этих сплавов состоит из зерен твердого раствора на основе магния, нерастворившихся частиц  $Mg_{17}Al_{12}$  и алюминидов марганца. Легирование алюминием повышает прочность сплава до 250 МПа и пластичность ( $\delta \approx 12\%$ ). Сплав МА2 применяется для изготовления кованных и штампованных деталей сложной формы (крыльчатки, жалюзи, оперение, люки, панели и детали внутреннего силового набора самолетов и вертолетов). Сплавы МА1, МА2, МА20 характеризуются высокой пластичностью, хорошей свариваемостью и повышенной коррозионной стойкостью. Упрочняющей термической обработке эти сплавы не подвергаются.

Сплавы системы Mg–Al–Zn могут быть дополнительно легированы цирконием, как например сплав МА14, (аналог американского сплава ZK60A), кадмием, РЗМ и другими элементами (сплав МА19). Сплав МА14 содержит 5–6 % Zn и 0,3–0,9 Zr. Его термическая обработка состоит в искусственном старении при 160–170 °С в течение 24 ч. Он относится к числу жаропрочных магниевых сплавов. Недостатком этого сплава и ему подобных является их плохая свариваемость и образование трещин при горячей прокатке.

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

На базе систем Mg–Nd–Mn, Mg–Nd–Zr и Mg–Zn–Nd–Zr разработаны соответственно сплавы МА11, МА12, МА19. Они классифицируются как жаропрочные и могут применяться для рабо-

ты при 300–350 °С кратковременно и до 200–250 °С длительно. Достаточно высокие прочностные свойства при повышенных температурах обеспечиваются термостабильной структурой с упрочняющей фазой  $\beta'$  (Mg<sub>9</sub>Nd), сформированной термообработкой, заключающейся в закалке с последующим старением.

#### 1.4.2.2. Литейные магниевые сплавы

В литейные сплавы вводят те же легирующие элементы — алюминий, цинк, марганец, кремний, церий, цирконий, но в несколько больших долях. Эти сплавы разработаны на базе систем Mg–Al–Zn, Mg–Zn–Zr, и Mg–Nd и по составу близки к деформируемым сплавам соответствующих систем.

По сравнению с деформируемыми литейные сплавы позволяют существенно экономить металл при получении деталей. Высокая точность размеров и хорошее качество поверхности позволяют свести к минимуму механическую обработку. К недостаткам можно отнести более низкие механические свойства из-за грубозернистой структуры и усадочной пористости, связанной со сравнительно широким интервалом кристаллизации.

Для повышения прочности применяют модифицирование путем введения кальция и циркония.

Наибольшее распространение получили литейные сплавы системы Mg–Al–Zn, с содержанием 5–10 % Al и 0,2–3,0 % Zn, маркируемые как МЛ4, МЛ5, МЛ6. Эти сплавы характеризуются хорошей жидкотекучестью, малой склонностью к пористости и хорошей обрабатываемостью резанием. Лучшими литейными свойствами обладают сплавы МЛ5, МЛ6, которые используют для литья как в землю, так и в кокиль. Для измельчения зерна в сплав вводят гексахлорэтан или магнезит. Образующиеся при этом частицы  $Al_4C_3$  служат центрами кристаллизации. Структура сплавов МЛ5 и МЛ6 состоит из твердого раствора алюминия в магнии и фазы  $Mg_4Al_3$ . У сплава МЛ5 хорошее сочетание литейных и механических свойств. Его применяют для

отливок коробок передач, картеров двигателей и других деталей. У сплава МЛ6 литейные свойства еще лучше, чем у сплава МЛ5, поэтому его применяют для отливок сложных тяжелонагруженных деталей. Из сплава МЛ5 изготавливают крупногабаритные отливки картеров, корпусов приборов, насосов, коробок передач автомобилей и самолетов.

Сплавы на основе системы Mg–Al–Zr могут содержать 4,0–9,0 % Zn, 0,6–1,1 Zr (МЛ8, МЛ12, МЛ15, МЛ17, МЛ18), а также 0,4–1,0 % Zr; 0,1–0,7 Zn, 2,5–4,0 РЗМ (МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19). Эти сплавы применяют как жаропрочные. Механические свойства литейных магниевых сплавов ниже, чем деформируемых, что обусловлено более крупным зерном. Измельчение зерна достигают перегревом расплава перед разливкой, ведением небольших количеств специальных присадок (мела, магнезита, хлорного железа, циркония), а также изменением условий их кристаллизации. Следует отметить, что перегрев эффективен только для сплавов магния с алюминием. Для магниевых сплавов характерна малая жидкотекучесть.

Сплавы МЛ8, МЛ10 (жаропрочные), обладают хорошими механическими свойствами, могут применяться для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах. Они могут длительно работать при 250 °С, кратковременно — при 300–350 °С. Эти сплавы, как и деформируемые, подвергаются упрочняющей термообработке,

Выплавку магниевых сплавов проводят в железных тиглях под слоем флюса, а при разливке струю металла защищают от окисления порошком серы. В формовочную землю для уменьшения вредных последствий, связанных с окислением металла, добавляют фтористый алюминий  $AlF_3$ , растворяющий в себе  $Al_2O_3$ . Для предохранения от коррозии изделия из магниевых сплавов оксидируют, а затем наносят лакокрасочные покрытия.

Применяют магниевые сплавы в авиации (кромки крыльев, корпуса приборов и др.), ракетной технике (корпуса, топлив-

ные и кислородные баки), для кожухов приборов электронной аппаратуры в управляемых снарядах и т. п.

Сплавы магния, легированные Al, Mn, Zn, применяют для украшения предметов интерьера промышленных объектов.

### 1.4.2.3. Сверхлегкие магниевые сплавы

Сплав MA18 разработан на базе системы Mg–Li. Он имеет плотность  $1,42 \text{ г/см}^3$  и называется сверхлегким. Рекордно низкие значения плотности этого сплава достигнуты за счет легирования его литием ( $\rho(\text{Li}) = 0,53 \text{ г/см}^3$ ), содержание которого составляет 12–13 %.

Сплавы MA18 (аналог американского сплава LA91) и MA21 (табл. 16) обладают высокой пластичностью и могут обрабатываться давлением в холодном состоянии.

Таблица 16

**Физико-механические свойства магниево-литиевых сплавов**

Сплав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	КСУ, Дж/см <sup>2</sup>	E, ГПа	$\sigma_B/\rho g$ , км	$(E/\rho g)10^{-3}$ , км
Ma18	1,48	155– 215	115– 175	15– 40	25–40	44,1	11– 15	3,05
MA21	1,6	205– 275	155– 245	8– 25	5–10	45,1	13– 18	2,88

Эти сплавы характеризуются малой чувствительностью к надрезу и достаточно высокой ударной вязкостью. Удельная жесткость этих сплавов ( $E/\rho g$ ) выше, чем других металлических сплавов. Эти сплавы хорошо свариваются и имеют удовлетворительную коррозионную стойкость. Предел прочности при комнатной температуре составляет примерно 160 МПа, а относительное удлинение 8 %. При плавке и рафинировании эти сплавы защищают от атмосферы специальным флюсом, состоящим из LiCl и LiF.

Сплав МА18 применяется для малонагруженных конструкций, работающих при комнатных и криогенных температурах, где требуется жесткость и повышенное сопротивление сжимающим нагрузкам. Для средненагруженных деталей, работающих при температурах до 100–125 °С, применяют более прочный сплав МА21.

---

## II. Титан и его сплавы

---

### 2.1. Титан: свойства и применение

---

**Т**итан Ti — химический элемент восьмой группы Периодической системы элементов с атомным номером 22 и атомной массой 47,867. Этот металл широко распространен в земной коре, где его содержится около 0,6%, а по распространенности среди конструкционных металлов он занимает четвертое место после алюминия, железа и магния. Однако промышленный способ его извлечения из руд был разработан лишь в 1940-х гг. Производство титана и его сплавов стало интенсивно развиваться благодаря прогрессу в области самолето- и ракетостроения. Промышленное применение титана началось в конце 40-х годов XX века. В 1947 г. в мире производили менее 3 т титана, в начале XXI в. — более 100 тыс. т. В настоящее время производство титана также интенсивно развивается, что объясняется его ценными свойствами: небольшой плотностью, очень высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью. К основным недостаткам титана и его сплавов можно отнести активное взаимодействие с газами при повышенных температурах, сильную склонность к водородной хрупкости, невысокие антифрикционные свойства, плохую обрабатываемость, невысокую жесткость конструкции из титановых сплавов из-за низкого значения модуля упругости. Но в основном широкое применение титана сдерживается не его недостатками, а высокой стоимостью.



Титан — переходный легкий металл серебристо-белого цвета. Его температура плавления, в зависимости от степени чистоты, находится в пределах 1660–1668 °С, плотность при 20 °С составляет 4,5 г/см<sup>3</sup>, модуль упругости  $11,2 \cdot 10^5$  МПа.

Титан имеет две полиморфные модификации:  $\alpha$ -титан с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) и периодами  $a = 0,295$  нм,  $c = 0,470$  нм и высокотемпературную модификацию  $\beta$ -титана с кубической объемно-центрированной (ОЦК) решеткой и периодом  $a = 0,332$  нм при 900 °С. Температура полиморфного ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ )-превращения составляет 883 °С. Наличие полиморфизма у титана создает предпосылки для улучшения свойств титановых сплавов с помощью термической обработки. Титан  $\alpha$ -модификации достаточно пластичен ввиду того, что отношение  $c/a = 1,58$  мало, за счет чего имеется большое количество систем скольжения и двойникования. По той же причине пластичность титана выше, чем у металлов с ГПУ-решеткой, таких как цинк, магний и кадмий. По-видимому, с этим же связана высокая хладостойкость титана и его сплавов.

Титан характеризуется высокой прочностью при нормальной температуре и в условиях глубокого холода при температуре кипения жидкого гелия (4,2 К). Но при повышенных температурах прочностные характеристики титана снижаются ( $\sigma_B$  падает вдвое при 250 °С).

Механические свойства титана характеризуются хорошим сочетанием прочности и пластичности и существенно зависят от чистоты металла, т. е. от содержания в нем примесей. Очень чистый иодидный титан, в котором сумма примесей составляют 0,05–0,1 %, имеющий предел прочности около 300 МПа и относительное удлинение 65 %, обладает высокой пластичностью. Но чистый титан, несмотря на высокую температуру плавления, обладает повышенной склонностью к ползучести, которая проявляется уже при комнатной температуре.

Технически чистый титан марки ВТ1-0 имеет предел прочности 375–540 МПа, ( $\sigma_{0,2} = 295$ –410 МПа), а относительное

удлинение больше 20 %, и по этим характеристикам не уступает ряду хром-никелевых коррозионностойких сталей. При повышении температуры до 250 °С прочность титана снижается почти в два раза. Тем не менее жаропрочные сплавы титана по удельной прочности в интервале температур 300–600 °С не имеют себе равных. Но при температурах выше 600 °С сплавы титана уступают сплавам на основе железа и никеля.

Вследствие химической активности титан легко взаимодействует с примесями внедрения — кислородом, азотом и углеродом. И хотя прочность его при этом сильно возрастает, пластичность существенно снижается. Примеси внедрения образуют с титаном твердые растворы внедрения, что приводит к снижению не только пластичности, но и коррозионной стойкости, а также таким технологическим свойствам, как штампуемость, свариваемость и т. д. Наиболее вредная примесь для титана — водород, который малорастворим в  $\alpha$ -титане. Попадая в титан при плавке и последующей обработке, в частности при травлении полуфабрикатов даже в небольших количествах, он вызывает водородную хрупкость, т. е. ведет к образованию тонких хрупких пластинчатых частиц гидридной фазы по границам зерен, приводящей к значительному охрупчиванию титана, снижению ударной вязкости, что особенно отрицательно проявляется при испытаниях на замедленное разрушение. Поэтому содержание примесей, особенно газов, в титане и титановых сплавах строго ограничено. Так, при введении всего лишь 0,03 %  $H_2$ , 0,2 %  $N_2$  или 0,7 %  $O_2$  титан полностью теряет способность к пластическому деформированию и хрупко разрушается. Допустимое количество водорода в титане 0,008–0,012 %.

Технический титан склонен к хладноломкости. У него обычно изменяется пластичность: с повышением температуры от комнатной до 200 °С она увеличивается в 1,5–2 раза, при дальнейшем повышении температуры — снижается, достигая минимума при 400–500 °С, а затем снова резко возрастает. При

температуре полиморфного превращения титан обладает сверхпластичностью.

Титан имеет низкую теплопроводность: 18,85 Вт/(м·К) при 20 °С.

Интенсивность взаимодействия титана с кислородом и водородом растет с температурой, поэтому в условиях эксплуатации при повышенных температурах его следует защищать от насыщения указанными элементами. Вместе с тем эту способность титана используют для поглощения газов в электронике. Титан сильно адсорбирует водород, но до 500 °С наводороживание происходит лишь в атмосфере, богатой водородом. А в воздушной среде проникновение водорода через защитную оксидную пленку невелико. Несмотря на свою высокую химическую активность, титан во многих агрессивных средах обладает высокой коррозионной стойкостью, что объясняется образованием стойкой защитной пассивной пленки  $TiO_2$  на его поверхности, прочно связанной с основным металлом и исключаящей его непосредственный контакт с электролитом. Оксидная пленка на титане возникает при окислении на воздухе, анодном окислении и самопассивации его не только в сильноокислительных, но и в слабокислых и нейтральных растворах. Толщина оксидной пленки, образующейся на титане после длительного пребывания на воздухе, обычно достигает 5–6 нм. Благодаря оксидной пленке титан и его сплавы не корродируют в атмосфере, пресной и морской воде, устойчивы против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением, а также в органических кислотах.

В средах, не разрушающих оксидную пленку, а наоборот способствующих ее образованию (в разбавленной серной кислоте, уксусной, молочной, во влажной хлорной атмосфере, царской водке, разбавленной и концентрированной азотной кислоте и др.), титан устойчив. При нагреве выше 500 °С титан становится очень активным элементом. Он либо растворяет почти все соприкасающиеся с ним вещества, либо образует с ними

химические соединения. Преимущество титана перед другими материалами заключается еще и в том, что в нем редко наблюдается точечная и межточечная коррозия.

Промышленный способ производства титана состоит в обогащении и хлорировании титановой руды с последующим его восстановлением из четыреххлористого титана  $TiCl_4$  металлическим магнием (магнийтермический метод). Полученный этим методом губчатый титан (ГОСТ 17746–79) в зависимости от химического состава и механических свойств выпускают следующих марок: ТГ-90, ТГ-100, ТГ-110, ТГ-120, ТГ-130, ТГ-150. Для получения монолитного титана губка размалывается в порошок, прессуется и спекается или переплавляется в дуговых печах в вакууме или атмосфере инертных газов. Производство изделий из титана и его сплавов имеет ряд технологических особенностей. Из-за высокой химической активности расплавленного титана его выплавку, разливку и дуговую сварку производят в вакууме или в атмосфере инертных газов.

Сплавы титана имеют несколько меньшую жаропрочность, чем специальные стали. Рабочая температура их использования составляет не более 500–550 °С. При превышении этой температуры титан и его сплавы легко окисляются и интенсивно поглощают газы (рис. 13).

Поэтому при технологических и эксплуатационных нагревах необходимо принимать меры для защиты титана от газонасыщения. Кроме газов, вредной примесью для титана является углерод, образующий карбиды.

Титан пластичен и легко обрабатывается давлением при комнатной и повышенной температурах. Титан и его сплавы хорошо свариваются контактной и дуговой сваркой в защитной атмосфере, обеспечивая высокую прочность и пластичность сварного соединения. Недостатком титана является плохая обрабатываемость резанием.

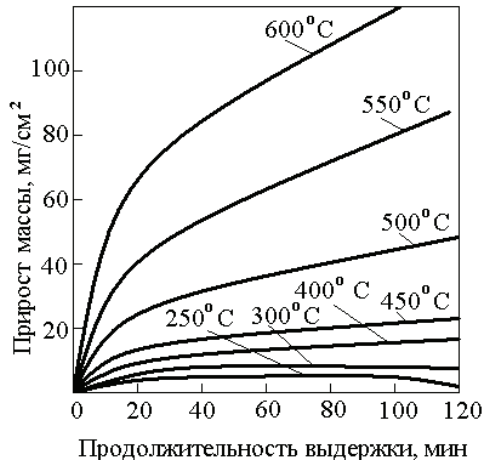


Рис. 13. Окисление титана при различных температурах

## 2.2. Сплавы титана: деформируемые и литейные

Основной целью легирования титановых сплавов является повышение прочности, жаропрочности и коррозионной стойкости. В промышленности выплавляют широкую гамму титановых сплавов. Широкое применение нашли сплавы титана с алюминием, хромом, молибденом, ванадием, марганцем, оловом и некоторыми другими элементами. Как и в сплавах на основе железа, легирующие элементы оказывают сильное влияние на полиморфные превращения титана. По технологии изготовления титановые сплавы подразделяются на *деформируемые* и *литейные*; по уровню механических свойств — на сплавы невысокой прочности и повышенной пластичности, средней прочности, высокопрочные; по условиям применения — на хладостойкие, жаропрочные, коррозионностойкие. По способности упрочняться термообработкой они делятся на упрочняемые

и неупрочняемые, по структуре в отожженном состоянии — на  $\alpha$ -сплавы, псевдо- $\alpha$ -сплавы,  $(\alpha+\beta)$ -сплавы, псевдо- $\beta$ -сплавы и  $\beta$ -сплавы.

За основу классификации принято соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в структуре сплава и особенности структурных превращений, происходящих при их термической обработке. В соответствии со структурой можно выделить наиболее распространенные группы сплавов:

1)  $\alpha$ -сплавы, имеющие структуру: твердый раствор легирующих элементов в  $\alpha$ -титане; основной легирующий элемент в  $\alpha$ -сплавах — алюминий;

2)  $\alpha+\beta$ -сплавы, состоящие из  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов;  $\alpha+\beta$ -сплавы содержат, кроме алюминия, 2–4%  $\beta$ -стабилизаторов, таких как Cr, Mo, Fe и др.;

3)  $\beta$ -сплавы, имеющие структуру: твердый раствор легирующих элементов в  $\beta$ -титане; эти сплавы содержат большое количество  $\beta$ -стабилизаторов.

Наибольшее применение получили  $\alpha$ - и  $\alpha+\beta$ -сплавы.

Как правило, все титановые сплавы содержат алюминий, который способствует повышению удельной прочности, жаропрочности, сохранению удовлетворительной пластичности, повышению модуля нормальной упругости, снижению склонности к водородной хрупкости. Также в качестве легирующих элементов вводят Mo, V, Mn, Cr, Sn, Zr, Nb и небольшие количества Si. Влияние легирующих элементов на предел прочности и относительное удлинение титана показано на рис. 14.

Несмотря на то, что титановые сплавы имеют высокую удельную прочность (отношение предела прочности к его плотности), упрочнение титана одновременно сопровождается снижением пластичности. Так, при содержании алюминия в титане более 7 мас. % в сплавах образуется соединение  $Ti_3Al$  с упорядоченной структурой, заметно снижающее пластичность. Это соединение носит название алюминида титана, и на его основе пытаются создавать жаропрочные сплавы титана.

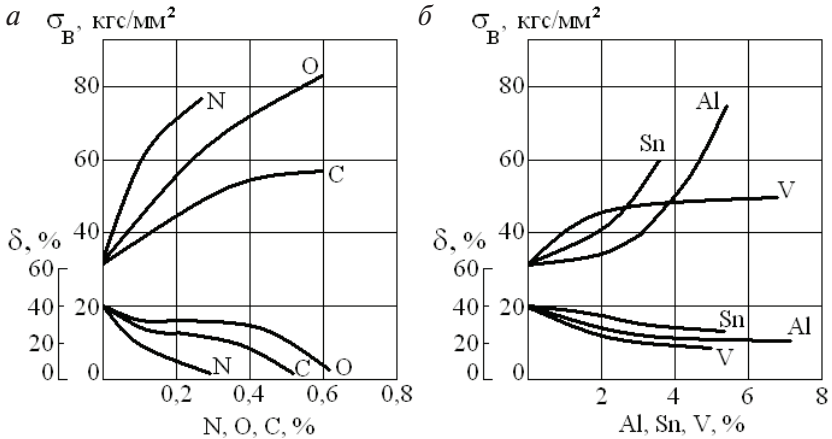


Рис. 14. Влияние легирующих элементов на механические свойства титана:  
*a* — элементы, образующие твердые растворы внедрения;  
*б* — элементы, образующие твердые растворы замещения

Алюминий относится к числу  $\alpha$ -стабилизаторов (кстати, он единственный). Сплавы на основе Ti–Al легируют  $\beta$ -стабилизаторами и нейтральными упрочнителями. Сплавы со структурой  $\alpha+\beta$  имеют меньшую жаропрочность. Повышение жаропрочности достигается многокомпонентным легированием и выделением при старении мелкодисперсных интерметаллидов. Сплавы со структурой ОЦК ( $\beta$ -фазы) более пластичны.

Легирующие элементы оказывают большое влияние на температуры полиморфного превращения. Такие элементы как Al, O, N ( $\alpha$ -стабилизаторы), повышают температуру полиморфного превращения (рис. 15, *a*) и расширяют  $\alpha$ -область.

Элементы Mo, V, Mn, Fe ( $\beta$ -стабилизаторы) понижают температуру полиморфного превращения и расширяют область существования  $\beta$ -фазы (рис. 15, *б*). Цирконий не оказывает влияния на температуру полиморфного превращения титана. При легировании титана Mn, Fe, Cr, Si и некоторыми другими элементами образуются химические соединения, и в таких сплавах

протекает эвтектоидное превращение  $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_x\text{Me}_y$ . Образование эвтектоида охрупчивает сплав. Эвтектоидное превращение протекает медленно и после обычных скоростей охлаждения при комнатной температуре сохраняется не претерпевшая превращения  $\beta$ -фаза.

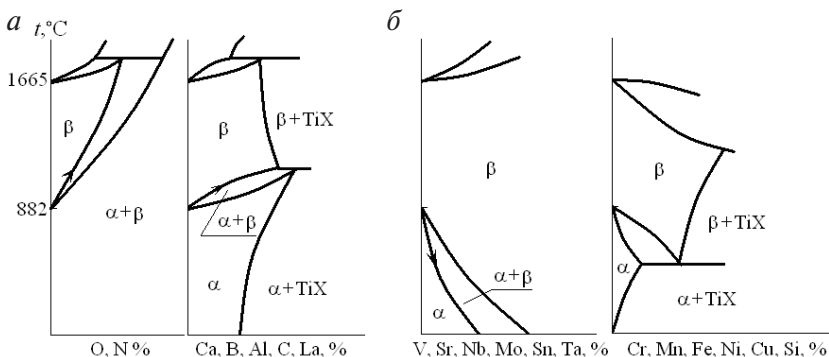


Рис. 15. Диаграммы состояния сплавов на основе титана (схема):

- a* — повышение температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения;
- б* — понижение температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения

Отдельные группы титановых сплавов различаются по величине условного коэффициента стабилизации  $K_\beta$ , который показывает отношение содержания  $\beta$ -стабилизирующего легирующего элемента в данном сплаве к его содержанию в сплаве критического состава  $S_{кр}$ . При содержании в сплаве нескольких  $\beta$ -стабилизирующих элементов их  $K_\beta$  суммируются.

Из деформируемых  $\alpha$ -сплавов наиболее распространен сплав ВТ5 (легированный 5% Al). В горячем состоянии он хорошо куется, прокатывается, штампуется, сваривается и в отожженном состоянии имеет  $\sigma_B = 750\text{--}950$  МПа,  $\delta = 12\text{--}25\%$ ,  $K_C = 0,3\text{--}0,6$  МДж/м<sup>2</sup>. К этой же группе относятся сплавы, легированные марганцем: ОТ4–0 (1% Al, 15% Mn), ВТ4 (4% Al, 1,5% Mn) и сложнoleгированный сплав ВТ18 (7,5% Al, 1,1% Zr, 0,7% Mo, 1% Nb, 0,3% Si) или ВТ20 (6,5% Al, 2% Zr, 1% Mo, 1% V).



Два последних сплава имеют  $\sigma_B = 1000\text{--}1100$  МПа. Сплавы типа ОТ4-0 и ОТ4-1 (2 % Al, 1,5 % Mn) относятся к числу наиболее технологичных титановых сплавов, они деформируются в горячем состоянии, хорошо свариваются всеми видами сварки. Недостатком, ограничивающим их применение, является их склонность к водородной хрупкости, поэтому содержание водорода в них не должно превышать 0,005 %.

Деформируемые ( $\alpha + \beta$ )-сплавы также обладают высокой пластичностью, но термически нестабильны и обычно охрупчиваются после сварки. К этой группе принадлежат сплавы ВТ6 (56 % Al, 5 % V) и ВТ3-1 (6 % Al, 2 % Cr, 2,5 % Mo). Эти сплавы обладают хорошим сочетанием прочностных, пластических и технологических свойств и хорошо свариваются.

Сплавы ВТ14 и ВТ16 на основе Ti–Al–Mo–V упрочняются путем закалки при 860–880 °С и последующего старения при 480–500 °С в течение 12–16 ч. После закалки они имеют структуру, обеспечивающую высокую пластичность и технологичность. Из ВТ16 изготавливают ленту, фольгу, листовые детали. Сплав ВТ16 имеет лучшие технологические свойства, чем ВТ14.

Деформируемые титановые сплавы со структурой  $\beta$ -фазы промышленного распространения не получили из-за плохой свариваемости и низкой термической стабильности, несмотря на то, что они имеют высокую прочность при комнатной температуре.

Титановые сплавы со структурой  $\alpha + \beta$  и  $\alpha$ -фаз широко используют как жаропрочные. Сплав ВТ20 жаропрочен до 700 °С, хорошо сваривается. Его применяют для изделий, длительно работающих при 500 °С. Сплав ВТ18 наиболее жаропрочен и может работать длительное время при 550–600 °С. В этом сплаве жаропрочность повышает кремний, но одновременно при повышенном содержании он ухудшает пластичность сплава. Наиболее высокими жаропрочными свойствами обладают сплавы на основе титана, легированные Zr, Al, Mo и Sn. Некоторые из этих сплавов рекомендованы для длительной работы даже

при 850 °С. Хорошим комплексом жаропрочных свойств обладает сплав АТЗ, %: (2,7 — Al, 0,6 — С, 0,3 — Fe, 0,36 — Si, 0,01 — В). При комнатной температуре этот сплав имеет  $\sigma_B = 860$  МПа, при 350 °С —  $\sigma_B = 610$  МПа и при 500 °С —  $\sigma_B = 500$  МПа. При этом следует учесть, что этот сплав характеризуется очень низкой скоростью ползучести.

При легировании сплавов Ti–Al оловом и другими элементами получены жаропрочные сплавы, у которых предел кратковременной прочности при 700 °С составляет 430–500 МПа, а предел 100-часовой прочности при 600 °С равен 255–280 МПа. При кратковременных нагрузках этот сплав может работать и при 800 °С.

