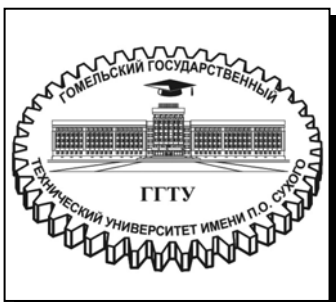




Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»**

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГРАДИЕНТОМ СВОЙСТВ

ПОСОБИЕ

**для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство
изделий на основе трехмерных технологий»
дневной формы обучения**

Гомель 2025

УДК 620.22(075.8)
ББК 30.3я73
П76

*Рекомендовано научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 10 от 16.05.2023 г.)*

Составитель *С. Н. Бобрышева*

Рецензенты: зав. каф. «Металлургия и технологии обработки материалов»
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *Ю. Л. Бобарикин*;
доц. каф. «Техническая физика и теоретическая механика» БелГУТа
канд. техн. наук, доц. *И. О. Деликатная*

- П76 Принципы** создания композиционных материалов с градиентом свойств : пособие для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» днев. формы обучения / сост. С. Н. Бобрышева. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2025. – 97 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 2 Gb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; ALT Linux 10.1 ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Даны теоретические сведения по важнейшим разделам современного материаловедения с использованием их в области градиентных конструкционных материалов. На базе знаний традиционных учебных дисциплин «Химия», «Общая и неорганическая химия», «Физическая химия», «Основы материаловедения и структурообразования» рассмотрены концепция градиентных материалов, перспективы их использования, а также проблемы их получения и применения. Предназначено для расширения знаний обучаемых в области материаловедения, развития творческого и исследовательского потенциала будущих специалистов.

Для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения.

УДК 620.22(075.8)
ББК 30.3я73

© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2025

Содержание

Введение	4
Раздел 1. Введение в дисциплину	5
Тема 1.1. Общие сведения о составе и свойствах ФГМ	19
Тема 1.2. Классификация ФГМ	22
Тема 1.3. Проблемы получения и использования ФГМ	26
Тема 1.4. Области применения ФГМ	29
Раздел 2. Функционально-градиентные материалы	47
Тема 2.1. Материалы с градиентом структуры	47
Тема 2.2. Материалы с градиентом химических, физических и механических свойств	50
Тема 2.3. Материалы с градиентом состава	52
Раздел 3. Методы получения ФГМ	53
Тема 3.1. Методы формирования пространственных ФГМ	55
Тема 3.2. Методы формирования поверхностных ФГМ	57
Тема 3.3. Методы модифицирования структуры и свойств однородных материалов	63
Раздел 4. Методы исследования свойств ФГМ	64
Тема 4.1. Определение состава и физико-химических свойств ФГМ	66
Тема 4.2. Методы исследования макро- и микро структурных особенностей ФГМ.	71
Тема 4.3. Оценка механических свойств ФГМ.	80
Заключение	95
Литература	96

Введение

Проблема получения новых материалов с заданным комплексом свойств в последние годы решается путем применения градиентных материалов, характеризующихся плавным пространственным изменением состава, свойств, структуры. Градиент свойств, обусловленный изменением состава, делает такие материалы отличными в своем поведении от однородных и традиционных композиционных материалов. Такие системы позволяют проводить оптимизацию структуры с целью получения необходимых свойств. Принцип ФГМ – соединить несоединимое, используя преимущества каждого. Такие материалы с пространственно неоднородной микроструктурой и градиентными функциональными свойствами востребованы в таких областях, как энергетика, керамические двигатели, газовые турбины, термоядерный синтез, оптоэлектроника, бронезащита и т. д. Ведь там в экстремальных условиях происходят самые интересные явления.

Так в авиационно-космической технике активно используются хорошие современные композиционные материалы, полученные путем интегрирования металлической или керамической матрицы и дисперсной фазы. Они обладают синергетическими характеристиками каждого компонента и их результирующие свойства довольно гомогенны. На космическом аппарате с использованием таких материалов можно будет добраться до ближайших соседей в Галактике, но вот вернуться – не получится. Он не сможет сопротивляться высоким тепловым напряжениям, вызванным температурными градиентами. Космос требует материала с повышенной прочностью и одновременно пластичностью, прочного как металл и жаростойкого как керамика. Новый сплав с градиентной структурой неравномерно встроенных в кристаллическую решетку металла керамических частиц формирует внешний слой высокой твердости и более вязкий внутренний слой. При этом – это материал без четкой границы раздела слоев, по которому обычно происходит разрушение.

Получение градиентных материалов осуществляется несколькими способами. Например, были получены послойно-неоднородные покрытия, для которых характерно изменение состава по сечению (от верхнего слоя к подложке). Каждый слой такой композиции выполняет свою определенную функцию, что позволяет существенно повысить физико-механические и эксплуатационные свойства градиентных материалов за счет заданного распределения состава. ФГМ как все новое содержит еще много необычного, неизведанного. Цель данного пособия приблизиться к пониманию этого.

Раздел 1. Введение в дисциплину

В настоящее время задачи, стоящие перед металлургической наукой и производством, не ограничиваются увеличением производства стали, чугуна, проката и повышения их качества. Очень важным является создание новых материалов с особыми свойствами: жаропрочных сталей, магнитных сплавов, электротехнических сталей и многих других видов специальных сплавов.

Возникает необходимость определения и классификации существующих конструкционных материалов, анализа их свойств, особенностей с целью поиска возможностей создания новых материалов, отвечающих современным потребностям.

Конструкционные материалы – материалы, из которых изготавливаются различные конструкции, детали машин, элементы сооружений, воспринимающих силовую нагрузку. Определяющими параметрами таких материалов являются механические свойства.

Краткий перечень основных направлений использования новых перспективных материалов конструкционного назначения:

- для *информационных технологий* (оптические и магнитные запоминающие системы, электронные приборы, дисплеи);
- для *транспортных средств* (автомобилестроение, аэрокосмическая техника, железнодорожный и водный транспорт);
- для *тепло- и электроэнергетики* (электростанции, системы накопления и распределения энергии, системы хранения и транспортировки топлива, системы для возобновления энергии);
- для *станкоинструментальной промышленности*;
- для *медицинской техники* (хирургический инструмент, протезы, имплантаты);
- *строительные материалы*.

Конструкционные материалы в своем развитии прошли следующие этапы (рис. 1.1).

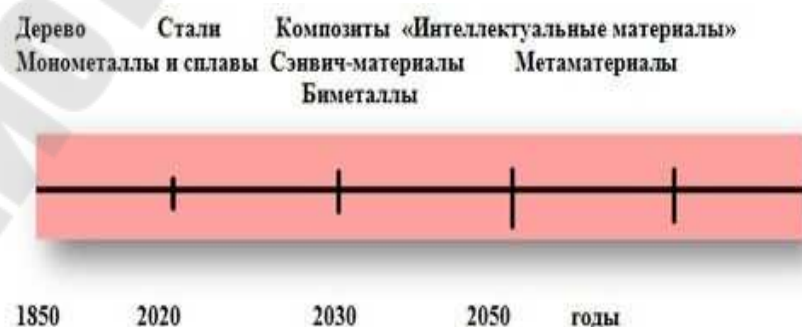


Рис. 1.1. Этапы развития конструкционных материалов

Наиболее же революционный этап в развитии конструкционных материалов будет связан с широким внедрением металлических, неметаллических композиционных материалов, сотовых материалов, поропластов, пенопластов, сотовпластов, сэндвич-материалов и сэндвич-конструкций и др.

Одним из методов получения эффективных конструкционных материалов будет широкое синтезирование их из элементов, имеющих предельные значения свойств, в том числе свойств, не сочетаемых в мономатериалах, т. е. предельно прочных, предельно тугоплавких, термостабильных и т. п. Такие материалы получили название композиционных.

В процессе развития конструкционного материаловедения выработались общие требования к свойствам конструкционных материалов:

- повышение удельных механических свойств (прочность, упругость и т.п. в расчете на единицу массы или удельного веса), что должно обеспечивать снижение массы изделий и затрат на их эксплуатацию;
- повышение сопротивляемости материала воздействию рабочей среды (температуры, агрессивности среды, радиационному и пучковому излучению и т. п.);
- повышение долговечности (ресурса службы) материала и его надежности в эксплуатации.

Кроме того к конструкционным материалам, применяемым в передовых отраслях, предъявлялись особые требования:

– *в аэрокосмическом комплексе* должны обеспечить повышение безопасности полетов, снижение эксплуатационных расходов, в том числе снижение расхода топлива и загрязнения окружающей среды в процессе эксплуатации летательных аппаратов, повышения ресурса и экологической чистоты двигателей. В настоящее время в России средний ресурс двигателей составляет около 14 000 ч по сравнению с 29 000 ч двигателей фирмы «Роллс-Ройс» и 30 000 ч у двигателей серии CFM-56. Двигателями CFM-56 оснащены более 70 % мирового парка самолетов вместимостью более 100 мест;

– *в мировой энергетике* в ближайшие 20 лет мировое производство электроэнергии должно возрасти в два раза при условии повышения экономичности ее производства и снижения вредного воздействия на окружающую среду, что требует использования новых металлических и неметаллических материалов. В системах распре-

ления (передачи) и хранения энергии (накопители) большая роль отводится сверхпроводникам, работающим при температурах выше 20К и температурах равных 77К в сильных и слабых магнитных полях. Эти же сверхпроводники перспективны и для транспорта на магнитных подушках;

– *в автомобилестроении* создание легких, безопасных, комфортабельных и экологически чистых в эксплуатации моделей. В США средняя масса легкового автомобиля в 1975 г. составила 1800 кг, в 1990 г. – 1350 кг, намечено довести эту величину до 750 кг, создав модели с расходом топлива 3,5 л на 100 км. Для достижения этих целей должны широко использоваться легкие металлы (Al, Mg, Be) и их сплавы, металлические и неметаллические композиты, металлопены, керамика, интерметаллиды;

– *в области информационных технологий*, например для компакт- и видеодисков для записи с помощью голубых и зеленых лазеров, что существенно увеличивает емкость дисков. Интенсивно (прирост в год более 50 %) развивается производство магнитных запоминающих устройств и продолжается их миниатюризация.

Многообразие новых материалов дает возможность выбора наиболее подходящего с учетом предъявляемых требований. Однако без их четкой их классификации такая задача усложняется. Во существующих классификациях конструкционных материалов в основу положены различные критерии:

– *по природе материалов*: металлические, неметаллические, композиционные;

– *по технологическому исполнению*: деформированные (прокат, поковки, штамповки, прессованные профили и др.), литые, спекаемые, формуемые, склеиваемые, свариваемые (плавлением, взрывом, диффузионным сращиванием и др.);

– *по условиям работы*: работающие при низких температурах, жаропрочные, коррозионно-, окалино-, износо-, топливо-, маслостойкие;

– *по критериям прочности*: малой и средней прочности с большим запасом пластичности, высокопрочные с умеренным запасом пластичности.

Выбор необходимого конструкционного материала часто связан с новыми требованиями и рождает задачи по улучшению его свойств, а значит появляется необходимость в изучении и разработке физико-

химических процессов, лежащих в основе получения, развития и эффективной эксплуатации материалов и конструкций.

К современным материалам предъявляются жесткие *требования по функциональным свойствам:*

- высокая прочность;
- сверхвысокая твердость;
- сверхпластичность;
- сверхпроводимость или полупроводимость;
- жаропрочность, жаростойкость;
- вакуумная стойкость;
- упругость;
- радиационная стойкость;
- повышенная коррозионная стойкость.

К новым функциональным материалам, способным обеспечить перечисленные выше высокие требования относятся:

1. Аморфные металлы и сплавы.
2. Композиционные материалы.
3. Металлокерамика (порошковые сплавы).
4. Твердые и сверхтвердые сплавы.
5. Пористые сплавы (пеноматериалы).
6. Монокристаллические материалы (металлы и сплавы).
7. Сверхчистые материалы (металлы и сплавы).
8. Сплавы с памятью формы.
9. Жидкие кристаллы.
10. Нанокристаллические материалы.
11. Сегнетоэлектрики и пьезокерамика.

Аморфные металлические сплавы (АМС) получают быстрой за-
калкой расплавов при скоростях охлаждения жидкого металла 10^4 – 10^6
град/с и при условии, что сплав содержит достаточное количество
элементов-аморфизаторов. Аморфизаторами являются неметаллы:
бор, фосфор, кремний, углерод и металлы.

Металлы, имеющие аморфную структуру, имеют так называемый ближний порядок расположения атомов. Кристаллическая же структура, характерная для большинства металлов, повторяется во всем объеме вещества (дальний порядок) (рис. 1.2). При аморфном состоянии металла его атомы располагаются упорядоченно лишь на

близких расстояниях. Схожая структура характерна для обычного стекла.



Рис. 1.2 Кристаллическая и аморфная структура сплавов

Если рассматривать механические свойства аморфных сплавов, то их отличия от кристаллических металлов достаточно велики: повышенная устойчивость к коррозии; высокий уровень прочности и твердости; высокий уровень вязкости.

Благодаря уникальным электромагнитным свойствам аморфные сплавы широко применяются в электротехнике. Их используют для изготовления сердечников трансформаторов, что позволяет в несколько раз сократить потери электроэнергии в них.

Аморфные сплавы (рис. 1.3) обладают гораздо более высоким сопротивлением, чем кристаллические, но при этом имеют высокую магнитную проницаемость. В таких сердечниках не наблюдается вихревых токов, способствующих потерям энергии.



Рис. 1.3. Структура аморфных сплавов

Композиты – многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, углеродной, керамической или другой основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. (рис. 1.4). Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. Использование в одном материале нескольких матриц (полиматричные композитные материалы) или наполнителей различной природы (гибридные композитные материалы) значительно расширяет возможности регулирования свойств композитных материалов. Армирующие наполнители воспринимают основную долю нагрузки композитных материалов.

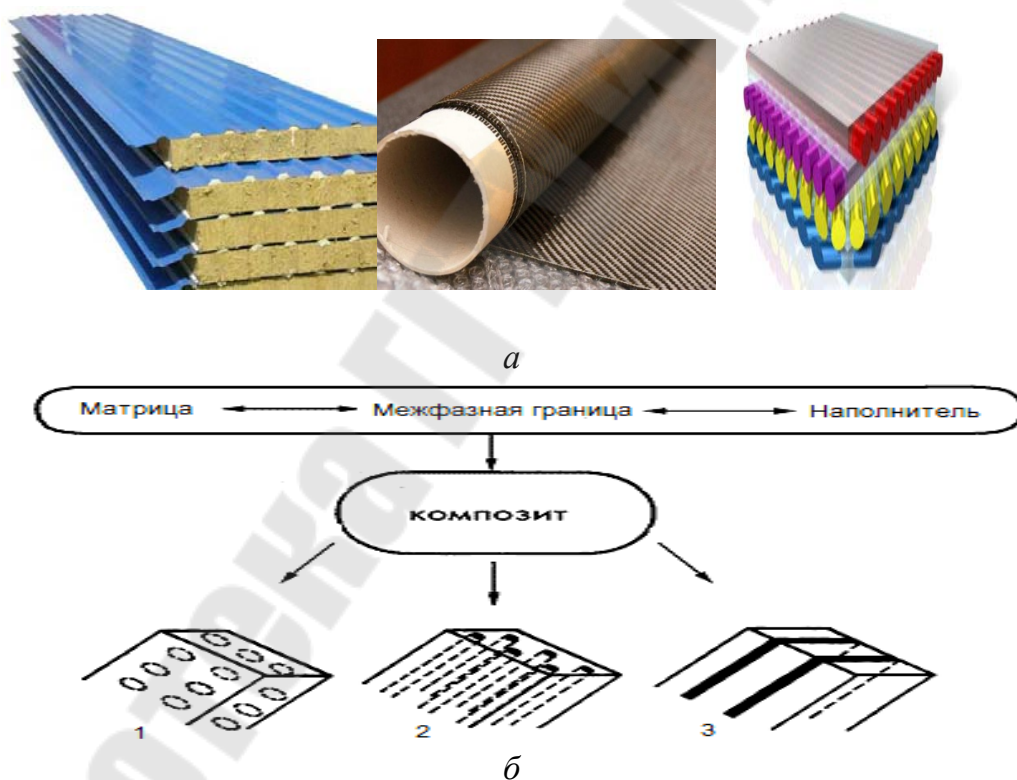


Рис. 1.4 Внешний вид (а) и схема микроструктуры (б) композиционных материалов (1 – дисперсные, 2 – волокнистые, 3 – слоистые композиты)

В результате совмещения наполнителей и *матрицы* образуется уникальный комплекс технологических свойств композита, не только отражающий начальные характеристики, но и включающий параметры, которыми исходные компоненты не обладают. Эффективность и

работоспособность композиционного материала зависят от правильного выбора исходных компонентов и технологии их совмещения. По исходному материалу, из которых создаются КМ (армирующие наполнители изготавливают из металлов, полимеров, керамик) выделяют с полимерной, керамической, металлической матрицей.

Металлокерамика - искусственный материал, представляющий собой гетерогенную композицию металлов или сплавов с неметаллами (керамикой) (рис. 1.5), активно используемый в различных областях.

Металлическая фаза металлокерамических материалов может содержать Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr и их сплавы. К керамической фазе относят оксиды (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO, SiO_2 , ZrO_2), карбиды (SiC, Cr_3C_2 , TiC, WC), бориды (Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2), силициды (MoSi), нитриды (TiN) и углерод (алмаз, графит).

В науке и технике понятие металлокерамика обычно связывают с порошковой металлургией. Типовая технология производства заготовки изделий методом порошковой металлургии включает четыре основные операции: получение порошка исходного материала; формование заготовок; спекание; окончательная обработка.

Свойства металлокерамики:

- большая прочность;
- оптимальная износостойкость;
- высокая теплостойкость;
- антикоррозионные свойства;
- химическая стабильность;
- сопротивление окислению.



Рис. 1.5 Изделия из металлокерамики

Твердые и сверхтвердые сплавы

Они не являются сталями. Их получают методами порошковой металлургии, и по составу они делятся на три группы.

Вольфрамокобальтовые группы ВК, состоят из карбидов вольфрама WC и кобальта. Кобальт является пластичной цементирующей связкой для порошка карбида вольфрама. Их марки – ВК3, ВК6, ВК8, где цифра показывает содержание кобальта, остальное – карбиды вольфрама. Используются для обработки чугунов, цветных сплавов, неметаллических материалов и т. п.

Вольфрамотитанокобальтовые группы ТК (Т5К10, Т15К6, Т30К4). Цифры указывают содержание карбидов титана TiC и кобальта, остальное – карбиды вольфрама WC .

Третью группу составляют вольфрамотитанотанталокобальтовые ТТК (ТТ7К12, ТТ10К12). Первое число указывает суммарное содержание карбидов титана TiC и карбидов тантала TaC , второе – содержание кобальта, остальное – карбиды вольфрама WC . Сплавы групп ТК и ТТК используются для обработки сталей.

Среди сверхтвердых материалов первое место принадлежит алмазу, твердость которого в восемь раз превосходит твердость закаленной быстрорежущей стали. Преимущественное применение имеют синтетические алмазы (борт, баллас, карбонадо) поликристаллического строения марок АС2, АС6, АС15 и другие.

Более универсальными являются инструменты из кубического нитрида бора (КНБ). В зависимости от технологии получения КНБ выпускают под названием эльбор, эльбор-Р, боризон.

К сверхтвердым материалам относятся металлы и неметаллические соединения, твердость которых согласно шкале НV составляет более 35 ГПа. Самым твердым из них является кристаллический углерод – алмаз. Сверхтвердые вещества имеют широкий спектр применения – станкостроение, ювелирное дело, разработка месторождений, они используются при резке, полировании, шлифовании, бурении (рис. 1.6).

Соединения, в которых на один атом молибдена приходится от четырех до пяти атомов бора (высшие бориды), причем наиболее стабильным из них является пентаборид. Рассчитанная твердость MoB_5 по Виккерсу составила 37–39 ГПа, что позволяет рассматривать его как потенциальный сверхтвердый материал.



Рис. 1.6. Изделия из твердых материалов

Пористые сплавы. Пористый металл (ПМ) — это металлическая пена, ячеистая структура которой содержит большое количество равномерно распределенных пор и перемычек (рис. 1.7).

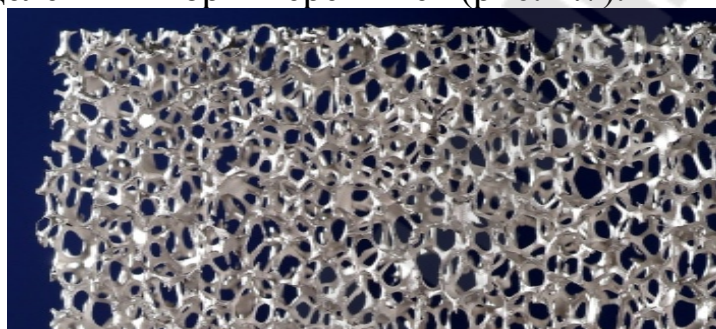


Рис. 1.7. Металлическая пена

Существует несколько принципиально различных технологий получения пористых металлов, одной из которых является спекание гранул-полуфабрикатов. Различие в технологиях позволяет получать ПМ с различной конфигурацией пор, что меняет их плотность и технологические свойства до противоположных (рис. 1.8).



Рис. 1.8. Конфигурации пор

К примеру, ПМ с закрытыми порами имеет пористость 50...80 % и обеспечивает тепло-изоляционные свойства, а материал с открыты-

ми порами) и пористостью 35...95 % позволяет осуществлять теплообмен. У ПМ низкая гигроскопичность (1...3 %), что обуславливает морозостойкость и отсутствие трещин при перепаде температур. Металлические пены из алюминия, магния, стали, титана или цинка хорошо соединяются склеиванием, сваркой, пайкой с различными материалами, имеют повышенную коррозионную стойкость, легко поддаются сверлению, распиливанию и фрезерованию. Пористый алюминий (ПА) способен обеспечить беспрецедентное соотношение прочности к весу, что может активно применяться в аэрокосмических технологиях, где минимизация массы имеет большое значение. Так как доля алюминия в конструкциях самолетов составляет от 2/3 до 3/4, а ракет – от 1/20 до 1/2, то возможность замены монолитных материалов на пористые в крупных элементах конструкции является перспективной задачей.

Монокристаллические материалы (металлы и сплавы).

При кристаллизации металла из расплава в зависимости от числа центров, зародившихся или уже имевшихся в жидкой ванне, образуется то или иное число кристаллитов. При определенных условиях, которые могут быть созданы в лаборатории, а иногда возникают и на практике, вырастает один кристалл или монокристалл. Есть примеры монокристаллов природного происхождения (рис. 1.9).

Монокристалл – отдельный кристалл, имеющий непрерывную кристаллическую решетку (в противоположность поликристаллу – телу из сросшихся кристаллов). Для монокристаллов характерна анизотропия физических свойств. Внешняя форма монокристалла обусловлена его атомно-кристаллической решеткой и условиями (в основном скоростью и однородностью) кристаллизации. Медленно выращенный монокристалл почти всегда приобретает хорошо выраженную естественную огранку. При еще большей скорости кристаллизации вместо монокристалла образуются однородные поликристаллы и поликристаллические агрегаты, состоящие из множества различно ориентированных мелких монокристаллов.

Особенностью монокристаллов, как указывалось ранее, является их анизотропность.

Благодаря отсутствию границ зерен и высокой чистоте по примесным элементам монокристаллы, например, тугоплавких металлов обладают спектром преимуществ по сравнению с традиционными тугоплавкими металлами с поликристаллической структурой.



Рис. 1.9. Природные монокристаллы

К настоящему времени разработаны методы выращивания монокристаллов практически всех металлов и многих сплавов, в том числе и самого тугоплавкого металла — вольфрама (точка плавления $3380\text{ }^{\circ}\text{C}$). «Затравка», кусочек кристалла с желаемой структурой, программирует строение растущего на ней монокристалла. С помощью «затравок» удастся получать монокристаллы любых металлов с заданной кристаллографической ориентировкой. Выращены монокристаллы многих сплавов двойных систем.

Для изделий, работающих при высокой температуре ($1500\text{--}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$) под нагрузкой, для которых важна геометрическая стабильность, разработаны жаропрочные упрочненные монокристаллические сплавы на основе Mo, W, Nb и др. Такие сплавы работают в широком диапазоне температур и сохраняют высокую стабильность жаропрочных характеристик во времени, с сохранением эффекта упрочнения даже при предплавильных температурах. По сравнению с нелегированными монокристаллами кратковременная прочность сплавов при высоких температурах выше в 3–5 раз, а скорость установившейся ползучести на 3–4 порядка ниже.

Чистые монокристаллы обладают рядом уникальных физических свойств, которые отсутствуют у металлов и сплавов в поликристаллическом состоянии при технической чистоте. Высокочистые монокристаллы железа, молибдена, вольфрама теряют хрупкость, присущую техническим поликристаллическим металлам, и приобретают высокую пластичность вплоть до гелиевых температур. Монокристаллы редких металлов — ванадия, ниобия и тантала — никаким глубоким охлаждением не удастся перевести в хрупкое состояние. Монокристалл молибдена диаметром 16 мм может быть без нагрева завязан в узел либо превращен в длинную тончайшую проволоку или ленту толщиной в несколько микрон. При испытаниях на разрыв мо-

нокристаллы железа и других металлов в виде тончайших нитей микронного сечения обнаруживают теоретическую прочность выше 1000 кг/мм^2 , что приблизительно на два порядка больше прочности обычного технического железа. Исследования механических свойств монокристаллов меди и латуни показали, что у них отсутствуют типичные для металлов технической чистоты зоны тепловой хрупкости в районе $300\text{--}700^\circ \text{C}$.

У редких металлов в монокристаллическом состоянии открыт ряд неизвестных ранее свойств, возможности использования которых в технике еще не ясны. Например, акустический эффект (хруст) при пластической деформации (двойниковании) монокристалла рения, изменение цвета (серебристый, золотой, сиреневый) некоторых сплавов в зависимости от их состава и соединений благородных металлов с редкими.

Сверхчистые материалы (металлы и сплавы). Свойства металлов более чувствительны к их чистоте и сильно зависят от природы примесей, называемых лимитируемыми. В наиболее чистых металлах содержание отдельных примесей лежит на уровне $10^{-6}\text{--}10^{-8} \%$ при суммарном содержании примесей, равном $10^{-3}\text{--}10^{-4} \%$. Если общее содержание в металле примесей составляет $\sim 10^{-2} \%$, то этот металл имеет чистоту 99,99 %, или не выше четырех девяток металлы, подвергнутые очистке до такого содержания лимитируемых примесей, когда начинали проявляться свойства, неизвестные до сих пор.

Сплавы с памятью формы. Эффект памяти формы — явление возврата к первоначальной форме при нагреве, которое наблюдается у некоторых материалов после предварительной деформации.

Широкие возможности поверхностного модифицирования материалами с элементами «интеллектуальности», материалами с обратной фазовой структурой, к числу которых относятся материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ). Формирование поверхностных наноструктурированных слоев из материалов с ЭПФ, обладающих, помимо высоких механических свойств, высокой демпфирующей способностью и особыми функциональными возможностями могут быть эффективным способом повышения эксплуатационных свойств и ресурса изделий, в том числе машиностроительного назначения.

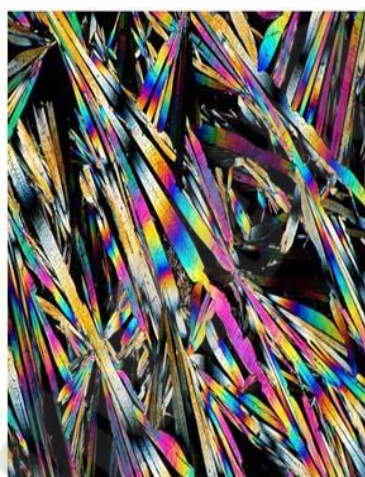
После деформации они могут восстанавливать исходную форму при изменении давления или температуры. Сплавы с памятью формы используются в самых разных областях, в том числе в металлургии,

промышленном производстве, биомедицине и даже в детских развивающих игрушках – и это далеко не предел.

Сплав с памятью формы — это материал, претерпевающий фазовое превращение при механическом воздействии или при изменении температуры. Когда условия снова становятся нормальными, сплав «вспоминает» свою исходную форму и возвращается к ней.

Сплавы с памятью формы чаще всего содержат сплавы меди, алюминия и никеля, а также никеля и титана.

Жидкие кристаллы. Жидкие кристаллы – это фазовое состояние, в которое переходят некоторые вещества при определенных условиях. Жидкие кристаллы обладают одновременно свойствами как жидкостей, так и кристаллов (рис. 1.10).



Жидкие кристаллы — это агрегатное состояние вещества, промежуточное между кристаллическим твердым телом и аморфной жидкостью.

Для жидких кристаллов характерно то, что они обладают чрезвычайно подвижной структурой, изменяющейся под воздействием сравнительно слабых внешних факторов, и это ведет к изменению макроскопических физических свойств образца.

Следовательно, жидкие кристаллы — материалы с легко управляемыми свойствами, и в последние годы они нашли практическое применение в самых современных областях науки и техники.

MyShared

б

Рис. 1.10. Виды жидких кристаллов (структура) (а), внешний вид (б)

Жидкие кристаллы играют важную роль в ряде механизмов жизнедеятельности человеческого организма. Некоторые болезни (атеросклероз, желчнокаменная болезнь) связаны с появлением в организме твердых кристаллов, в то время как жидкие кристаллы являются нормой.

Нанокристаллические материалы. Наноматериалы – ничтожные по массе, но во много раз более производительные. Суть нанотехнологий: разрушить вещество до молекул и атомов, а дальше путем манипулирования элементарными частицами создать новые вещества.

Нанокристаллическими называют материалы с размерами кристаллов менее 100 нм. По комплексу свойств они существенно отличаются от обычных материалов такого же химического состава, даже если структура последних является мелкозернистой с размером зерен в поперечном направлении не более 5–10 мкм (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Виды (а), структура (б) и сравнительные свойства (в) наноматериалов

Сегнетоэлектрики и пьезокерамика. Новые продукты керамического производства.- электроизоляционная керамика, радиокерамика, металлокерамика, ферритовая керамика, *сегнетокерамика*, к числу новых видов относится пьезокерамика. Сегнетоэлектрики — вещества, у которых в некотором интервале температур или ниже некоторой температуры возникает спонтанная поляризация при отсутствии внешнего электрического поля. Поляризация возникает тогда, когда центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают.

В некоторых кристаллах при механическом воздействии на них появляется электрическая поляризация, причем степень ее пропорциональна величине воздействия. Инверсионный пьезоэлектрический эффект — деформирование материалов, помещенных в электрическое поле. Эти явления еще называют прямым и обратным пьезо-электрическим эффектом. Пьезоэлектрикам нужно внешнее электрическое поле или механическая деформация для того, чтобы породить на мгновение свое электрическое поле. *Пьезокерамика* не принадлежит к классическим видам керамики, так как в ее состав не входит глинистое вещество. Пьезокерамические материалы синтезируются из окислов металлов. Однако применение характерного для керамической технологии приема — обжига при высокой температуре — оправдывает отнесение пьезокерамических материалов к семейству керамики (пьезо (от греческого пиезо — давить указывает на то, что этому виду керамики присуще особое свойство — пьезоэлектрический эффект).

При некоторой температуре в кристалле происходят смещения атомов из своего положения, которые они занимали в исходной не-сегнетоэлектрической фазе. В результате чего искажается кристаллическая ячейка, и центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают, т.е. появляется спонтанная поляризация. Кристалл разбивается на области — домены. При воздействии электрического поля на такой кристалл в нем происходит ориентация доменов, которая сохраняется и после снятия электрического поля. Кроме того, используя обычную керамическую технологию, из поликристаллического титаната бария можно изготовить изделия практически любой формы и размеров.

Тема 1.1 Общие сведения о составе и свойствах ФГМ

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) — материалы специального назначения с заданным градиентом (распределением по объему) состава, структуры или свойств.

Для получения ФГМ. используют стали, металлы, сплавы, композиционные материалы, тугоплавкие химические соединения (карбиды, бориды, нитриды), керамику, стекло, полимеры, а также материалы, получаемые их соединением: различные металлы, например: (W–Cu), карбидметалл (WC–Co), керамика–металл или сплав (ZrO_2 –NiCr), металл–стекло и др.

Идея градиента материала аналогична цветовому градиенту (рис. 1.12), который можно увидеть в программе графического дизайна: цвета медленно переходят от одной стороны к другой. В мире материалов это будет означать, что разные типы материалов постепенно переходят из одного объема в другой.



Рис. 1.12. Визуализация конструктивных градиентных материалов с градиентом цвета

Это нельзя увидеть визуально, так как материалы находятся внутри детали и поэтому не видны. Нельзя увидеть саму смесь, цель градиента материала не является визуальной; это функционально (рис. 1.13).

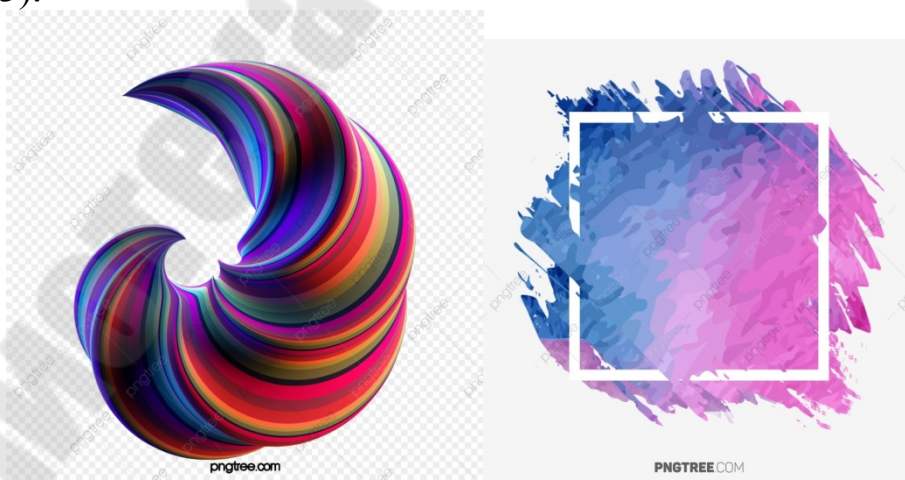


Рис. 1.13 Различные типы градиентных зон

Виды градиентных материалов:

1. Объемные материалы и покрытия, однородные по химическому составу, но с изменяющейся макро-и микроструктурой.
2. Объемные материалы с плавно меняющейся концентрацией компонентов, т. е. с отсутствием резкой границы раздела между областями с различными свойствами.
3. Объемные слоистые материалы и покрытия с переменным химическими/или фазовым составом.
4. Композиционные или однофазные материалы, функциональные свойства которых систематически изменяются по объему или по одному из размерных параметров частицы, пленки или объемного образца.