Из числа *литейных* сплавов в промышленности получили распространение ВТ1 Л, ВТ5 Л, ВТ3 Л, ВТ14 Л. По составу они совпадают с деформируемыми сплавами. Процесс отливки деталей из них сопряжен с определенными трудностями, обусловленными взаимодействием с газами и формовочными материалами. Отливки отличаются плотностью и хорошим заполнением форм. Их объемная усадка составляет около 3%. Литейные сплавы обладают более высокой прочностью, но меньшей ударной вязкостью и сравнительно низким пределом усталости по сравнению с деформируемыми, поэтому эти сплавы плохо применимы в условиях циклических нагрузок.

### 2.2.1. Обработка титановых сплавов

Титан и  $\alpha$ -сплавы титана не упрочняются термической обработкой. И их подвергают только рекристаллизационному отжигу. Температура отжига  $\alpha+\beta$ -сплавов должна быть выше температуры рекристаллизации, но не превышать температуры превращения  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ , так как и в  $\beta$ -области происходит сильный рост зерен. Отжиг при температурах, соответствующих  $\beta$ -области, мало влияет на  $\sigma_B$  и  $\sigma_{0,2}$ , но сильно снижает относительное удлинение ( $\delta$ ) и относительное сужение ( $\psi$ ). Вязкость разрушения ( $K_C$ ) возрастает при повышении темпе-

ратуры обработки в  $\alpha+\beta$ -области при сохранении высоких значений  $\delta$  и  $\psi$ . Для обеспечения высокой конструктивной прочности следует применять отжиг на 20–30 °С ниже температуры  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ -превращения (псевдо  $\beta$ -отжиг).

В последние годы все шире применяется вакуумный отжиг, который позволяет уменьшить содержание водорода в титановых сплавах. Это приводит к существенному повышению вязкости разрушения, уменьшению склонности к замедленному разрушению и коррозионному растрескиванию.

Для снятия внутренних напряжений, возникающих при механической обработке  $\alpha$ - и  $\alpha+\beta$ -сплавов, применяют неполный отжиг при 550–600 °С. При этом  $\alpha+\beta$ -сплавы могут быть упрочнены закалкой с последующим старением.

Закалку  $\alpha+\beta$ -сплавов во избежание сильного роста зерна производят от температур, соответствующих  $\alpha+\beta$ -области. Структура сплавов после закалки будет  $\alpha+\alpha''+\beta$  ( $\omega$ ),  $\alpha+\alpha''$  или  $\alpha+\alpha'$ . Кристаллические структуры  $\alpha$ ,  $\alpha'$  и  $\alpha''$  практически одинаковы, они имеют ГПУ-решетку. Однако решетка пересыщенных твердых растворов  $\alpha'$  и  $\alpha''$  более искажена при высокой скорости охлаждения, чем решетка  $\alpha$ -фазного твердого раствора. При старении из  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -фаз выделяются  $\beta$ -фаза или интерметаллидная фаза (например,  $\text{TiCr}_2$ ).

В процессе старения закаленных сплавов происходит их упрочнение, обусловленное распадом  $\alpha''$ -фаз и остаточной  $\beta$ -фазы. Повышение прочности при распаде  $\alpha''$ -фазы невелико. Упрочнение, связанное с образованием  $\omega$ -фазы, использовать нельзя из-за возникновения высокой хрупкости сплавов. Чтобы избежать хрупкости, связанной с образованием  $\omega$ -фазы, применяют более высокую температуру старения (450–600 °С).

Упрочняющая термическая обработка для крупных деталей из титановых сплавов применяется редко. Это объясняется малой прокаливаемостью титановых сплавов, низким значением вязкости разрушения и короблением изделий. Прокаливаемость возрастает с увеличением содержания  $\beta$ -фазы, ус-

ложением состава сплавов и применением регламентированной скорости охлаждения при закалке (для сплавов ВТЗ-1, ВТ9 до 20 °С/с). Высокую конструктивную прочность обеспечивает «мягкая закалка», которая сводится к нагреву при температурах  $\alpha + \beta$ -области, охлаждению со скоростью 50–150 °С/ч до 700–600 °С и последующему охлаждению на воздухе или в воде. После мягкой закалки производится старение при 450–500 °С. После такой обработки частицы  $\alpha''$ -фазы в метастабильной  $\beta$ -фазе вместо пластинчатой имеют округлую форму, что и повышает надежность деталей в эксплуатации.

Для двухфазных титановых сплавов наиболее целесообразной является термомеханическая обработка, в результате которой их прочность повышается на 15–20 %, причем при одновременном увеличении поперечного сужения. Для однофазных титановых сплавов термомеханическую обработку тоже применяют, прочность в этом случае практически не повышается, но получается более однородная структура по сечению и длине изделий и лучшая воспроизводимость свойств.

Титановые сплавы подвергаются также химико-термической обработке. Она проводится для повышения твердости и износостойкости, стойкости к «схватыванию» при работе в условиях трения, усталостной прочности, а также улучшения коррозионной стойкости, жаростойкости и жаропрочности. Практическое применение имеют азотирование, силицирование, оксидирование и некоторые виды диффузионной металлизации. Например, силицирование применяют для повышения жаростойкости. Заметного повышения износостойкости и коррозионной стойкости достигают оксидированием, т. е. нагреванием до 725–850 °С на воздухе в течение 5–1 ч, с последующим вакуумным отжигом при 750–850 °С.

Титановые сплавы обладают низкими антифрикционными свойствами. Поэтому для титановых сплавов, работающих в узлах трения, для повышения их износостойкости проводят азотирование, которое вдобавок еще и значительно повышает

прочность поверхностных слоев. Азотирование проводят при 850–900 °С в течение 30–60 ч в среде газообразного азота высокой чистоты (азотирование в аммиаке не применяется из-за увеличения хрупкости металла), после чего образуется азотированный слой толщиной 0,05–0,15 мм с твердостью 750–900 HV. Для устранения хрупкости азотированного слоя и улучшения его сцепления с основным материалом применяют отжиг при 800–900 °С в инертной атмосфере или в вакууме.

При азотировании образуется верхний тонкий нитридный слой и твердый раствор азота в  $\alpha$ -титане. Введение в сплав некоторых легирующих элементов (Al до 3, Zr 3–5 % и др.) повышает скорость диффузии азота, увеличивая глубину азотированного слоя, а добавка хрома уменьшает скорость диффузии. Азотирование титановых сплавов в разреженном азоте (100–10 н/м<sup>2</sup> (1–0,1 мм рт. ст.)) позволяет получать более глубокий слой без хрупкой нитридной зоны.

### 2.2.2. Свойства титановых сплавов

Титановые сплавы по сравнению с техническим титаном имеют более высокую прочность, в том числе и при высоких температурах, сохраняя при этом достаточно высокую пластичность и коррозионную стойкость. Марки и химический состав отечественных сплавов представлены в табл. 17. В табл. 18 приведены состав и механические свойства наиболее распространенных титановых сплавов, обрабатываемых давлением.

Сплавы титана имеют хорошие литейные свойства — высокую жидкотекучесть, плотность отливок и малую склонность к образованию горячих трещин. Из-за склонности к поглощению газов их плавку и разливку ведут в вакууме или в среде нейтральных газов. Состав титановых сплавов для фасонного литья обычно соответствует составу деформируемых сплавов (BT5Л, BT14Л). Механические свойства литейных титановых сплавов ниже, чем у деформируемых.

Таблица 17

**Классификация, марки, химический состав и механические свойства  
прутков диаметром 100 мм из титановых сплавов  
(ГОСТ 19807–91, 26492–85)**

Группа сплавов	Термо-обработка	Марка сплава	Средний химический состав, мас. %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$	$\psi$	КСУ, Дж/см <sup>2</sup>
					%		
не менее							
$\alpha$ -сплавы	Отжиг	BT1-00	Нелегированный титан	265	20	40	60
		BT1-0	То же	345	25	40	50
		BT5	Ti-2Al	685	6	15	30
		BT5-1	Ti-2Al	745	6	15	40
Псевдо $\alpha$ -сплавы ( $K_\beta < 0,25$ )	Отжиг	OT4-0	Ti-0,8Al-0,8Mn	440	13	30	40
		OT4-1	Ti-1,5Al-1,0Mn	540	10	21	40
		OT4	Ti-3,5Al-1,5Mn	685	8	20	35
		BT20	Ti-6,0Al-2,0Mn-1V-1Zr	930	10	—	—
$(\alpha+\beta)$ -сплавы мартенситного класса ( $K_\beta = 0,3-0,9$ )	Отжиг	BT6C	Ti-5,0Al-4,0V	835	19	20	25
		BT6	Ti-6,0Al-4,5V	885	8	—	—
$(\alpha+\beta)$ -сплавы переходного класса ( $K_\beta = 1,0-1,4$ )	Отжиг	BT14	Ti-4,5Al-3Mo-4,5V	1100	4	8	20
		BT22	Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr	1030	6	14	20

Титановые сплавы склонны к повышенному налипанию на инструмент, что в сочетании с их низкой теплопроводностью затрудняет процесс механической обработки. При обработке резанием целесообразно применение инструмента с твердосплавными пластинами.

Недостатком титановых сплавов является их высокая склонность к росту зерна, препятствующая сварке. Поэтому при прове-

дении сварки титановых сплавов во избежание появления дефектов в швах, основными из которых являются поры и холодные трещины, необходимо тщательное удаление поверхностной оксидной пленки с основного и присадочного материала.

Из-за химической активности титана обязательна защита от соприкосновения с воздушной атмосферой сварочной ванны и остывающих участков инертными газами. Из-за повышенного взаимодействия титановых сплавов с газами и формовочными материалами титановые сплавы редко применяются для фасонного литья.

Таблица 18

**Средний химический состав и механические свойства  
типичных титановых сплавов**

Марка сплава	Содержание элементов, %			Механические свойства			Вид полуфабрикатов
	Al	Mo	другие элементы	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$a_n$ , (кгс·м)/см <sup>2</sup>	
<i><math>\alpha</math>-сплавы*</i>							
B15	5,0	—	—	75–90	10–14	3–6	Поковки, штамповки, прутки, профили
BT5-1	5,0	—	2,5 Sn	80–95	10–15	4–8	
OT4	4,25	—	1,4 Mn	70–90	10–20	4–10	
<i><math>\alpha+\beta</math>-сплавы**</i>							
BT3-1	6,0	2,5	1,5 Cr 0,2 Sn 0,5 Fe	110 (120)	17 (12)	3,5	Штамповки, поковки
BT9	6,5	3,3	0,3 Si 1,2 Zr	110 (130)	10 (>6)	3,0	
BT14	5,0	3,0	1,4 V	100 (130)	12 (8)	7 ( $\geq 5$ )	Штамповки, прутки
BT22	5,0	4,5	4,5 V 1,25 Cr 1,0 Fe	115 (145)	15 (6)	( $\geq 3$ )	

\* Механические свойства после отжига: твердость сплавов НВ 229–321; сплав OT4 — псевдо  $\alpha$ -сплав, в его структуре 1–5 %  $\beta$ -фазы.

\*\* Механические свойства после отжига, в скобках — после закалки и старения; твердость сплавов НВ 269–363 (НВ 302–413).

### 2.2.3. Применение титановых сплавов

Сплавы титана используют во многих отраслях техники, причем предпочтительно в тех случаях, когда требуется высокая коррозионная стойкость, по которой они значительно превосходят коррозионностойкие (нержавеющие) стали, и где главную роль играет высокая удельная прочность. В настоящее время титан широко используется в судостроении и транспортном машиностроении, химической и пищевой промышленности, в медицине и художественной обработке — там, где важную роль играют малая плотность в сочетании с высокой прочностью и сопротивляемостью коррозии.

Так, титан и титановые сплавы в большинстве случаев превосходят коррозионно-стойкие Cr–Ni-стали. Наиболее широкое применение как коррозионностойкие получили серийные сплавы BT1–0, OT4–0, OT4–1, 0 T4, которые хорошо зарекомендовали себя в промышленности (металлургической, химической, целлюлозно-бумажной и др.). Однако эти сплавы недостаточно стойки в ряде кислот (HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и HAc).

Опытные сплавы (β-фазные) 4200 (Ti + 0,2 % Pd) и 4201 (Ti + 33 % Mo) являются особо коррозионно-стойкими и могут заменять тантал, сплавы на никелевой основе типа хастеллой, платину, золото. Основные преимущества, которые дает применение титановых сплавов для изготовления коррозионно-стойкого оборудования, заключаются в увеличении срока службы оборудования, экономии за счет сокращения простоев и затрат на ремонт, и интенсификации технологических процессов.

Особенно выгодно применять титановые сплавы в авиации и ракетостроении, где требуется высокая удельная жаропрочность при температурах 300–600 °С. В этом интервале температур алюминиевые и магниевые сплавы не могут работать, а стали и никелевые сплавы относительно тяжелы. Из титановых сплавов изготавливают диски и лопатки компрессоров и турбин реактивных двигателей, корпуса двигателей второй и тре-



тей ступеней ракет, обшивку фюзеляжа и крыльев сверхскоростных самолетов, панели и шпангоуты ракет. Применение для изготовления ряда узлов и деталей высокопрочных титановых сплавов вместо алюминиевых позволило создать самолеты, преодолевающие звуковой барьер. Титановые сплавы пригодны для изготовления планеров летательных аппаратов, имеющих скорость полета порядка 4000 км/ч. Температура на поверхности обшивки планера при сверхзвуковых скоростях существенно превышает допустимый уровень жаропрочности алюминиевых и магниевых сплавов:

Скорость аппарата, км/ч	2000	3000	4000	10 М*
$t_{\text{ПОВЕРХНОСТИ ОБШИВКИ ПЛАНЕРА}}, ^\circ\text{C}$	75–110	210–290	380–580	800–1000

\* 10 М — гиперзвуковая скорость в 10 раз больше скорости звука ( $v_{\text{ЗВ}} = 331 \text{ м/с} = 1191,6 \text{ км/ч}$ ).

Кроме того, лонжероны, шпангоуты, детали шасси, изготовленные из титановых сплавов, имеют на 40 % легче массу по сравнению с массой стальных деталей. Поэтому с самого начала развития ракетно-космической техника всех стран широко использует титановые сплавы. За рубежом из титановых сплавов делают корпуса двигателей второй и третьей ступеней, баллоны для сжатых и сжиженных газов и т. д. В ракетно-космической и авиационной технике в настоящее время используется до 75–80 % от общего объема производства титана.

Благодаря высокой коррозионной стойкости в морской воде, хорошему сопротивлению эрозии и кавитации титан и его сплавы относятся к материалам, практически идеально подходящим для строительства судов и морских сооружений (рис. 16). Поэтому в судостроении из титановых сплавов делают гребные винты, обшивки морских судов, подводных лодок и торпед и т. д.

Титановые сплавы нашли применение для оборудования подводных лодок. В Норвегии, США, Японии и России ведутся работы по использованию титановых сплавов для морских

платформ, предназначенных для добычи нефти и газа и железомарганцевых конкреций со дна мирового океана. Наряду с высокой коррозионной стойкостью в морской воде титан и его сплавы не обрастают водорослями и ракушками, что весьма важно в судостроении и для различных морских конструкций над- и подводного базирования.

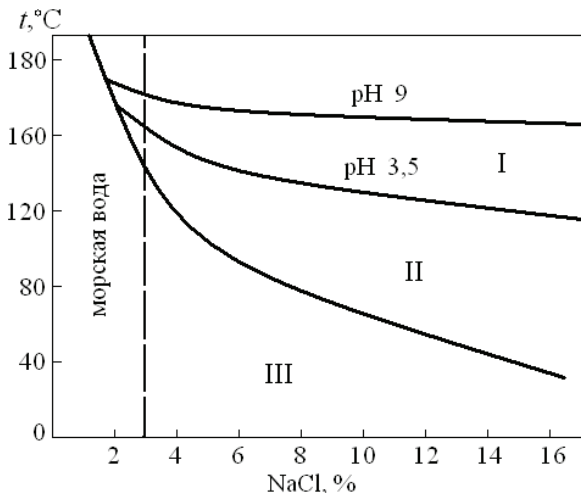


Рис. 16. Диаграмма коррозионной стойкости титана в морской воде и рассолах:

I — питтинг и щелевая коррозия; II — щелевая коррозия;  
III — полный иммунитет к коррозии

В титановых сплавах высокая ударная вязкость и пластичность сохраняются до температур жидкого водорода ( $-253^\circ\text{C}$ ), поэтому их применяют для изготовления криогенного оборудования и в холодильной промышленности.

В химической промышленности титановые сплавы применяют при изготовлении насосов для перекачки кислот (серной, соляной, лимонной). Устойчивость титана к хлорсодержащим окислительным средам обусловила его широкое использование при

производстве хрома, хлоратов, диоксида хлора, для изготовления оборудования для целлюлозно-бумажной промышленности.

Благодаря высокой стойкости к хлоридному воздействию титановые контейнеры целесообразно использовать для захоронения радиоактивных отходов в специальных подземных шахтах и галереях, для изготовления оборудования, используемого при обработке ядерного горючего. При этом оборудование из титановых сплавов характеризуется высокой долговечностью и низкими затратами на текущий ремонт.

Высокая коррозионная стойкость в различных средах делает сплавы титана перспективными для применения в пищевой промышленности. Некоторые пищевые продукты могут портиться от контакта со сталью, тогда как титан не придает им постороннего запаха, цвета или вкуса. В пищевой промышленности титан и его сплавы применяют для наиболее ответственных деталей и узлов аппаратов, которые работают в условиях коррозионного контакта с пищевыми средами, кислотами, а также в мясоперерабатывающей, рыбной и других отраслях промышленности. Но следует иметь в виду, что алюминий в титановых сплавах повышает их склонность к солевой коррозии. Поэтому в пищевой промышленности, если имеется опасность контакта с солью при температурах 200–250 °С, сплавы использовать нецелесообразно. Благодаря пластичности и вязкости при низких температурах титановые сплавы применяются в пищевой промышленности в холодильной и криогенной технике. Но широкое применение этих сплавов в пищевой промышленности пока ограничивается их высокой стоимостью.

Титан используется в медицине благодаря полной биологической совместимости с тканями человеческого организма. Титан не отторгается костной и мышечной тканями и легко обрабатывается ими. По своей биологической инертности он превосходит все известные коррозионностойкие стали и сплавы. В ортопедической хирургии титановые сплавы используют в качестве протезов плечевых, бедренных, коленных суставов, а также для

соединения и сращивания переломов. Их применяют для изготовления сердечно-сосудистых клапанов и электронных стимуляторов, а также в качестве зубопротезных имплантатов.

Титан и его сплавы обладают хорошими декоративными качествами, напоминают по цвету старинное серебро. Художественные титановые отливки гармонично сочетаются с такими декоративными полудрагоценными камнями, как малахит, яшма, родонит, применяемыми для изготовления подставок.

Листы из чистого титана пригодны для чеканки. Они обладают очень красивым внешним видом, не поддаются атмосферной коррозии, перспективны для экстерьерных декоративных изделий.

В России, США и других странах появились монументальные сооружения, изготовленные из титана. Широко известен монумент покорителям космоса и памятник Ю. Гагарину на площади его имени в Москве. Фигура Гагарина изготовлена из отдельных блоков общей высотой 14 м. В Японии широко используется листовая титан для наружной обшивки крыш, внутреннего интерьера.

На титановых изделиях методом анодного окисления можно образовывать слои оксидов различной толщины, изменяющие цвет их поверхности. Регулируя уровень напряжения и время обработки, можно получить темно-синий, светло-синий, желтый, розовый, бирюзовый, зеленый цвета. Отжиг титановых изделий в атмосфере азота или ионно-плазменная обработка позволяют формировать на поверхности стойкие нитриды титана золотых оттенков. Эта технология использована для реставрации памятников и изготовления крестов на восстанавливаемых церковных зданиях.

Широкое внедрение титановых сплавов пока сдерживается их сравнительно высокой стоимостью. Но совершенствование технологических процессов производства и широкие перспективы применения титановых сплавов в различных отраслях позволяют с уверенностью утверждать, что они станут важнейшими конструктивными и декоративными материалами ближайшего будущего.

---

### III. Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе

---

**Т**угоплавкие металлы — класс химических элементов, имеющих очень высокую температуру плавления и стойкость к изнашиванию. Основными представителями данного класса являются металлы пятой А подгруппы — ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta и шестой А подгруппы — хром Cr, молибден Mo, вольфрам W. Также тугоплавкими металлами можно считать металлы четвертой А подгруппы — цирконий Zr, гафний Hf и металл седьмой подгруппы рений Re. Эти металлы имеют высокую температуру плавления (около 2000 °С и выше), химически относительно инертны и обладают повышенным показателем плотности. Все металлы имеют кубическую сингонию, исключая рений, у которого она принимает вид гексагональной плотнейшей упаковки. Поскольку выше перечисленные металлы являются представителями разных групп, большинство их физических свойств существенно различается (табл. 19)

Все эти металлы при комнатной температуре обладают высокой прочностью, в то время как их пластичность существенно различается. В металлах 6А подгруппы (Cr, Mo, W) — близка или практически равна нулю, металлы 5А подгруппы (V, Nb, Ta) достаточно пластичны.

Все рассматриваемые тугоплавкие металлы, имеющие ОЦК-решетку, образуют между собой непрерывные твердые растворы (кроме системы Cr–Ta). С другими же элементами они образуют твердые растворы с ограниченной растворимостью.

Таблица 19

## Свойства тугоплавких металлов

Металл	$t_{пл},$ °С	$t_{кип},$ °С	$\rho,$ г/см <sup>3</sup>	$E,$ ГПа	HV, МПа	$\sigma_B,$ МПа	$\delta,$ %
Ниобий	2477	4744	8,57	105	1320	200–350/70	50–25/35
Молибден	2623	4639	10,28	329	1530	800–900/70	15–10/70
Тантал	3017	5458	16,69	186	873	200–400/120	70–50/43
Вольфрам	3422	5555	19,25	411	3430	600–1100/235	235–0/52
Рений	3186	5596	21,02	463	2450	–	–
Ванадий	1900	3400	5,4	132,5	–	200–220/60	25/35–40
Хром	1890	2680	7,19	245	–	270/25–85	3/–
Цирконий	1855	4340	6,45	87,8	–	–	–
Гафний	2220	4600	13,31	139	–	–	–

\* В числителе — при температуре 25 °С; в знаменателе — при 110 °С. Механические свойства приведены для металлов технической чистоты и в рекристаллизованном состоянии.

Растворимость элементов внедрения (С, N, O, H) существенно выше в более пластичных металлах 5А подгруппы (V, Nb, Ta), чем в менее пластичных элементах 6А подгруппы (W, Mo, Cr), что и является одной из основных причин упомянутого выше различия в их пластичности. При температурах ниже 1000 °С растворимость элементов внедрения (С, N, O, H) в хrome, молибдене, вольфраме меньше  $10^{-3}$  %. Сродство же их к элементам внедрения очень велико, поэтому растворившиеся при высоких температурах углерод, азот и другие элементы при понижении температуры выпадают в виде карбидов, нитридов и других хрупких соединений, отрицательно влияющих на пластичность. В металлах же 5А подгруппы растворимость элементов внедрения при низких температурах на 2–3 порядка выше, поэтому предел растворимости обычно не достигается, и элементы внедрения остаются в твердом растворе. Эти металлы остаются пластичными при низких температурах.

Тем не менее для всех приведенных выше тугоплавких металлов наблюдается явление хладноломкости — переход из вязкого состояния в хрупкое. Но для ванадия, ниобия и тантала переход в хрупкое состояние происходит при температурах ниже комнатной, для хрома при 100–200 °С, для молибдена и вольфрама — около 300 °С. Для повышения пластичности сплавов на основе тугоплавких металлов, в частности вольфрама и молибдена, их легируют рением или редкоземельными элементами.

Поскольку высокие прочностные свойства сохраняются у всех тугоплавких металлов даже при температурах 1000–1100 °С, к тому же в сочетании с удовлетворительной пластичностью, то эти металлы служат хорошей основой для создания высокожаропрочных материалов. Но в чистом виде тугоплавкие металлы без защитных покрытий как жаропрочные не используются из-за низкого сопротивления (кроме хрома Cr) высокотемпературному окислению (рис. 17) и газовой коррозии, то есть из-за низкой жаростойкости.

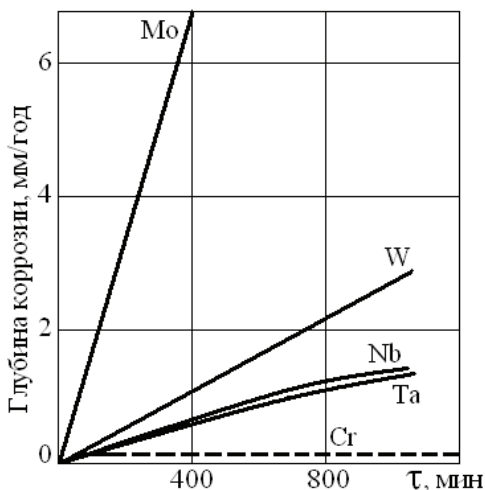


Рис. 17. Сравнительные кривые окисления на воздухе при 1039 °С различных тугоплавких металлов

В то же время металлы, приведенные в табл. 19, обладают очень высоким сопротивлением электрохимической коррозии в высокоагрессивных средах, например кипящих кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), различных органических и неорганических средах (кроме щелочей и фторидов). Но высокая стоимость препятствует непосредственному использованию тугоплавких металлов в качестве коррозионноустойчивых материалов. Целесообразнее их применять в качестве покрытий, наносимых методами плазменного напыления либо ионной имплантацией, либо путем изготовления биметаллов из тонкого слоя тугоплавких металлов и более дешевой стальной основы. Волокна тугоплавких металлов применяют в качестве наполнителей в композиционных материалах. Гораздо шире на основе тугоплавких металлов используют сплавы, в том числе и композиционные.

Как уже говорилось, наиболее эффективное применение сплавы на основе тугоплавких элементов получили в качестве жаропрочных. Их можно использовать при рабочих температурах от 1000 до 2500 °С. Даже наименее жаропрочные из этого класса сплавы на ванадиевой основе при температурах эксплуатации 900–1000 °С имеют прочность выше, чем сплавы на основе железа и никеля, а сплавы на основе хрома, обладающие, кроме высокой жаропрочности, еще и высокой жаростойкостью, применяют при температурах 1000–1100 °С.

Рабочие температуры для сплавов на основе молибдена и ниобия составляют 1300–1400 °С, а для сплавов на основе тантала — до 2000 °С. Наиболее жаропрочными являются сплавы на основе вольфрама, выдерживающие длительные нагрузки при температурах до 2200 °С, а кратковременные — до 2750 °С. Механические свойства некоторых групп тугоплавких сплавов приведены на рис. 18 и в табл. 19.

В жаропрочность сплавов на основе тугоплавких металлов вносят вклад все известные в теоретическом металловедении механизмы упрочнения. И поэтому применяют самые различные методы воздействия на их прочность. В однофазных непре-



рывных твердых растворах (Nb–Zr, Mo–W, Mo–Cr и др.) для повышения жаропрочности используют либо деформационное упрочнение, которое сохраняется до температур рекристаллизации ( $\sim 0,5 T_{\text{пл}}$ ), либо более устойчивое твердорастворное упрочнение, обусловленное межатомными связями и искажениями кристаллической решетки сплава за счет размерного различия атомов.