Основные этапы создания или выбора материала:

- анализ параметров и режимов работы изделия;
- анализ конструкции (устройства) и совместного действие узлов;
- анализ возможной технологии изготовления изделия;
- изучение существующих или применяемых материалов в данной области техники;
- формулирование требований к материалу и его свойствам с учетом и применением законов неоднородности;
- собственно выбор материала.

Необходимость получения ФГМ:

1. В современных условиях требования к свойствам конструкционных материалов становятся все более жесткими. Особенно это касается материалов аэрокосмической техники, ядерной энергетики, двигателестроения и других отраслей, отличающихся крайне неблагоприятными, экстремальными условиями эксплуатации ответственных деталей, элементов конструкций и агрегатов.

2. Предъявляемые требования однородности структурных характеристик материалов, еще недавно очевидные и обоснованные для большинства изделий независимо от условий эксплуатации и характера функциональных нагрузок, больше не являются приоритетными. Во многих случаях наличие градиентной структуры материала позволяет разрабатывать изделия с новыми, ранее неизвестными характеристиками.

Задачами разработки ФКМ являются:

1. Выявление новых свойств у уже известных традиционных материалов.

2. Улучшение комплекса свойств у традиционных материалов.
3. Создание новых материалов с особыми, зачастую уникальными, свойствами.

Конечная цель создания новых ФГМ является устранение границ раздела между слоями и получение градиентных зон, в которых структура, механические, физические и химические свойства материала непрерывно изменяются и не имеют скачкообразных переходов. Таким образом, эти материалы должны будут обладать свойствами, превосходящими свойства как однородных, так и композиционных материалов.

Тема 1.2. Классификация ФГМ

Характеристики градиентных структур

ФГМ состоят из двух или более компонентов и характеризуются композиционным градиентом от одного компонента к другому. Свойства ФГМ не однородны, а определенным образом изменяются в его объеме. Постепенное изменение свойств компонентов позволяет получать новые материалы с более широким спектром применения по сравнению с традиционными композитами.

Протяженность структуры: пространственная, поверхностная.

Плавность перехода: дискретный, непрерывный.

Геометрия перехода: прямолинейная, криволинейная.

Характеристика перехода: структура, состав, свойства (рис. 1.14).

Основные типы градиентных структур

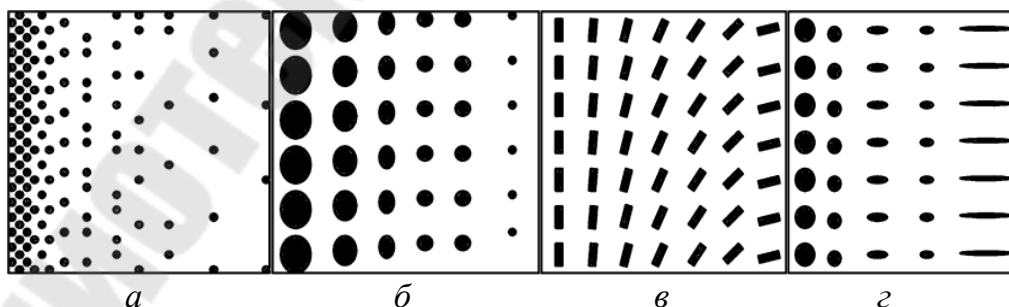


Рис. 1.14. Основные типы градиентных структур *a* – градиент концентрации; *б* – градиент размера; *в* – градиент ориентации; *г* – градиент формы

Градиентные структуры могут формироваться как в объеме (объемные ГС), так и на поверхности (поверхностные ГС) материала.

К объемным относятся: сварные швы; диффузионные и ударно взрывные соединения; продукты само распространяющегося высокотемпературного синтеза; зоны локализации деформации. Градиентность свойств по объему материалов может быть реализована изменением степени сшивки (для полимеров), степени наполнения, а по поверхности – варьированием, например, степени модификации (рис. 1.15). Равномерность изменения этих характеристик обуславливает равномерность варьирования свойств, а неравномерность — соответствующий скачкообразный вид зависимости свойств от состава или структуры. Основная сфера использования – материалы и устройства, работающие в экстремальных условиях (значительные градиенты механических нагрузок и температуры).

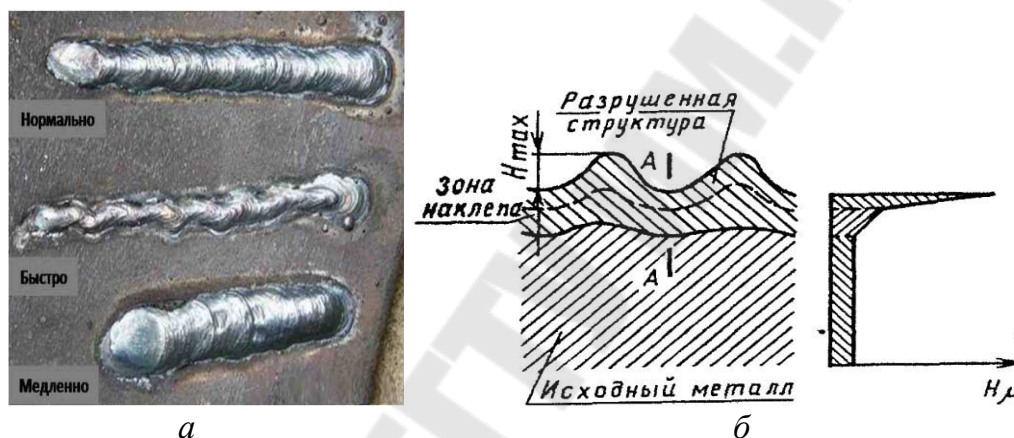


Рис. 1.15. Виды поверхностных градиентных структур: внешний вид (а), схема (б)

К поверхностным следует отнести ГС: возникшие при трении или окислении; сформировавшиеся в результате насыщения поверхности различными элементами внедрения (цементация, азотирование, борирование и т. д.) или элементами замещения (золочение, серебрение, хромирование, никелирование и т. д.) (рис. 1.16); возникшие в результате поверхностного наклепа или других методов механического упрочнения поверхности; сформировавшиеся в результате ультразвуковой обработки поверхности; возникшие после воздействия ударных волн, электронных пучков, мощных ионных пучков, интенсивных плазменных потоков, вследствие лазерного воздействия или воздействия мощным СВЧ-излучением, а также в плазме газового разряда; сформировавшиеся в результате магнетронного напыления.



Рис. 1.16. Структурный градиент после обработки стали

Градиентные структуры возникают не только в результате различных видов воздействия на поверхность материала, но и при объемных способах обработки материала, например, при ковке, прокатке, волочении, штамповке и пр. Причем степень распространения градиентных структур в этом случае может быть даже больше, чем при поверхностном воздействии (рис. 1.17). При прокатке градиентные структуры возникают как в прокатываемом материале, так и в валках прокатного стана. Градиентные структуры, формирующиеся при пластической деформации возникают при резкой асимметрии пластической деформации, т. е. при одностороннем воздействии на материал.

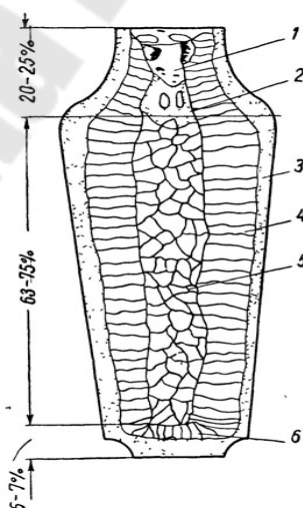


Рис. 1.17. Схема строения стального слитка:

- 1 – мелкозернистая корка; 2 – столбчатые кристаллы (дендриты);
 3 – крупные равноосные кристаллы; 4 – усадочная раковина

В этих структурах по мере удаления от поверхности изменяются такие характеристики, как фазовый состав, плотность дефектов и их организация (субструктура), размеры ячеек, фрагментов, субзерен и зерен. Одновременно в том же направлении изменяется концентрация легирующих элементов и примесей. По мере удаления от поверхности меняются температурноскоростные условия фазовых превращений и, соответственно, степень завершенности этих превращений. При этом меняются эксплуатационные технологические характеристики такие, как твердость и прочность, пластичность и коррозионная стойкость, внутренние напряжения и плотность трещин и пр. Изменение их с расстоянием от поверхности может подчиняться различным законам, которые являются, как правило, следствием нелинейного поведения системы. Для нелинейных систем типичными являются градиентные структуры, в которых с расстоянием от поверхности могут изменяться не только величина градиента, но и его знак (рис. 1.18).

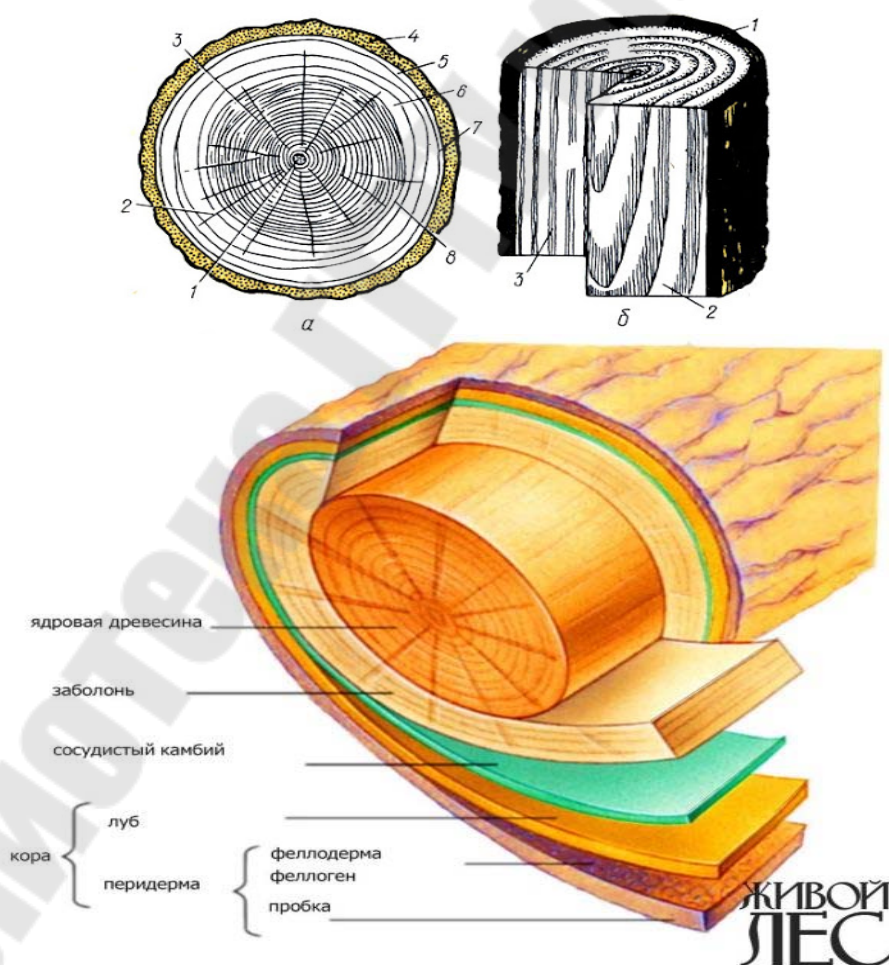


Рис. 1.18. Градиентная структура древесины

Тема 1.3. Проблемы получения и использования ФГМ

Компактные поверхностно- или объемно модифицированные материалы за счет структурной неоднородности и заданного распределения физико-механических свойств находят широкое применение в материалах, имеющих повышенные термомеханические характеристики. Чаще всего при получении ФГМ технического назначения применяют технологии: формование, спекание, напыление, наплавка и осаждение дисперсных материалов (порошков). Порошковые ФГМ, сформированные из частиц, отличающихся по составу, концентрации, структуре и морфологии поверхности, обладают рядом преимуществ, среди которых сочетание прочности металлов и ударной вязкости твердых сплавов, твердости керамики и коррозионной стойкости полимеров. Технологии порошковой металлургии отличаются широкой номенклатурой химических составов, размеров и свойств используемых порошков, возможностью получения широкого диапазона размеров градиентных зон (от десятков микрон при напылении, до десятков и сотен миллиметров – при формовании и спекании) (рис. 1.19).

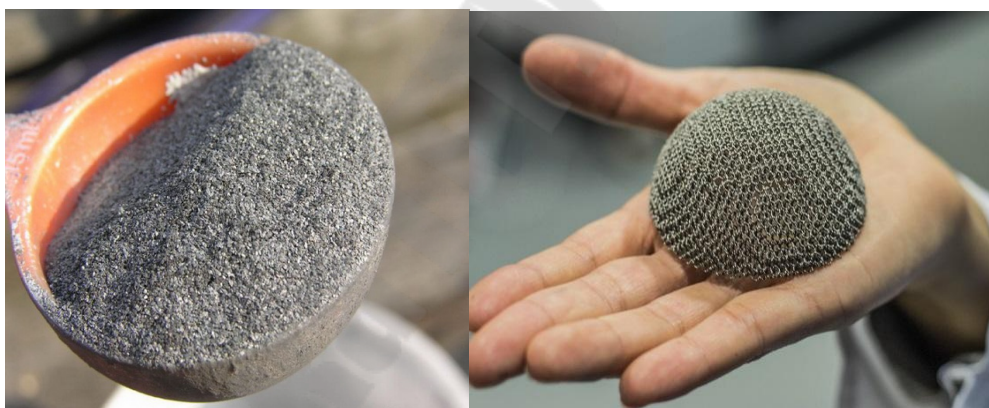


Рис. 1.19. Порошковый материал и изделие из него

Проблемы импульсных методов.

Наиболее эффективными с точки зрения затрат энергии являются импульсные методы воздействия, при которых энергия, передаваемая веществу, соизмерима с энергией межатомных связей в обрабатываемом материале. Импульсное воздействие позволяет за короткое время обеспечить существенный эффект локального изменения структуры и свойств материала. Импульсные методы создают взаимосвязанное силовое, тепловое и деформационное воздействие в обрабатываемом материале, сильно различающееся по технологии и мас-

штабу энергопередачи. Самыми мощными являются взрывное и ударное нагружения (энергия воздействия порядка 100 кДж), затем следуют электро- и магнитно-импульсные методы (~10 кДж), затем лучевые методы (~1 кДж). Наибольший технологический эффект достигается при взрывных и ударных нагрузках, создающих высокие локальные давления, температуры и скорости деформирования в обрабатываемых материалах.

Эти методы воздействия не всегда позволяют обеспечить эффективность мероприятий по охране труда и по предотвращению нанесения ущерба окружающей среде.

Проблемы других методов.

Некоторые методы получения ФГМ предполагают применение целенаправленного силового, термического, радиационного, электрохимического или электрофизического воздействия, приводящего к изменению структуры, химического и фазового состава материала. Для их практической реализации требуется применение сложного энергонасыщенного оборудования. Эти методы характеризуются низкой производительностью, отсутствием возможности осуществлять дозирование и глубину проникновения энергии в материал, управлять концентрированными силовыми и термическими потоками энергии, что приводит к ее излишнему расходованию.

Интенсивно развиваются перспективные методы электрофизического воздействия основаны на использовании специфических физических эффектов, возникающих при протекании электрического тока (лазерное, электронное или микроволновое излучение, потоки плазмы, электромагнитные поля, ударные волны) (рис. 1.20), аддитивные технологии получения порошковых ФГМ связанные с использованием лазерных, плазменных или электронных пучков в качестве источника энергии. Основными преимуществами электрофизических методов является возможность концентрации энергетического воздействия и широкого варьирования глубины проникновения энергии в материал. Но их применение для получения ФГМ не всегда эффективно. Это связано, прежде всего со сложностью дозирования мощных потоков энергии в процессе электрофизического воздействия и избирательного управления тепловыми и силовыми полями, что необходимо для получения непрерывного градиентного распределения свойств и устранения возникающих зон напряжений.

Проблемы покрытий:

- образование производных основного материала (оксидов, нитридов, карбидов,
- структурные изменения,
- возникновение высоких термомеханических напряжений вследствие разности коэффициентов термического расширения подложки и наносимого покрытия.

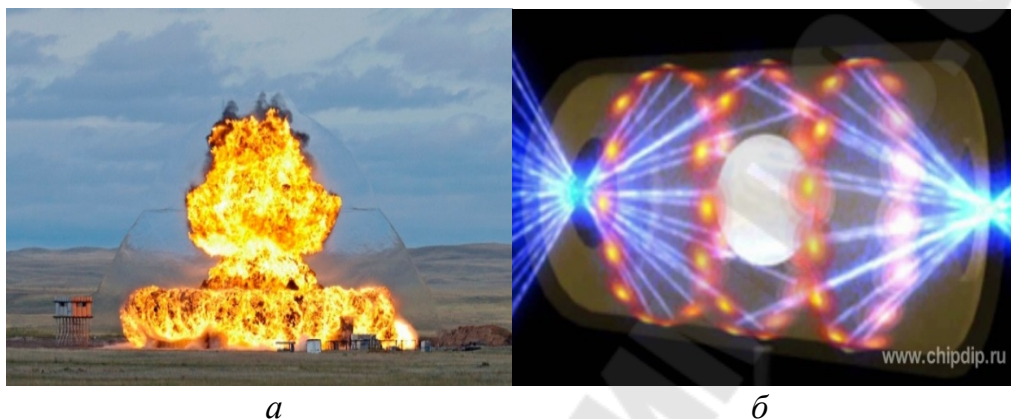


Рис. 1.20. Высокоимпульсные методы формирования ФГМ: взрыв (а), плазма (б)

Эти явления значительно снижают качество материала и прочность адгезии основного материала к подложке и когезию нанесенного слоя.

Особые сложности возникают при нанесении неравновесных, химически активных материалов. При температуре (0,4-0,6) от температуры плавления металла или сплава происходит деградация исходной структуры, возникновение хрупких фаз, образование сложных окислов. Это приводит к заметному снижению технологических и эксплуатационных свойств покрытия и изделия в целом. Поэтому в последнее время идут интенсивные поиски низкотемпературных методов формирования функциональных покрытий.

Общие проблемы:

- есть очевидный прогресс в области ФГМ и существенный рост исследований за последние годы, но практически нет опубликованных разработок, направленных на теоретическое исследование и развитие принципов ФГМ;
- накоплен обширный опытный материал, который не может должным образом использоваться из-за недостаточной теоретической базы;

– в большей части работ исследуется, главным образом, определенный метод, который использовался для специфического изготовления ФГМ, например, химическое осаждение из пара, плазменное напыление, и др.

– по своей природе, ФГМ являются пространственно-ограниченными структурами, и уже поэтому они обладают уникальными свойствами, не присущими ни отдельным атомам (или частицам), ни объемному гомогенному материалу;

– эти системы находятся в неравновесном состоянии, где традиционные методы решения задач термодинамики и физики конденсированных сред неприменимы.

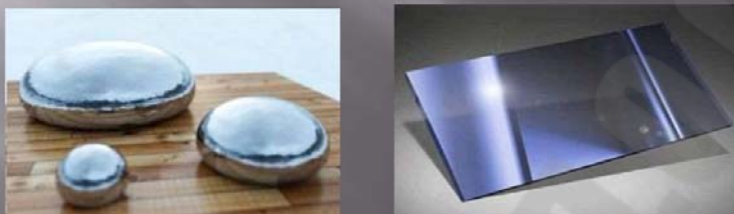
Тема 1.4. Области применения ФГМ

Большинство природных материалов обладает прекрасными физико-механическими свойствами (высокая прочность, низкий удельный вес и т. п.) и входит в состав природных конструкций, обладающих уникальными эксплуатационными характеристиками (длительная стойкость к переменным нагрузкам, умение подстраиваться к изменяющимся внешним условиям и т. п.). Известно, что эти материалы являются функционально-градиентными в гораздо большей степени, чем любые искусственные материалы, созданные человеком.

Аморфные металлические сплавы (АМС)

Впервые для коммерческих целей аморфные металлы были использованы в 2003 г. для создания техники Министерства обороны США, медицинского оборудования, и даже для создания спортивных товаров, таких как теннисные ракетки и клюшки для гольфа. Широкое распространение аморфных металлов в различных сферах ограничивается лишь тем, что это не всегда является целесообразным с экономической точки зрения из-за относительно высокой стоимости получения сплавов (рис. 1.21, а, в).

В оборонной промышленности при производстве защитных бронированных ограждений используются прослойки из аморфных сплавов на основе алюминия для погашения энергии пробивающего снаряда за счет высокой вязкости разрушения таких прослоек.



а

Благодаря своим магнитным свойствам аморфные металлы используются при производстве магнитных экранов, считывающих головок (аудио- и видеоманитофонов, накопителей информации), трансформаторов и других устройств.

Низкая зависимость сопротивления некоторых аморфных металлов от температуры позволяет использовать их в качестве эталонных резисторов.



б

Рис. 1.21. Примеры использования АМС

Композиты

Применение композитов целесообразно в самых разных сферах, но наиболее эффективно оно в отраслях, связанных с высокими технологиями. Например, сегодня ни один летательный аппарат не создается без использования композитов, а в некоторых из них используется порядка 60 % полимерных композитов. В этих композитах

в качестве наполнителей выступают в основном синтетические волокна – жгуты, нити, ткани, бумага. Среди особенных свойств этих полимеров можно отметить низкую плотность, легкость по сравнению со стекло- и углепластиками, высокую прочность при растяжении и высокое сопротивление ударам и динамическим нагрузкам. Этот композиционный материал широко используется в таких сферах, как машино-, судо-, автостроение, при производстве космической техники, химическом машиностроении.

Металлокерамика

Применение металлокерамики представлено на рис. 1.22.



Рис. 1.22. Примеры использования металлокерамики

Твердые и сверхтвердые сплавы

Материалы высокой твердости используются главным образом в механизмах, подверженных абразивному изнашиванию.

Из простых веществ большой твердостью обладают лишь алмазы и бор.

подавляющее большинство веществ высокой твердости – тугоплавкие химические соединения (карбиды, нитриды, бориды, силициды).

Из-за высокой хрупкости твердых соединений и трудности их обработки изготовление деталей из них в большинстве случаев нецелесообразно или экономически невыгодно. Основная область их применения – твердые составляющие композиционных материалов и покрытия, наносимые разными способами.

Сверхтвердые материалы (СТКМ) — группа веществ, обладающих высочайшей твердостью, к которой относят материалы, твердость и износостойчивость которых превышает твердость и износостойчивость твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и титана с кобальтовой связкой карбидтитановых сплавов на никель-молибденовой связке. Широко применяемые сверхтвердые материалы: электрокорунд, победит, оксид циркония, карбид кремния, карбид бора, боразон, диборид рения, алмаз.

Сверхтвердые вещества имеют широкий спектр применения – станкостроение, ювелирное дело, разработка месторождений, они используются при резке, полировании, шлифовании, бурении (рис. 1.23).



Рис. 1.23. Примеры использования СТКМ

Применение СТКМ

Закаленные и сырые чугуны

Блоки двигателей
Тормозные системы
Детали сцепления
Корпусы коробок передач
Детали насосов
Валы
Колеса
Суперсплавы

Лопасты турбин
Валы двигателя
Лопатки турбин
Турбины
Корпусы

Неметаллические материалы

Дерево и композиты на его основе
Современные композиционные материалы: карбон, графит-эпоксидная смола, стекловолокнистые материалы

Пористые сплавы

Применение пористых сплавов возможно в качестве материалов для облегченных строительных деталей, теплообменников, фильтров, звукопоглотителей. При достижении высокой пористости материала плотность его можно снизить до уровня плотности воды и даже ниже. Это означает, что материал не будет тонуть. Использование подобных материалов в судостроении обеспечит непотопляемость даже в случае пробоев в корпусе.

Монокристаллические материалы (металлы и сплавы)

Большое промышленное значение имеют монокристаллы полупроводниковых и диэлектрических материалов, выращиваемые в специальных условиях. В частности, монокристаллы кремния и искусственных сплавов элементов третьей группы с элементами пятой группы таблицы Менделеева, например, GaAs – арсенид галлия, являются основой современной твердотельной электроники.

Закаленные стали

Шестерни
Механизмы передач
Детали трансмиссии
Валы
Элементы рулевого управления
Подшипники

Цветные металлы и твердые сплавы

Сплавы с высоким и низким содержанием Si/Al
Композиционные материалы на основе алюминия
Сплавы на основе меди
Твердые сплавы

Разработка месторождений (бурение)

Руды
Природный газ
Нефть
Сланцы

Сверхчистые материалы (металлы и сплавы)

Наиболее перспективные направления:

1. Получение фольги, листа, труб и изделий более сложной формы из труднообрабатываемых материалов (например, бериллия).
2. Осаждение массивных заготовок (более 100 кг) известных высокопрочных материалов, сверхчистых металлов, необходимых для изготовления многофункциональных сплавов и материалов, используемых в высокоэффективной полупроводниковой отрасли.

Механические и физические свойства сплавов на основе железа, никеля и других указанных элементов, особенно свойства различных жаропрочных сплавов, в значительной степени определяются чистотой исходных материалов. Хорошо известно, что неметаллические включения и ряд примесей, образующих легкоплавкие эвтектики, резко ухудшают многие свойства сплавов: пластичность, жаропрочность, коррозионную стойкость и др. Особенно вредными примесями во всех указанных металлах являются свинец, висмут, кадмий, сера, фосфор, азот и кислород. В связи с этим получение чистых металлов представляет исключительный интерес как с точки зрения исследования их свойств, так и для изучения влияния легирующих добавок на изменение свойств сплавов. Чистые металлы необходимы в вакуумной технике для изготовления электродов, для анодов рентгеновских трубок и для производства некоторых деталей ионных приборов. Чистое железо почти не взаимодействует с парами ртути. Оно может быть использовано в трубках с оксидными катодами, крайне чувствительными к малейшим загрязнениям. Чистое железо имеет высокую магнитную проницаемость, что позволяет использовать его для экранирования магнитных полей. Никель высокой чистоты необходим для нанесения покрытий на различные тугоплавкие металлы. Значительное количество чистых металлов 4-го периода потребляется химической промышленностью для изготовления различных соединений.

Низкий коэффициент поглощения бериллием энергии излучения используется при изготовлении выходных окон в рентгеновских трубках, входных окон в детекторах излучений, электрофизической аппаратуре.

Опытный криотрансформатор с обмоткой из длинномерной проволоки из высокочистого бериллия пригодной для использования в гиперпроводящих системах.

Бериллий, обладающий уникальными физико-механическими свойствами, стал конструкционным материалом для техники XXI в. —

экспериментального термоядерного реактора ITER, James Webb Space телескопа, высокоскоростных сканирующих устройств, тормозных авиационных систем, лазерной авионики, научного и медицинского приборостроения, перспективен для гиперзвуковой авиации и космических летательных аппаратов.

Сплавы с эффектом памяти. В аэрокосмической промышленности сплавы с памятью формы используются для разработки легких, тихих и эффективных конструкций, а это три важнейших фактора в проектировании летательных аппаратов. Эти устройства являются аустенитными при нормальной для них температуре и превращаются в мартенситные (и принимают требуемую форму) при охлаждении благодаря изменению температуры под действием воздушного потока вокруг летательного аппарата или даже смене температуры окружающей среды во время обычного полета.

Изменение температуры, вызывающее фазовый переход, можно обеспечить разными способами. В устройстве из сплава с памятью формы может присутствовать нагревающий его электронный компонент, или же изменение температуры можно вызвать подачей излишка воздуха из других частей летательного аппарата.

Более актуальное техническое усовершенствование с использованием материалов с памятью формы для летательных аппаратов — это крыло изменяемой формы. Сплавы с памятью формы используются для разработки адаптирующегося крыла самолета, которое может изгибаться и менять форму во время полета (рис. 1.24).



Рис. 1.24. Пример применения сплавов с памятью формы в самолетостроении

Сплавы с памятью формы также оказываются полезными для автомобилей, хотя это больше касается комфорта и простоты использования, чем эксплуатационных характеристик. Например, в некоторых легковых автомобилях имеется клапан из сплава с памятью формы для пневматических камер в сиденьях. При нажатии с определенным усилием элемент поддержки поясницы принимает форму, соответствующую спине водителя или пассажира.

Сплавы с памятью формы используются и для конструирования приводов, с помощью которых становится проще закрывать багажник автомобиля, а также клапанов ограничения шума, вибрации и жесткости (NVH) для контроля шума и вибрации двигателей (что является важным показателем в автомобилестроении).

Ученые из NASA создали новый тип не прокалываемых сверхупругих шин, которые способны быстро восстанавливать форму после деформации (рис. 1.25).



Рис. 1.25. Пример применения сплавов с памятью формы в автомобилестроении

Шины под названием SMA Spring Tire создавались не для простых автомобилей, а для установки на марсианские и лунные аппараты следующего поколения. Тем не менее, разработчики уверены, что новинку также можно использовать как замену традиционным пневматическим покрышкам. Новый тип шин для марсоходов и луноходов весит менее 9 кг, но может выдерживать нагрузку в 75 кг и экстремальные температуры. Они сплетены как кольчуга из сплава никель-титана с большим пределом текучести, также известного как нитинол. Этот материал является лидером среди сплавов с эффектом памяти формы – нитинол может полностью восстанавливаться после 10-процентной деформации. Подобная покрышка выдерживает внешнее напряжение в 30 раз большее, чем все остальные аналоги.

Компания Continental представила концептуальные «умные» шины, которые способны менять форму и подстраиваться под дорожные условия. Покрышки выполнены из токопроводящей резиновой смеси с интегрированными датчиками глубины протектора и микрокомпьютером, который меняет давление и пятно контакта в зависимости от условий: скользкая дорога, мокрая дорога, неровная дорога и стандартный.

Проектирование зданий – еще одна область применения сплавов с памятью формы. Например, стержни из сплавов с памятью формы в бетонных балках обеспечивают предварительное напряжение моста или здания. Изделия меньших размеров из материалов с памятью формы могут использоваться в качестве надежной арматуры трубопроводной сети.

Применение сплавов с памятью формы в области биомедицины может сократить необходимость хирургического вмешательства. Например, в артерии можно имплантировать специальные стенты, что является наименее инвазивным способом улучшить кровоток у пациентов с заболеваниями сердца. Микроприводы и искусственные мышцы в робототехнических протезах также состоят из материалов с памятью формы, что дает пациентам с ампутированными конечностями больше свободы движения. Более мелкие изделия из сплавов с памятью формы используются в ортодонтии, например для брекет-систем, и в оптометрии для изготовления очков. Оправы для очков из материала с памятью формы не требуется заменять, если они погнулись. Вместо этого их можно нагреть, и они вернуться в исходную форму.

При разработке конструкции или компонента из сплава с памятью формы необходимо учитывать ряд факторов и рисков. Основным недостатком сплавов с памятью формы является риск усталостного разрушения. Некоторые сплавы с памятью формы можно согнуть или деформировать только определенное количество раз, после чего они не смогут полностью принять исходную форму (или сломаются). Другой недостаток состоит в длительном периоде фазового изменения для некоторых сплавов. Время для возврата материала в исходную форму может быть долгим и непредсказуемым.

Жидкие кристаллы.

Применение жидких кристаллов представлено на рис. 1.26.

Применение жидких кристаллов

1. Одно из важных направлений использования жидких кристаллов — термография. Подбирая состав жидкокристаллического вещества, создают индикаторы для разных диапазонов температуры и для различных конструкций.



Цветной графический индикатор изменения температуры и влажности.



Цифровой ЖК индикатор температуры выхлопных газов



С помощью жидких кристаллов обнаруживают пары вредных химических соединений и опасные для здоровья человека гамма- и ультрафиолетовое излучения. На основе жидких кристаллов созданы измерители давления, детекторы ультразвука



Применение жидких кристаллов в медицине

По изменению цвета ЖК можно обнаружить скрытое воспаление и даже ОПУХОЛЬ

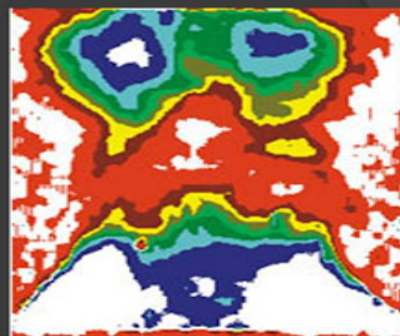


Рис. 1.26 Применение жидких кристаллов в приборах

Наноматериал

Применение наноматериалов. Наиболее популярная и передовая область нанотехнологий касается разработки новых наноматериалов на основе углерода. Графен, по существу, кристалл. Просто очень маленький – толщиной в одну молекулу атома углерода, но очень крепкий – в 200 раз прочнее стали. Использование графена как композитного материала позволит создать более легкие спутники и самолеты, заменить кремний в существующих транзисторах и создать баллистические транзисторы, придать пластмассе электропроводность и вообще усилить проводимость материалов, увеличить эффективность аккумуляторов.

Другой класс наноматериалов – аэрогели. Это гели, в которых жидкая фаза полностью замещена газообразной. Аэрогели обладают уникальной твердостью, прозрачностью и жаропрочность. При этом у них низкая плотность. Используются аэрогели в качестве нового поколения газовых и жидкостных фильтров, пока в основном на предприятиях. Пользуется популярностью новый материал и у NASA: в космосе его используют в качестве ловушки для космической пыли. Разработан проект производства взрывчатки из аэрогеля.