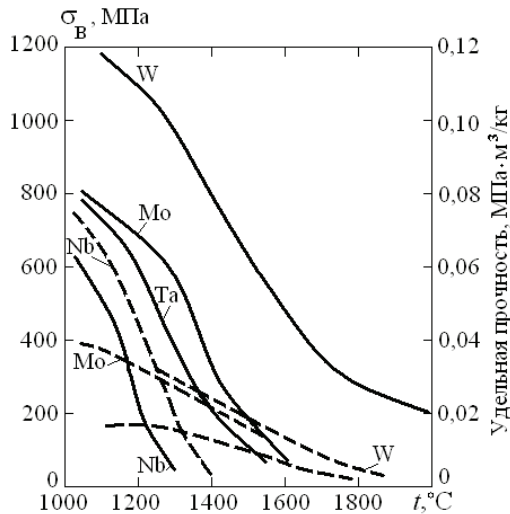


Рис. 18. Температурная зависимость прочности ( $\sigma_B$ ) и удельной прочности сплавов на основе тугоплавких элементов

В сплавах, поддающихся термической обработке, упрочнение достигается за счет выделения при старении интерметаллидных, нитридных, оксидных и карбидных фаз (например, в сплавах Nb–Zr, Mo–Hf, Mo–V). Этот механизм упрочнения эффективен в интервале рабочих температур до  $0,7 T_{\text{пл}}$ . Карбидное упрочнение более эффективно по сравнению с нитридным и оксидным, особенно для сплавов на основе вольфрама и тантала. Так, для сплава системы W–Zr–C, упрочненного ча-

стицами карбида циркония  $ZrC$ , получена уникальная прочность:  $\sigma_B = 440$  МПа при  $1927^\circ C$  и  $\sigma_B = 46$  при  $2760^\circ C$ .

Но сплавы тугоплавких металлов очень труднодеформируемы, вследствие чего возникают значительные трудности при изготовлении тех или иных конструкций. Поэтому в последнее время основные усилия при разработке тугоплавких сплавов направлены на изыскание путей повышения их пластичности. В частности, используют вакуумную выплавку, подбор раскислителей, применение гидроэкструзии и измельчение зерна при рекристаллизации, а также легирование некарбидообразующими элементами (Re, Co, Ni, La, Al), меняющими температурную зависимость растворимости элементов внедрения, и др. способы.

### **3.1. Вольфрам и молибден и сплавы на их основе**

---

#### **3.1.1. Вольфрам и молибден: свойства и применение**

Вольфрам W (атомный номер 74, атомная масса 183,84) и молибден Mo (атомный номер 42, атомная масса 95,95) — элементы шестой побочной группы Периодической системы, обладающие близкими физико-механическими и химическими свойствами. По внешнему виду эти компактные металлы похожи на сталь. Они кристаллизуются в решетке объемно-центрированного куба с периодом  $a = 0,3164$  нм (для W) и  $a = 0,314$  (для Mo). Механические свойства вольфрама и молибдена в большей мере зависят от их чистоты, предшествующей механической и термической обработке. Ковку, волочение и прокатку металлов ведут при нагревании, причем молибден несколько легче поддается механической обработке давлением, чем вольфрам.

Металлы отличаются высокой температурой плавления, низким давлением паров даже при  $2000^\circ C$  и малым температурным

коэффициентом линейного расширения. Относительно малое сечение захвата тепловых нейтронов у молибдена в семь раз меньше, чем у вольфрама, что позволяет применять молибден в качестве конструкционного материала в ядерных реакторах.

Вольфрам и молибден устойчивы на воздухе. Заметное окисление их наступает при 400–500 °С, при более высоких температурах происходит быстрое окисление. При 600–700 °С пары воды быстро окисляют металлы. С азотом молибден реагирует при температуре выше 1500, вольфрам — выше 2000 °С с образованием нитридов, которые в отсутствие нитрирующего агента разлагаются при нагревании до 700–800 °С. Твердый углерод и углеродсодержащие газы при 1000–1200 °С взаимодействуют с вольфрамом и молибденом с образованием карбидов ( $WC$ ,  $W_2C$ ,  $Mo_2C$ ). Небольшие примеси карбидов в металлах вызывают их хрупкость и сильно понижают электропроводность. Фтор взаимодействует с вольфрамом и молибденом при комнатной температуре. Хлор интенсивно реагирует с этими металлами при 800–1000 °С с образованием летучих хлоридов  $WCl_6$  и  $MoCl_5$  ( $t_{кип}=337$  и  $t_{кип}=268$  °С соответственно). Пары йода с вольфрамом и молибденом не реагируют. Пары серы и селена, а также сероводород и селеноводород при температуре более 400 °С взаимодействуют с этими металлами, образуя дихалькогениды — дисульфиды  $WS_2$ ,  $MoS_2$  и диселениды  $WSe_2$  и  $MoSe_2$ .

Вольфрам на холоде практически устойчив против действия соляной, серной, азотной и плавиковой кислот любой концентрации, а также царской водки. При нагревании до 80–100 °С происходит медленная коррозия металла в этих кислотах (кроме плавиковой). Вольфрам быстро растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот. Молибден устойчив на холоде в соляной и серной кислотах, но медленно корродирует при 80–100 °С. В азотной кислоте и царской водке при нагревании он быстро растворяется. Хорошим растворителем молибдена служит смесь следующего состава: 5 объемов  $HNO_3$ , 3 объема  $H_2SO_4$  и 2 объема  $H_2O$ . В то же время вольфрам в этой смеси не растворяет-

ся, что используют в производстве вольфрамовых спиралей для растворения молибденовых кернов после навивки вольфрамовой нити. В холодных растворах щелочей вольфрам и молибден устойчивы, но несколько разъедаются при нагревании.

Чистый вольфрам в виде проволоки, ленты и различных кованных деталей применяют в производстве электроламп, радиоэлектронике и рентгентехнике. Вольфрам считается лучшим материалом для нитей и спиралей накаливания. Вольфрамовая проволока и прутки служат электронагревателями для высокотемпературных печей (до  $\sim 3000$  °С). Вольфрамовые нагреватели работают в атмосфере водорода, инертного газа или вакууме.

Также вольфрам используется в производстве тиглей для испарения металлов, контактах автомобильных распределителей зажигания, мишенях рентгеновских трубок; в качестве обмоток и нагревательных элементов электрических печей и как конструкционный материал для космических и других аппаратов, эксплуатируемых при высоких температурах.

Быстрорежущие стали (содержащие до 17,5–18,5 % вольфрама), стеллиты (сплавы на основе кобальта с добавлением хрома, вольфрама, углерода), хасталлои (нержавеющая сталь на основе Ni) и многие другие сплавы содержат вольфрам. Основой при производстве инструментальных и жаропрочных сплавов является ферровольфрам (68–86 % W, до 7 — Mo и Fe), легко получающийся прямым восстановлением вольфрамитового или шеелитового концентратов.

Вольфраматы кальция и магния широко используются во флуоресцентных устройствах. Другие соли вольфрама используются в химической и дубильной промышленности. Дисульфид вольфрама используется в качестве сухой высокотемпературной смазки, стабильной до 500 °С. Вольфрамовые бронзы и другие соединения элемента применяются в изготовлении красок. Многие соединения вольфрама являются отличными катализаторами.

Очень важной сферой применения вольфрама является сварка. Из вольфрама изготавливают электроды для дуговой сварки. Вольфрамовые электроды являются неплавящимися.

Резкий скачок в объеме потребления молибдена произошел во время Первой мировой войны, так как, в качестве легирующей добавки при производстве броневой стали был необходим чистый вольфрам, а его не успевали производить. К этому времени уже были известны замечательные свойства молибдена как легирующей добавки, и им стали заменять вольфрам. Интересно, что 75-миллиметровая броня, изготовленная из стали, легированной марганцем, появившихся на полях сражений в 1914–1918 танков англо-французских войск, легко пробивалась 75-миллиметровыми снарядами немецкой артиллерии. Стоило только к этой стали добавить молибден в количестве всего 1,5–2%, как эти снаряды становились бессильны даже против 25-миллиметровых броневых листов.

Хром-молибденовые и никель-молибденовые стали использовались (используются и сейчас) при выплавке металла для стволов артиллерийских орудий, винтовок, ствольных коробок и бронебойных снарядов благодаря своей высокой упругости и способности к точной токарной обработке. Конец войны и последующее снижение спроса дали толчок новым исследованиям применения молибдена. В 1925 немецкая фирма BASF (Баденская анилиново-содовая фабрика) запатентовала молибденсодержащий катализатор, устойчивый к действию серы в процессах гидрогенизации угля и повышающий эффективность этих процессов. Появилось большое число низколегированных молибденсодержащих автомобильных сталей, а в 1926 с конвейера сошел Wills Saint Claire — первая в мире марка автомобиля, сконструированного из стали с добавкой молибдена. В начале 1930-х началось активное использование молибдена в конструкционных материалах, в производстве быстрорежущих сталей, большинство которых всегда содержит добавку этого элемента.

Сейчас 80 % получаемого в мире молибдена используется в черной металлургии: в производстве низколегированных нержавеющей сталей, содержащих менее 4 % Мо, быстрорежущих и других инструментальных сталей, доля молибдена в которых достигает 9,5 %. Молибден улучшает легирующие свойства хрома в нержавеющей сталях, что особенно важно при их использовании в коррозионных средах, например, морской воде или в качестве конструкционных материалов в нефтехимических процессах. Металлорежущие молибденсодержащие инструменты могут закаливаться в процессе работы. В расплавы сталей элемент добавляется в виде молибдата кальция, молибденового ангидрида или ферромolibдена. Ферромolibден обычно получают при восстановлении огарков от обжига дисульфида молибдена в присутствии железа.

Большая часть остального потребления молибдена приходится на молибденсодержащие катализаторы, которые широко применяются в процессах переработки нефти (крекинга, гидроочистки, риформинга), превращения метанола в формальдегид, парофазного окисления пропилена в акролеин, аммонолиза толуола, оксидирования различных алкенов и других.

Чистый молибден находит ограниченное применение при изготовлении нагревательных элементов, а также в электровакуумной технике и электроламповом производстве.

### **3.1.2. Сплавы вольфрама: свойства и применение**

Для получения вольфрамовых сплавов вольфрам легируют молибденом, рением, медью, никелем, железом, серебром и др. металлами, оксидами (например,  $\text{ThO}_2$ ), карбидами (например,  $\text{TaC}$ ) и другими соединениями, которые вводят в вольфрам для повышения его жаропрочности и пластичности (при температурах до  $500^\circ\text{C}$ ), улучшения обрабатываемости, а также обеспечения необходимого комплекса физических свойств. Эти сплавы получают методами порошковой металлургии или сплавлени-

ем компонентов в дуговых и электроннолучевых печах. В промышленности применяются главным образом металлокерамические вольфрамовые сплавы. По структуре различают три группы вольфрамовых сплавов: сплавы — твердые растворы, псевдосплавы с соединениями (искусственными дисперсными системами) и псевдосплавы с металлами.

Основными вольфрамовыми сплавами с однофазной структурой твердого раствора являются сплавы W с Mo (до 50 %) и Re (до 30 %). При добавлении молибдена повышается жаропрочность и электросопротивление сплава. Кроме того, у сплавов W–Mo термический коэффициент расширения примерно такой же, как у различных сортов тугоплавкого стекла. Эти сплавы легче обрабатываются по сравнению с чистым вольфрамом. Вольфрамовые сплавы с 20–50 % молибдена применяют в электровакуумных приборах для изготовления нагревателей, экранов и др.

Существенно повышает низкотемпературную пластичность и соответственно обрабатываемость рений, введенный в твердый раствор на основе вольфрама. Максимальной пластичностью обладают вольфрамовые сплавы с 20–28 % рения. При большем увеличении рения пластичность вновь начинает падать из-за выделения избыточной  $\sigma$ -фазы. Кроме повышенной пластичности, сплавы W–Re отличаются высокой жаропрочностью и большой термо-ЭДС в паре с вольфрамом и между собой. Еще в 50-х гг. несмотря на дефицитность и дороговизну рения эти сплавы (с 5–30 % Re) начали использоваться в электровакуумных приборах и в качестве термодарных материалов, предназначенных для работы вплоть до 2500 °C.

Искусственные дисперсные системы на основе вольфрама с 0,5–2 % ThO<sub>2</sub> и 0,3–0,5 % TaC отличаются рекордно высокими температурами рекристаллизации (до 2000 °C) и показателями жаропрочности (при 2200 °C — в 2–3 раза большими, чем у нелегированного вольфрама). Кроме того, оксид тория улучшает эмиссионные характеристики сплава. Эти сплавы приме-

няют в электровакуумных приборах, а также для изготовления некоторых деталей двигателей ракет и самолетов.

Псевдосплавы вольфрама с нерастворяющимися в нем медью и серебром (вводимыми отдельно или вместе в количестве от 5 до 40%) имеют гетерогенную структуру, состоящую из зерен вольфрама, окруженных прослойками меди и серебра или их сплава. Эти материалы сочетают высокую твердость, жаропрочность, износостойкость, сопротивление электроэрозии, свойственные вольфраму, с хорошей электро- и теплопроводностью меди и серебра. Это так называемые *контактные* сплавы, поскольку в основном из них изготавливают электроконтакты. Вольфрам, пропитанный серебром и медью, применяется и в других областях (например, как материал для сопел неохлаждаемых ракетных двигателей).

Близкую к псевдосплавам вольфрама с медью и серебром структуру имеют так называемые *тяжелые* сплавы вольфрама. Основой тяжелых сплавов является вольфрам, содержание которого может составлять от 76% до 97%. Помимо вольфрама в состав сплавов обычно входят никель, железо и медь, но также могут входить и другие металлы — молибден, кобальт, хром, серебро. Наибольшее распространение нашли тяжелые сплавы марок ВНЖ (вольфрам—никель—железо) и ВНМ (вольфрам—никель—медь), марки которых представлены в табл. 20.

Таблица 20

**Распространенные марки тяжелых сплавов**

Марка сплава	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Состав, масс. %			
		W	Ni	Cu	Fe
ВНЖ 7-3	17,0	90	7	—	3
ВНЖ 5-5 деформированный	17,1	90	5	—	5
ВНЖ 3,5-1,5	17,8	95	3,5	—	1,5
ВНМ 2-1	18,1	97	2	1	—
ВНМ 3-2	17,3	95	3	2	—
ВНМ 5-3	16,8	92	5	3	—
ВНМ 6-4	17,1	92	6	4	—



Их плотность после спекания спрессованных заготовок достигает  $16,5\text{--}18\text{ г/см}^3$ . Эти сплавы получают только методами порошковой металлургии, т. к. в связи с большой разницей температур плавления и плотности используемых металлов к ним не могут быть применены методы литья.

Полученные сплавы имеют двухфазную структуру, которая состоит из зерен вольфрама округлой формы и связки, представляющая собой твердый раствор вольфрама в Ni–Cu или в Ni–Fe. Рост и образование зерен вольфрама округлой формы связаны с процессами растворения-осаждения через жидкую фазу и коалесценцией частиц вольфрама.

Тяжелые сплавы характеризуются хорошей обрабатываемостью и могут быть подвергнуты термомеханической обработке. Их твердость находится в пределах 20–30 НРС для марок ВНЖ и 24–30 НРС для марок ВНМ. В случае механико-термической обработки сплава ВНЖ 7-3, подразумевающей обжиг на 22–24% с последующим отжигом, его твердость может составлять 36–42 НРС. Предел прочности при растяжении колеблется от 530 до 1200 МПа, а относительное удлинение — от 0,127%.

Высокая плотность тяжелых сплавов позволяет им значительно поглощать  $\gamma$ -излучение. Так, при плотности сплава  $16,5\text{ г/см}^3$  коэффициент поглощения в 1,5 раза выше, чем у свинца, поэтому из них изготавливают защитные экраны и контейнеры для хранения радиоактивных веществ. Из тяжелых сплавов изготавливают сердечники подкалиберных снарядов, маховики колес, противовесы, регуляторы центрифуг, электрические контакты, электроды для контактной сварки, балансиры, противовесы для элеронов самолета, инерционные грузы к часам с автозаводом. Из сплавов марки ВНМ изготавливают роторы гироскопов и гироскопов, поскольку они не магнитны.

Плавленные вольфрамовые сплавы, предназначенные для производства крупногабаритных полуфабрикатов и изделий, работающих при температурах выше  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , пока не выпускаются в промышленных масштабах из-за технологических трудно-

стей. Эти пока еще разрабатываемые и осваиваемые плавные вольфрамовые сплавы представляют собой твердые растворы, дополнительно упрочненные небольшим количеством дисперсных частиц карбидов (реже оксидов и боридов). В качестве металлических добавок применяют Mo, Ta, Re, Zr, Nb, Ti. Первые три элемента вводятся в количестве нескольких процентов и даже десятков процентов, а последние — в десятых долях процентов. Предельное количество легирующих элементов подбирают исходя из минимально необходимой низкотемпературной пластичности. Перспективными вольфрамовыми сплавами, сочетающими высокую жаропрочность с удовлетворительной низкотемпературной пластичностью, являются сплавы с легирующими добавками примерного состава: W — (1–10) % Re — (1–10) % Ta, W — 25 % Mo — (0, 1–0,15) % Zr — 0,05 % C, W — (0,05–2) % Nb — (0,001–0,02) % C. Двойной сплав вольфрама с 15 % молибдена предназначен для изготовления лопаток реактивных двигателей.

Особой группой сплавов на основе вольфрама являются *твердые сплавы*. Твердые сплавы представляют собой композиционные материалы особого класса, обладающие высокой твердостью, износостойкостью и прочностью, которые сохраняются при сравнительно высоких температурах (600–800 °С). Кратко их можно определить как композицию, состоящую из тугоплавкого соединения, как правило, карбида, и сравнительно «легкоплавкого» связующего металла (как правило, кобальта).

Современные твердые сплавы получают из карбидов тугоплавких металлов (>50 % по объему), но чаще всего из карбидов вольфрама и металла железной группы (Fe, Ni, Co), чаще всего кобальта, спеканием в присутствии жидкой фазы. Кроме карбидов, основой спеченных твердых сплавов могут являться и другие тугоплавкие и твердые металлоподобные вещества — бориды, нитриды, силициды. Карбид вольфрама, а также карбиды других тугоплавких элементов (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V; Cr, Mo) имеют особую кристаллическую структуру, относящуюся

к фазам внедрения. Фазы внедрения, хотя и содержат до 50–60 % неметаллических атомов, обладают ярко выраженными металлическими свойствами: блестят, проводят электрический ток, их электропроводность повышается с повышением температуры. Карбиды, в частности карбид вольфрама, очень твердые соединения, имеющие высокие температуры плавления, высокие модули Юнга (упругости), низкие значения коэффициентов расширения. Эти характерные для них свойства определяются «громоздкими» силами сцепления в кристаллах фаз внедрения. Кроме этого карбиды характеризуются повышенной хрупкостью и низкими значениями прочности и пластичности. Добавка же к карбидам металлов группы железа позволяет практически сохранить многие их положительные свойства и при этом существенно снизить хрупкость.

В химическом отношении твердые сплавы весьма устойчивы против воздействия кислот и щелочей, некоторые из них практически не окисляются на воздухе до 600–800 °С. Эти свойства и определяют широкие области применения твердых сплавов.

Первые твердые сплавы, так называемые стеллиты-сплавы, появились в 1909 г. в связи с тем, что металлообрабатывающей промышленности требовались инструменты для обработки новых марок сталей. Они были изготовлены на основе кобальта (>50 %), Cr (≈30 %) с добавками вольфрама и углерода, и получали их методом литья. Затем появились литые карбиды вольфрама. Их наваривали на буровой инструмент как износостойкое покрытие. Первые литые карбиды были большей частью пористые, а их свойства не отвечали необходимым требованиям.

Позже твердые сплавы стали изготавливать методом порошковой металлургии, то есть получать спеченные твердые сплавы. И в настоящее время порошковая металлургия остается единственно возможным способом, когда требуется создать сплавы, состоящие из компонентов, значительно различающихся по температуре плавления.

Придя на смену инструментальным и быстрорежущим сталям, твердые сплавы оказали и оказывают огромное влияние на развитие всех отраслей промышленности. В настоящее время нет почти ни одной ведущей отрасли, которая в той или иной мере не применяет твердые сплавы. Ими выполняется основной объем работ в области металлообработки резанием и давлением, бурение скважин на нефть и газ, в геологоразведке, при добыче угля и полезных ископаемых, в авиастроении и приборостроении, деревообработке, а также во многих других областях промышленности.

Твердые сплавы со своими эксплуатационными свойствами в десятки раз превосходят быстрорежущую сталь, притом затраты при эксплуатации твердосплавных резцов в 4–6 раз ниже, чем при работе с резцами из быстрорежущей стали.

Применение твердосплавного инструмента для обработки металлов давлением обеспечивает увеличение стойкости по сравнению со стойкостью стального инструмента в 20–50 раз, а также дает большой экономический эффект, который в значительной степени зависит и от культуры использования твердосплавных изделий у потребителя.

Современные спеченные твердые сплавы можно классифицировать по составу на 4 основные группы.

1. Сплавы WC–Co (BK). Некоторые из них могут содержать добавки других карбидов — V, Nb, Ta, Cr. Это наиболее прочные из известных спеченных твердых сплавов, но недостаточно твердые и износостойкие. Промышленные марки сплавов этой группы различаются по содержанию Co от 3 до 25%. Обозначаются сплавы как BK3, BK10, BK25. Цифра после буквы K показывает содержание кобальта в сплаве.

По размеру зерна карбидной фазы внутри группы сплавы разделяются на особомелкозернистые (OM), мелкозернистые (M), среднезернистые, крупнозернистые (B), особокрупнозернистые (K, KC, C). В зависимости от содержания кобальта сплавы этой группы можно условно разделить на 3 подгруппы:

1) малокобальтовые (3–8 % Co) — наиболее твердые и недостаточно прочные сплавы. Они применяются главным образом для обработки резанием чугуна, неметаллических материалов, некоторых видов сталей и жаропрочных сплавов, для оснащения волоочильного инструмента, некоторых горных инструментов для бурения мягких пород, зубков врубовых машин, коронок вращательного бурения.

2) среднекобальтовые (10–15 % Co) — используются в условиях умеренной нагрузки, главным образом при черновом точении чугуна высокой твердости и жаропрочных сплавов, при перфораторном бурении крепких пород, частично для оснащения инструмента по обработке металлов высадкой и штамповкой.

3) высококобальтовые (20–25 % Co) — прочные и наиболее пластичные сплавы, но недостаточно твердые (из-за большого количества мягкого кобальта). Их применяют для оснащения штампового инструмента, работающего в условиях ударной нагрузки.

2. Сплавы WC–TiC–Co (ТК). Эти сплавы выпускают главным образом для оснащения инструментов при обработке сталей резанием, выгодно отличаются от сплавов WC–Co своей высокой износостойкостью при высоких температурах. Эти сплавы менее прочные, но более износостойкие, чем сплавы WC–Co. Температура разрушения у них значительно выше, чем у сплавов WC–Co. В обозначении сплавов этой группы цифра после буквы К показывает содержание кобальта, цифра после буквы Т — содержание карбида титана: Т5 К10, Т30 К4.

По содержанию TiC и по условиям эксплуатации сплавы WC–TiC–Co условно можно разделить на 3 подгруппы:

1) малотитановые (5–10 % TiC; Т5 К10) — наиболее прочные и менее твердые сплавы. Их используют при обработке стали резанием в тяжелых условиях с ударной нагрузкой (черновое точение, строгание);

2) среднетитановые (10–20 % TiC; Т15 К6) — применяются в менее тяжелых условиях эксплуатации;

3) многотитановые (25–60 % TiC; T30 K4, T60 K6) — характеризуются высокой твердостью и низкой прочностью, применяются при снятии стружки малых сечений и при работе без ударов при больших скоростях резания (чистовое точение). Увеличение содержания TiC в этих сплавах (при постоянном содержании кобальта) приводит к повышению износостойкости и твердости сплава и одновременно к падению прочности.

3. Сплавы WC–TiC–TaC (NbC)–Co (ТТК) — применяются главным образом для обработки резанием. Промышленные сплавы этой группы содержат, как правило, 5–15 % TiC, 2–20 % TaC (NbC), 5–15 % Co, а остальное — WC. Условно их называют «универсальными», так как во многих случаях инструмент, изготовленный из них, применяют как для обработки стали, так и для обработки чугуна благодаря их свойствам. По прочности они приближаются к сплавам ВК (ВК — наиболее прочные сплавы, ТТК также прочные), а по твердости — к сплавам ТК (ТК — наиболее твердые и окалиностойкие сплавы, режущие сталь). В обозначении сплавов этой группы цифра после буквы К показывает содержание кобальта, цифра после второй буквы Т — содержание карбида тантала: ТТ7К12.

К четвертой группе твердых сплавов относят разрабатываемые в последнее время безвольфрамовые твердые сплавы. Эти сплавы должны заменить сплавы ВК- и ТК-групп.

Для обработки чугуна и стали резанием, а также при обработке сплавов цветных металлов, древесины преимущество имеют резцы из сплавов группы WC–Co. Для обработки резанием особо твердых и абразивных материалов, когда предъявляются высокие требования к чистоте обработанной поверхности и точности размеров, были разработаны особомелкозернистые сплавы (VK6-OM, VK10-OM, VK15-OM).

Сплав VK6-OM (91,9 % WC — 6 % Co — 2 % TaC — 0,1 % VC) разработан для точения особо твердых чугунов, алюминиевых сплавов, жаропрочных сталей. Добавка VC измельчает структуру сплава и способствует увеличению износостойкости, а добав-

ка TaC повышает прочность и тоже способствует измельчению структуры. Эти сплавы эффективно применять при обработке вольфрама и молибдена, а также при разворачивании и шабровке стальных и чугуновых деталей.

Для обработки титановых сплавов лучше использовать мелкозернистые и особомелкозернистые сплавы группы WC–TiC–Co. Для обработки труднообрабатываемых деталей с ударом применяют особомелкозернистые сплавы BK10-OM и BK15-OM. Сплав BK10-OM следует применять при черновом и получерновом точении жаропрочных, высокопрочных сталей и сплавов, титановых сплавов, W, Mo и их сплавов. Сплав BK15-OM предназначен для особо тяжелых случаев обработки некоторых марок нержавеющей сталей, титановых и никелевых сплавов и сплавов вольфрама и молибдена.

Особокрупнозернистые твердые сплавы, получившие обозначение C, KC, K, были специально разработаны для изготовления штампового инструмента, где от сплава требуется высокая твердость, прочность и пластичность и повышенная работа разрушения, а также эти сплавы должны медленно накапливать дефекты в процессе пластической деформации (для них даже специально вводится такая характеристика, как интенсивность накопления дефектов в процессе пластической деформации).

Все марки сплавов трех групп особокрупнозернистых твердых сплавов обладают повышенным сопротивлением разрушению при ударном нагружении в сочетании с высокой прочностью и износостойкостью.

Сплавы группы C с содержанием кобальта 10–25 % наиболее износостойкие и менее пластичные ( $\sigma_{\text{изг}} = 1500\text{--}2100$  МПа). Их рекомендуется применять для изготовления деталей с умеренными ударными нагрузками, например в штамповом инструменте вырубке магнитопровода, оправках, дорнах и др.