Военное применение нанотехнологий. Военные эксперты отмечают несколько основных направлений ведущихся разработок: создание вооружений с улучшенными конструкционными и оптическими показателями, создание новых средств радиационной, химической и биологической защиты и физиологически активных веществ. А также аэрозольных смесей для маскировки солдат и военной техники в боевых условиях.

Перспективное будущее для использования нанотехнологий открывается в медицине. Например, диагностика с использованием нанобиочипов в роли миниатюрных датчиков, отслеживающих концентрацию различных веществ в организме. Или маркеров для экспресс-анализов на различные заболевания. Но особое будущее отводят так называемой наноупаковке, доставляющей молекулы лекарства прямо к месту воспаления. Обычно после приема лекарство равномерно распределяется по тканям организма, но в случае онкобольных, например, препарат необходимо доставить прямо к опухоли. При этом необходимо защитить от воздействия химиотерапии здоровые клетки. Активно внедряемый сейчас адресный способ доставки лекарств в наноконтейнере должен уже в ближайшие годы повысить процент онкобольных, излечивающихся от рака терапевтическими методами.

Сегнетоэлектрики и пьезокерамика. Применение сегнетоэлектрики и пьезокерамики

Пьезоэлектрические элементы идеальны при использовании в качестве электромеханических преобразователей. Они преобразуют механическое воздействие в электрический потенциал, используя прямой пьезоэффект. Примерами могут служить искровые воспламенители нажимного и ударного типов, применяемые в разного рода зажигалках и поджигающих системах. Пьезокерамические датчики преобразуют механическую силу или движение в пропорциональный электрический сигнал, то есть также основаны на прямом пьезоэффекте. В условиях активного внедрения компьютерной техники датчики являются незаменимыми устройствами, позволяющими согласовывать механические системы с электронными системами контроля и управления. Пьезокерамические актюаторы (пьезоп приводы) Актюаторы строятся на принципе обратного пьезоэффекта и поэтому предназначены для преобразования электрических величин (напряжения или заряда) в механическое перемещение (сдвиг) рабочего тела.

Американские производители автомобильной техники активно используют устройства и узлы на базе пьезоэлектрической керамики: разнообразные датчики, пьезоп приводы сенсоры, актюаторы системы антиблокировки тормозов; пьезоп приводы системы подвески.

В настоящее время уровень развития техники определяется искусственно созданными материалами, например, ФГМ, свойства которых оцениваются не столько по их прочности, составу и структуре, сколько по способности выполнять заданные функции.

Функционально-градиентные материалы — сплавы, состоящие из твердых зерен карбидов, нитридов и боридов переходных металлов (карбид вольфрама, карбид титана, карбонитрид титана, диборид титана и т. д.), образующих прочный непрерывный каркас, и металлической связки (кобальт, никель, титан, алюминий и т. д.), содержание которой непрерывно изменяется в объеме материала. В результате ФГМ-материалы обладают свойствами как твердого сплава, так и металла, то есть имеют высокую твердость и большую ударную вязкость. Благодаря этим свойствам, а также высокой термической стойкости, ФГМ-сплавы могут эффективно использоваться в следующих областях: военная техника (бронезилеты и защита танков и вертолетов от пулевого и осколочного поражения); металлообработка (изготовление резцов для обработки труднообрабатываемых сталей и сплавов); горнодобывающая промышленность (резцы для бурения

скальных пород); перерабатывающая промышленность (облицовка измельчителей для размола твердых веществ) и т. д. (рис.1.27).

Практической реализации структуры ФГМ можно достигнуть, например, послойным прессованием твердосплавных пресс-порошков с различным содержанием металлической связки и различным размером зерна твердой фазы с последующим вакуумным спеканием. При этом будет наблюдаться массоперенос металлической связки в ходе жидкофазного спекания из слоя с большим размером зерна в слой с меньшим размером зерна, приводящий к градиенту содержания ее в сплаве. Это дает возможность управлять градиентом металл-связки в ФГМ-сплаве при помощи соотношения ее концентрации в прессуемых слоях.

В настоящее время области применения ФГМ ограничены технологическими возможностями получения, однако их востребованность постоянно увеличивается.



Рис. 1.27. Области применения ФГМ

Авиационно-космическая техника. Космос – очень агрессивная среда, находясь в которой автоматические и пилотируемые аппараты постоянно подвергаются опасности. Любая встреча с крупным осколком техногенного происхождения может стать причиной серьезной аварии, а столкновение с мелкими частицами космического мусора и метеорных тел может привести к повреждениям поверхности аппарата и сбоям в работе оборудования на его борту. Поэтому одна из приоритетных задач – исключить подобные ситуации, обеспечив надежность всех элементов и конструкций аппарата. Одно из направлений, которое активно развивается, – это создание уникальных слоистых материалов. Чем-то по своему строению они напоминают оболочки морских раковин. Главный принцип – это чередование слоев интер-

металлидов, способных задерживать крошечные летящие частицы, а также слоев титанового сплава.

ФГМ с градиентом тепловых свойств могут выдерживать без механических повреждений перепад температур в несколько тысяч градусов, что делает их незаменимыми при использовании в элементах тепловой защиты корпуса космических аппаратов, компонентах реактивных двигателей, солнечных батареях и т. п. По мере совершенствования технологий производства область применения ФГМ в аэрокосмической промышленности все более расширяется (рис.1.28).

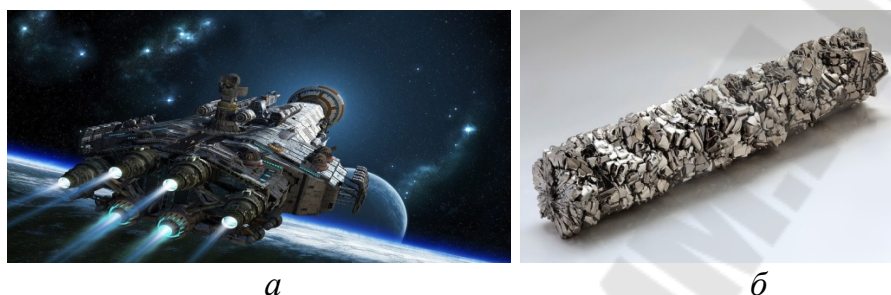


Рис. 1.28. Летательный аппарат (а) и один из материалов для него (б)

Автомобилестроение. В настоящее время использование ФГМ в автомобильной промышленности сдерживается их высокой стоимостью. ФГМ применяются там, где можно добиться ощутимого эффекта за счет увеличения экономичности, безопасности, уменьшения вредных выбросов, например, в свечах зажигания, камерах сгорания, зубчатых передачах и приводных валах, амортизаторах, маховиках, некоторых частях кузова, оконных стеклах и тормозах (рис.1.29).



Рис. 1.29. Детали автомобилестроения

Инструментальное производство. Развитие современной техники связано с повышением производительности оборудования, его

надежности и долговечности, что требует увеличения износостойкости обрабатывающего инструмента. При обработке материалов на стойкость обрабатывающего инструмента оказывают влияние различные условия работы, свойства обрабатываемого материала, среда обработки. Обеспечение стабильных эксплуатационных характеристик может быть достигнуто как путем создания объемных ФГМ, имеющих высокую прочность и пластичность, так и путем нанесения на инструмент защитных функциональных покрытий.

Биоматериалы. Биоматериалы должны быть спроектированы так, чтобы иметь переменные размеры пор и распределение пористости по сечению, что позволяет имплантировать их в организм человека, практически все органы и ткани которого имеют градиентно-пористую структуру. Такие биоматериалы используются, например, при восстановлении функций костного или связочного аппарата (рис. 1.30).



Рис. 1.30. Импланты

Бронезащита. Одной из важнейших характеристик ФГМ является способность ингибировать распространение трещины, что дает им преимущества при изготовлении элементов бронезащиты. ФГМ используются в оборонной промышленности для защиты людей и техники при производстве пуленепробиваемых жилетов, шлемов, щитов, бронезащиты корпусов и топливных баков автомобилей и авиационной техники (рис. 1.31).



Рис. 1.31. Изделия бронезащиты

Энергетика. Различные отрасли энергетики постоянно нуждаются в ФГМ для повышения эффективности некоторых видов оборудования, обеспечения его безопасности и сроков службы. К ним относятся элементы корпусов и топливные элементы ядерных реакторов, панели и элементы солнечных батарей, трубы и сосуды высокого давления, электроды, изоляторы, пьезоэлектрические и термоэлектрические преобразователи, покрытия турбинных лопаток и теплозащитные покрытия.

Оптоэлектроника. Используя ФГМ, можно изготовить фотонные устройства, которые могут работать в широком спектральном диапазоне. В настоящее время градиентные материалы широко используются для просветляющих слоев, волокон, линз и других пассивных элементов из диэлектриков. Например, модуляция показателя преломления может быть получена в таких компонентах за счет изменения состава материала. В полупроводниках градиентная функция может описывать энергетически запрещенную зону, показатель преломления, концентрацию и подвижность носителей, величину диффузии и другие свойства, которые влияют на параметры оптоэлектронных устройств (рис. 1.32).

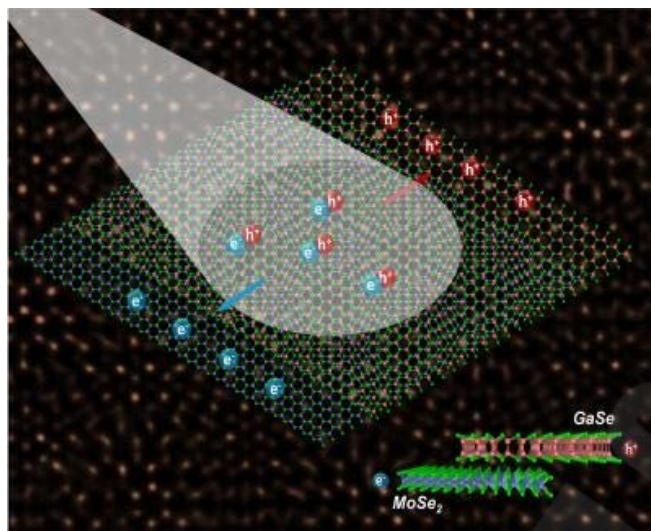


Рис. 1.32. ФГМ для оптоэлектроники

Фильтрующие материалы. Фильтры и пористые мембраны широко используются во всех областях для очистки воды, жидких и газообразных химических продуктов. Наибольший интерес представляют неорганические мембраны с градиентами структуры и свойств, обладающие высокими показателями термической и химической стойкости, механической прочности, тонкости очистки (рис. 1.33).



Рис. 1.33. Мембранные фильтры

Другие области применения. Применение ФГМ в микроэлектронике связано с использованием физических эффектов, возникающих в градиентных термоэлектрических, диэлектрических и пьезоэлектрических материалах и покрытиях, в производстве широкополосных ультразвуковых преобразователей, электродов твердотопливных элементов, диодов и светодиодов, термозащитных элементов с углеродными нанотрубками и т. д. В кораблестроении ФГМ применяют в элементах водолазных скафандров, сонарных куполах, композитных

трубопроводах и корпусах батискафов. ФГМ используются в спортивном снаряжении для гольфа, тенниса и лыжного спорта, в оборудовании для огнетушения и противопожарной защиты, в бритвенных лезвиях и оправках для очков, в корпусах и печатных платах для ноутбуков, в музыкальных инструментах, в комплектующих для томографии рентгеноскопии и многих других областях.

В настоящее время функционально-градиентные материалы тестируются для использования в технологии селективного лазерного плавления (SLM).

Используя различные параметры процесса SLM, ученые добились получения образцов материалов с направленной и кристаллической структурой, в которых в зависимости от изменения параметров воздействия изменялся размер зерен, их форма, ориентация. В зависимости от изменения структуры изменялись и механические характеристики, то есть физические свойства. При исследовании ученые использовали жаропрочный никелевый сплав Inconel 718, но как отмечают исследователи, подход и возможность управления структурообразованием может быть транслирована на другие материалы и изделия (рис. 1.34).



Рис. 1.34 SLM – технология

Раздел 2. Функционально-градиентные материалы

ФГМ – материал, сочетающий разнородные типы материалов и использующий преимущества каждого из них. Для большинства практических приложений ФГМ разрабатывается в виде покрытий, пленок, слоев, микроструктура и свойства которых изменяются по толщине.

Тема 2.1. Материалы с градиентом структуры

На рис. 2.1 представлена структура защитного покрытия гаджета.

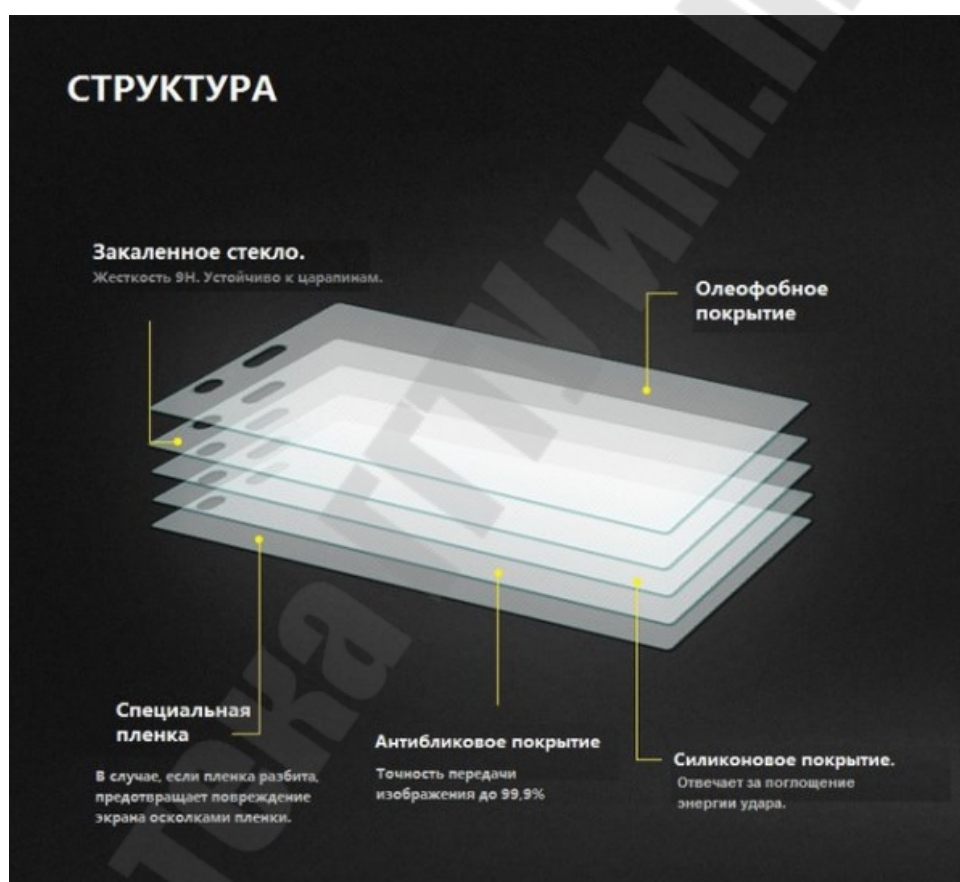


Рис. 2.1. Многослойное градиентное покрытие гаджета

Достоинства стеклянного защитного покрытия:

- экран гаджета не разбивается при падении; не искажается визуальная передача графики;
- не ухудшается чувствительность девайса;
- простота фиксации;

- отсутствие пузырей в отличие от пленок;
 - стойкость к ударам твердыми каменными и металлическими предметами;
 - пленка обладает свойствами:
 - упрочнение стекла;
 - ультрафиолетовый фильтр;
- энергосбережение.

Материалы с градиентом структуры (объемные материалы и покрытия, однородные по химическому составу, но с изменяющейся макро- и микроструктурой).

Материалы, в которых размер и форма отдельных компонентов могут варьироваться с изменением пространственного положения в объеме в соответствии с требуемыми функциями изделий.

Постепенное изменение распределения пор в ФГМ позволяет эффективнее поглощать энергию удара, обеспечивать теплоизоляцию, изменять скорость протекания процессов катализа, снижать электрические и термические напряжения. При разном размере пор градиент пористости создается путем пространственного изменения размеров или формы пор или того и другого.

Высокоэффективные фильтрующие элементы на основе полимерных микроволокнистых материалов на основе волокнообразующих полимеров для фильтров очистки природного газа, воздуха, гидравлических и турбинных масел, нефтепродуктов и др. органических жидкостей.

Материал фильтрующего слоя с градиентом размера пор по глубине от 0,3 мкм до 25 мкм, что позволяет совместить в одном фильтрующем элементе предварительный и финишный этапы фильтрации для систем очистки газа от механических частиц. Пылеулавливающие фильтроэлементы обладают значительно более высокими показателями грязеемкости, благодаря уникальной градиентной структуре волокнистопористого материала. В обычном однородном фильтровальном материале в процессе фильтрации участвует всего 15–20 % его толщины, тогда как в материале с градиентной структурой пор это уже почти 60 %, чем и обусловлена высокая грязеемкость такого материала (рис. 2.2).

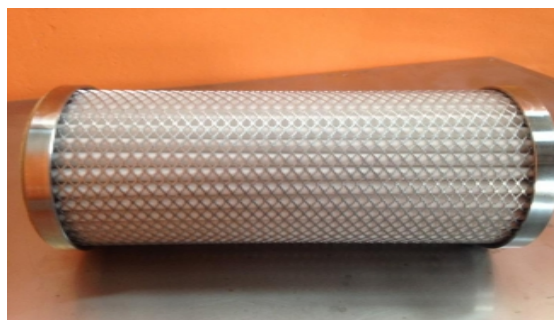


Рис. 2.2. Элементы фильтрующие волокнисто-пористые гофрированные (пылеулавливающие) для очистки природного газа от механических примесей.

Материал с градиентом структуры важен для биомедицинских применений, потому что должен заменить природный биологический материал, который, как правило, имеет функционально-градиентную структуру. Градиентная пористость также помогает уменьшить общий вес изделий без заметного снижения прочностных и упругих свойств материала. Материалы с градиентом структуры могут иметь изменяющуюся пористость при одинаковом или разном размере пор. При одинаковом размере пор градиент пористости возникает с ее изменением относительно пространственного положения в объеме материала. Разработка модели протеза бедренного сустава механические свойства которого соответствовали бы механическим свойствам бедренной кости. Так как протезы, изготовленные традиционными методами, сплошные по своей структуре, их жесткость по сравнению с жесткостью кости велика, что в процессе эксплуатации влечет за собой разрушение кости. Избежать подобных проблем позволит изготовление протеза с улучшенными механическими характеристиками. Особенностью строения бедренной кости является наличие двух типов областей, имеющих различную структуру, а, следовательно, и механические свойства. Следовательно, механические свойства ячеистых структур, которые будут составлять тело протеза, должны соответствовать механическим свойствам этих областей. Какие это будут структуры: их топология, толщины прутков, комбинации между собой, определялось путем проведения многовариантных исследований. Основными параметрами, по которым проводился подбор подходящих ячеистых структур: модуль упругости, размер пор, предел прочности. На рис. 2.3 показана разработанная модель протеза, она имеет градиентную плотность и соответствует механическим характеристикам обеих частей кости.

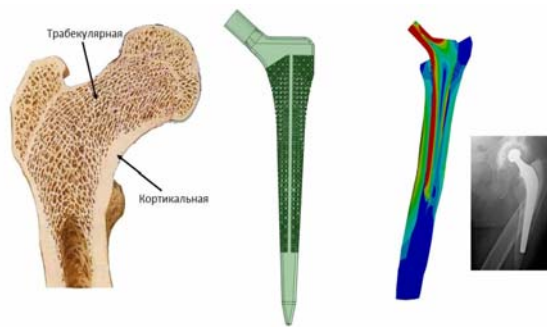


Рис. 2.3. Разработанная модель протеза

Градиент размеров компонентов может быть достигнут путем распределения по размерам частиц порошка, которые используются при создании порошковой композиции в процессе получения ФГМ. Градиент формы компонентов создается путем изменения параметров прикладываемого давления прессования или с использованием различных параметров спекания.

Одним из наиболее распространенных материалов с неоднородной структурой являются многослойные материалы, у которых каждый слой выполнен из порошков различного гранулометрического состава. Такие материалы (например, фильтрующие) имеют проницаемость, емкость и срок службы намного выше по сравнению с однослойными. Существует много способов изготовления многослойных материалов. Они различаются методом приложения давления, количеством прессуемых слоев, расположением слоев по отношению к оси прессования.

Тема 2.2. Материалы с градиентом химических, физических и механических свойств

К этому типу ФГМ относятся материалы с градиентом структуры, фазового или химического состава, который позволял бы получить свойства, закономерно изменяющиеся в каждой точке объема. Градиент свойств может быть достигнут, например, в процессе объемной термообработки при контролируемом наружном охлаждении материала с целью повышения твердости его поверхности. ФГМ с градиентом твердости находят свое применение в изделиях, которые должны иметь либо очень твердую поверхность, чтобы противостоять износу, либо жесткую сердцевину, чтобы противостоять сильным ударам, возникающим в процессе эксплуатации. Примером такого ти-

па ФГМ являются кулачки, зубчатые колеса, подшипники или валы, а также лопасти турбин.

Традиционным методом регулирования свойств по сечению полимерных материалов является нанесение полимера с одними свойствами на слой полимера с другими свойствами. Так называемое послойное нанесение представляет собой трудоемкий многостадийный процесс, который, к тому же, приводит к получению материалов с низкой межслоевой адгезией. Более перспективным представляется непрерывное изменение свойств по сечению, получаемое путем диффузии мономера в полимерную матрицу или применением саморасслаивающихся композиций. В результате образуется градиентный материал, обладающий неравномерным распределением (градиентом) состава и свойств по сечению.

Большая часть человеческого тела состоит из материалов с градиентом химических, физических и механических свойств, поэтому, например, материалы имплантатов для биомедицинского применения должны как можно ближе имитировать материалы человеческих органов, которые подвергаются замене или восстановлению для того, чтобы они могли нормально функционировать, не вступая в конфликт с окружающими тканями.

Под градиентными полимерными материалами понимают такие материалы, модуль упругости которых и другие физические характеристики постепенно меняются в пределах одного образца, не содержащего никаких границ раздела, слоев и т. д.

Очень важно, что свойства этих материалов как по толщине, так и по длине образца можно плавно менять. От мягкой резины до жесткого пластика, задавая требуемое распределение модуля упругости.

Для создания градиентных материалов с плавным изменением свойств можно использовать, различную степень полимеризации, наполнения, сшивки. Получение полимерных градиентных материалов осуществляется несколькими способами, наиболее распространенным из которых является метод диффузии мономера в частично заполимеризованную матрицу. Интересным и перспективным методом получения градиентных полимерных материалов является самопроизвольное расслаивание компонентов за счет их ограниченной совместимости.

Тема 2.3. Материалы с градиентом состава

Объемные материалы с плавно меняющейся концентрацией компонентов, т. е. с отсутствием резкой границы раздела между областями с различными свойствами (рис. 2.4).

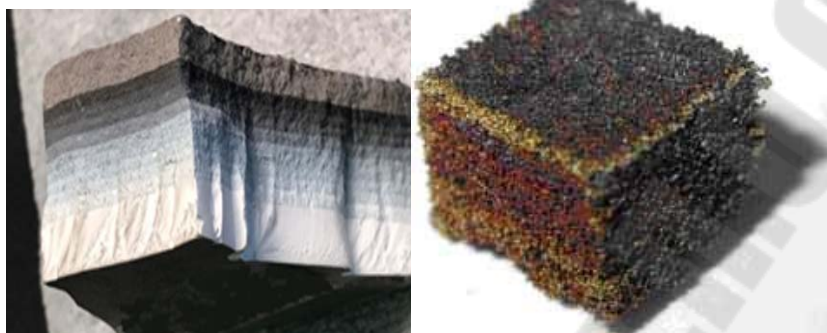


Рис. 2.4 ФГМ с плавно меняющейся концентрацией компонентов

К этому типу ФГМ относятся материалы, в которых химический состав постепенно изменяется в зависимости от пространственного положения. Такие материалы могут быть одно- или многофазными. Однофазные ФГМ образуются в результате растворения химических элементов одной фазы в другой. Обычно это происходит во время процесса спекания. Постепенное изменение распределения химических элементов в одной фазе происходит в пределах диапазона состава и зависит от условий смешивания. Более часто возникает необходимость в производстве и применении ФГМ с многофазным химическим составом. Образование различных фаз зависит от соотношений количества химических веществ и условий получения, таких как скорость охлаждения и финишная термообработка.

Раздел 3. Методы получения ФГМ

Процесс создания ФГМ состоит в определении закономерности распределения свойств отдельных компонентов (рис. 3.1). Задать величину градиента и закономерность его распределения в объеме материала можно как аналитически, так и численно с помощью совокупности структурных элементов, получивших название «максел». Множество макселов, определяющих местоположение и объемную долю каждого компонента материала, позволяет получить дискретное

описание изменения свойств в направлении градиента, которое можно аппроксимировать с помощью степенного ряда.

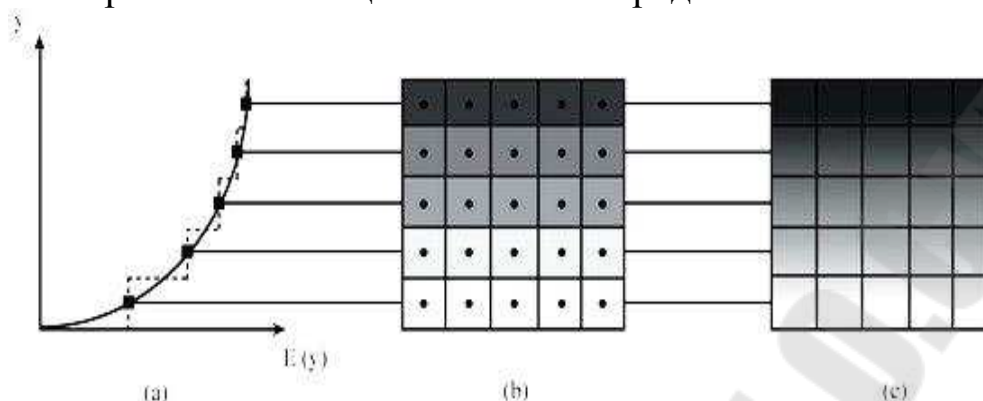


Рис. 3.1. Изменение свойств (модуля Юнга E) вдоль оси y при различном характере перехода структурных компонентов:
 а – закономерность изменения; б – дискретный переход;
 в – непрерывный переход

Для получения ФГМ применяются различные методы, которые можно объединить в несколько больших групп, к ним относятся:

- Формирование пространственных ФГМ: литье; уплотнение и консолидация, сварка в твердой фазе; послойный синтез.
- Формирование поверхностных ФГМ: напыление и наплавка; конденсация из газовой фазы; осаждение из суспензий и электролитов.
- Модифицирование однородных материалов: механическая и термомеханическая обработка; химико-термическая обработка; ионная имплантация; радиационное воздействие; электрофизическое и электрохимическое воздействие.

Пространственные ФГМ могут быть получены путем:

- диффузионного и ударно-взрывного соединения разнородных материалов;
- самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, спеканием разнородных порошков, локальной деформацией однородных материалов, например, при ковке, прокатке, волочении, штамповке и т. п.

Пленочные ФГМ получают при:

- электрохимическом нанесении покрытий (хромирование, никелирование, омеднение и т. д.), осаждении, напылении и наплавке порошковых частиц.

Поверхностно-модифицированные ФГМ могут образовываться при:

- трении или окислении; в результате насыщения поверхности различными элементами внедрения (цементация, азотирование, борирование и т. д.);

- в результате поверхностного наклепа при обработке давлением; при ультразвуковой обработке поверхности; под действием ударных волн, мощных электронных и ионных пучков, интенсивного лазерного, плазменного, радиационного или микроволнового воздействия.

В пленочных и поверхностно-модифицированных ФГМ по мере удаления от поверхности, а в пространственных – по одному или нескольким направлениям, в зависимости от температурно-скоростных условий фазовых превращений и степени их завершенности, могут изменяться такие характеристики, как:

- фазовый состав;
- плотность дефектов;
- размеры фрагментов, зерен;
- концентрация легирующих элементов и примесей.

Это влечет за собой изменения эксплуатационных и технологических характеристик таких, как:

- твердость;
- прочность;
- пластичность;
- коррозионная стойкость;
- внутренние напряжения и пр.

Градиентные структуры могут быть двух типов – непрерывные и дискретные.

В структуре непрерывного типа изменение состава или микроструктуры происходит плавно без скачкообразных переходов. В дискретных структурах, образованных, как правило, слоями порошков или листовых материалов, состав и/или микроструктура изменяются ступенчато, чередуются с границами, существующими между отдельными слоями.

Все известные технологии получения ФГМ обычно можно разделить на два этапа.

На первом этапе, называемом *градиация*, создается пространственная или поверхностно неоднородная структура. На втором этапе, называемом *консолидация*, происходит фиксация этой структуры в ФГМ.

Градация может быть осуществлена несколькими способами, к которым относятся:

- конститутивные (присоединяющие);
- гомогенизирующие (объединяющие);
- сегрегационные (разделяющие) процессы.

Конститутивный процесс - постепенное наращивание градиентной структуры из материалов прекурсоров.

Гомогенизация – это процесс преобразования четких границ между несколькими материалами в плавные градиентные переходы при их взаимном перемещении.

Сегрегация заключается в преобразовании однородного материала в градиентный материал путем материального переноса, вызванного внешним полем, например, гравитационным или электрическим.

Процессы гомогенизации и сегрегации позволяют получить непрерывные градиенты, но имеют ограничения в отношении их типов.

Консолидация, обычно включает в себя процессы высушивания, спекания и затвердевания. Процессы консолидации должны выбираться таким образом, чтобы градиент не был нарушен или изменен неконтролируемым образом.

Тема 3.1. Методы формирования пространственных ФГМ

Методы литья – наиболее известные и хорошо изученные методы получения ФГМ, связанные с расплавлением одного или нескольких компонентов получаемого материала, и, так называемые «мокрые» методы литья, при которых используются смеси компонентов материала в виде суспензий.

- Метод центрифугирования расплава.
- Метод направленной кристаллизации.
- Литье намораживанием.
- Гетерофазное литье.
- Многокомпонентное литье.
- Литье со вспениванием.
- Метод центрифугирования суспензии.
- Метод инфильтрации (пропитки).
- Метод вакуумной инфильтрации.
- Метод фильтрации смеси частиц под давлением.
- Метод литья под давлением (шликерное литье).

- Метод многократной дифференцированной пропитки.
- Метод многократного литья и ламинирования лент.
- Метод центрифугирования суспензии и сушки вымораживанием.

- Метод получения градиентной химически или биологически разлагаемой фазы.

- Метод электроосаждения в полимерную матрицу.

Методы уплотнения и консолидации заключаются в формировании порошковых смесей с плавно или дискретно изменяющейся в объеме концентрацией, размерами, формой и ориентацией компонентов с последующим спеканием полученной формовки.

- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC).

- Метод послойного спекания.

- Метод спекания электрическим током.

- Метод спекания при микроволновом нагреве.

- Комбинированные методы.

Методы послойного синтеза относятся к группе сравнительно новых технологий. Они могут быть реализованы на основе лазерной стереолитографии (SLA), селективного лазерного спекания (SLS) или плавления (SLM), метода послойной наплавки – наиболее популярного (FDM) (рис. 3.2), производства ламинированных объектов (LOM) и трехмерной печати (3DP).

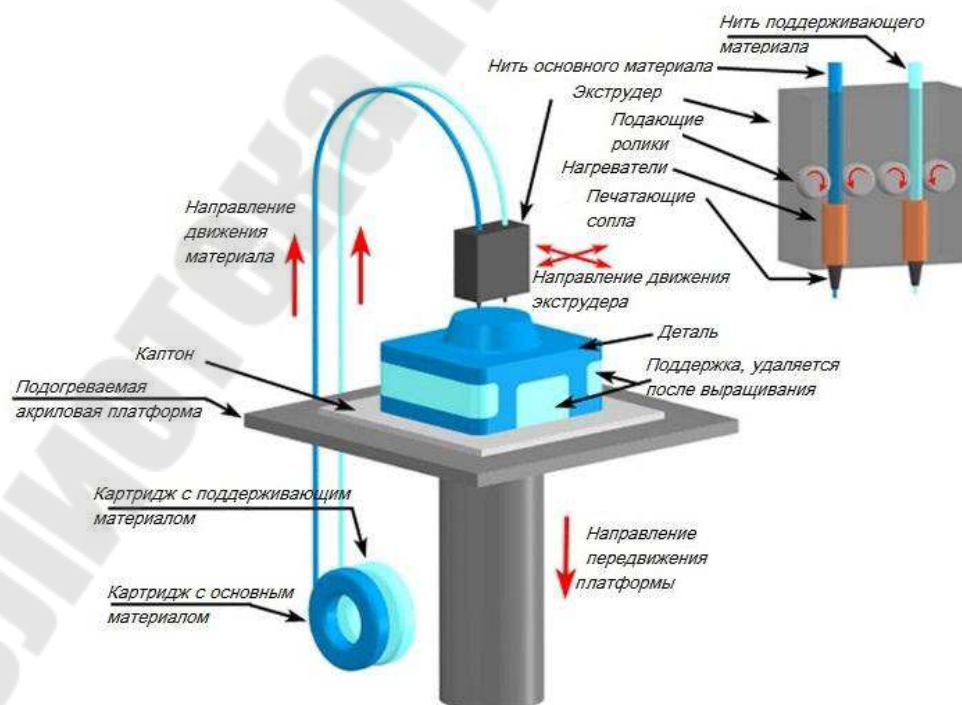


Рис. 3.2. FDM печать изделий

Все эти методы используют одни и те же основные пять шагов, а именно (рис. 3.3):

- создание компьютерной модели в одном из CAD-форматов;
- преобразование компьютерной модели в формат стереолитографии (STL-файл);
- виртуальная нарезка STL-файла на тонкие слои;
- послойное формование твердотельной модели из материалов в жидкой и твердой фазе под управлением компьютера;
- очистка и финишная обработка модели.