Сплавы группы KC с 10–25 % Co ( $\sigma_{\text{изг}} = 1500\text{--}2200$  МПа) рекомендуется применять на операциях с ударными нагрузками средней интенсивности, например при высадке шариков для

шарикоподшипников, метизов, болтов и подобных деталей диаметром до 14 мм.

На операциях холодной высадки и объемной штамповки с ударными нагрузками высокой интенсивности следует применять сплав ВК20-К ( $\sigma_{\text{изг}} = 1550$  МПа), который имеет наибольшую пластичность и наиболее высокое сопротивление ударному разрушению. Износостойкость этого сплава в связи с высокой пластичностью понижена.

Сплавы групп К, КС, С оказались пригодными и в качестве режущего и бурового инструмента. Так, сплавы ВК6-КС и ВК6-С достаточно эффективны на операциях черного точения твердых отбеленных чугунов по литейной корке, а сплав ВК10-КС показывает хорошие результаты при фрезеровании титановых сплавов. При бурении горных пород широкое применение находят сплавы ВК6-КС (резцы для угольных комбайнов), ВК12-КС применяют при шарошечном бурении, ВК10-КС — для изготовления долот для перфораторного бурения. Сплавы группы КС почти полностью вытеснили сплавы группы В при бурении горных пород.

При получении проволоки с помощью волочения, стальные волокна почти полностью вытеснены твердосплавными ввиду их преимуществ: более высокой стойкости без изменения диаметра; большей скорости волочения; более гладкой поверхности проволоки, придающей товарный вид. Чаще волокна изготавливают из сплавов WC-Co с малым содержанием кобальта: ВК4, ВК6, ВК8 и др. (в зависимости от условия эксплуатации). Из-за возможности налипания обрабатываемого материала применяют малокобальтовые сплавы, хотя возможен отрыв отдельных частиц сплава с рабочей поверхности волокна под влиянием движущегося обрабатываемого материала из-за повышенной хрупкости и недостаточной прочности твердого сплава при малом содержании кобальта. Иногда применяют и сплавы WC-TiC-Co (Т30 К4) — для горячего волочения молибденовой и вольфрамовой проволоки (температура более 700 °С).



Армирование рабочих частей измерительного инструмента твердым сплавом — один из наиболее эффективных способов повышения его стойкости. Микрометры и штангельциркули, калибры, скобы и др. при армировании их твердым сплавом существенно повышают долговечность и точность измерения.

### **3.1.3. Сплавы молибдена: свойства и применение**

Молибденовые сплавы являются конструкционными материалами для изготовления деталей, кратковременно (до 5 мин) работающих при 1100–1800 °С. Также эти сплавы могут применяться для работы в потоке продуктов сгорания при 2300–2500 °С.

Уровень жаропрочности молибденовых сплавов зависит от степени легирования, характера взаимодействия легирующих элементов с основным металлом и в некоторой мере от технологии изготовления. По условиям деформируемости сплавов пределы легирования молибдена сравнительно ограничены, а выбор легирующих элементов для рационального легирования невелик.

Для заметного повышения жаропрочности молибдена требуется более 20 % добавка вольфрама, что приводит к нежелательному повышению удельного веса сплава и ухудшению его деформируемости. Подавляющее большинство других легирующих элементов охрупчивают молибден. Единственным элементом, повышающим его пластичность, является рений, при введении 40–50 % которого молибден может деформироваться при комнатной температуре. Однако рений малораспространенный металл и поэтому малодоступен для легирования промышленных сплавов. По эффективности повышения жаропрочности молибдена и сохранению его деформируемости из легирующих элементов лучшими являются цирконий и титан. Сплавы, содержащие эти металлы (до 0,5 %), однофазные и по физико-химической природе относятся к группе твердых

растворов, упрочняемых полугорячим наклепом. Более высоким уровнем жаропрочности обладают гетерофазные термообработываемые сложнелегированные молибденовые сплавы, содержащие Ti, Zr, Nb, C и др. элементы. Однако гетерофазные сплавы менее пластичны, и их изготовление связано с большими трудностями.

В СССР были разработаны малолегированные молибденовые сплавы марок ВМ-1, ЦМ-2 и ВМ-2, содержащие 0,1–0,4 % Zr, до 0,4 % Ti и до 0,02 % C. За рубежом производятся малолегированные однофазные сплавы следующих составов: Mo — 0,3 % Nb; Mo — 1 % V; Mo — 2 % W; Mo — 0,5 % Ti и Mo — 0,08 % Zr — 0,22 % Ti, из которых наиболее жаропрочными являются последние два сплава. Из сплавов ВМ-2 (Mo — 0,5 % Ti) изготавливаются полуфабрикаты: прутки, поковки, штамповки, а из сплавов ВМ-1 и ЦМ-2 — прутки, листы, трубы.

Механическая прочность молибденовых сплавов зависит от их состава и температуры. Так, модуль упругости малолегированных молибденовых сплавов равен модулю упругости нелегированного молибдена. С повышением температуры с 20 до 1800° модуль упругости малолегированных сплавов постепенно снижается с 32000–33000 до 18000–18500 кг/мм<sup>2</sup>.

Молибденовые сплавы, как и молибден, обладают хладноломкостью. По испытаниям на удар стандартных образцов с надрезом температура перехода из пластичного в хрупкое состояние сплавов ВМ-1, ЦМ-2 и ВМ-2 находится в интервале 150–300 °С. По статическим испытаниям на разрыв горячекатаные листы сплава ВМ-1 толщиной 1 мм со степенью деформации 90–95 % пластичны при — 70 °С. Пределы усталости малолегированных сплавов на базе 10<sup>7</sup> циклов при комнатной температуре: ВМ-2 — 52–54 кг/мм<sup>2</sup> (цилиндрические образцы), ВМ-1 — 46–48 кг/мм<sup>2</sup> (листовые образцы).

Длительная прочность однофазных сплавов за 100 час (испытание в нейтральной среде и в вакууме) составила: Mo — 0,5 % Ti при 1100 °С — 24 кг/мм<sup>2</sup>, Mo — 0,08 % Zr — 0,22 % Ti

при 1100 °С — 33 кг/мм<sup>2</sup>. Сплав ВМ-2 при 1200 °С имел длительную прочность 23 кг/мм<sup>2</sup>; а сплавы ВМ-1 и ЦМ-2 при 1200 °С — 8–10 кг/мм<sup>2</sup>; 100-часовая прочность гетерофазных сплавов, легированных Ti, Zr, Nb, С и др., значительно выше прочности однофазных сплавов и при 1300 °С достигает 23 кг/мм<sup>2</sup>.

Единственным видом термообработки малолегированных сплавов типа ВМ-1, ЦМ-2, ВМ-2 является различный отжиг: гомогенизирующий отжиг слитков при 1800–2000°, промежуточный рекристаллизационный отжиг деформированных материалов при 1300–1450 °С и отжиг готовых изделий для снятия напряжений при 900–1100 °С. В результате рекристаллизации сплавы разупрочняются. После деформации на 75–95 % температура рекристаллизации сплавов типа ВМ-1, ЦМ-2, Мо-0,5Ti составляет около 1300–1350 °С, а сплава ВМ-2 — около 1400 °С. Разница по прочности молибденовых сплавов в нагартованном и рекристаллизованном состояниях снижается по мере повышения температуры испытания. При температуре 1500 °С и выше кратковременная прочность материала в нагартованном и рекристаллизованном состояниях одинакова.

Молибденовые сплавы не являются жаростойкими из-за летучести и легкоплавкости оксидов молибдена. При температуре выше 700 °С для длительной работы в окислительной среде эти сплавы не применяются без покрытий. Детали из молибденовых сплавов без защитных покрытий могут работать только в восстановительных и нейтральных средах и в вакууме.

Сплавы типа ВМ-1, ЦМ-2, ВМ-2, Мо-0,5% Ti удовлетворительно обрабатываются резанием инструментом из быстрорежущей стали.

Из листов сплавов типа ВМ-1 и ЦМ-2 штамповкой при 300–600 °С могут изготавливаться сложные по конфигурации детали. Листы сплава типа ВМ-1 и ЦМ-2 свариваются контактной сваркой и сваркой плавлением — дуговой в аргоне или электронно-лучевой в вакууме. При больших скоростях сварки и охлаждения сварные швы листов толщиной до 1 мм могут быть

пластичны, с углом загиба не менее 20 °С (при комнатной температуре).

Молибденовые сплавы применяются в качестве материалов вставок критических сечений сопел, обшивки летательных аппаратов, деталей ракет и атомных реакторов, вставок матриц для литья стали под давлением, оснастки и инструмента в металлообрабатывающей промышленности, деталей оборудования нефтяной и стекольной промышленности, деталей радио, электротехнической и электронной техники и др.

Сплавы на основе молибдена применяют для изготовления пресс-форм, для контуров ядерных реакторов, для электродов эрозионно-искровых аппаратов в автомобильной и судостроительной промышленности, в качестве различных нагревателей.

## **3.2. Тантал и ниобий и их сплавы**

---

### **3.2.1. Тантал и ниобий: свойства и применение**

Тантал Ta (атомный номер 73, атомная масса 180,95) и ниобий Nb (атомный номер 41, атомная масса 92,906) относятся к пятой побочной группе Периодической системы элементов. Они обладают близкими химическими и физическими свойствами и в рудном сырье обычно сопутствуют друг другу, поэтому металлургию этих металлов рассматривают совместно.

Тантал и ниобий — металлы серо-стального цвета. Тантал имеет слегка синеватый оттенок. Тантал и ниобий имеют высокие температуры плавления ( $t(Nb)_{пл} = 2468\text{ °C}$ ,  $t(Ta)_{пл} = 2997\text{ °C}$ ) и кипения, более низкую работу выхода электронов по сравнению с другими тугоплавкими металлами, высокую (особенно для ниобия) температуру перехода в состояние сверхпроводимости.

При обычной температуре тантал и ниобий устойчивы на воздухе. Начало окисления (появление пленки побежалости)

сти) наблюдается при нагревании их до 200–300 °С, при температуре выше 500 °С происходит быстрое окисление с образованием оксидов  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ .

Характерное свойство тантала и ниобия — способность поглощать газы —  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ . Небольшие примеси этих элементов сильно влияют на механические и электрические свойства металлов. Так, водород активно поглощается танталом при 500 °С, ниобием — при 360 °С с образованием твердых растворов и гидридов. При нагревании в вакууме выше 600 °С водород удаляется и механические свойства металлов восстанавливаются. Азот поглощается танталом и ниобием при 600 °С, при более высокой температуре образуются нитриды ( $NbN$  и  $TaN$ ), которые очень тугоплавки (2300 и 3087 °С соответственно), а также нитриды другого состава. Углерод и углеродсодержащие газы ( $CH_4$ ,  $CO$ ) при 1200–1400 °С взаимодействуют с металлами с образованием твердых и тугоплавких карбидов  $TaC$  и  $NbC$ , которые плавятся при 3880 и 3500 °С соответственно. С бором и кремнием тантал и ниобий образуют тугоплавкие и твердые бориды и силициды.

Тантал и ниобий устойчивы против действия соляной, серной, азотной, фосфорной и органических кислот любой концентрации на холоде и вплоть до 100–150 °С. По стойкости в горячих соляной и серной кислотах тантал превосходит ниобий. Металлы растворяются в плавиковой кислоте и интенсивно в смеси плавиковой и азотной кислот. Горячие растворы едких щелочей заметно действуют на тантал и ниобий.

В чистом виде тантал и ниобий пластичны и могут быть прокатаны в тонкий лист в холодном состоянии без промежуточных отжигов.

Наиболее важные области применения тантала — электронная техника и машиностроение. Приблизительно четвертая часть мирового производства тантала идет в электротехническую и электровакуумную промышленность. В электронике он используется для изготовления электролитических конденсаторов, анодов мощных ламп, сеток. В химической промышленно-

сти из тантала изготавливают детали машин, применяемых в производстве кислот, ведь этот элемент обладает исключительной химической стойкостью. В танталовых тиглях плавят металлы, например редкоземельные. Из него изготавливают нагреватели высокотемпературных печей. Однако главным потребителем (свыше 45 %) столь ценного металла является металлургия. В последние годы тантал все чаще используют в качестве легирующего элемента в специальных сталях — сверхпрочных, коррозионностойких, жаропрочных. Кроме того, многие конструкционные материалы довольно быстро теряют теплопроводность и на их поверхности образуется плохо проводящая тепло оксидная или солевая пленка. Конструкции из тантала и его сплавов с такими проблемами не сталкиваются. Образующаяся на них окисная пленка тонка и хорошо проводит тепло, к тому же имеет защитные антикоррозионные свойства.

Ценность имеет не только чистый тантал, но и его соединения. В производстве высокотемпературных и других материалов перспективны такие соединения как бериллид тантала, он используется в конструкциях авиационной и космической техники для изготовления деталей, работающих при температурах около 1500 °С; бориды тантала, ими покрывают листы тантала, контактирующих с расплавленными ураном и кальцием; силициды, нитриды и карбиды тантала, используемые как материалы оболочек тепловыделяющих элементов. Карбид тантала TaC — важная составная часть некоторых металлокерамических твердых сплавов, из которых делают инструменты для скоростного резания. Ферротанталониобий иногда применяют для присадки в некоторые стали с целью предотвращения межкристаллитной коррозии и улучшения других свойств, но из-за дефицитности тантала в этом случае предпочтительнее феррониобий. Дефицитность и относительно высокая стоимость тантала препятствуют его широкому применению и в виде танталовых сплавов.

Благодаря своей высокой биологической совместимости — способности уживаться с живыми тканями и не взаимодейство-

вать с ними, не вызывать раздражения и отторжения организма — тантал нашел широкое применение в медицине, главным образом в восстановительной хирургии, в травматологии (для скрепления костей при переломах) и ортопедии. Тонкие пластины из тантала применяют при повреждениях черепной коробки — ими закрывают проломы в черепе. Медицине известен случай, когда из танталовой пластинки было сделано искусственное ухо, при этом кожа, пересеженная с бедра, прижилась настолько хорошо и быстро, что вскоре искусственный орган нельзя было отличить от настоящего. Танталовые нити используют при восстановлении поврежденной мускульной ткани, для замены сухожилий и даже сшивания нервных волокон. Танталовыми пластинками скрепляют стенки брюшной полости после операций. Даже кровеносные сосуды можно соединить, используя скрепки из тантала. Сетки из этого уникального материала применяют при изготовлении глазных протезов.

Не менее широко в медицине применяется и пентоксид тантала  $Ta_2O_5$ . Его смесь с небольшим количеством трехвалентного оксида железа предложено использовать для ускорения свертывания крови.

Основной сферой применения ниобия, которая потребляет в разных странах от 70 до 90 % металла, является легирование сталей. Ниобий вводится в них в виде феррониобия, ниобийсодержащих ферросплавов и лигатур. Преимущественно ниобий используется в производстве углеродных, низколегированных и конструкционных высокопрочных сталей, которые применяются для изготовления нефте- и газотрубопроводов большого диаметра, мачт высоковольтных передач и в автомобилестроении. Ниобий улучшает свариваемость, повышает износо- и кислотостойкость этих сталей.

Добавка ниобия отстраняет межкристаллитную коррозию и оберегает сварные узлы от разрушения. Нержавеющие стали, содержащие ниобий, широко применяются при изготовлении химической и нефтеперегонной аппаратуры.

Жаропрочные стали с 1,5 % ниобия служат для изготовления деталей реактивных двигателей самолетов и ракет.

В электронной промышленности ниобий применяется для изготовления деталей радиотехнической, рентгеновской аппаратуры, радиолокации, элементов электровакуумных и электротехнических устройств: анодов, сеток, катодов, искровых предохранителей, электролитических конденсаторов и выпрямителей. В химическом машиностроении ниобий применяется для изготовления деталей оборудования, которое работает в производстве сильноагрессивных веществ, таких например как соляная и азотная кислоты.

Необиевые сплавы имеют малые сечения реакции захвата тепловых нейтронов. Поэтому важной сферой применения ниобия становится атомная энергетика, в которой ниобий может использоваться как конструкционный, так и легирующий элемент. Например, из сплавов циркония, легированных ниобием, изготавливают оболочки для урановых тепловыделяющих элементов, при этом легирование урана ниобием повышает «живучесть» таких элементов.

Ниобий — один из основных металлов, которые используются для получения сверхпроводящих материалов. Сверхпроводники из сплавов ниобия, содержащие 25–35 % циркония и интерметаллиды  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3Al$ ,  $Nb_3Ga$ ,  $Nb_3Ge$ ,  $Nb_3Si$ , применяются для создания мощных малогабаритных электромагнитов, обмоток соленоидов и кабелей сверхпроводящих устройств.

Ниобий как легирующий элемент применяется в производстве сплавов для постоянных магнитов (0,15–1,1 % Nb), жаропрочных суперсплавов на никелевой основе (0,3–2,0 % Nb), используемых в качестве материала для изготовления газовых турбин, а также для различных сверхпроводящих и коррозионно стойких сплавов.

Самое большое применение среди соединений ниобия находит пентоксид ниобия  $Nb_2O_5$ . С низким содержанием примесей он используется в производстве высокопрочных оптические



ских стекол, употребляемых в волоконно-оптических системах, для получения сегнето- и пьезокерамических материалов (например, ниобаты свинца и магния  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ ) для материалов электро- и радиотехники. Такое соединение, как ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), в виде монокристаллов используется в квантовой электронике благодаря способности увеличивать длину волны видимого и инфракрасного излучения.

Карбид ниобия применяется в производстве твердых сплавов. Диселенид и дисульфид ниобия ( $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ) как твердые смазочные масла позволяют создавать антифрикционные материалы с высокими свойствами. Все большее применение находят соединения ниобия в производстве катализаторов.

### 3.2.2. Сплавы тантала: свойства и применение

Кристаллическая структура тантала, его атомный радиус (1,46 Å), положение в ряду электроотрицательности определяют его склонность образовывать со многими металлами твердые растворы и металлиды. Тантал образует непрерывные ряды твердых растворов с металлами, которые имеют изоморфную кристаллическую структуру, примерно тот же размер атома и близко расположены с танталом в ряду электроотрицательности, например с Nb, W, Mo, V,  $\beta$ -Ti и др. Ограниченные твердые растворы и металлиды образуются при большем различии в размерах атома и электроотрицательности. Например с такими металлами, как Al, Au, Be, Si, Ni. А вот с Li, K, Na, Mg и некоторыми др. элементами тантал практически не образует ни твердых растворов, ни соединений.

Танталовые сплавы характеризуются высокими механическими свойствами при обычной температуре, жаропрочностью, коррозионной устойчивостью; они более экономичны, чем чистый тантал. Очень важны танталовые сплавы с ниобием, как элементом наиболее близким по свойствам к танталу. Такие сплавы могут заменить дефицитный тантал во многих обла-

стях его применения. Особый интерес представляют жаропрочные танталовые сплавы. Тантал наряду с W, Mo и Nb относят к «большой четверке» металлов, наиболее перспективных для создания на их основе высокотемпературных конструкционных материалов для самолетов, ракет, космических кораблей и т. п. Обычно тантал легируют W, Mo, V, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Cr, Si и др. элементами. Из многих жаропрочных танталовых сплавов наиболее важны сплавы тантала с вольфрамом. Так, предел прочности при растяжении для сплава Ta с 10 % W:

Температура, °С	$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup>	$\delta$ , %
20	1265	4,0
980	661	4,2
1430	148	17,0
1650	84	33,0

Это намного больше, чем для чистого тантала. К тому же этот сплав более пластичен, чем вольфрам, не уступает ему по прочности и превосходит по сопротивлению окислению при температурах до 2800 °С. Из него изготавливают детали камеры сгорания и сопла реактивных двигателей, передние кромки оперения самолетов. Для тех же целей применяют сплав с 8 % W и 2 Hf, имеющий по сравнению со всеми другими деформируемыми жаропрочными сплавами наибольшую удельную прочность при высоких температурах. Пластичный сплав с 8 % W и 2,5 Re предложен для изготовления нагревателей промышленных печей, теплозащитной обшивки и деталей ядерных силовых установок космических аппаратов. В электронной технике применяют танталовые сплавы с высокими электрическим сопротивлением и термоэмиссионными свойствами, содержащие до 7,5 % W.

Но следует отметить, что по коррозионной стойкости танталовые сплавы, как правило, не могут конкурировать с чистым танталом, хотя иногда легированием удается повысить их коррозионную стойкость. Например, танталовые сплавы, содержа-

щие более 18 % W, почти не корродируют в 20 %-ной плавиковой кислоте. Кроме этого тантало-вольфрамовые сплавы придают жаропрочность деталям, изготавливаемым из них.

### 3.2.3. Сплавы ниобия: свойства и применение

Ниобиевые сплавы подразделяют на сплавы: низкой прочности, применяемые при температурах менее 1100–1150 °С; средней прочности, которые могут успешно применяться при температурах менее 1200–1250 °С и высокопрочные, способные работать при 1250–1300 °С, а при кратковременном использовании — до 1450–1500 °С. Ниобиевые сплавы низкой прочности содержат небольшие добавки металлов IVA группы (Ti, Zr или Hf), а также V и Ta. При 1095 °С предел прочности ( $\sigma_B$ ) низколегированных низкой прочности ниобиевых сплавов не превышает 180–240 МПа. Жаропрочные ниобиевые сплавы средней прочности, кроме металлов IVA группы, содержат тугоплавкие легирующие элементы — Mo, W и Ta, вводимые с целью увеличения прочностных характеристик при рабочих температурах. Эти сплавы содержат 4–10 % тугоплавких легирующих элементов, вследствие чего имеют более высокую температуру начала рекристаллизации (1100–1200 °С) и более высокие прочностные свойства по сравнению со сплавами 1-й группы. При 1095 °С у этих сплавов (в отожженном состоянии) предел прочности составляет  $\sigma_B = 260–450$  МПа. Высокопрочные ниобиевые сплавы характеризуются более сложным химическим составом и содержат в значительных количествах тугоплавкие легирующие элементы, главным образом W и Mo (в сумме до 20–25 %). Эти сплавы имеют высокую температуру начала рекристаллизации (от 1150 до 1540 °С) и высокие характеристики жаропрочности.

Сплавы ниобия широко используют как конструкционные материалы в термоядерной технике, космической и др. отраслях промышленности. Они удовлетворительно обрабатываются резанием и свариваются. Изделия из сплавов на основе ниобия

эксплуатируются в интервале температур от  $-200$  до  $1200-1300$  °С. В химической промышленности и электронной технике используют сплавы системы Nb–Ta, а сплавы Nb–Zr в качестве сверхпроводящих.

Применение жаропрочных ниобиевых сплавов в конструкциях, работающих в окислительных средах при высоких температурах, требует защиты их от окисления. Выше  $1000-1100$  °С относительно надежную защиту от окисления ниобиевым сплавам обеспечивают алюминидные, силицидные и керамические покрытия. Наиболее перспективны силицидные покрытия на основе  $MoSi_2$ .

### 3.3. Цирконий и его сплавы

#### **3.3.1. Цирконий: свойства и применение**

Цирконий Zr — элемент четвертой побочной группы Периодической системы элементов. По внешнему виду он напоминает сталь. В чистом виде металл ковкий и хорошо поддается механической обработке и обработке давлением. Физические и особенно механические свойства циркония сильно зависят от его чистоты. Характерное свойство циркония — способность растворять кислород, водород и азот. Примеси этих элементов делают цирконий хрупким.

На воздухе цирконий устойчив. При нагревании до  $400-600$  °С он покрывается оксидной пленкой, затрудняющей дальнейшее окисление. При более высокой температуре одновременно с увеличением скорости окисления происходит растворение кислорода в цирконии, что сильно понижает пластичность металла.

При температуре выше  $800-900$  °С цирконий быстро поглощает азот и активно взаимодействует с углеродсодержа-

щими газами ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ). С азотом и углеродом он образует твердые и тугоплавкие соединения — нитриды и карбиды. Активное поглощение водорода цирконием наблюдается при 300–400 °С с образованием твердых растворов и гидридов ( $\text{ZrH}_{1,54-1,6}$ ). Но в отличие от кислорода и азота водород можно удалить из циркония нагреванием в вакууме при 800–1000 °С.

Цирконий при повышенных температурах реагирует с серой и сероводородом с образованием дисульфидов. С галогенами металл взаимодействует при 100–200 °С с образованием низкокипящих или легковозгоняющихся хлоридов, фторидов и иодидов.

По коррозионной стойкости цирконий превосходит титан и приближается к танталу и ниобию. При температурах до 100 °С он не корродирует в соляной и азотной кислотах любой концентрации и серной кислоте с концентрацией менее 50 %. Металл устойчив на холоде в царской водке, но растворяется при нагревании в плавиковой и концентрированной серной кислотах. Металл не корродирует в растворах щелочей даже при температуре кипения.

Самым первым потребителем металлического циркония была черная металлургия, потому что цирконий является хорошим раскислителем. По раскисляющему действию он превосходит даже марганец и титан. Одновременно цирконий уменьшает содержание в сталях газов и серы, присутствие которых делает сталь менее пластичной. Стали, легированные цирконием, не теряют необходимой вязкости в широком интервале температур, они хорошо сопротивляются ударным нагрузкам. Поэтому цирконий добавляют в сталь, идущую на изготовление броневых плит. При этом, вероятно, учитывается и тот факт, что добавки циркония положительно сказываются и на прочности стали. Если образец стали, не легированной цирконием, разрушается при нагрузке около 900 кг, то сталь той же рецептуры, но с добавкой всего лишь 0,1 % циркония выдерживает нагрузку уже в 1600 кг.

Значительные количества циркония потребляет и цветная металлургия. Его действие здесь весьма разнообразно. Незначительные добавки циркония повышают теплостойкость алюминиевых сплавов, а многокомпонентные магниевые сплавы с добавкой циркония становятся более коррозионно-устойчивыми. Цирконий повышает стойкость титана к действию кислот. Добавка 5 % циркония к молибдену удваивает твердость этого тугоплавкого, но довольно мягкого металла.

Есть и другие области применения металлического циркония. Так, высокая коррозионная стойкость и относительная тугоплавкость позволили использовать его во многих отраслях промышленности. Фильеры для производства искусственного волокна, детали горячей арматуры, лабораторное и медицинское оборудование, катализаторы — вот далеко не полный перечень изделий из металлического циркония.

Кроме всего, цирконий очень широко применяется в медицине. Даже такой известный хорошо зарекомендовавший медицинский металл — титан менее устойчив к биологическим средам, тогда как устойчивость циркония можно назвать чуть ли не вечной. Сплавы с цирконием обладают большей стойкостью к коррозии, биологической совместимостью и высокой прочностью. Поэтому из циркония создают высококачественные хирургические инструменты, костные, суставные и зубные протезы. Кстати, впервые импланты из циркония были созданы в России, тогда как в развитых странах использовали сплавы титана. Очень высокое качество обеспечивается и пластичностью циркония. Так, при использовании циркониевых хирургических инструментов, нитей для швов и кровоостанавливающих зажимов удается восстановить структуру тканей без малейших сдвигов и даже при множественных сложных переломах костей добиться правильного и быстрого сращения костей, быстрого заживления послеоперационных ран. Циркониевые винты, сверла, пластины, скобы применяют и в челюстно-лицевой хирургии. С большим успехом используется цирконий

и в столь серьезной сфере медицины — нейрохирургии при проведении операций на мозге. Здесь также хорошо зарекомендовали себя циркониевые инструменты, нити для швов и кровоостанавливающие зажимы.

### 3.3.2. Сплавы циркония: свойства и применение

Не металлургия и не машиностроение являются основными потребителями циркония. Огромные количества циркония потребляет ядерная энергетика. Циркониевые сплавы — основной материал оболочек ТВЭЛов водо-водяных и кипящих энергетических реакторов. Использование циркония для этой цели прежде всего обусловлено основной физической характеристикой конструкционного материала активных зон — малым сечением реакции захвата тепловых нейтронов (0,18 барн). Эту характеристику можно определить как способность материала задерживать и поглощать нейтроны и тем самым препятствовать распространению цепной реакции.

Но нелегированный цирконий непригоден для использования в качестве оболочки из-за недостаточной коррозионной стойкости в высокотемпературной воде и прочностных характеристик. Элементы, которыми легировали цирконий, прежде всего должны иметь небольшое сечение реакции захвата тепловых нейтронов, чтобы не увеличить малое сечение захвата нейтронов циркония, а также обеспечивать коррозионную стойкость твэльных оболочек на весь срок эксплуатации и заданные механические свойства оболочек, чтобы гарантировать надежность работы ТВЭлов при всех возможных режимах эксплуатации реактора, включая скачки мощности и аварийные ситуации.

Известный циркониевый сплав *циркалой* был создан в США, его основным легирующим элементом является элемент IV группы — олово. Олово ослабляет действие вредных в отношении коррозии элементов, но само по себе не улучшает коррозионное сопротивление циркония. Поэтому в циркалой дополни-

тельно введены небольшие количества железа, хрома и никеля в общей сумме около 0,25–0,3 %, которые доводят коррозионную стойкость сплава до высокого уровня.

Выбор легирующих элементов является важной проблемой при создании циркониевых сплавов для ТВЭЛов. Как оказалось, кроме олова, остальные элементы IV группы периодической системы по разным причинам непригодны для легирования циркония. Титан резко ухудшает коррозионные свойства циркония. Гафний неприемлем из-за недопустимо большого сечения захвата тепловых нейтронов. Кремний и германий практически не растворимы в  $\alpha$ - и  $\beta$ -цирконии, что отрицательно сказывается на коррозии.

Из элементов VA группы пригодным элементом является ниобий, который тоже используют для легирования циркония. Ванадий в бинарных сплавах даже в очень малых количествах усиливает коррозию циркония, поэтому может быть использован только в многокомпонентных системах. Тантал непригоден для легирования, т. к. обладает очень большим сечением захвата тепловых нейтронов — в 100 раз большим, чем цирконий.

Из элементов VIA группы для легирования циркония могут рассматриваться только хром и молибден, потому что вольфрам имеет большое сечение реакции захвата нейтронов. Из VIII группы элементов для легирования циркония можно использовать только железо. Введение никеля весьма ограничено. Хоть никель и повышает коррозионную стойкость, он усиливает гидрирование циркония. Кобальт имеет большое сечение реакции захвата нейтронов.

Таким образом, число элементов, пригодных для повышения коррозионной стойкости циркония в реакторных условиях в среде воды и пара при температуре 300–400 °С, оказалось весьма ограничено: это — олово, ниобий, железо, хром. Фактически указанные элементы и их сочетания определяют и прочностные возможности циркониевых сплавов, используемых для изготовления оболочек ТВЭЛов. Основные элементы, упрочняющие



цирконий (Al, Mo, Ta), в данном случае неприемлемы из-за отрицательного воздействия на коррозионные свойства циркония.

В России для материала оболочек ТВЭЛов предпочтение было отдано бинарным сплавам циркония с ниобием и, в частности, с массовым содержанием ниобия 1% (сплав 110). Этот выбор в значительной степени определен тем, что в качестве основы использовали высокочистый иодидный цирконий, примесный состав которого не нуждается в нейтрализации вредного действия отдельных примесей с точки зрения коррозии. Ниобий, как известно, обладает небольшим сечением реакции захвата нейтронов, эффективно снижает поглощение водорода цирконием, образует с цирконием только твердые растворы, что обеспечивает сплавам высокую пластичность. Из всех элементов, улучшающих коррозионную стойкость циркония (Sn, Fe, Cr и Nb), ниобий наиболее заметно упрочняет цирконий (табл. 21).

Таблица 21

**Массовое содержание легирующих элементов  
в промышленных циркониевых сплавах, используемых  
для оболочек ТВЭЛов легководных реакторов, %**

Марка сплава	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O <sub>2</sub>
110	0,9–1,1	–	–	–	–	до 0,10
110 К	0,9–1,1	–	–	–	–	0,9–0,14
Циркалой-2	–	1,2–1,7	0,07– 0,20	0,05– 0,15	0,03– 0,08	до 0,14
Циркалой-4	–	1,2–1,7	1,18– 0,24	0,07– 0,13	–	до 0,14
Циркалой-2 (без Ni)	–	1,2–1,7	0,12– 0,18	0,05– 0,15	–	до 0,14

Основным недостатком бинарных сплавов циркония с ниобием является большая зависимость их коррозионных свойств от режима термообработки, что обусловлено образованием метастабильных фаз в системе Zr–Nb, имеющих нестабильную и часто

низкую коррозионную стойкость. Это обстоятельство не позволяет использовать возможности системы Zr–Nb для получения высокой прочности сплавов, т. е., эти сплавы для реакторных целей можно использовать ограниченно, а именно, только когда сплавы находятся в равновесном состоянии, достигнутом путем термообработки в температурной области существования  $\alpha$ -фазы (до 600 °С) и после холодной обработки давлением.

Как видно из табл. 21, особое место среди примесных элементов, содержащихся в циркониевых сплавах, занимает кислород, растворяющийся в  $\alpha$ -цирконии в довольно больших количествах. Кислород, присутствующий в больших или меньших количествах в цирконии, не влияет на коррозию циркония, но существенно его упрочняет. Этим объясняется использование кислорода в определенных количествах (0,09–0,14 % по массе) для легирования сплавов Zr–1 % Nb и циркалоя, когда от материала оболочки ТВЭЛов требуются повышенные прочность и сопротивление ползучести. По этим соображениям применительно к цирконию кислород следует рассматривать не как примесный, а как легирующий элемент. Но большие количества кислорода не применимы из-за его охрупчивающего действия на циркониевые сплавы.

В России сплав Zr–1 % Nb для оболочек ТВЭЛов используется в одном состоянии — отожженном при температуре 580 °С (сплав 110) или при 620 °С (сплав 110 К) перед последней холодной прокаткой. Это состояние обеспечивает структуру металла, близкую к полностью рекристаллизованной, и высокую пластичность металла наряду с высокой коррозионной стойкостью.

В этом состоянии сплав Zr–1 % Nb лучше всего сопротивляется радиационной ползучести, радиационному росту и коррозии под напряжением в атмосфере газовых продуктов деления топлива.

Сплавы циркалоя для оболочек ТВЭЛов применяются в отпущенном, частично рекристаллизованном и полностью рекристаллизованном состояниях.

Для обоих типов сплавов характерно увеличение общей коррозии под действием нейтронного облучения и появление очаговой коррозии в различных реакторных условиях.

Разработка новых более совершенных и экономичных реакторов, работающих на перегретом паре, в маневренных режимах, с существенно более высоким выгоранием топлива и т. д., потребовала создания новых сплавов для оболочек ТВЭЛов с улучшенными механическими и коррозионными свойствами. Эта задача решается как путем усовершенствования освоенных промышленных циркониевых сплавов, так и разработкой новых. Круг поиска новых сплавов ограничен возможностями легирования. Для этого может быть использовано относительно небольшое количество элементов. К настоящему времени созданы перспективные композиции на основе циркония трех групп сплавов:

1) многокомпонентные, содержащие в качестве основных легирующих элементов олово и ниобий;

2) многокомпонентные, содержащие в качестве основного легирующего элемента ниобий и малые добавки других элементов (Re, Sn, Cr, Mo);

3) многокомпонентные, содержащие в качестве основных легирующих элементов железо, хром, медь. Эта группа перспективных циркониевых сплавов для оболочек ТВЭЛов обладает повышенной коррозионной стойкостью в перегретом паре.

Отечественными исследователями разработан сплав  $Zr - 1\% Nb - 1\% Sn - (0,3-0,5)\% Fe$ , относящийся к первой группе. Ниобий в сплаве повышает сопротивление гидрированию при коррозии. Олово стабилизирует коррозионную стойкость циркония, уменьшая зависимость коррозии от содержания кислорода в теплоносителе и от структуры сплава. Железо тоже повышает сопротивление коррозии сплава, уменьшая зависимость коррозии от температуры воды и пара.

Коллективами исследователей семи институтов Великобритании, Норвегии, Дании, Швеции и Финляндии были полу-

чены сложнoleгированные сплавы 2-й группы — «Скэнюк», основной легирующий элемент которых — ниобий (табл. 22).

Таблица 22

Массовый состав сплава «Скэнюк», %

Сплав	Nb	Fe	Sn	Cr	Mo	Ni	O <sub>2</sub>
Скэнюк-1	0,91	0,026	—	0,01	0,005	0,005	0,100
Скэнюк-2	0,93	0,038	0,073	0,01	0,005	0,005	0,096
Скэнюк-3	1,12	0,045	0,060	0,49	0,005	0,005	0,126
Скэнюк-4	0,52	0,036	0,060	0,49	0,004	0,005	0,134
Скэнюк-5	0,49	0,037	0,047	0,01	0,280	0,005	0,097
Скэнюк-6	0,58	0,044	0,060	0,32	0,220	0,0005	0,125

Многокомпонентное легирование проведено с целью создания циркониевого сплава, более коррозионно-стойкого в условиях возможного перегрева оболочки ТВЭЛа, для чего в циркониево-ниобиевую основу и введены небольшие добавки железа, хрома, молибдена и олова.

### 3.4. Гафний

#### 3.4.1. Гафний: свойства и применение

Гафний Hf — элемент четвертой побочной группы Периодической системы элементов шестого периода, с атомным номером 72 и атомной массой 178,79. Среднее содержание гафния в земной коре — около 4 г/т. Ввиду отсутствия у гафния собственных минералов и постоянного сопутствия его цирконию, его получают путем переработки циркониевых руд, где он содержится в количестве 2,5 % от веса циркония.

Это блестящий серебристо-белый металл, твердый, тяжелый и тугоплавкий. В мелкодисперсном состоянии металл имеет

темно-серый, почти черный матовый цвет. У гафния две кристаллические модификации. При комнатной температуре он обладает гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой. При температуре 1743 °С претерпевает аллотропическое превращение — гексагональная решетка переходит в объемноцентрированную кубическую решетку.

В отличие от циркония гафний обладает высоким сечением реакции захвата тепловых нейтронов — 115 барн у естественной смеси изотопов, тогда как у его химического аналога — циркония сечение реакции захвата на 3 порядка меньше — всего 0,18 барн. По этой причине цирконий, используемый для создания реакторных ТВЭЛов, должен быть тщательно очищен от гафния. Один из редких природных изотопов гафния,  $^{174}\text{Hf}$ , проявляет слабую альфа-активность, его период полураспада —  $2 \cdot 10^{15}$  лет.

Гафний, как и тантал, — достаточно инертный материал из-за образования на его поверхности тонкой пассивной оксидной пленки. В целом химическая стойкость гафния гораздо больше, чем у его аналога — циркония. Лучшим растворителем гафния является фтороводородная кислота или смесь фтороводородной и азотной кислот, а также царская водка ( $3 \text{ HCl} + 1 \text{ HNO}_3$ ).

При высоких температурах (свыше 1000 К) гафний окисляется на воздухе, а в кислороде сгорает. Гафний реагирует с галогенами. По стойкости к кислотам он подобен стеклу. Так же, как и цирконий, обладает гидрофобными свойствами (не смачивается водой).

Гафний используется в ядерной энергетике, где из него производят регулирующие стержни реакторов, экраны для защиты от нейтронного излучения, и в электронной технике для изготовления катодов, геттеров и электроконтактов. Перспективно применение гафния в производстве жаропрочных сплавов для авиации и ракетной техники. Твердый раствор карбидов гафния  $\text{HfC}$  и тантала  $\text{TaC}$ , плавящийся выше 4000 °С, — самый тугоплавкий керамический материал. Из него изготавливают тигли для плавки тугоплавких металлов, детали реактивных двигателей.

## 3.5. Ванадий и его сплавы

### 3.5.1. Ванадий: свойства и применение

Ванадий V — химический элемент пятой группы Периодической системы химических элементов с атомным номером 23 и атомной массой 50,94. Он относится к рассеянным элементам и в природе в свободном виде не встречается. Содержание ванадия в земной коре  $1,6 \cdot 10^{-2}\%$  по массе, в воде океанов —  $3 \cdot 10^{-7}\%$ .

Ванадий — пластичный металл серебристо-серого цвета, по внешнему виду он похож на сталь. Кристаллическая решетка ванадия кубическая объемноцентрированная. При нагревании на воздухе выше  $300^\circ\text{C}$  ванадий становится хрупким. Примеси кислорода, водорода и азота резко снижают его пластичность, повышая при этом твердость и хрупкость.

Химически ванадий довольно инертен. Он стоек к действию морской воды, разбавленных растворов соляной, азотной и серной кислот, щелочей.

С кислородом ванадий образует несколько оксидов: VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. С галогенами он образует довольно летучие галогениды и несколько оксогалогенидов (VOCl, VOCl<sub>2</sub>, VOF<sub>3</sub> и др.). Галогениды ванадия гидролизуются. Известны соединения ванадия с углеродом, азотом, серой и кремнием: тугоплавкий карбид ванадия VC ( $t_{\text{пл}} = 2800^\circ\text{C}$ ), нитрид ванадия VN, сульфид ванадия V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, силицид ванадия V<sub>3</sub>Si и др. соединения.

Чистый металлический ванадий используют в атомной энергетике, где из него делают оболочки тепловыделяющих элементов, трубы, и в производстве электронных приборов. Соединения ванадия применяют в химической промышленности (катализаторы), в сельском хозяйстве, медицине, в текстильной, лакокрасочной, резиновой, керамической, стекольной, фото- и кинопромышленности.

Но основным потребителем ванадия является черная металлургия (до 95 % всего производимого металла). Здесь ванадий входит в состав быстрорежущей стали, ее заменителей, малолегированных инструментальных и некоторых конструкционных сталей. При введении 0,15–0,25 % ванадия резко повышаются прочность, вязкость, сопротивление усталости и износоустойчивость стали. Ванадий, введенный в сталь, является одновременно раскисляющим и карбидообразующим элементом. Карбиды ванадия, распределяясь в виде дисперсных включений, препятствуют росту зерна при нагреве стали. Аналогичное действие оказывает карбид ванадия (до 0,1 % по массе) и в твердых сплавах, предотвращая рост зерна карбида вольфрама. Поэтому его вводят для получения особомелкозернистых твердых сплавов. Ванадий в сталь вводят в форме лигатурного сплава — феррованадия. Применяют ванадий и для легирования чугуна. Потребителем ванадия является промышленность титановых сплавов. Так, некоторые титановые сплавы содержат до 13 % ванадия. В авиационной, ракетной и других областях техники нашли применение сплавы на основе ниобия, хрома и тантала, содержащие присадки ванадия.

Следует помнить, что соединения ванадия ядовиты. Отравление возможно при вдыхании пыли, содержащей соединения ванадия. Они вызывают раздражение дыхательных путей, легочные кровотечения, головокружения, нарушения деятельности сердца, почек и т. п.

### 3.5.2. Сплавы ванадия: свойства и применение

Ванадиевые сплавы относятся к жаропрочным сплавам. Они подразделяются: на *низколегированные* сплавы на основе V–Ti и *высоколегированные* сплавы на основе V–Nb и V–Nb–Ta, V–Ti–Cr, V–Ti–Cr–Si, V–Ti–Zr.

Низколегированные ванадиевые сплавы содержат до 10 % Ti и до 1,0 % Si, Nb или Ta. Они отличаются достаточно высокой

длительной прочностью при 800 °С, более чем в два раза превышающей длительную прочность Cr–Ni-аустенитных сталей, а также хорошей технологической пластичностью, позволяющей получать из них деформированные полуфабрикаты, включая тонкостенные трубы. Эти сплавы хорошо свариваются аргонодуговой сваркой. Если ванадиевые сплавы, предназначены для использования на воздухе или в агрессивных газовых средах, то они требуют покрытий для защиты от окисления.

Высоколегированные жаропрочные сплавы могут также содержать от 10 до 30 %, до 10 % Cr, до 3 % Zr, до 1 % Si и др. элементы. Легирование титаном упрочняет сплавы, но ухудшает их коррозионную стойкость, в то время как легирование хромом одновременно приводит и к упрочнению и к повышению коррозионной стойкости. По удельной жаропрочности высоколегированные ванадиевые сплавы при  $t < 1200\text{--}1250$  °С превосходят жаропрочные Nb- и Mo-сплавы, а также успешно конкурируют с ними в качестве конструкционных материалов для кратковременной работы при  $t < 1200$  °С.

Высоколегированные ванадиевые сплавы состава V–20Ti–10Cr, V–20Ti–10Cr–1Si, V–30Ti–3Zr используются в качестве материала оболочек ТВЭЛов, работающих при 650–800 °С в ядерных реакторах с жидкометаллическим натриевым теплоносителем.

Различные по составу жаропрочные и коррозионностойкие сплавы на основе ванадия с добавлением Ti, Nb, W, Zr и Al разрабатываются для применения в авиационной, ракетной и атомной технике. Представляют интерес сверхпроводящие сплавы и соединения ванадия с Ga, Si и Ti.



## 3.6. Хром и его сплавы

### 3.6.1. Хром: свойства и применение

Хром Cr — элемент побочной подгруппы шестой группы Периодической системы химических элементов с атомным номером 24 и атомной массой 51,99. Он считается достаточно распространенным элементом в земной коре ( $3,5 \cdot 10^{-2}\%$ ). Иногда хром относят к черным металлам. Это голубовато-белого цвета металл с кубической объемно-центрированной решеткой ( $a = 0,28845$  нм). Хром очень твердый (1060 МПа по Виккерсу) и хрупкий. По твердости он уступает только иридию, бериллию, вольфраму и урану. Добавка углерода еще больше повышает его хрупкость. При температуре  $39^\circ\text{C}$  хром переходит из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. Очень чистый хром достаточно хорошо поддается механической обработке.

На воздухе поверхность хрома покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Взаимодействие с кислородом протекает сначала довольно активно, затем благодаря образованию на поверхности металла оксидной пленки резко замедляется. При  $1200^\circ\text{C}$  пленка разрушается и окисление снова идет быстро. При  $2000^\circ\text{C}$  хром загорается в кислороде с образованием темно-зеленого оксида хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обладающего амфотерными свойствами. Помимо трехвалентного оксида известны другие соединения хрома с кислородом, например  $\text{CrO}$ ,  $\text{CrO}_3$ , получаемые косвенным путем.

На холоде из-за оксидной пленки хром не реагирует с серной и азотной кислотами и царской водкой. При кипячении в этих кислотах он растворяется очень слабо. Азотная кислота пассивирует хром. К тому же хром пассивируется и другими сильными окислителями. С разбавленными растворами соляной и серной кислот хром легко реагирует с образованием хлорида и сульфата хрома и выделением водорода.

На холоде хром очень инертен. При обычных условиях из галогенидов хром реагирует только со фтором. При температурах выше 600 °С он взаимодействует с галогенами, кислородом, азотом, кремнием, бором, серой, фосфором.

В настоящее время синтезированы соединения хрома с бором (бориды  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{CrB}_4$  и  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ), с углеродом (карбиды  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), с кремнием (силициды  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  и  $\text{CrSi}$ ) и азотом (нитриды  $\text{CrN}$  и  $\text{Cr}_2\text{N}$ ).

Использование хрома основано на его жаропрочности, твердости и устойчивости против коррозии. Добавка хрома существенно повышает твердость и коррозионную стойкость сплавов и сталей. Поэтому хром — важный компонент во многих легированных сталях (в частности, нержавеющей), а также в ряде других сплавов. Больше всего хрома применяют для выплавки хромистых сталей. Аллюмино- и силикотермический хром используют для выплавки нихрома, нимоника, других никелевых сплавов и стеллита. В промышленности в больших масштабах производятся сплавы хрома — феррохром и силикохром.

Хром применяется и для производства сплавов. Такие сплавы как хром-30 и хром-90 незаменимы в авиакосмической промышленности, из них изготавливают сопла мощных плазмотронов. Значительное количество хрома идет на декоративные коррозионно-стойкие покрытия. Хромированные гальванические покрытия отличаются высокой износоустойчивостью и красивым внешним видом. В производстве металлокерамических изделий и материалов для сварочных электродов широкое применение получил порошковый хром.

Хром в виде иона  $\text{Cr}^{3+}$  добавляют в качестве примеси в рубины, которые используются как драгоценные камни и лазерные материалы. Соединениями хрома протравливают при крашении ткани. Некоторые соли хрома используются как составная часть дубильных растворов в кожевенной промышленности. Соединения  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$  — известные художественные

краски. Из смеси хромита и магнезита изготавливают хромомагнезитовые огнеупорные изделия.

Но следует знать, что практически все соединения хрома ядовиты, а некоторые из них вызывают ожоги и рак. Наиболее токсичны шестивалентные соединения хрома, причем бихроматы токсичнее хроматов. Менее токсичными являются трехвалентные соединения хрома, малотоксичными — двухвалентные соединения и сам хром. Токсичность соединений хрома связана с их растворимостью в воде и жидкостях организма. Пыль плохо растворимых соединений хрома (хромита, феррохрома) может вызывать пневмокониозы.

### 3.6.2. Сплавы хрома: свойства и применение

Хромовые сплавы — это жаропрочные сплавы на основе хрома с добавками редкоземельных элементов, никеля, титана, ванадия и других элементов. По прочностным свойствам при температуре 1100–1200 °С хромовые сплавы занимают среднее положение между сплавами на основе железа и никеля и сплавами на основе более тугоплавких металлов (ниобия, молибдена, вольфрама). Хромовые сплавы превосходят никелевые сплавы и стали по коррозионной стойкости в продуктах горения топлива, в азотной кислоте и ее парах. Сплавы хрома жаростойки на воздухе до 1200 °С, а хромовые сплавы, содержащие иттрий, — до 1300–1350 °С.

Для хромовых сплавов характерна высокая температура плавления, сравнительно небольшая плотность, низкий коэффициент линейного расширения ( $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в интервале 20–1000 °С), высокие модуль упругости (300 ГПа), теплопроводность (93,9 Вт/(м·К) при 100 °С), жаростойкость в окислительной атмосфере (до 1350 °С), коррозионная стойкость в продуктах горения высокосернистого и дизельного топлива, морской воде, тропической атмосфере, ряде жидких и газовых агрессивных средах. Высоколегированные хромовые сплавы

не деформируются. Поэтому детали из них изготавливают методом точного литья, подвергают термической, а затем механической обработке. Некоторые сплавы хрома с теллуром и платиной ферромагнитны.

Основные недостатки хромовых сплавов — низкая ударная вязкость и чувствительность к надрезам при температуре ниже 150–200 °С.

Свойства хромовых сплавов зависят от содержания в них примесей, главным образом азота. Легирование устраняет охрупчивание металла, которое может вызываться химическим взаимодействием с азотом при высоких температурах.

В настоящее время разработаны различные марки хромовых сплавов, из которых практическое значение имеют только технологичные, пластичные сплавы. Например деформируемый хромовый сплав состава 0,5 % Y + 0,5 % La + 0,35 % V + 0,2 % Ti и литейный хромовый сплав состава 30 % Ni + 1,5 % W + 0,3 % V + 0,2 % Ti.

К хромовым сплавам относятся также широко используемые в машиностроении так называемые высокохромистые жаропрочные сплавы систем Cr–Ni, Cr–Ni–W, Cr–Ni–Co–TiC, содержащие 35–45 % Cr. Рабочая температура этих сплавов — до 1300 °С. Сплавы обладают высокими механическими свойствами, стойкостью к термическим напряжениям при циклических изменениях температуры, технологичностью при горячей и холодной штамповке и фасонном литье.

Высокохромистые сплавы хорошо свариваются, не охрупчиваются в процессе длительной работы. Изделия из них ремонтоспособны, не нуждаются в защитных покрытиях. Сплав системы Cr–Ni–Co–TiC применяется как присадка при восстановлении наплавкой изношенных деталей, работающих при температурах до 1200 °С в агрессивных средах.

Хромовые сплавы способны длительно работать без защитных покрытий при температурах до 1350 °С, а кратковременно — до 1500 °С. Из хромовых сплавов изготавливают детали,

работающие в потоке сгорающего топлива при циклических изменениях температуры в интервале 600–1500 °С, приборы с особыми физико-химическими свойствами, манипуляторы, узлы машин, производящих изделия из стекловолокна, пуансоны жидкой штамповки металлов и т. д.

## **3.7. Рений и его сплавы**

### **3.7.1. Рений: свойства и применение**

Рений Re — химический элемент седьмой подгруппы Периодической системы элементов с атомным номером 75 и атомной массой 186,207. Это один из редчайших элементов земной коры ( $7 \cdot 10^{-8}$  мас. %). Рений очень труднодоступный, но в то же время один из самых востребованных и дорогих металлов в мире. В России на Курильских островах есть уникальное экономически выгодное месторождение этого рассеянного элемента. Но добыча там не ведется, и практически весь используемый сегодня в России рений приобретает за рубежом.

Рений — блестящий серебристо-белый металл. В зависимости от дисперсности его порошок имеет черный или темно-серый цвет. Это один из наиболее плотных ( $\rho = 21,02 \text{ г/см}^3$ ) и твердых металлов (твердость по Виккерсу 2450 МПа). Относится к парамагнетикам, имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку.

По ряду физических свойств рений приближается к тугоплавким металлам 6-й группы молибдену и вольфраму, а также к металлам платиновой группы. По температуре плавления рений занимает второе место среди металлов (3180 °С), уступая лишь вольфраму, а по плотности — четвертое место после осмия, иридия и платины. По температуре кипения (5630 °С) он стоит на первом месте среди химических элементов. Чистый

металл пластичен при комнатной температуре, но из-за высокого модуля упругости после обработки твердость рения сильно возрастает из-за наклепа. Для восстановления пластичности его отжигают в водороде, инертном газе или вакууме. Рений выдерживает многократные нагревы и охлаждения без потери прочности. Его прочность при температуре до 1200 °С выше, чем у вольфрама, и значительно превосходит прочность молибдена. Удельное электросопротивление рения в четыре раза больше, чем у вольфрама и молибдена.

Компактный рений устойчив на воздухе при обычных температурах. При температурах выше 300 °С наблюдается окисление металла. Интенсивно окисление идет при температурах выше 600 °С. Рений более устойчив к окислению, чем вольфрам, он не реагирует непосредственно с азотом и водородом. Порошок рения лишь адсорбирует водород. При нагревании рений взаимодействует с фтором, хлором и бромом. Рений почти не растворим в соляной и плавиковой кислотах и лишь слабо реагирует с серной кислотой даже при нагревании, но легко растворяется в азотной кислоте. Со ртутью рений образует амальгаму.