Рис. 3.3. Этапы 3-д производства деталей

Изготовление твердотельной модели обеспечивает получение контролируемых размеров пор, их формы, ориентации и распределения, включая иерархические и функционально градуированные структуры пор.

Тема 3.2. Методы формирования поверхностных ФГМ

Методы *напыления и наплавки* заключаются в нанесении на поверхность подложки слоев разогретых до температуры плавления частиц порошка или расплавленного металла.

Газотермическое напыление – метод, заключающийся в нагреве, диспергировании и переносе конденсированных частиц распыляемых газовым или плазменным потоком материалов для формирования на подложке слоев компонентов ФГМ необходимой толщины и последовательности. Под общим названием газотермическое напыление объединяют газопламенное напыление, высокоскоростное газопламенное напыление, детонационное напыление, плазменное напыление, напыление с оплавлением, электродуговая металлизация и акти-

вированная электродуговая металлизация. Метод *газотермического напыления* обеспечивает толщину покрытия от 20 мкм до нескольких миллиметров, в качестве материала в основном используются порошки самофлюсующихся сплавов никеля или кобальта, сплавов на основе железа, а также их смесей с соединениями тугоплавких металлов, нитридов, карбидов, оксидов, ультрадисперсных порошков и др., которые способствуют образованию упрочняющих фаз и улучшают структуру покрытия. Соединение напыляемого слоя с подложкой осуществляется преимущественно за счет механического сцепления напыляемых частиц с выступами и впадинами на поверхности основы, образованными предварительной обработкой. Наряду с очевидными достоинствами, данный процесс имеет и существенные недостатки. Так, например, достаточно высокая тепловая мощность газовой или плазменной струи препятствует использованию при напылении на детали малого размера и тонкостенных элементов ввиду опасности их перегрева и коробления. В связи с тем, что покрытия имеют низкую адгезию к подложке, разность между коэффициентами теплового расширения материалов подложки и материалов напыляемых слоев не должна превышать 20 %, что достигается за счет применения порошков, схожих по составу с материалом подложки.

Методом *плазменной наплавки* получают многолезвийный металлорежущий инструмент (концевые фрез и т. п.), а также режущие кромки дисковых и плоских ножей различного назначения. В качестве материалов для наплавки используют порошки быстрорежущих сталей, а также сплавов, содержащих ванадий. Процесс наплавки позволяет сравнительно легко регулировать энергетические, тепловые и газодинамические параметры струи плазмы в широких диапазонах, что в результате позволяет получить наплавленный слой с градиентом физико-химических и механических свойств.

Используя *метод детонационного напыления*, получали ФГМ виде многослойных покрытий NiCrAlY/ZrO_2 с градиентом состава по толщине. На границах полученных материалов наблюдалась тонкодисперсная смешанная микроструктура металлических и керамических фаз при отсутствии видимых переходов. Однако отмечено, что при температуре более 750 °С напряжения, вызванные перекристаллизацией, способствовали распространению трещин и разрушению ФГМ на границе раздела.

Метод *сверхзвукового холодного газодинамического напыления* основан на эффекте образования прочного металлического слоя при

набегании двухфазного (твердое тело-газ) сверхзвукового (до 2–3 скоростей звука) потока на нормально расположенную поверхность подложки. При ударах нерасплавленных частиц порошка о подложку происходит их пластическая деформация, кинетическая энергия частиц преобразуется в тепло и, частично, в энергию связи с подложкой, обеспечивая формирование сплошного слоя, что обеспечивает получение покрытия с минимальными температурными напряжениями без сквозных пор и микротрещин и обуславливает высокие электропроводящие, антикоррозионные и прочностные свойства. Основной особенностью метода является отсутствие высоких температур в процессе формирования металлических покрытий. Методом холодного газодинамического напыления могут быть получены покрытия из большинства металлов и сплавов (алюминий, медь, никель, кобальт, ванадий, железо, цинк и др.), а также из смесей металлических порошков с различными порошками твердых керамических материалов (нитридов, карбидов и др.) на различные подложки из металлов и диэлектриков. Этот метод открывает возможности создания принципиально новых ФГМ, например, неравновесных материалов из сплавов с аморфной, микрокристаллической и нанокристаллической структурой, а также интерметаллидных и квазикристаллических композиций. Отсутствие существенного нагрева частиц и связанных с ним процессов высокотемпературного окисления, фазовых переходов, позволят получать покрытия со свойствами, близкими к свойствам материала исходных частиц, а также композиционные покрытия из механической смеси порошков, значительно различающихся по физико-термическим свойствам. В то же время получаемые покрытия имеют низкую адгезию к подложке, слабое взаимодействие между частицами порошков покрытия и низкую стойкость к воздействию знакопеременных нагрузок.

Электронно-лучевая наплавка представляет собой метод получения ФГМ нанесением порошковых слоев и характеризуется высокими градиентами температуры во время затвердевания, что приводит к образованию очень тонкой микроструктуры, которая на несколько порядков меньше, чем в традиционном литом материале.

Практическое использование метода показало перспективы регулирования структуры и фазового состава слоя из предварительно легированного и распыленного порошка суперсплава CMSX-4 на основе никеля. Электронно-лучевая обработка поверхности аустенит-

ной стали 20Х23Н18 позволила получить градиенты структуры и фазового состава, увеличившие усталостный ресурс в 2,1 раза.

Лазерная наплавка применяется для нанесения покрытий с использованием непрерывного или импульсного лазерного излучения. Позволяет осуществлять нанесение на подложку одного или нескольких слоев разнородных материалов и их соединение в процессе нагрева лазерным лучом. Отмечается градиентное распределение и прочность сцепления слоев сплава WC-NiSiB, нанесенных методом лазерной наплавки. Шероховатость поверхности и геометрические свойства получаемых функционально-градиентных слоев можно контролировать, регулируя ввод тепла в процессе лазерной наплавки. Импульсно-периодический YAG: Nd лазер с длиной волны 1,06 мкм является наиболее предпочтительным источником для селективного лазерного плавления слоев толщиной не менее 70 мкм с заранее определенным составом порошковых компонентов без видимых нарушений непрерывности границ между ними. Мощный YAG: Nd лазер использовался также при лазерной наплавке слоев из сплава никеля и циркония. Полученный материал имел среднюю пористость 0,34 % с постепенным изменением состава между слоями без каких-либо серьезных дефектов в переходных зонах. Для реализации метода лазерной наплавки в основном используются три процесса: лазерная наплавка (LC), лазерное напыление (LENS) и селективное лазерное плавление (SLM). Эти процессы характеризуются малой длительностью лазерного воздействия, особенно при изготовлении металлических изделий, и быстрым затвердеванием созданных слоев ФГМ. Метод лазерной наплавки считается одним из наиболее перспективных для получения функционально-градиентных покрытий, однако все еще существуют ограничения для его широкого применения, такие как высокая стоимость оборудования и материалов, высокий процент отходов в виде неиспользованных загрязненных смесей порошков.

Электродуговая и электроконтактная наплавка заключается в нагреве наплавляемого материала и поверхности основы импульсами электрического тока и их совместной пластической деформации, обеспечивающей образование прочной диффузионной связи. В зависимости от режимов нагрева, параметров технологического процесса и состава применяемых материалов электрический нагрев позволяет осуществлять наплавку или твердофазное припекание функциональных слоев. Стабилизация свойств по длине упрочняемой поверхности достигается регулированием температурного режима в зоне наплавки,

а однородность свойств по ширине обеспечивается техническими решениями, создающими благоприятные условия для формирования припекаемого слоя. Достоинство метода – возможность нанесения покрытия большой толщины, высокая производительность, относительная простота конструкции оборудования, отсутствие ограничений на размеры деталей. Основными недостатками являются значительные градиенты температуры, приводящие к деформации изделий, а также к нежелательным, а в ряде случаев недопустимым структурным изменениям и, как следствие, к разупрочнению. Разнотолщинность наплавляемого слоя может составлять до нескольких миллиметров, а его поверхность имеет неравномерную твердость. Электродуговая наплавка сопровождается интенсивным световым излучением, загрязняет атмосферу вредными газами.

Индукционная наплавка заключается в поверхностном разогреве основы, на которую нанесен слой порошка, вихревыми токами, наведенными с помощью индуктора. Разработаны методы введения в состав исходной порошковой шихты высокотвердых керамических наночастиц тугоплавких соединений, обеспечивающих диспергирования структурных составляющих и их заданное распределение по объему. Недостатки метода заключаются в необходимости изготовления индукторов, повторяющих форму обрабатываемой поверхности, и в наличии значительных градиентов температуры, приводящих к деформации изделий.

Осаждение из газовой фазы представляет собой процесс, при котором компоненты функциональных покрытий, находящиеся в газовой фазе, конденсируются с образованием твердого материала. Метод осаждения из газовой фазы подразделяется на два процесса:

- 1) *химическое осаждение из газовой фазы (CVD)*;
- 2) *физическое осаждение из газовой фазы (PVD)*.

Для получения желаемого покрытия с использованием процесса CVD подложку подвергают воздействию веществ, обеспечивающих протекание химических реакций на поверхности подложки. При проведении PVD-процесса химические реакции между компонентами отсутствуют, протекают чисто физические процессы, такие как высокотемпературное испарение в вакууме или ионно-плазменная обработка. Достоинством метода является высокая чистота поверхности и хорошая адгезия, основным недостатком считается его высокая стоимость. С использованием PVD-процесса получали алмазоподобные углеродные покрытия на стали AISI M2. Исследования механической прочно-

сти, микроструктуры и трибологического поведения углеродных пленок показало повышение микротвердости и износостойкости, однако также наблюдалась тенденция к отслаиванию покрытия из-за высоких контактных напряжений и толщины осажденного слоя. Показано, что включение буферного слоя TiC способствует улучшению твердости, скорости износа и адгезионных свойств полученных материалов. Получение функциональных покрытий на базе углеродсодержащих веществ решали путем химического синтеза карбидов на поверхности графитовой подложки. Но хотя были успешно изготовлены такие ФГМ, как SiC/C, B₄C/Cu, SiC/Cu и B₄C/C, их характеристики оказались не удовлетворительными, т.к. в исследованных структурах были зафиксированы трещины, вызванные цикличностью нагрева и охлаждения.

Методы *осаждения из суспензий и электролитов* являются более дешевыми и производительными по сравнению с осаждением из газовой фазы и заключаются в том, что заряженные частицы порошка, диспергированные или суспендированные в жидкой среде, притягиваются и осаждаются на проводящую подложку с противоположным зарядом в электрическом поле постоянного тока. С помощью *электрофоретического осаждения* можно получать функционально-градиентные слои на поверхностях, имеющих сложную геометрию, используя различные материалы и их комбинации, управлять толщиной и морфологией осажденных слоев, которые, тем не менее, нуждаются в дополнительной консолидации. Для консолидации осажденного слоя Al₂O₃/SiC/ZrO₂ использовали предварительное спекание без приложения давления и горячее изостатическое прессование в течение 2-х часов при 1800 °C в атмосфере аргона. Максимальная твердость материала во внешнем слое (90 об. % Al₂O₃ + 10 об. % SiC) и максимальная вязкость разрушения в слое сердцевины (75 об. % Al₂O₃ + 10 об. % SiC + 15 об. % ZrO₂) составляли (20,8 ± 0,3) ГПа и (8 ± 0,1) МПа соответственно.

Электрохимическое осаждение функционально-градиентных покрытий основано на том, что вместе с металлами из электролитов осаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. Включаясь в покрытия, дисперсные частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Дисперсные частицы могут доставляться к катоду за счет перемешивания, броуновского движения, под дей-

ствием гравитационных сил, а также вследствие адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла. Частицы, удерживаемые на катоде, инициируют зародышеобразование в местах контакта с его поверхностью, что стимулирует наращивание данных частиц металлом. Варьируя условия электроосаждения, можно обеспечивать такой микрорельеф поверхности, когда на ней удерживаются дисперсные частицы определенного размера. Это, в свою очередь, позволяет формировать градиентные покрытия с заданными свойствами по всей поверхности детали с одинаковой скоростью.

Недостатком метода является невозможность получения покрытий толщиной свыше 0,6 мм.

Методы электрофоретического и электрохимического осаждения характеризуются относительно низкой производительностью и высокой энергоемкостью. В отдельных случаях их применение сопряжено с технологическими трудностями при получении покрытий на деталях сложной формы, необходимостью частого контроля и корректировки состава электролита и утилизации жидких отходов.

Тема 3.3. Методы модифицирования структуры и свойств однородных материалов

В настоящее время аддитивные технологии, так же известные как 3-D печать, представляют большой интерес для различных отраслей промышленности, поскольку позволяют создавать детали и конструкции, которые невозможно изготовить традиционными методами. Одна деталь, созданная аддитивным методом, может заменить собой сборку из нескольких деталей, что значительно повышает надежность всего изделия. Особый интерес представляет возможность одновременного создания в изделии локальных участков с заданными микроструктурой и свойствами, что достигается путем применения метода селективного лазерного плавления (СЛП). Технология СЛП заключается в формировании слоев порошкового материала, их поочередного расплавления с помощью лазерного излучения и соединения с предыдущим слоем. Традиционно методом СЛП получают мелкозернистую микроструктуру металла - такая структура обеспечивает высокие механические характеристики при комнатной температуре. Исследователи выяснили, что использование данного метода позволяет получить образцы с градиентной (изменяющейся вдоль одного или нескольких направлений) микроструктурой материала.

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) - это композиционные или однофазные материалы, функциональные свойства которых равномерно или скачкообразно изменяются хотя бы по одному измерению. Как правило, это сплавы, состоящие из твердых зерен, образующих прочный непрерывный каркас, и металлической связки (кобальт, никель, титан, алюминий), содержание которой непрерывно изменяется в объеме материала. Из-за особенностей структуры функционально-градиентные материалы обладают свойствами как твердого сплава, так и металла, то есть имеют высокую твердость и большую ударную вязкость. Используя различные параметры процесса СЛП, ученые СПбПУ добились в 2017 г. получения образцов материалов с направленной и кристаллической структурой, в которых в зависимости от изменения параметров воздействия изменялся размер зерен, их форма, ориентация. В зависимости от изменения структуры изменялись и физико-механические характеристики.

Высокие характеристики прочности и термоустойчивости материалов чрезвычайно важны для создания деталей в авиакосмической отрасли. Например, на выходе из камеры сгорания газотурбинного двигателя газы, имея наибольшую температуру и давление, агрессивно воздействуют на элементы горячей части турбины, прежде всего на рабочие и сопловые лопатки, отвечающие за вращение ротора. Наибольшая нагрузка приходится на лопатки первой и второй ступени, поэтому для их изготовления не просто используют специально разработанные жаропрочные сплавы, но и формируют в изделиях особую микроструктуру. Такая технология может использоваться при изготовлении изделий, работающих в наиболее сложных условиях, то есть при высоком давлении и температурном воздействии. Поэтому данную разработку можно использовать при изготовлении деталей газовых турбин авиационного, морского и энергетического назначения, которые эксплуатируются в экстремальных условиях.

Раздел 4. Методы исследования свойств ФГМ

Классифицировать и описать слоистые и градиентные структуры (рис. 4.1), выявить их отличия стало возможным в связи с широким применением методов физического материаловедения для более детального исследования фазового состава и дефектной субструктуры металлов и сплавов, керамических и композиционных материалов.

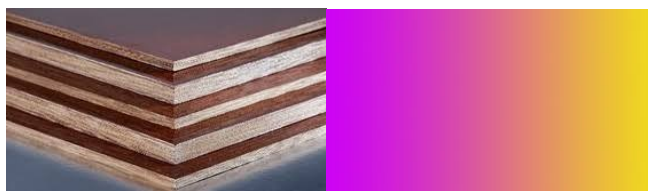


Рис. 4.1. Слоистые и градиентные структуры

Основными характеристиками, определяющими применение функционально-градиентных материалов, как и для обычных материалов являются их химический состав, физические, механические технологические и эксплуатационные свойства:

Эти характеристики выражаются через определенные показатели, например:

- электропроводность;
- механическая прочность при различных нагрузках;
- теплоемкость;
- теплопроводность.

Для диэлектрических материалов наиболее важны:

- удельное электрическое сопротивление;
- диэлектрическая проницаемость;
- диэлектрические потери;
- электрическая прочность.

Однако подобные градиентные системы остаются малоизученными в связи со сложностью исследования распределения состава, свойств, структуры. Основную проблему изучения параметров ФГМ составляет сложность изготовления исследуемых образцов. Здесь существует несколько путей. Образец для исследований представляет собой материал с присутствием всего градиента либо это набор образцов с различных участков объекта изучения. В первом случае измерение параметров проводят методами объемных измерений датчикам, расположенными на различной глубине образца или методами микроскопии тонкого среза, во втором случае – анализируют данные о составе, структуре, свойствах, полученные для различных слоев, обобщая их для получения общей картины градиента.