Рений взаимодействует с водными растворами пероксида водорода с образованием рениевой кислоты  $\text{HReO}_4$ . Это единственный из тугоплавких металлов, который не образует карбидов.

Из-за высокой тугоплавкости рений используют в лопатках реактивных двигателей и других элементах реактивных двигателей, подверженных воздействию высоких температур. Использование рения в авиадвигателях позволяет повысить рабочую температуру, что ведет к снижению расхода топлива и, как следствие, к уменьшению загрязнения окружающей среды. Кроме того, у сплавов, содержащих рений, высокая твердость и стойкость к появлению царапин, поэтому их используют при производстве лопастей турбин высокого давления авиадвигателей, в турбинах реактивных двигателей. В результате авиадвигатели могут работать при более высоких температурах, чем другие сплавы, повышается эффективность использования двигателей и продлевается

срок их службы. На сегодняшний день рений при производстве авиадвигателей используют все мировые лидеры рынка.

Рений применяют и в защитных экранах для космических кораблей, которые могут подвернуться воздействию очень высоких температур. В частности, сплав тантала с 2,5 % рения и 8 % вольфрама предназначен для изготовления теплозащитных экранов космических аппаратов, которым предстоит пройти через плотные слои атмосферы Земли.

Жаропрочные сплавы первого поколения были безрениевыми, жаропрочные сплавы второго поколения содержали до 3 % рения, а сплавы третьего и четвертого поколений — около 6 % рения.

Рений добавляется в никелевые суперсплавы для улучшения их характеристик. Сплавы обычно содержат 3 или 6 % рения. Вольфрамрениевые и молибденрениевые сплавы используются для электрических контактов, фотовспышек, нагревательных элементов, металлических покрытий, термодар, вакуумных и рентгеновских трубок, в химической промышленности — как катализатор.

Чистый рений в виде проволоки и фольги применяют главным образом в электронной технике в качестве материала термоэмиссионных и автоэлектронных катодов, а также для катодов термоэлектронного преобразователя.

Рений — незаменимый материал при изготовлении высокотемпературных электродов и термодар, анодов генераторных ламп и сеток клистронов, электрических контактов и др. приборов, работающих при высоких температурах. При нагреве электроконтакта образующийся на его поверхности оксид  $Re_2O_7$  испаряется и тем самым обеспечивает самоочистку контакта в ответственных переключателях.

Вольфрамовые нити накаливания электроламп под действием примеси кислорода и паров воды быстро разрушаются. Однако если их покрыть тонким слоем рения, срок службы лампочек значительно увеличивается. Тончайшие рениевые покрытия — один из наиболее эффективных методов защиты металлов от коррозии.

Применяется рений и в медицине. Так, радиоактивные изотопы рения  $^{188}\text{Re}$  и  $^{186}\text{Re}$  используются для лечения рака печени.

### 3.7.2. Сплавы рения: свойства и применение

Интенсивная разработка рениевых сплавов и изучение их физико-химических свойств начались в конце 1950 гг. Был установлен характер взаимодействия Re с шестидесяти одним элементом Периодической системы и построено более 100 двойных и тройных диаграмм состояния. Этот научный задел явился основой создания групп рениевых сплавов с особыми свойствами: на основе твердых растворов рения с переходными металлами W, Mo, Ta, Ni, Co и др.

Наиболее широко применяются рениевые сплавы 1-й группы. В первую очередь это сплавы W и Mo с Re (5–50% Re), которые благодаря так называемому «рениевому эффекту» имеют по сравнению с техническими W и Mo высокую прочность. Они обладают высокой жаро- и вибропрочностью. Эти сплавы используются в виде фольги и тонкостенных трубок для кернов оксидных катодов.

Рениевые сплавы 2-й группы перспективны как высокоомные, жаропрочные материалы катодов с большой работой выхода (особенно в плазме). Жаропрочность этих сплавов повышают никель и хром. Многокомпонентный сплав с рением на основе кобальта (K40НХМР) применяется как износостойкий, немагнитный материал для кернов виброустойчивых приборов с тяжелой подвижной частью.

Рениевые сплавы 3-й группы, представляющие собой хрупкие и твердые химические соединения с разной кристаллической структурой, обычно используют в литом состоянии и в виде порошковых материалов в качестве сверх-полупроводников, эмиттеров и др. Сплавы рения с платиной используются в качестве катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности.



## IV. Благородные металлы и сплавы на их основе

**К** благородным металлам относят 8 элементов ПСЭ: рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платину Pt — платиновые металлы группы VIIIб, а также золото Au и серебро Ag — элементы группы Ib. В табл. 23—25 представлены основные физические, механические и коррозионные свойства указанных металлов.

Таблица 23

Основные физические свойства ряда благородных металлов

Свойство	Cu	Ag	Au	Pd	Pt
Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	8,96	10,49	19,32	12,02	21,45
Температура плавления $T_{пл}$ , °C	1083	962	1064	1554	1769
Температура кипения $T_{кип}$ , °C	2543	2167	2880	2940	≈3800
Теплоемкость $C_p$ (при 20 °C), Дж/(г·K)	—	0,235	0,129	0,242	0,133
Теплопроводность $\lambda$ (при 20 °C), Вт/(м·K)	401	430	315	75,3	74,1
Удельное электросопротивление $R$ (при 0 °C), мкОм·см	0,0178	1,59	2,06	9,96	9,85
Удельная электропроводность Ом/м при 20 °C	$58,1 \cdot 10^6$	$62,5 \cdot 10^6$	$45,5 \cdot 10^6$	—	$9,35 \cdot 10^6$

Таблица 24

**Средние характеристики механических свойств благородных металлов  
технической чистоты в отраженном состоянии**

Металл	НВ	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Ag	25	140–160	40–50
Au	23	120–130	45–50
Pd	42	180–200	25–35
Pt	40	120–160	40–50

Таблица 25

**Сравнительная качественная оценка коррозионной стойкости  
благородных металлов**

Среда	T, °C	Ag	Au	Pd	Pt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц.	18	В	А	А	А
	100	Г	А	Б	А
	250	Г	А	В	Б
HNO <sub>3</sub> 70 %	18	Г	А	Г	А
	100	Г	А	Г	А
HCl 36 %	18	В	А	АБ	А
	100	Г	АА	Б	Б
Царская водка	18	В	Г	Г	Г
	Кип.	Г	Г	Г	Г
Органические кислоты	18	А	А	А	А
Раствор CuSO <sub>4</sub>	100	—	А	А	А
Раствор Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100	—	А	А	А
Раствор CuCl <sub>2</sub>	100	—	А	Б	А
Раствор аммиака	18	А	А	А	А
Раствор едкого натра	18	А	А	А	А

А — коррозия не наблюдается; Б — слабо подвержен коррозии; В — подвержен коррозии; Г — быстро корродирует.

Содержание в земной коре этих элементов невелико, примерно  $\sim 10^{-5}$ – $10^{-8}$  %. Поэтому и годовые объемы мирового производства сравнительно малы. Это десятки кг по осмию, сотни

кг по рутению, десятки тонн по платине, сотни тысяч тонн по золоту и серебру. Эти металлы обладают уникальными физико-химическими свойствами, что ставит их в отдельный ряд и определяют возможность использования их не только в технических, но и в художественных изделиях и конструкциях в тех случаях, когда по условиям эксплуатации или технологическим требованиям другие конструкционные материалы применять нельзя.

Особенности применения благородных металлов в различных конструкциях определяются их следующими свойствами:

- относительной инертностью при воздействии различных газовых и жидких химических сред, в том числе биологических;
- способностью в высокой степени сохранять геометрические размеры и свойства поверхности при нагреве (в ряде случаев близко к температуре плавления);
- высоким сопротивлением деформации и разрушению при температурах до  $\approx 0,9 T_{\text{пл}}$  (при твердорастворном, дисперсионном и субструктурном упрочнениях);
- широкими технологическими возможностями к формоизменению при изготовлении конструкций путем пластической деформации (Pt, Pd, Au, Ag и сплавы на их основе) или литья (Au, Ag и сплавы).

По этим причинам благородные металлы широко используются в химическом производстве, производстве катализаторов, в электротехнике и электронике, машиностроении; при производстве кино- и фотоматериалов, стоматологии и, конечно же, в художественных изделиях и ювелирной промышленности.

## 4.1. Золото и его сплавы

---

### 4.1.1. Золото: свойства и применение

Золото — элемент шестого периода Периодической системы химических элементов с атомным номером 79 и атомной массой 197.

Золото во все времена принадлежало к наиболее дорогим металлам. Его содержание в земной коре  $4,3 \cdot 10^{-7} \%$ . В природе оно встречается в чистом состоянии в виде маленьких зернышек или чешуек, притом либо в кварцевых жилах, либо в отложениях, которые образовались путем выветривания и вымывания золотоносной породы. Из отложений оно добывается посредством промывания золотоносной породы. Добытая руда измельчается, промывается, амальгамируется или сплавляется.

Чистое золото — мягкий металл желтого цвета. Оно имеет гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) и не претерпевает полиморфных превращений. Основные физические, механические и коррозионные свойства золота приведены в табл. 23—25. Это очень тяжелый металл. Плотность чистого золота равна  $19,32 \text{ г/см}^3$ . Например, шар из чистого золота диаметром 46,237 мм имеет массу 1 кг. Среди металлов по плотности золото занимает седьмое место после осмия, иридия, платины, рения, нептуния и плутония. Сопоставимую с золотом плотность имеет вольфрам ( $19,25 \text{ г/см}^3$ ). Высокая плотность золота облегчает его добычу, отчего даже простые технологические процессы (например, промывка на шлюзах) могут обеспечить высокую степень извлечения золота из промываемой породы. Плотность жидкого золота меньше, чем твердого, и составляет  $17 \text{ г/см}^3$  при температуре плавления.

Температура плавления золота  $1064,18 \text{ }^\circ\text{C}$ , а температура кипения  $2856 \text{ }^\circ\text{C}$ . Жидкое золото довольно летучее и активно испаряется задолго до температуры кипения.

Золото — очень мягкий металл: твердость по шкале Мооса  $\sim 2,5$ , по Бринеллю 220–250 МПа (сравнима с твердостью ногтя). Золото высокопластично, оно может быть вытянуто в проволоку с линейной плотностью до 2 мг/м либо проковано в листки толщиной до  $\sim 0,1$  мкм (100 нм) Это так называемое сусальное золото. При такой толщине золото полупрозрачно и в отраженном свете имеет желтый цвет, а в проходящем — окрашено в дополнительный к желтому синевато-зеленоватый. В тонких пленках золото просвечивает зеленым.

На воздухе и при достаточно высоких температурах золото не утрачивает своих качеств. У золота высокое значение электроного потенциала, поэтому его стойкость при воздействии различных коррозионных сред очень высока (табл. 25). Так, серная, соляная и азотная кислоты в любых концентрациях при температуре до 100 °С не действуют на золото. Но золото быстро разрушается в растворах царской водки, растворах, содержащих свободный хлор и хлористый нитрозил, селеновой кислоте, цианистом калии и натрия. В растворах большинства щелочей при любых концентрациях и температурах золото остается устойчивым.

Для чистого золота характерны низкие значения предела прочности и предела текучести при высоких значениях относительного удлинения. Линейный коэффициент теплового расширения золота при 25 °С равен  $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , с повышением температуры он увеличивается следующим образом:

$T, \text{ K}$	-183	-103	20	100	300	500	700	900	1100
$\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$	10,94	12,93	14,0	14,43	15,34	18,88	17,18	18,74	20,15

Также золото обладает высокой теплопроводностью и электропроводностью (низким электрическим сопротивлением).

Упрочнение золота в процессе пластической деформации происходит весьма незначительно из-за склонности золота к рекристаллизации в процессе деформирования. При температу-

ре 4 К предел прочности ( $\sigma_B$ ) золота почти вдвое выше, чем при комнатной температуре. С понижением температуры наблюдается рост скорости упрочнения при пластической деформации. Влияние добавок различных металлов на величину предела прочности  $\sigma_B$  золота показано на рис. 19.

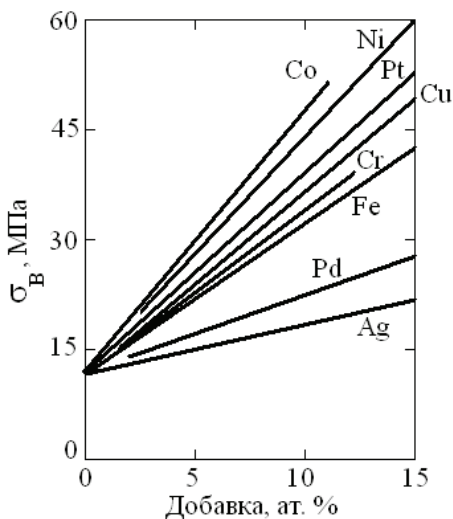


Рис. 19. Влияние легирующих добавок на предел прочности  $\sigma_B$  золота

В настоящее время важнейшей сферой использования золота останется производство ювелирных изделий, на долю которых приходится от 40 до 60 % общего потребления.

Основными потребителями золота в промышленных целях являются электронная, телевизионная промышленность, военная техника и космонавтика.

Применение золота в промышленности основывается на сочетании его свойств, которые делают его предпочтительными перед другими техническими материалами. Этими свойствами являются электрическая проводимость, пластичность, полное отсутствие окисления и потускнения поверхностных сло-

ев как при высоких, так и при низких температурах. Благодаря высокой коррозионной стойкости и электропроводности его используют в виде электролитического покрытия различных контактных соединений, при производстве печатных плат, полупроводниковых устройств, реле, переключателей и других электронных приспособлений.

Для соединения металлических деталей пайкой широко используются припои на основе золота. Они обладают быстрым растеканием и хорошей смачиваемостью, высокими антикоррозионными свойствами и сравнительно небольшой температурой пайки и поэтому считаются лучшими для прецизионных работ не только в ювелирной промышленности, но и в часовой, оптической, электронной и других отраслях, где предъявляются жесткие требования к качеству паяного соединения.

Покрытие золотом используют в космических аппаратах для защиты от солнечной радиации, поскольку оно на 98 % отражает инфракрасные лучи. Некоторые детали космических кораблей «Аполлон» и снаряжения космонавтов с этой целью были покрыты золотом. Поскольку высокая отражательная способность золота сочетается с малой излучающей способностью, покрытия золотом используют в тех случаях, когда важно избежать излучения, например в соплах реактивных двигателей и в топливных элементах в космонавтике.

В медицине используют не только зубопротезные золотые сплавы, но и медицинские препараты на основе золота. Лечение препаратами золота известно с давних времен. Они успешно использовались как сердечные средства, лекарства от лихорадки, туберкулеза, обмороков, венерических заболеваний, а также для повышения жизненного тонуса человека. В настоящее время соединения золота успешно используются для лечения красной системной волчанки, псориаза и др. А радиоактивные изотопы золота используются для лечения злокачественных опухолей.

Разнообразны области художественно-декоративного применения золота. Золото используется для золочения украше-

ний и фурнитуры для одежды, часов и крепежных часовых деталей, оправ очков, контейнеров для содержания косметики, зажигалок, столовых приборов, росписи фарфоровой и стеклянной посуды, различных приспособлений, предметов культа и обстановки из золота и его сплавов или покрытий позолотой, золочения архитектурно-декоративных деталей, вышивки золотыми нитями, тиснения кожи, в письменных принадлежностях и т. д.

#### **4.1.2. Сплавы золота: свойства и применение**

##### **4.1.2.1. Сплавы Au–Ag**

Благодаря близости параметров кристаллических решеток в системе Au–Ag образуется непрерывный ряд твердых растворов. Температура ликвидуса плавно понижается от точки плавления золота до точки плавления серебра.

Сплавы Au–Ag обладают хорошими литейными свойствами и стойкостью к окислению. Они мягки и пластичны. Величина предела прочности ( $\sigma_B$ ) достигает максимального значения при 50–60 ат. Ag %. Относительное удлинение сплавов ( $\delta$ ) высокое, оно составляет 40–50 %. Такое сочетание свойств позволяет легко обрабатывать эти сплавы давлением. Так, сплавы с высоким содержанием золота могут расковываться в фольгу толщиной  $(1,00–1,25)10^{-4}$  мм.

Добавки серебра приводят к прогрессирующему изменению цвета. При 38 ат. % Ag сплав имеет приятный зеленый цвет, однако при более высоком содержании серебра сплавы приобретают малопривлекательный белый цвет и подвержены потускнению.

Техническое применение двойных сплавов Au–Ag очень ограничено. А в ювелирном деле и стоматологии они не используются из-за небогатой цветовой гаммы и невысокой



стойкости к истиранию. Для этих целей, как правило, используют многокомпонентные сплавы, содержащие неблагородные металлы.

#### 4.1.2.2. Сплавы Au–Cu

В сплавах Au–Cu также образуется непрерывный ряд твердых растворов. Минимальная температура плавления составляет 910 °С у сплава, содержащего 80 мас. % Au. Сплавы Au–Cu также находят широкое применение. В ряде стран их использовали для чеканки монет. Эти двойные сплавы применяют в ювелирной промышленности для получения цветового контраста с обычными желтыми или зелеными сплавами.

Сплав эвтектического типа, содержащий 80 мас. % Au и 20 мас. % Cu, широко используют в качестве припоев. Он обладает высокой жидкотекучестью и способностью заполнять малые зазоры. Припой Au–Cu хорошо смачивают самые различные металлы, включая Cu, Fe, Ni, Co, Mo, W, Ta, Nb и их сплавы. Другим важным фактором, обеспечивающим этим припоям применение в электронике, является умеренное химическое взаимодействие с паяльными металлами, благодаря чему не нарушается точность размеров швов и не происходит ослабления паяного соединения.

По назначению сплавы золота подразделяются на следующие:

1) *Сплавы золота для электрических контактов в слаботочной технике.* Так, существуют три группы контактов: неразъемные, подвижные (нажимные или разрывные) и скользящие. Для контактных материалов используются сплавы: Au–Ag, Au–Ag–Pd, Au–Pt, Au–Ag–Pd, Au–Zr, Au–Ag–Cu, Au–Pt, Au–Pd–Pt, Au–Ni, Au–Ag–Ni, Au–Cu–Zn (сплав с памятью формы), Au–Ag–In, Au–Cu–In, Au–Co, Au–Co–In, Au–Ag–Zn, Au–Ga, Au–Cu–Cd, Au–Sb, Au–Ag–Sb, Au–ThO<sub>2</sub>, Au–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au–TiO<sub>2</sub>.

2) *Проводниковые материалы.* Золото в виде покрытий на стекле, керамике, кварце, а также проволоки используется в элек-

тронных устройствах, полупроводниковых элементах, микросхемах для передачи электрического тока. Для повышения механических свойств при повышенных температурах используются сплавы Au–Ga, Au–In, Au–Pt, а также упрочненное золото — Au–W, Au–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au–ThO<sub>2</sub>, Au–Ru, Au–Zr.

3) *Резисторы.* В измерительной и контрольной аппаратуре широко применяются проволочные потенциометры для преобразования линейного или углового перемещения в электрические импульсы. Для этих целей используются сплавы Au–V, Au–Cr, Au–Co, Au–Pb, Au–Pd–Mo, Au–V–Pd, Au–Pd–Fe.

4) *Сплавы для измерения температуры.* Термопары и термометры сопротивления широко используются в промышленности и науке. Для термопар применяются сплавы Au–Pd, Au–Pd–Pt–Ir+Rh (в области высоких температур) и Au–Co+Ag–Au, Au–Co, Au–Mn+Au–Fe, Au–Fe+Ag–Au, Au–Co–Cu (для низких и сверхнизких температур).

5) *Припои на основе золота.* В производстве электронно-вакуумных ламп, вакуумных приборов, ядерных установок, реактивных двигателей, космической аппаратуры роль золотых припоев очень важна. Припои Au–Cu наиболее применимы в электронной промышленности. Для особо прочной пайки применяют Au–Ni-припои с присадкой Cr (космическая и ракетная техника). Для спецприпоев используются сплавы Au–Ga, Au–В, Au–Zn, Au–Si, Au–Ge.

6) *Стоматологические сплавы.* В зубоорудной технике применяют сплавы, обладающие высокой коррозионной стойкостью в сочетании с высокими механическими свойствами: Au–Pt–Pd, Au–Pd, Au–Pd–Ag, Au–Pd–Ag–Cu.

7) *Сплавы золота для ювелирных изделий.* Использование золота для изготовления украшений известно с древнейших времен. Так, сусальное золото толщиной листа 0,01–0,02 мм используют для поверхностного золочения декоративных и культовых изделий. Срок службы таких покрытий составляет около 50 лет. Гальваническое золочение, примененное, в частности, на ку-

полах храма Христа Спасителя в Москве, обеспечивает значительно более высокую стойкость.

В настоящее время для производства ювелирных изделий применяют сплавы Au–Ag–Cu, которые могут содержать добавки неблагородных металлов: Zn, Ni, Co. Стойкость к коррозии определяется главным образом содержанием золота в сплаве и в меньшей степени соотношением Ag и Cu. Соотношение Ag и Cu определяет цветовые оттенки сплавов Au–Ag–Cu и их механические свойства.

Содержание благородных металлов в ювелирных изделиях в пределах допустимых отклонений гарантируется клеймом. В ювелирной промышленности наиболее распространены три системы проб: метрическая (в РФ), каратная (США, Великобритания), золотниковая (историческая). Значения проб в разных системах приведены в табл. 26.

Таблица 26

**Системы проб, используемые в ювелирной промышленности**

Система проб	Содержание золота					
	Метрическая	1000	958	875	750	583
Каратная	24	23	21	18	14	9
Золотниковая	96	92	84	72	56	36

Каратная система пробы основана на установлении в сплаве содержания благородного металла в каратах. Карат — мера содержания благородного металла в сплаве, равная 1/24 массы сплава. Чистое золото соответствует 24 каратам. Золотниковая система основана на использовании русской дометрической меры (веса) — золотника, который содержит 96 долей. Чистое золото соответствует 96-й золотниковой пробе. В Российской Федерации с 1992 г. для ювелирных изделий из драгоценных металлов установлены следующие метрические пробы:

*платиновая* — 950, 900, 850;

*золотая* — 999, 958, 750, 585 (раньше была 583), 500, 375;

*серебряная* — 999, 960, 925, 875, 830, 800;  
*палладиевая* — 850, 500.

В РФ основную массу ювелирных изделий изготавливают из проб 585 и 750 и реже — из 375. За рубежом широко используют 18-и 14-каратные сплавы. Низкопробные сплавы в разных странах могут содержать различное количество золота. В США самым низкопробным является 10-каратный сплав (41,6% Au). В Западной Европе и на Ближнем Востоке для производства обручальных колец широко применяют сплавы пробы 333.

Самый распространенный состав сплава золота 750 пробы содержит в себе: 75% чистого золота, 15% серебра Ag и 10% меди. Кроме серебра и меди — двух основных лигатур, в сплав золота 750 пробы нередко добавляют и другие металлы, такие как платина, палладий и никель. Благодаря им украшения из золота 750 пробы могут иметь разные цвет: красный, желтый, зеленый и белый. Палладий придает сплаву золота 750 пробы мягкий белый оттенок. Добавление большого процента никеля наделяет золотые изделия 750 пробы магнитными свойствами. Сплав золота 750 пробы, кроме 75% чистого золота может содержать и другие лигатурные металлы, %:

*Красное золото*: серебро — 4, медь — 21;

*Желтое золото*: серебро — 15, медь — 10;

*Зеленое золото*: серебро — 25;

*Белое золото*: серебро — 7, палладий — 14, никель — 4.

Золотой сплав 585-й пробы содержит, %: Au — 58,5, Cu — 33,5, Ag — 8.

Сплавы на основе золота для ювелирных производств должны удовлетворять медико-биологическим, эстетическим, технологическим и эксплуатационным требованиям. К последним относят коррозионную стойкость (инертность к внешней среде), твердость и износостойкость, а также прочностные свойства, определяющие стабильность формы и размеров изделий благородных металлов.

Хорошее сопротивление коррозии и высокие механические свойства позволяют сохранить требуемые эстетические параметры (цвет, блеск и т. д.) сплавов благородных металлов.

Определяющее влияние на потребительские свойства изделий из сплавов благородных металлов оказывает их технологичность. Для достижения высоких потребительских свойств необходимо получение плотных беспористых и химически однородных мелкозернистых литых заготовок или слитков, способных деформироваться в высококачественные листовые или профильные полуфабрикаты с заданной структурой и высоким сопротивлением трещинообразованию при последующих операциях обработки давлением и пайки.

Как уже было сказано, в состав золотых сплавов в качестве легирующих добавок вводят серебро, медь, никель, палладий, платину, цинк. Так, при введении серебра по мере увеличения его содержания цвет золота из насыщенного желтого переходит в желто-зеленый. Если содержание серебра превышает 30 %, цвет становится желто-бледным. Медь повышает твердость золотого сплава. Сплав приобретает красноватые оттенки. При содержании меди, равном 14,6 %, сплав имеет ярко-красный цвет. Палладий повышает температуру плавления. При 10 % содержании палладия цвет сплава становится белым. Никель улучшает литейные свойства сплава, но сплав при это имеет бледно-желтый цвет. При высоком содержании никеля сплав приобретает магнитные свойства. Платина резко повышает температуру плавления и окрашивает сплав в белый цвет.

#### 4.1.2.3. Обработка золотых сплавов

Золотые сплавы могут подвергаться различным видам обработки.

*Пайка* —соединение металлических деталей, находящихся в твердом состоянии, посредством расплавленного связующе-

го металла или сплава — припоя. В ювелирном производстве широко используют припой на основе золота.

Золото и его сплавы для изготовления ювелирных изделий подвергаются тепловой и холодной обработке. К наиболее применяемым технологиям изготовления украшений принадлежат филигрань и зернь. *Филигрань* (производное от лат. *filum* — проволока) представляет собою украшение из тонких золотых или серебряных, гладких или накерненных проволок, которые сворачиваются в спирали, усики или решетки и припаиваются к предмету. *Зернь* представляет собой способ украшения, который заключается в напайвании золотых или серебряных зернышек. Обе эти техники применялись еще в античности (особенно этрусками) и используются в настоящее время.

*Перегородчатая эмаль* самая древняя из известных форм эмальерного дела. На золотую поверхность напайваются перпендикулярно основанию тонкие золотые перемишки, которые образуют ячейки для внутренних и внешних контуров изображения, заполняемые разноцветной стеклянной массой. После обжига поверхность шлифуется и полируется. Разновидностью перегородчатой эмали является *сканная эмаль*, при которой цветные поверхности эмали разделяются и оконтуриваются проволоками.

*Инкрустование* представляет собою введение благородного металла в железную или бронзовую основу. Оно выполняется двояким способом: или на поверхность подвергаемого чеканке металла кладут золотой лист, целиком загоняя его в основу, благодаря чему оба металла накрепко соединяются друг с другом, или изображение гравировается на более твердом металле и в линию контура набивается золотая или серебряная проволока. Поверхность шлифуется и полируется.

*Золочение* является важной златодельной операцией, ибо при этом менее ценные металлы приобретают вид золота. Золочение можно производить разными способами: при комнатной температуре, с подогревом или в жидком состоянии. Древней-

ший способ золочения, известный еще до нашей эры и во времена императорского Рима, заключается в обивании серебряной или бронзовой основы золотым листом (холодное золочение).

*Золочение на огне* также известно с античных времен. Для этого золото смешивают со ртутью, наносят на предмет в виде тонкого слоя пасты и подвергают обжигу. При нагреве ртуть испаряется, а золото соединяется с металлической основой. Но, так как испаряющаяся ртуть вредна для здоровья, то к настоящее время используют открытый еще в 1805 г. Бруньятелли способ *гальванического золочения*, который совершается в гальванической ванне посредством пропускания электрического тока.

## 4.2. Серебро и его сплавы

### 4.2.1. Серебро: свойства и применение

Серебро — элемент пятого периода Периодической системы элементов с атомным номером 47 и атомной массой 108. Серебро Ag — обозначалось алхимиками средневековья знаком луны O и является самым светлым металлом с интенсивным блеском. Серебро известно человечеству с древнейших времен. Это связано с тем, что в свое время серебро, как и золото, часто встречалось в самородном виде, и его не приходилось выплавлять из руд. Одним из древнейших центров добычи и обработки серебра была доисторическая Сардиния, где оно было известно с раннего энеолита. Известны и документально подтверждены факты нахождения не просто больших, а огромных самородков серебра. Так, в 1477 году на руднике «Святой Георгий» (месторождение Шнееберг в Рудных горах в 40–45 км от города Фрайберг) был обнаружен самородок серебра весом 20 т. И тем не менее серебро относится к редким элементам, его содержание в земной коре составляет  $7 \cdot 10^{-7}$  мас. %.

Серебро — ковкий, пластичный благородный металл белого цвета. Он имеет гранцентрированную кубическую решетку (ГЦК) и не претерпевает полиморфных превращений. Свойства серебра см. в табл. 23–25.

Чистое серебро — довольно тяжелый металл, легче свинца, но тяжелее меди, его плотность —  $10,5 \text{ г/см}^3$ . Серебро необычайно пластично, по ковкости и гибкости оно превосходит даже золото. Коэффициент отражения света у серебра близок к 100 %. Тонкая серебряная фольга в проходящем свете имеет фиолетовый цвет. С течением времени металл тускнеет, реагируя с содержащимися в воздухе следами сероводорода и образуя налет сульфида, чья тонкая пленка придает металлу характерную розоватую окраску. Серебро обладает самой высокой теплопроводностью среди металлов. При комнатной температуре оно имеет самую высокую электропроводность среди всех известных металлов. Но различные примеси даже в небольших количествах значительно понижают электропроводность серебра. Серебро обладает высокой удельной теплостойкостью. Кроме того, это относительно тугоплавкий металл, его температура плавления  $962 \text{ }^\circ\text{C}$ . Средняя величина коэффициента линейного расширения серебра при температуре от 0 до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $\alpha = 19,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При понижении температуры  $\alpha$  уменьшается, составляя при  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$   $\alpha = 17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а при  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$   $\alpha = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Серебро не образует соединений ни с азотом воздуха, ни с углеродом органических паров. Будучи благородным металлом, оно отличается относительно низкой реакционной способностью. Так, серебро не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах. Однако в окислительной среде, например в азотной кислоте, в горячей концентрированной серной, а также соляной кислотах в присутствии свободного кислорода серебро растворяется и образует  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  или  $\text{AgCl}$  соответственно.

Серебро также легко растворяется в ртути, образуя амальгаму (жидкий сплав ртути и серебра). Серебро не окисляется кис-



лородом даже при высоких температурах, однако в виде тонких пленок может быть окислено кислородной плазмой или озонном при облучении ультрафиолетом. На чистом воздухе серебро не утрачивает своих качеств, а вот во влажном воздухе в присутствии даже малейших следов двухвалентной серы (сероводород, тиосульфаты, резина) образуется налет малорастворимого сульфида серебра (патины), обуславливающего потемнение серебряных изделий. Свободные галогены легко окисляют серебро до галогенидов. Однако на свету эта реакция обращается, и галогениды серебра (кроме фторида) постепенно разлагаются. На этом явлении основан принцип черно-белой фотографии. При нагревании с серой серебро дает сульфид.

Серебро подвержено эрозии, хоть его твердость и выше, чем у золота, однако оно обладает невысокой твердостью и невысокой механической прочностью в отожженном состоянии, которые могут быть повышены холодной обработкой (до 700 МПа). Также серебро хорошо поддается всем видам пластической деформации: прокатке, волочению, штамповке, высадке; хорошо поддается сварке и пайке.

Высокая коррозионная стойкость серебра обусловлена его положением в ряду электродных потенциалов ( $E^0 = 0,799$  В) и в меньшей степени способностью к образованию защитной оксидной пленки на поверхности металла. Необходимо соблюдать осторожность при использовании серебра в соединениях с металлами, имеющими отрицательный электродный потенциал, которые могут стать анодами и подвергнуться коррозии. Коррозионному процессу серебра способствуют его высокая электропроводность и отсутствие защитной пленки.

Серебро находит широкое применение для изготовления контактов в аппаратуре различных мощностей, хотя имеет ряд существенных недостатков (образование игл, окисление и особенно образование сернистых пленок). Так, на серебряных контактах под действием электрической искры образуется оксидная пленка. Но она электропроводна и легко разрушается, поэтому

контакты могут работать при малых нажатиях. Но в присутствии серы и сернистых соединений контакты разрушаются, также их нельзя применять рядом с эбонитом и резиной.

Самые высокие среди металлов теплопроводность, электропроводность и удельная теплостойкость обеспечивают контактам из серебра малый нагрев джоулевым теплом и быстрый отвод тепла от контактных точек.

Благодаря хорошим технологическим свойствам, невысокой стоимости и низкому и устойчивому контактному сопротивлению контакты из серебра находят широкое применение. Но их не рекомендуется применять при большой частоте включений (свыше 10 вкл/с) из-за быстрого износа. Серебро непригодно для изготовления прецизионных контактов, работающих при малых контактных нажатиях (порядка 10–20 мН и меньше).

Большое количество серебра идет на изготовление припоев для пайки различных металлов и сплавов. Серебряные припои образуют прочные и пластичные спаи, стойкие к ударам и вибрациям. Соединения, паянные этими припоями, не теряют прочности при низких температурах, а соединения, паянные специальными жаропрочными серебряными припоями, могут работать до 500 °С. Высокая стойкость к окислению обеспечила серебряным припоям широкое применение в авиационной и космической промышленности, а хорошая электропроводность — в электронике.

Большая область промышленного использования серебра — производство кино- и фотоматериалов. Также серебро применяют в виде напаянных пластин, прокатного биметалла и в виде гальванических покрытий. В сочетании с эпоксидными и полиамидными смолами серебро применяется для получения электропроводящих клеящих веществ.

Распространенная область применения серебра для технических целей — зеркала. До середины XIX века их изготавливали путем нанесения на стекло отражающего слоя из оловянной амальгамы. Не говоря уже о вредности таких изделий для

здоровья, качество ртутных зеркал намного уступало серебряным. Высокая отражательная способность серебра, нанесенного на стекло, используется и для покрытия бытовых устройств (например, термосов), елочных украшений и др.

Еще одна область использования серебра — льдообразующие аэрозоли — эффективное средство искусственной кристаллизации переохлажденных облаков и туманов. Установлено, что эффективность льдообразования повышается при использовании химических соединений с параметрами решетки, близкими к параметрам решетки льда. Лед имеет гексагональную решетку с параметрами  $a = 0,451$  и  $c = 0,745$  нм. Йодистое серебро, имеющее гексагональную решетку с  $a = 0,4581$  и  $c = 0,749$  нм, является наиболее близким по параметрам ко льду из известных соединений и в течение многих лет эффективно используется для создания искусственных снегопадов в бесснежную зиму. Когда частица йодистого серебра попадают в облако, происходит принудительная кристаллизация, в результате которой влага, содержащаяся в облаке, замерзает и выпадает на землю в виде снега или дождя. Температурный порог льдообразования йодистого серебра составляет  $4 \pm 1$  °С. В зависимости от температуры облака 1 г йодистого серебра способен образовать до  $10^{16}$  ледяных кристаллов.

#### 4.2.2. Сплавы серебра: свойства и применение

Серебро образует непрерывный ряд твердых растворов с золотом и палладием, сплавы которых имеют широкое применение.

##### 4.2.2.1. Сплавы Ag–Au

В этой системе при средних концентрациях компонентов максимальны значения удельного сопротивления и твердости, но температурный коэффициент сопротивления и удлинение при

разрыве минимальны. Сплавы серебра с золотом имеют низкую прочность, и по этой причине их применяют редко. В качестве упрочнителя сплавов Ag–Au обычно применяют медь. В результате получают сплавы устойчивые против коррозии в атмосфере, обладающие хорошими технологическими свойствами. Они пластичны, хорошо поддаются механической обработке. Сплавы с содержанием золота менее 50 % образуют сернистые пленки.

#### 4.2.2.2. Сплавы Ag–Pd

Сплавы этой системы имеют зависимость свойств, аналогичную сплавам Ag–Au. Представляет интерес сплав с содержанием 40 % Ag. В нем сочетается высокое удельное электрическое сопротивление с малым температурным коэффициентом сопротивления. Этот сплав применяют для разрывных контактов и в качестве материала для обмоток потенциометров. Сплавы с содержанием палладия выше 50 % не образуют сернистых пленок. Эти сплавы технологичны, хорошо поддаются пластической обработке.

#### 4.2.2.3. Сплавы Ag–Pt

Эти сплавы образуют диаграмму состояния перетектического типа с ограниченной областью твердых растворов. В большинстве своем это контактные сплавы, представляющие собой богатые серебром  $\alpha$ -твердые растворы. Сплавы с содержанием 10–45 % Pt могут подвергаться старению в соответствии с диаграммой состояния. Термической обработкой — закалкой при 1000 °С и старением при 550 °С у этих сплавов можно достигнуть высокой твердости (до 3600 МПа после закалки).

#### 4.2.2.4. Сплавы Ag–Cu

Сплавы Ag–Cu образуют диаграмму состояния эвтектического типа с областями ограниченной растворимости, поэтому мо-

гут подвергаться старению. Старение может значительно повысить механические свойства сплавов. Для контактов применяют сплавы с содержанием меди до 50 %. Твердость и удельное электрическое сопротивление твердых растворов растут с увеличением концентрации второго компонента — Cu, а температурный коэффициент сопротивления и теплопроводность при этом падают. В области эвтектических сплавов эти свойства незначительно изменяются по закону аддитивности. Медь увеличивает твердость и понижает эрозию серебра, особенно в области эвтектических сплавов, но ухудшает коррозионные свойства при содержании больше 50 %, т. к. происходит значительное окисление. Вследствие этого у богатых медью сплавов из-за окисления образуется неустойчивое переходное сопротивление, поэтому не рекомендуется применять эти сплавы для изготовления контактов, работающих с образованием дуги и при малом контактном давлении. Во многих других случаях серебряно-медные сплавы находят широкое применение. Они технологичны при всех концентрациях: допускают пластическую обработку в холодном состоянии, хорошо паяются обычными припоями.

Использование серебра так же как и золота в ювелирном деле известно с древнейших времен. При этом помимо украшений серебро традиционно использовалось и используется для получения всевозможных сосудов, ваз, столовой посуды и предметов коллекционирования. Сплавы серебра, используемые в ювелирной промышленности, в отличие от золотых содержат только один легирующий элемент — медь. В соответствии с действующим стандартом серебряные сплавы должны иметь в своем составе: 91,6, 87,5, 80 или 50 % серебра. Маркируются серебряные сплавы аналогично золотым.

*Филигрань (скань)* — ювелирная техника, использующая ажурный или напаянный на металлический фон узор из тонкой серебряной проволоки, также изделия, выполненные в такой технике. Украшения из филигрании применяли в убранстве древнерусской одежды. *Инкрустация* заключается в том, что

в металле основы прорезают канавки, которые заполняют другими металлами разных цветов с целью получения разноцветных узоров. Большим успехом в конце XVIII и начале XIX вв. пользовались изделия тульских мастеров: пряжки, перстни-печатки, кольца из стали с инкрустацией серебром и золоченой бронзой.

#### 4.2.2.5. Сплавы Ag–Cd

Сплавы этой системы образуют ограниченную область  $\alpha$ -твердых растворов. Применяемые для контактов сплавы Ag–Cd, как правило, богаты серебром. Добавки кадмия понижают температуру плавления, но повышают удельное электрическое сопротивление. Сплавы обладают весьма ценным свойством хорошо работать в дуговом режиме. Это обусловливается свойствами оксида кадмия. Недостатком серебряно-кадмиевых контактов является значительная свариваемость и сплавление их при больших токах из-за низкой температуры плавления сплавов. Этот недостаток устраняется при изготовлении контактов методом металлокерамики.

#### 4.2.2.6. Сплавы Ag–Si

Сплавы системы Ag–Si образуют, как и сплавы Ag–Cu, диаграмму состояния эвтектического типа. Но применяются эти сплавы редко. Наибольшее применение нашел доэвтектический сплав с 1,5 % Si, который отличается своей технологичностью.

#### 4.2.2.7. Ag–Cd–Ni

Контакты, изготовленные из этих сплавов, отличаются высокой износоустойчивостью, низким устойчивым электрическим сопротивлением и технологичны.

## 4.3. Платина и ее сплавы

### 4.3.1. Платина: свойства и применение

Платина Pt — элемент шестого периода Периодической системы химических элементов с атомным номером 78 и атомной массой 195,084. Это один из самых редких металлов. Среднее содержание платины в земной коре составляет  $5 \cdot 10^{-7}$  мас. %. Даже так называемая самородная платина является всего лишь сплавом, содержащим от 75 до 92 % Pt, до 20 % Fe, а также Ir, Pd, Rh Os, реже Cu и Ni.

Платина — серовато-белый пластичный металл, температуры плавления и кипения которого — 2041,4 К (1768,3 °С) и 4098 К (3825 °С) соответственно, удельное электрическое сопротивление — 0,098 мкОм·м (при 0 °С). Платина — один из самых тяжелых металлов, ее плотность составляет 21,09–21,45 г/см<sup>3</sup>. Твердость платины по Бринеллю — 50 кгс/мм<sup>2</sup>, по Моосу — 3,5. Платина имеет гранецентрированную кубическую решетку ГЦК ( $a = 0,392$  нм) и не претерпевает полиморфных превращений. Основные физические, механические и коррозионные свойства платины см. в табл. 23–25.

Платина является одним из самых инертных металлов. По химическим свойствам она похожа на палладий, но проявляет большую химическую устойчивость. При комнатной температуре она реагирует с царской водкой. Платина медленно растворяется в горячей концентрированной серной кислоте и жидком бrome. Она не взаимодействует с другими минеральными и органическими кислотами. При нагревании реагирует со щелочами и пероксидом натрия, галогенами, особенно в присутствии галогенидов щелочных металлов. Например тонкая платиновая проволока горит во фторе с выделением большого количества тепла.

Реакции с другими неметаллами происходят менее активно. Так, при нагревании платина реагирует с серой, селеном,

теллуrom. При более сильном нагревании платина реагирует с углеродом и кремнием, образуя твердые растворы, аналогично металлам группы железа. Как и палладий, платина может растворять молекулярный водород, но объем поглощаемого водорода и способность отдавать его при нагревании у платины меньше. При нагревании платина реагирует с кислородом с образованием летучих оксидов. Выделены следующие оксиды платины: черный  $\text{PtO}$ , коричневый  $\text{PtO}_2$ , красновато-коричневый  $\text{PtO}_3$ , а также  $\text{Pt}_2\text{O}_3$  и смешанный  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ , в котором платина проявляет II и IV степень окисления. Губчатая платина при комнатной температуре может воспламенить водород. Если смесь водорода и кислорода (гремучий газ) ввести в соприкосновение с платиновой чернью или с губчатой платиной, то сначала идет сравнительно спокойная реакция горения. Но так как эта реакция сопровождается выделением большого количества теплоты, платиновая губка раскаляется и гремучий газ взрывается.

Платина — высокопластичный металл и легко поддается всем видам обработки металлов давлением как в горячем, так и в холодном состоянии. Платина может быть прокатана в фольгу толщиной 1–2 мкм, протянута в проволоку диаметром 1–2 мкм.

Платина, как и палладий, имеет наибольшее удельное электрическое сопротивление среди благородных металлов и низкую теплопроводность, обладает незначительной летучестью по сравнению с другими благородными металлами. Твердость и прочность платины могут быть увеличены вдвое путем холодной обработки (по сравнению с отожженным состоянием). Примеси многих металлов повышают твердость и удельное электрическое сопротивление платины. Платина обладает высокой устойчивостью к коррозии на воздухе, не образует оксидных и сернистых пленок, обеспечивает устойчивое контактное сопротивление, мало растворяет водород, поэтому в противоположность палладию может отжигаться в водороде без сниже-



ния своих свойств. В углеродистой среде платина науглероживается и становится хрупкой.

У платины наиболее высокие параметры дуги по сравнению с другими благородными металлами, которые близки к вольфраму (дуга между платиновыми контактами трудно зажигается); металл подвергается мостиковой эрозии с образованием игл, как все неокисляющиеся металлы. Но вследствие невысокой твердости в чистом виде платину применяют очень редко — только для контактов прецизионных приборов. Благодаря контактным свойствам платина находит использование как основа для производства контактных сплавов.

Платина, особенно в мелкодисперсном состоянии, является очень активным катализатором многих химических реакций, в том числе, используемых в промышленных масштабах, при этом сам металл не претерпевает каких-либо изменений. Кроме химической промышленности, платиновые катализаторы успешно используются в автомобилях. Так, с 1976 г. на автомобилях, выпускаемых в США, а затем в Канаде, Японии, Западной Европе устанавливают патроны (конверторы) с катализаторами, способствующими снижению концентрации оксида углерода и углеводородов в выхлопных газах. Основой катализаторов являются пористые гранулы из  $Al_2O_3$  диаметром 3 м, опрысканные раствором солей платины или палладия.

Платина используется в медицине в качестве профилактического и терапевтического средства как при лечении людей, так и в ветеринарии. Одно из соединений платины — цис-диаминдихлорплатина (II) — традиционное лекарство (цисплатин), применяемое при злокачественных опухолях. Другая область применения платины, связанная с медициной, — производство миниатюрных устройств, стимулирующих сердечную деятельность. При использовании таких устройств наблюдается минимальное сопротивление организма к вживлению прибора.

### 4.3.2. Сплавы платины: свойства и применение

Аналогично платине ее сплавы могут длительно эксплуатироваться при высоких температурах в условиях воздействия теплосмен, нагрузок, агрессивных жидких и газовых сред. Помимо высокотемпературной стойкости они обладают инертностью к большинству химических сред и хорошей технологичностью, что определяет их широкое использование. Свойства платиновых сплавов очень чувствительны к присутствию примесных элементов и инородных включений, содержание которых должно быть минимальным.

В России принята буквенно-цифровая маркировка платиновых сплавов, в которой буквы обозначают основные компоненты сплава, а числа — их примерное содержание в мас. %. В марках платиновых сплавов после букв «Пл» указаны легирующие элементы, которым даны следующие обозначения: Зл — золото, Пд — палладий, Рд — родий, И — иридий, Ру — рутений. Следующие за буквой числа, отделенные дефисом, указывают среднее содержание легирующих элементов в той же последовательности. Например, сплав ПлРдЗл5-4 содержит 5 % Ро, 4 % Au, остальное — платина.

В ювелирной промышленности применяются только два сплава на основе платины — с 5 % содержанием меди и с 5 % содержанием иридия. Медь понижает температуру плавления. Иридий повышает эту температуру и одновременно износостойкость. Добавки меди и иридия не влияют на цвет сплава, и он остается характерным для платины. В отечественной ювелирной промышленности применяется сплав платины 950-й пробы, содержащий 5 % иридия, Достоинством платины, с точки зрения ювелирного дела, является ее большая твердость по сравнению с золотом и серебром, что позволяет использовать ее при изготовлении оправ. Сплавы с высоким содержанием платины и палладия находят применение в стоматологической практике.

Использование платиновых сплавов целесообразно в технике измерения высоких температур для изготовления термомпар. В лабораторном и промышленном оборудовании используют платиновые тигли, чашки для сжигания, фильтры и мешалки, фильеры.

В качестве контактных материалов применяют сплавы платины с Ir, Rh, Ni, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов, и сплавы платины с Ru, Os, Mo, W, образующие ограниченную область твердых растворов. Известен также тройной сплав 84Pt–10Pd–6Ru (сплавы Ag–Pt рассмотрены ранее).

#### 4.3.2.1. Сплавы Pt–Ir

Сплавы, содержащие 5–30 % иридия, применяют как контактные, в том числе для изготовления прецизионных контактов. Иридий значительно повышает твердость и механическую прочность, но ухудшает обрабатываемость платины. Сплавы, содержащие свыше 30 % иридия, обрабатываются с трудом. Сплавы с 7–9 % иридия могут «стареть» за счет распада твердого раствора при температуре ниже 1000 °С. Старение при 750 °С значительно повышает твердость сплавов, содержащих 15–25 % иридия. Иридий значительно повышает удельное электрическое сопротивление и стойкость к атмосферной коррозии, но при нагреве сплавов выше 900 °С окисляется и улетучивается. Параметры дуги у платиново-иридиевых сплавов выше, чем у платины, а склонность к иглообразованию меньше. Контакты из платиново-иридиевых сплавов очень износоустойчивы и имеют продолжительный срок службы.

#### 4.3.2.2. Сплавы Pt–Rh

Это тоже контактные сплавы, среди которых наиболее известен сплав с 10 % родия. Он имеет высокие механические свойства: твердость и прочность на разрыв у него вдвое больше, чем

у платины, а большое электрическое сопротивление обладает малой летучестью при высокой температуре. Этот сплав используется для свечей зажигания.

#### 4.3.2.3. Сплавы Pt–Ni

Никель в сплавах системы Pt–Ni значительно повышает твердость и удельное электрическое сопротивление. Как контактный материал наиболее известен сплав, содержащий 5 % никеля. Он имеет высокие параметры дуги, которые все же ниже, чем у платины. Эрозия при размыкании омической цепи у этого сплава меньше, чем у платины. Также у него малая склонность к иглообразованию при малых токах и малая склонность к свариванию. У этого сплава в незначительной степени повышается контактное сопротивление при образовании сернистых пленок. Сплавы платины с никелем пластичны, поэтому хорошо обрабатываются.

#### 4.3.2.4. Сплавы Pt–Ru

Рутений чрезвычайно сильно повышает твердость платины и электрическое сопротивление. В качестве контактных материалов применяют сплавы, содержащие до 14 % рутения. При большом содержании рутения сплавы очень трудно обрабатываются. Эти сплавы обладают меньшей, чем у платины, склонностью к свариванию и образованию игл. Минимальный ток дуги у сплава с 5 % рутения почти такой же, что у сплава с 10 % иридия. При нагревании на воздухе рутений окисляется с образованием летучих окислов.

#### 4.3.2.5. Сплавы Pt–Os

Осмий сильно повышает твердость и электрическое сопротивление платины. Сплавы платины с осмием летучи и при на-

гревании теряют в массе за счет испарения осмия. Эти сплавы обрабатываются лишь при содержании осмия не более 10%. Известный сплав платины с 7% осмия обладает исключительно высоким минимальным током дуги (2,5 А).

#### 4.3.2.6. Сплавы Pt–W

Вольфрам значительно повышает температуру плавления сплава и его твердость. Для контактов и свечей зажигания применяют сплавы с 4–5% вольфрама, имеющие высокое удельное электрическое сопротивление и твердость. В то же время эти сплавы достаточно пластичны. Они хорошо обрабатываются в горячем и холодном состоянии — поддаются ковке, прокатке, волочению на холоде. Сплавы платины с вольфрамом стойки к атмосферной коррозии, но склонны к иглообразованию. Они имеют минимальный ток дуги несколько меньший, чем у платины.

#### 4.3.2.7. Сплав Pt–Mo

Контактный сплав платины с 10% молибдена отличается высокими электрическим сопротивлением и твердостью, но при этом имеет склонность к иглообразованию и старению.

### 4.4. Палладий и его сплавы

#### **4.4.1. Палладий: свойства и применение**

Палладий Pa — элемент пятого периода Периодической системы элементов с атомным номером 46 и атомной массой 106,42. Один из наиболее редких элементов в земной коре; его кларковое число составляет  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Палладий — переходный

благородный металл серебристо-белого цвета с гранцентрированной кубической решеткой типа меди ( $a = 0,38902$  нм). Это достаточно пластичный металл. Его плотность составляет  $12,02$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления палладия  $1554$  °С (по некоторым источникам —  $1552$  °С), температура кипения около  $2940$  °С.

Палладий не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, раствором аммиака, но реагирует с концентрированными соляной и азотной кислотами, «царской водкой», галогенами, серой, а также окисляется при сплавлении с гидросульфатом калия.

Палладий по таким свойствам как удельная электропроводность и теплопроводность близок к платине. Так, его удельное электросопротивление при  $25$  °С составляет  $9,96$  мкОм/см, теплопроводность —  $0,161$  кал/(см·сек·град). Твердость по Бриггеллю ( $52$  кгс/мм<sup>2</sup>) и прочность на разрыв в отожженном состоянии у палладия примерно такие же, как у платины, золота и серебра. Микродобавки никеля, кобальта, родия или рутения повышают его твердость и улучшают механические свойства. Наклепом можно повысить механические свойства палладия вдвое. Палладий обладает большей летучестью, чем платина, и по сравнению с платиной и серебром имеет небольшой ток приваривания.

Коэффициент эрозии у палладия при дуге размыкания значительно ниже, чем у платины и серебра, поэтому палладий менее склонен к иглообразованию и окислению на воздухе (тускнеет при температуре выше  $350$  °С), чем платина. Но его оксиды не стойки и разлагаются при более высокой температуре. Палладий стоек к образованию сульфидных пленок, но способен науглероживаться и растворять водород, что делает невозможным его отжиг в углеродистой среде и водороде. Примеси увеличивают удельное электрическое сопротивление и твердость палладия.

Некоторые недостатки палладия по сравнению с платиной снижают его ценность как контактного материала, но меньшая

стоимость и недефицитность способствуют широкому его применению вместо платины.

Палладий часто применяется как катализатор, в основном в процессе гидрогенизации жиров и крекинге нефти. Хлорид палладия используется как катализатор, а также для обнаружения микроколичеств угарного газа в воздухе или газовых смесях.

Так как водород очень хорошо диффундирует через палладий, металл применяют для глубокой очистки водорода. Также палладий способен исключительно эффективно обратимо аккумулировать водород. Хлорид палладия применяется в гальванотехнике как активирующее вещество при гальванической металлизации диэлектриков, в частности при осаждении меди на поверхности слоистых пластиков при производстве печатных плат в электронике. Покрытия из палладия применяются для нанесения на электрические контакты для предотвращения искрения.

Палладий постоянно расходуется для производства реохордов прецизионных сопротивлений высокой точности (военная и аэрокосмическая техника), в том числе в виде сплава с вольфрамом (например, ПдВ-20 М). Применение в данных узлах обусловлено высокой износостойкостью палладия, что идеально подходит для его использования в контактных группах. Реохорды из палладиевой проволоки широко применялись и в аппаратуре гражданского назначения, а палладий в чистом виде применялся в контактах шаговых переключателей контрольно-самопишущих машин, в контактах и струнах МКС (многократных координатных соединителях) АТСК (автоматических телефонных станций координатных) производства с 1982 по 1987 года СССР.

Палладий входит также в состав керамических конденсаторов с высокими показателями температурной стабильности емкости в высокочастотной аппаратуре радиовещания, радиосвязи, телевидения.

Определенное количество палладия расходуется для изготовления химической аппаратуры для производства плавико-

вой кислоты (сосуды, перегонные кубы, детали насосов, реторты), а также для изготовления специальной химической посуды, стойких к коррозии деталей высокоточных измерительных приборов, прецизионных механических инструментов и медицинских инструментов. Из палладия и его сплавов изготавливают детали кардиостимуляторов, зубные протезы. Незначительные количества палладия используются для получения цитостатических препаратов в виде комплексных соединений, аналогичных цисплатине.

Палладий обладает хорошими легирующими свойствами, то есть способен улучшать свойства других металлов, придавать им определенные физические свойства. Например при добавлении палладия в платину, а также в золото происходит их осветление. Белое золото можно получить несколькими способами, и в том числе с помощью добавления палладия. Сплавы с палладием отбеливают конечный металл. Помимо эстетической функции металл способен сделать сплав тверже, прочнее и легче. Ювелиры часто обращаются к палладию, когда необходимо произвести припой. Иногда ограниченным тиражом из палладия чеканятся памятные монеты.

#### **4.4.2. Сплавы палладия: свойства, применение**

Сплавы палладия наряду с чистым палладием используются в электронике для покрытий, устойчивых к действию сульфидов (в этом заключается их преимущество перед серебром). Специальные сплавы палладия с другими металлами разработаны для экономии дорогостоящего палладия при производстве мембран для очистки водорода и разделении изотопов водорода. Наиболее эффективными и экономичными в этом случае являются сплавы палладия с иттрием.

Сплавы палладия используют при изготовлении лабораторной посуды, электрических контактов. Одной из первых областей применения палладиевых сплавов стало изготовление



пружин для часов, которые в XIX веке пришли на смену алюминиевым пружинам. Палладий обладал отличной механической прочностью, поэтому пружины из данного материала применялись при изготовлении хронометров и других видов приборов для определения точного времени.

В последнее время многие крупные предприятия стали более активно использовать различные сплавы палладия, так как их стоимость существенно ниже, чем стоимость титановых сплавов, при схожих химических свойствах. Большинство современных автомобилей стали оснащаться палладиевыми катализаторами, которые позволяют существенно сократить вред от выхлопных газов, выбрасываемых в атмосферу.

Сплавы палладия активно применяются в стекольной промышленности, а также при производстве шелка и других видов искусственных материалов. Наиболее активно различные сплавы палладия применяются в медицине, так как данный химический элемент обладает целым рядом уникальных свойств. В ортопедической стоматологии в настоящее время применяются различные виды палладиевых сплавов, например «Суперпал», который состоит из 60 % Pd и 10 % Au, а также сплав «СуперКМ», содержащий до 98 % благородных металлов. Данные сплавы используются как для изготовления коронок, так и для изготовления мостов и зубных протезов.

Палладиевые сплавы используются и для изготовления различных видов ювелирных украшений. В ювелирном деле используют сплавы палладия Pd 850-й пробы, содержащие 13 % Ag и 2 % Ni, и 500-й пробы, содержащие 45 % Ag и 5 % Ni. Эти сплавы являются наиболее технологичными при механической обработке и имеют красивый внешний вид. Так называемое «белое золото», имеющее 583 или 750 пробу, содержит не менее 10 % палладия, который придает не только привлекательный внешний вид, но и большую прочность ювелирному изделию. В последнее время большой популярностью стали пользоваться обручальные кольца, изготовленные из палладия. При изготов-

лении различных видов ювелирных изделий также используют сплавы палладия с иридием, что позволяет получить широкую цветовую гамму материалов.

В настоящее время ведущие специалисты разрабатывают новые рецептуры сплавов на основе палладия, которые могут обладать уникальными антикоррозионными и иными свойствами и найти применение в различных областях производства.

#### 4.4.2.1. Сплавы Pd-Ir

Легирование палладия иридием значительно повышает твердость, механическую прочность и удельное электрическое сопротивление. Коррозионная стойкость таких сплавов становится выше, чем у чистого палладия. Но сплавы, содержащие более 20 % иридия, очень тяжело обрабатываются, поэтому их не применяют в качестве контактных материалов. Известны контактные сплавы, содержащие 10 и 18 % иридия. Они являются заменителями дорогих платино-иридиевых сплавов, содержащих 20 % иридия. По сравнению с платиновыми сплавами такие сплавы менее тугоплавки, но имеют практически одинаковое удельное электрическое сопротивление и твердость. Палладиево-иридиевые сплавы дешевле платиново-иридиевых. Они могут быть использованы для прецизионных разрывных и для скользящих контактов. Палладиево-иридиевые сплавы изготавливают методом холодной или горячей деформации.

#### 4.4.2.2. Сплавы Pd-Cu

Обычно применяют сплавы, содержащие до 40 % меди. Наиболее распространен сплав, содержащий 40 % меди. Он подвержен упорядочению кристаллической решетки. При медленном его охлаждении происходит значительное изменение

его свойств: уменьшается удельное электрическое сопротивление, увеличивается твердость. Сплав имеет ограниченную свариваемость и небольшой мостиковый перенос. Он образует оксидные пленки. Физические свойства всех палладиево-медных сплавов близки между собой. Эти сплавы легко обрабатываются после соответствующей термической обработки — закалки выше температуры упорядочения.

#### 4.4.2.3. Сплав Pd–Ru

Палладий с рутением образует ограниченную область твердых растворов. Легирование палладия рутением значительно повышает твердость получаемого сплава. Но содержание рутения более 15 % приводит к плохой обрабатываемости сплава. Коррозионная стойкость сплавов Pd–Ru выше, чем коррозионная стойкость чистого палладия. Наиболее известен сплав палладия с 9,5 % рутения. Этот сплав используется как контактный.

Кроме вышеуказанных палладиевых сплавов, в качестве контактных материалов используются сплавы палладия с Ag, Au, Ir, Cu, Ni, с которыми он образует непрерывный ряд твердых растворов. Применяют также и тройные сплавы палладия: 95Pd–4Ru–1Rh, 60Pd–35Ag–5Co и др. сплавы систем Pd–Ag и Pd–Au.

#### 4.4.2.4. Сплав Pd–Ni

Из этой системы известен палладиевый сплав, содержащий 5 % никеля. Он имеет большее электрическое сопротивление, чем чистый палладий. Этот сплав используется в качестве контактного материала.

## 4.5. Родий

### 4.5.1. Родий: свойства и применение

Родий Rh — элемент девятой группы Периодической системы химических элементов с атомным номером 45 и атомной массой 102,9055. Это твердый переходный металл серебристо-белого цвета, относящийся к платиновой группе и являющийся одним из самых редких и рассеянных на Земле драгоценных металлов. Среднее содержание родия в земной коре —  $10^{-7}$  мас. %, в каменных метеоритах —  $4,8 \cdot 10^{-5}$ . В отсутствие собственных минералов родий встречается в минералах, богатых сразу несколькими платиноидами. Так родий содержится в некоторых золотых песках, никелевых и платиновых рудах в виде простого соединения, а также в изоморфной примеси минералов группы осмистого иридия (до 3,3 %) и в медноникелевых рудах. Редкая разновидность осмистого иридия — родиевый невянскит — самый богатый родием минерал, в котором содержание родия достигает до 11,3 %.

Первооткрывателем родия является известный ученый Уильям Гайд Волластон, синтезировавший в 1803 году натриево-водородистую соль родия, в которой обнаружил ярко-розовый порошок. После длительной прокалки соли в струе водородного пламени порошок превратился в несколько капель тяжелого металла белого цвета, внешне напоминающего алюминий. Металл назвали родием (от греческого — роза). Но в красные тона окрашены лишь соединения родия, сам же металл не имеет окраски, а его блеск, хотя и менее яркий, но сравним с блеском серебра.

В 1819–1824 гг. на Урале были обнаружены богатейшие россыпи, так называемой сырой (то есть самородной) платины. В 40-х гг. XIX в. профессор Казанского университета К. К. Клаус заинтересовался уральскими месторождениями и нашел

в них «немалое количество родия, иридия, осмия и палладия». В 1918 г. в нашей стране был открыт Институт по изучению платины и других благородных металлов, где проводились важнейшие исследования родия. И уже в 1925 г. этот редчайший металл был впервые получен в СССР.

Родий извлекают разными способами. Известен способ, предложенный в 1932 г. советским ученым В. В. Лебединским, основанный на охлаждении сложного раствора солей платиноидов и выпадении в осадок смеси соединений родия и иридия, из которых после разделения в среде водорода восстанавливают металлический родий. Этот способ используется и в настоящее время.

По химической стойкости в большинстве коррозионных сред родий превосходит платину. Металлический родий в дисперсном состоянии или в виде черни растворяется в царской водке при кипячении, в концентрированной серной кислоте — при нагревании, раствором гипохлорита натрия и бромоводорода, а также может растворяться электрохимически и анодно в смеси перекиси водорода и серной кислоты. Родий характеризуется высокой химической устойчивостью. С неметаллами он взаимодействует только при температуре красного каления. Мелко измельченный родий медленно окисляется только при температуре выше 600 °С.

Родий имеет гранецентрированную кубическую решетку ( $a = 3,803 \text{ \AA}$ ), его плотность составляет 12,41 г/см<sup>3</sup>. Это достаточно тугоплавкий металл с температурой плавления 1966 °С и температурой кипения 3727 °С. Теплопроводность родия 150 Вт/(м·К) при 300 К.

Родий мало пластичен, но имеет низкую твердость в отожженном состоянии. Холодной обработкой можно повысить его твердость в пять раз. Однако у гальванически осажденного родия высокая твердость.

По своим свойствам — твердости, тугоплавкости, электро- и теплопроводности, малой летучести, высоким коррозионным

свойствам на воздухе — родий является очень хорошим материалом для прецизионных контактов, но т. к. он слишком дорог и не поддается механической обработке, то его применяют только в виде электрохимических покрытий.

Благодаря высокому коэффициенту отражения электромагнитных лучей видимой части спектра родий широко используется для изготовления «поверхностных» зеркал, подвергающихся сильному нагреву (калению) для мощных лазерных систем (например, фтороводородных лазеров), а также для производства дифракционных решеток к приборам анализа вещества (спектрометры). Так, полированный родий отражает около 80 % падающего на его поверхность света. Для сравнения: серебро отражает 95 % светового потока и 5 % поглощает. Тем не менее многие технические зеркала покрывают родием, а не серебром. Причина заключается в том, что родий тугоплавкий металл и способен работать в условиях чрезвычайно высокой плотности электромагнитного излучения, в том числе и инфракрасного диапазона, т. е. в таких условиях, где из-за перегрева серебро не выдержит и суток, в то время как родиевое покрытие будет служить годами.

Благодаря высокой стойкости к электрокоррозии родий и его сплавы применяются в качестве материала для контактов (герконы, разъемы, скользящие контакты). Родиевые детекторы применяются в ядерных реакторах для измерения нейтронного потока.

Большая доля добываемого родия (до 81 %) потребляется автомобильной промышленностью. Отличные каталитические свойства металла позволяют производить из его сплавов фильтры-нейтрализаторы выхлопных газов. Значительная часть родия уходит на изготовление катализаторов для химической индустрии, например при получении уксусной кислоты из метилового спирта. Сплав родия с платиной несколько десятилетий является незаменимым эффективным катализатором для производства азотной кислоты по реакции окисления аммиака воздухом.

Твердость, прочность и износоустойчивость сплава платины и родия позволяют изготавливать из него платинородиевые пленки, применяемые в стеклодувном производстве для вытягивания оптических волокон, технических стеклонитей, плоских жидкокристаллических экранов. Именно с производством жидкокристаллических устройств связан в последнее время большой рост потребления родия.

Из платинородиевых сплавов изготавливают тигли, в которых выращивают некоторые драгоценные камни и электрооптические кристаллы. Платино-родиевые и платиноиридиевые термодпары эффективны и долговечны для измерения высоких (до 2200 °С) температур

Электроника, для которой губительны искровые разряды, использует родий для покрытия особо ответственных контактов. Термодпары из родия и иридия служат в высокотемпературных (до 2200 °С) термометрах.

Процесс *родирования* известен как нанесение тонкого слоя родия (толщиной 0,1–25 мкм) на поверхность любых металлических изделий для повышения их отражательной способности, коррозионной стойкости, жаростойкости, обеспечения постоянства контактной электропроводности, а также для придания защитно-декоративных свойств. Для получения износостойких и коррозионно-устойчивых покрытий используются гальванические серноокислые, фосфорнокислые, аминоклоридные, сульфатные и фосфатные электролиты родирования. Сначала родирование применялось в технике, а позже, когда возросла популярность ювелирного серебра и белого золота, его стали использовать в ювелирном деле для предотвращения абразивного износа изделий и повышения их эстетического потенциала. Серебро, как известно, склонно к потускнению, а доступные способы очистки изделий из серебра и других благородных металлов не всегда позволяют сохранить их художественную выразительность. Гальваническое нанесение родиевого покрытия решает эту проблему. Родирование серебра предотвращает его

потемнение. Родиевое покрытие уменьшает износ ювелирного изделия, увеличивает его твердость, защищая от царапин. Родированные изделия не нуждаются в чистке, в течение длительного времени сохраняют парадный блеск, прекрасно очищаются мягкими моющими средствами. Холодный блеск родиевого покрытия хорошо сочетается с фианитами и бриллиантами.

## 4.6. Иридий

### **4.6.1. Иридий: свойства и применение**

Иридий Ir — химический элемент восьмой группы Периодической системе химических элементов с атомным номером 77 и атомной массой 172,217. Свое название он получил от греческого слова «радуга» благодаря разнообразной окраске своих солей. В земных породах этот металл встречается крайне редко, поэтому высокая концентрация его в образцах горных пород является индикатором их космического (метеоритного) происхождения. В земной коре он присутствует совместно с осмием, родием, рением и рутением и содержится в ничтожно малых количествах ( $10^{-7}$  % по массе). Относительно часто этот металл встречается в метеоритах. Ученые не исключают, что реальное содержание иридия на планете гораздо выше, но его высокая плотность и высокое сродство к железу (сидерофильность) могли привести к смещению иридия вглубь Земли, в ядро планеты в процессе ее формирования из протопланетного диска. Небольшое количество иридия было обнаружено в фотосфере Солнца.

Иридий был открыт в 1803 году английским химиком С. Теннантом одновременно с осмием. Эти металлы в качестве примесей присутствовали в исследуемых образцах природной платины.



Иридий очень твердый, тугоплавкий, серебристо-белый переходный металл платиновой группы с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой с периодом  $a = 0,38387$  нм. Он обладает высокой плотностью  $22,56\text{--}22,65$  г/см<sup>3</sup>. С учетом погрешности теоретических расчетов плотность иридия практически равна плотности осмия. Твердость иридия составляет 6,5 по шкале Мооса, из-за чего он очень плохо поддается механической обработке. Температура плавления иридия  $2466$  °С, температура кипения  $4428$  °С, коэффициент теплопроводности  $147$  Вт/(м·К), модуль нормальной упругости  $538$  ГПа, электрическое сопротивление при  $0$  °С составляет  $5,3 \cdot 10^{-8}$  Ом·м.

Иридий устойчив на воздухе при обычной температуре и нагревании, при прокаливании порошка в токе кислорода при  $600\text{--}1000$  °С он окисляется с образованием незначительного количества диоксида иридия  $\text{IrO}_2$ . Выше  $1200$  °С происходит частичное испарение иридия в виде  $\text{IrO}_3$ . Компактный иридий при температурах до  $100$  °С не реагирует со всеми известными кислотами и их смесями. Свежеосажденная иридиевая чернь частично растворяется в царской водке с образованием смеси соединений  $\text{Ir}$  (III) и  $\text{Ir}$  (IV). Порошок иридия может быть растворен хлорированием в присутствии хлоридов щелочных металлов при  $600\text{--}900$  °С или спеканием с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  или  $\text{BaO}_2$  с последующим растворением в кислотах. Иридий взаимодействует с газообразным фтором при  $400\text{--}450$  °С, а с хлором и серой — при температуре красного каления. Иридий имеет высокую коррозионную стойкость даже при температуре  $2000$  °С.

Области применения иридия весьма обширны и разнообразны, несмотря на редкость этого элемента. Так, радионуклид иридия  $\text{Ir}^{192}$  представляет особый интерес в качестве источника электроэнергии, он широко применяется в дефектоскопии, особенно в условиях, когда не могут быть использованы генерирующие источники (взрывоопасные среды, отсутствие питающего напряжения нужной мощности). Гамма-дефектоскопы с  $\text{Ir}^{192}$  используют для контроля качества изделий из стали

и алюминиевых сплавов, для контроля сварных швов (с его помощью на фотопленке четко фиксируются все непроваренные места и инородные включения).

В доменном производстве малогабаритные контейнеры с тем же изотопом иридия служат для контроля уровня материалов в печи. Поскольку часть испускаемых гамма-лучей поглощается шихтой, по степени ослабления потока можно достаточно точно определить, какое расстояние лучам пришлось «пробираться» сквозь шихту, т. е. выяснить ее уровень.

В палеонтологии и геологии иридий является индикатором слоя, который сформировался сразу после падения метеоритов.

Из чистого иридия изготавливают жаростойкие тигли, которые безболезненно переносят сильный нагрев в агрессивных средах. В таких тиглях, в частности, выращивают монокристаллы драгоценных камней и лазерных материалов.

Иридий используется для покрытия поверхностей изделий. Существует метод получения иридиевых покрытий электролитическим путем из расплавленных цианидов калия и натрия при 600 °С. В этом случае образуется плотное иридиевое покрытие толщиной до 0,08 мм. Иридий может быть использован в химической промышленности в качестве катализатора. Иридиево-никелевые катализаторы иногда применяют для получения пропилена из ацетилена и метана. Иридий входил в состав платиновых катализаторов реакции образования оксидов азота (в процессе получения азотной кислоты).

Для выдувания тугоплавкого стекла из иридия делают мундштуки.

Наряду с медью и платиной иридий применяется в свечах зажигания двигателей внутреннего сгорания в качестве материала для изготовления электродов, делая такие свечи наиболее долговечными (не выходят из строя до 100–160 тыс. км пробега автомобиля) и снижая требования к напряжению искробразования. Изначально иридиевые электроды использовали в авиации и гоночных автомобилях, затем, по мере снижения

стоимости продукции, стали применять и на массовых автомобилях. В настоящее время такие свечи доступны для большинства двигателей, однако являются наиболее дорогими.

Для измерения высоких температур (2000–2300 °С) сконструированы термопары, электроды которых выполнены из сплава иридия с рением, рутением или родием, с рением, рутением и вольфрамом, а сплавы иридия с лантаном и церием используются в качестве материалов термоэмиссионных катодов. Пока такой термопарой пользуются лишь в научных целях, а на пути внедрения ее в промышленность стоит все тот же барьер — высокая стоимость.

Сплавы иридия с вольфрамом и торием являются материалами для термоэлектрических генераторов, сплавы с гафнием — материалами для топливных баков в космических аппаратах.

Небольшие добавки иридия к вольфраму и молибдену увеличивают прочность этих металлов при высокой температуре. Мизерная добавка иридия к титану (0,1 %) резко повышает его и без того значительную стойкость к действию кислот. То же самое относится и к хрому. Из сплава иридия с осмием делают напайки для перьев авторучек и компасные иглы.

Одно из наиболее интересных применений платиноиридиевых сплавов — изготовление электрических стимуляторов сердечной деятельности. В сердце больного стенокардией вживляют электроды с платиноиридиевыми зажимами. Электроды соединены с приемником, который тоже находится в теле больного. Генератор же с кольцевой антенной находится снаружи, например в кармане больного. Кольцевая антенна крепится на теле напротив приемника. Когда больной чувствует, что наступает приступ стенокардии, он включает генератор. В кольцевую антенну поступают импульсы, которые передаются в приемник, а от него — на платиноиридиевые электроды. Электроды, передавая импульсы на нервы, заставляют сердце биться активнее.

Платиноиридиевый сплав обладает большой механической прочностью и практически не окисляется. Из этого сплава,

в частности, изготовлен эталон килограмма. Кроме того, платиноиридиевые сплавы привлекают и ювелиров — украшения из них красивы и почти не изнашиваются.

## 4.7. Осмий

### **4.7.1. Осмий: свойства и применение**

Осмий Os — химический элемент восьмой группы Периодической системы химических элементов с атомным номером 76 и атомной массой 190,2. Это переходный металл платиновой группы. Он имеет блестящий серебристо-белый с голубоватым отливом цвет и сохраняет свой блеск даже при высоких температурах. У осмия гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка с параметрами  $a = 2,734$  нм и  $c = 4,317$  нм.

Осмий был открыт в 1804 г. английским химиком С. Теннантом в черном порошке, остающемся после растворения платины в царской водке. Для него характерно образование тетраоксида OsO<sub>4</sub> с резким запахом. Отсюда и произошло название элемента, происходящее от греческого осме — запах.

Содержание осмия в земной коре приблизительно составляет  $5 \cdot 10^{-6}$  мас. %. В самородном состоянии он встречается в виде твердых растворов с иридием, содержащих от 10 до 50 % осмия. Осмий встречается в полиметаллических сульфидных медно-никелевых и медно-молибденовых рудах, содержащих также платину и палладий, в минералах платины и отходах от переработки золотосодержащих руд. Основные минералы осмия относятся к классу твердых растворов, природные сплавы осмия и иридия носят название невянскит и сысертскит. Содержание осмия в невянските может достигать 21–49,3 мас. %. Сысертскит часто встречается вместе с невянскитом. Кроме осмия и иридия, в состав этого минерала иногда может входить

рутений. Иногда эти минералы встречаются самостоятельно, но все же чаще осмистый иридий входит в состав самородной платины.

В силу своей твердости, хрупкости, низкого давления паров (самого низкого среди всех платиновых металлов), а также очень высокой температуры плавления осмий с трудом поддается механической обработке. Осмий считается самым плотным из всех простых веществ, немного превосходя по этому параметру иридий. Наиболее достоверное значение плотности для осмия рассчитано по параметрам его кристаллической решетки и равняется  $22,587 \pm 0,009$  г/см<sup>3</sup>. Но по новейшим сведениям плотность осмия еще выше — она составляет 22,61 г/см<sup>3</sup>. Необычайно высокая плотность осмия объясняется лантаноидным сжатием, а также гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой.

Осмий очень тугоплавкий металл, температура его плавления 3033 °С, температура кипения до сих пор не определена точно: в литературе приводится значение 5012 °С, но некоторые исследователи полагают, что она выше и приближается к 5500 °С. Температура перехода осмия в сверхпроводящее состояние 0,66 К. Твердость осмия по Виккерсу 3–4 ГПа, по шкале Мооса 7. Модуль нормальной упругости осмия составляет 56,7 ГПа, а модуль сдвига 22 ГПа. Металл является парамагнетиком, его магнитная восприимчивость равна  $9,9 \cdot 10^{-6}$ . При давлениях порядка 770 ГПа в металлическом осмии на внутренних орбиталях начинают взаимодействовать электроны, но при этом структура материала остается неизменной.

При своей необычайной твердости и большой плотности осмий является весьма хрупким металлом, из него легко получить порошок.

Осмий считается наименее «благородным» металлом из платиноидов, поскольку в мелкоизмельченном (порошкообразном) состоянии он окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре. При нагревании порошок осмия реаги-

рует с галогенами, парами серы, селеном, теллуром, фосфором, азотной и серной кислотами. Компактный осмий не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами, но образует водорастворимые осматы с расплавами щелочей. Этот металл медленно реагирует с азотной кислотой и царской водкой, в присутствии окислителей (нитрата или хлората калия) реагирует с расплавленными щелочами, с расплавленной перекисью натрия. В соединениях проявляет степени окисления от  $-2$  до  $+8$ , из которых самыми распространенными являются  $+2$ ,  $+3$ ,  $+4$  и  $+8$ . Металлический осмий и все его соединения легко окисляются электрохимически до  $\text{OsO}_4$ . Тетраоксид осмия — очень своеобразное и важное соединение. Внешне он выглядит достаточно обычно — бледно-желтые кристаллы, растворимые в воде и четыреххлористом углероде. При температуре около  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (есть две модификации  $\text{OsO}_4$  с близкими точками плавления) они плавятся, а при  $130\text{ }^\circ\text{C}$  кристаллы закипают. Как и элементарный осмий, тетраоксид осмия обладает каталитическими свойствами. В качестве катализатора его применяют при синтезе некоторых синтетических лекарств, в том числе важнейшего современного лекарственного препарата — кортизона. В лабораторных исследованиях с помощью этого оксида удобно окрашивать ткани под микроскопом.

Необходимо помнить, что этот оксид очень летуч, а его пары ядовиты и разъедают слизистые оболочки. Другой оксид осмия —  $\text{OsO}_2$  — нерастворимый в воде черный порошок — практического значения не имеет.

Также не нашли пока практического применения и другие известные его соединения — хлориды и фториды, иодиды и оксихлориды осмия, дисульфид осмия и дителлурид осмия — черные вещества со структурой пирита, а также многочисленные комплексы и большинство сплавов осмия.

Осмий как легирующий элемент используется во многих сплавах. Добавка осмия придает сплавам неимоверную износостойкость, повышает долговечность сплава, сопротивляемость

механическим воздействиям и коррозиям.

Сплавы осмия с вольфрамом, никелем и кобальтом являются отличными материалами для электрохимической отрасли. Контакты, наконечники и сердечники из осмийсодержащих сплавов отличаются минимальным износом.

Внедрение этого твердого и тяжелого платиноида в сплав резко повышает износостойкость трущихся пар. Совсем незначительные количества осмия требуются для получения материала металлокерамических резцов особой прочности. Микроскопические добавки осмия к стали режущих сортов позволяют создавать острейшие лезвия технических, медицинских и промышленных ножей.

Авторучки с осмиевыми наконечниками перьев служат годами, чего нельзя сказать о полностью золотых или других металлических перьях — осмиевым перьям действительно «нет износу».

Сплав платины (90 %) и осмия (10 %) применяется в хирургических имплантатах, таких как электрокардиостимуляторы и заменители клапанов легочного ствола.

Сплав осмия с вольфрамом под названием «осрам» использовался для изготовления нитей ламп накаливания.

Поскольку осмий не имеет магнитных свойств, его активно используют при создании часовых механизмов и компасов. Из твердого и немагнитного осмия изготавливают оси, опоры и опорные гнезда для измерительных приборов высокой точности. И хотя рубиновые опоры тверже и дешевле осмиевых, осмиевые в силу своей стойкости оказываются предпочтительней.