Таким образом, изучение свойств ФГМ проводится традиционными методами с использованием соответствующего оборудования, но на образцах материалов, изготовленных особым способом, в каждом конкретном случае своим. Выбор метода исследования, требований к форме образца и обработка полученных результатов произво-

дится индивидуально исследователем с максимальным соблюдением нормативных документов и достоверности.

Ниже рассмотрены основные методы наиболее часто используемые при изучении ФГМ.

1. Методы изучения микроструктуры.

Оптическая микроскопия. Электронная микроскопия (метод реплик, дифракционная микроскопия фольг, сканирующая микроскопия, микродифракция). Сканирующая зондовая микроскопия. Рентгеноструктурный и электронографический анализ. Микрорентгеноспектральный анализ. Локальный анализ состава по электронным спектрам. Метод гамма-ядерного резонанса.

2. Методы измерения физических свойств (термический анализ, калориметрия, дилатометрия, измерение плотности, резистометрия, магнитный анализ и др.).

3. Методы исследований механических свойств. Статические и динамические испытания на прочность. Испытания на ползучесть, длительную прочность и релаксацию напряжений. Усталостные испытания.

4. Методы исследования дисперсных систем.

Тема 4.1. Определение состава и физико-химических свойств ФГМ

Состав ФГМ определяется в различных показателях концентрации, чаще в объемных или массовых процентах, выражающих:

- содержание отдельных элементов;
- содержание отдельных функциональных групп;
- содержание веществ (для композиционных материалов, сплавов, покрытий, слоистых материалов, наполненных материалов). Они непосредственно входят в состав образца.

Количественный и качественный анализ является разделом аналитической химии. Существует ряд методов, позволяющих определить химический состав материалов: волнодисперсионный анализ, эмиссионный анализ, рентгено-флуоресцентный анализ, пробирный анализ, газовая хроматография; хромато-масс спектрометрия; жидкостная хроматография; атомная абсорбция и эмиссия; оптические методы; оптическая спектрометрия; рентгеновские методы; элементный анализ органических соединений. Основная цель аналитической химии – обеспечить в зависимости от поставленной задачи точность,

высокую чувствительность, экспрессность и избирательность анализа. С их помощью предоставляется возможность для решения огромного количества задач и вопросов, которые относятся к современной науке и производству.

Практически все количественные и качественные методы анализа в химии требуют специальных знаний и применения определенных приборов.

Активно разрабатываются методы, позволяющие анализировать микрообъекты (микрохимический анализ), проводить локальный анализ (в точке, на поверхности и т. д.), анализ без разрушения образца, на расстоянии от него (дистанционный анализ), непрерывный анализ, а также устанавливать, в виде какого химического компонента существуют элементы в материале (фазовый анализ).

Физико-химические методы в химии. В данном случае задачи такого анализа сводятся к измерению величин физических параметров исследуемых систем, которые появляются или изменяются в зависимости от состава. Для них свойственен низкий предел обнаружения, но при этом скорость их исполнения является очень высокой.

Наиболее популярным является спектральный анализ— физический метод качественного и количественного определения состава вещества по его спектрам (рис. 4.2).



Рис. 4.2. Виды спектрального анализа

Для экспрессного и маркировочного анализа химического состава сталей, чугунов и цветных сплавов широко применяются спектрографы (ИСП-30, ДФС-13, ДФС-8) и квантометры (ДФС-41, ДФС-51, МФС-4, «Папуас-4»), в основу работы которых положена общепринятая схема эмиссионного спектрального анализа. При про-

ведении анализа между двумя электродами, одним из которых является анализируемая проба, возбуждается импульсный электрический разряд. Излучение возбужденных в разряде атомов элементов, входящих в состав пробы, проходит через полихроматор с вогнутой дифракционной решеткой и разлагается в спектр (рис.4.3). Каждому химическому элементу соответствует своя совокупность спектральных линий, интенсивность которых зависит от концентрации элемента в пробе.

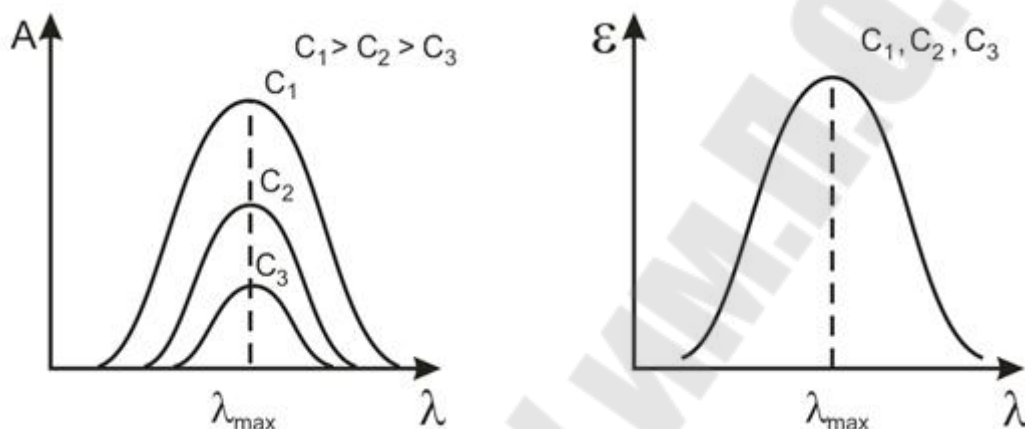


Рис. 4.3. Совокупность спектральных линий отдельных элементов

При качественном анализе полученный спектр интерпретируют с помощью таблиц и атласов спектров элементов. Для количественного анализа пробы из спектра выбирают одну или несколько аналитических линий каждого анализируемого элемента.

Интенсивность (J) спектральной линии длиной l связана с концентрацией (c) элемента в пробе зависимостью:

$$J(l) = a \times c^b,$$

где a и b – величины, зависящие от условий анализа.

Современные приборы для спектрального анализа, как правило, совмещены с ЭВМ, позволяющими полностью автоматизировать анализ спектров.

Для экспрессного и маркировочного анализа химического состава сталей, чугунов и цветных сплавов широко применяются спектрографы (ИСП-30, ДФС-13, ДФС-8) и квантометры (ДФС-41, ДФС-51, МФС-4, «Папуас-4»), в основу работы которых положена общепринятая схема эмиссионного спектрального анализа. При проведении анализа между двумя электродами, одним из которых является

анализируемая проба, возбуждается импульсный электрический разряд. Излучение возбужденных в разряде атомов элементов, входящих в состав пробы, проходит через полихроматор с вогнутой дифракционной решеткой и разлагается в спектр. Каждому химическому элементу соответствует своя совокупность спектральных линий, интенсивность которых зависит от концентрации элемента в пробе.

Современные приборы для спектрального анализа, как правило, совмещены с ЭВМ, позволяющими полностью автоматизировать анализ спектров.

Рассмотрим пример анализ состава ФГМ из металла или сплава.

Химический анализ состава металлов и сплавов в зависимости от цели подразделяют на качественный (рис. 4.4) и количественный. Качественный анализ позволяет идентифицировать элемент в материале, количественный определить его концентрацию или массу.



Рис. 4.4. Визуальный осмотр образца для его качественного анализа

Для проведения качественного анализа широко применяется метод стилоскопирования, основанный на визуальном определении того или иного элемента по интенсивности его свечения. Данный метод имеет недостатки: необходимость хорошей подготовки операторов, невозможность определения примесей, субъективность результатов, влияние человеческого фактора. Стилоскопирование также как и рентгено-флуоресцентный анализ, не дает информации о содержании углерода, серы и фосфора в сталях. Это ограничение не позволяет проводить полную сортировку и исследование углеродистых и карбидосодержащих сталей.

На предприятиях находят применение стилоскопы типа «Спектр» для быстрого визуального качественного и сравнительного количественного анализа черных и цветных сплавов в видимой области спектра. Переносной вариант стилоскопа (СЛУ) (рис. 4.5) позволя-

ет проводить такой анализ в цехах, на складах, на крупногабаритных деталях без разрушения поверхности.



Рис. 4..5 Стилоскоп

Высокую точность качественного состава дает пробирный метод, который основан на физико-химических закономерностях восстановления металлов, шлакообразования и смачивания расплавленными веществами. Однако для осуществления такого анализа необходима длительная и трудоемкая процедура пробоподготовки.

В настоящее время широко используются различные спектрометры (рис. 4.6): рентгенофлуоресцентный, искровой оптико-эмиссионный, лазерный, ИК-спектрометр, спектрометр индуктивно-связанной плазмы, атомно-абсорбционный, масс-спектрометр. Данные приборы использует тот же (спектральный) принцип работы, что и стилоскоп, но благодаря современной цифровой автоматической обработке спектра и использованию инертного газа (аргона) позволяют осуществить точный количественный анализ любых типов сталей с высокой точностью в условиях лаборатории, цеха, улицы.

В отличие от портативных приборов, специализирующихся на узком круге задач, стационарные установки универсальны. Это связано, в первую очередь, с тем, что для надёжного количественного анализа требуется набор эталонных образцов для каждого элемента, что неосуществимо при работе с портативными установками. При этом необходимо уделить особое внимание отбору и подготовке аналитических проб, составлению схемы анализа и выбору методов, принципах и путях автоматизации анализа. Поэтому для исследования выгорания элементов новых конструкционных материалов приемлемым является использование стационарных установок, среди которых наибольшее распространение получили оптико-эмиссионные и атомно

абсорбционные спектрометры. Использование оптико-эмиссионного метода позволяет одновременно определять в пробе несколько элементов. Пределы обнаружения Cr, Al, Hg, As, Ni, Pb составляют 1-20 мкг/л. Однако, эмиссионные спектрометры уступают атомно-абсорбционным по воспроизводимости и по селективности. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) – метод количественного анализа, основанный на свойствах атомов поглощать свет с определенной длиной волны (резонансное поглощение). С помощью атомно-абсорбционного метода можно анализировать до 70 элементов в пробе с чувствительностью в интервале 10^{-4} – 10^{-9} % масс.



Рис. 4.6 .Внешний вид спектрофотометра

Тема 4.2. Методы исследования макро- и микро структурных особенностей ФГМ

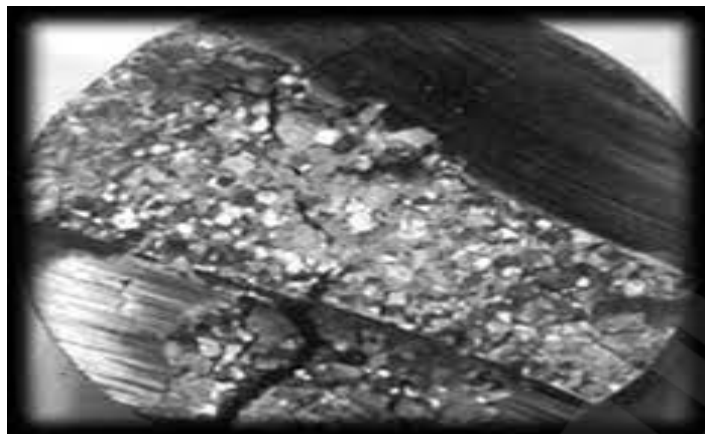
Принято различать структуру металлов и сплавов на: макро-структуру, микроструктуру и тонкую структуру. В зависимости от структуры металлов и сплавов, выделяют три метода их исследования:

- макроскопический анализ;
- микроскопический анализ;
- рентгеноструктурный анализ и рентгеновская дефектоскопия.

Макроскопический анализ.

Макроструктура – это строение металлов и сплавов, что видно невооруженным глазом или при небольших увеличениях с помощью лупы (макс. до 30 раз). Макроструктура изучается путем макроанализа. Макроскопический анализ металлов и сплавов может выполняться по типу излома и по специально заготовленной поверхности из металла. Подготовительный процесс образца заключается в шлифовке конкретной поверхности с дальнейшим травлением реактивами. Как

правило, протравленный и шлифованный образец имеет название макрошлиф.



Металлы – это непрозрачные вещества и их строение изучают в изломе или специально приготовленных образцах (макрошлифах). Образец вырезают из определенного места, в определенной плоскости в зависимости от того, что подвергают исследованию (литье, поковку, штамповку, прокат, сварную или термически обработанную деталь) и что необходимо выявить и изучить (первичную кристаллизацию, неоднородность структуры, дефекты, нарушающие сплошность металла). Поэтому, образцы вырезают из одного или нескольких мест слитка (или заготовки, или детали) как в продольном, так и в поперечном направлениях. Поверхность образца (темплета) выравнивают на наждачном круге, а затем шлифуют. После шлифования темплет травят в специальных реактивах, которые по-разному растворяют структурные составляющие и растравливают дефекты.

Макроанализ выявляет:

- вид излома (хрупкий, вязкий);
- величину, форму и расположение зерен и дендритов литого металла;
- дефекты в слитках и отливках (усадочные раковины, газовые пузыри, трещины);
- дефекты, нарушающие сплошность металла (усадочную пористость, газовые пузыри, раковины, трещины);
- химическую неоднородность металла, вызванную процессами кристаллизации или созданную термической и химико-термической обработкой;
- расположение волокон в кованных и штампованных заготовках;

- трещины, возникающие при обработке давлением или термической обработке, дефекты в сварных швах.

Микроскопический анализ

Более тонким методом исследования структуры и пороков металлов является микроанализ, т. е. изучение структуры металлов при больших увеличениях с помощью металлографического микроскопа.

Микроскопический анализ – изучение поверхности при помощи световых микроскопов, где увеличение в пределах 50...2000 раз позволяет обнаружить элементы структуры размером до 0,2 мкм.

Металлографические микроскопы

Металлографический микроскоп рассматривает металл в отраженном свете (главное отличие от биологического микроскопа, где предмет рассматривается в проходящем свете). Значительно большее увеличение можно получить при помощи *электронного микроскопа*, в котором лучи света заменены потоком электронов (при этом достигается увеличение до 100 000 раз).

Просвечивающие микроскопы

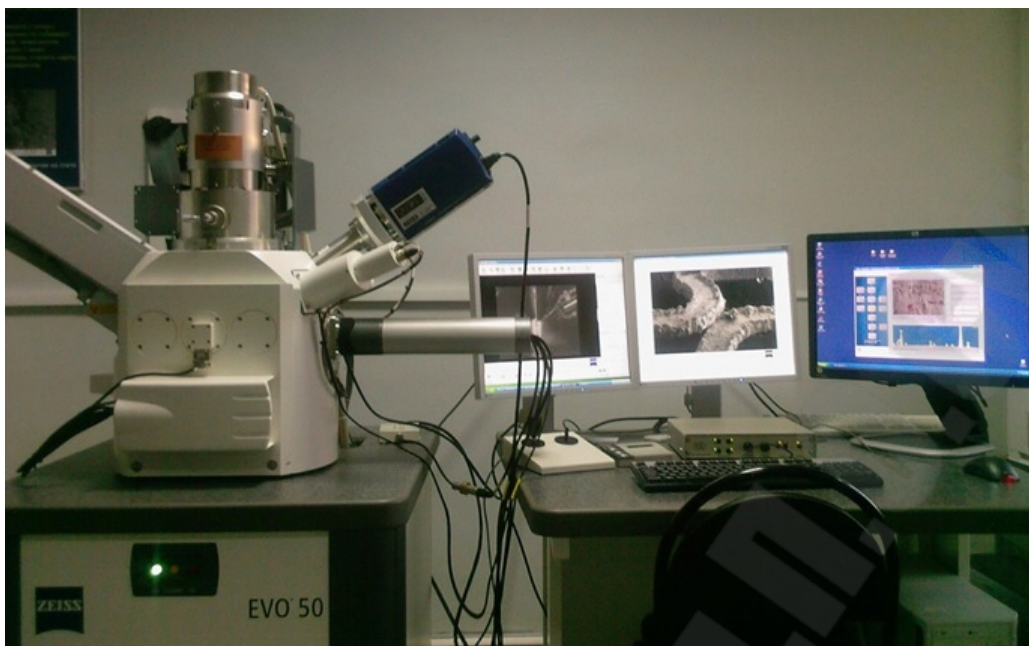
Поток электронов проходит через изучаемый объект. Изображение является результатом неодинакового рассеяния электронов на объекте. Различают *косвенные* и *прямые* методы исследования.

При *косвенном методе* изучают не сам объект, а его отпечаток – кварцевый или угольный слепок (реплику), отображающий рельеф микрошлифа, для предупреждения вторичного излучения, что искажает картину.

При *прямом методе* изучают тонкие металлические фольги толщиной до 300 нм, на просвет. Фольги получают непосредственно из изучаемого металла.

Растровые микроскопы

Изображение создается за счет вторичной эмиссии электронов, излучаемых поверхностью, на которую падает непрерывно перемещающийся по этой поверхности поток первичных электронов. Изучается непосредственно поверхность металла. Разрешающая способность несколько ниже, чем у просвечивающих микроскопов.



Для изучения микроструктуры также приготавливаются шлифы (микрошлифы). Здесь, после шлифования дополнительно производится полирование до зеркального блеска, затем производят травление шлифа.

Микроанализ позволяет выявить:

- величину, форму и расположение зерен;
- отдельные структурные составляющие сплава, на основании которых можно определить химический состав отожженных углеродистых сталей;
- качество тепловой обработки (например, глубину проникновения закалки);
- различные дефекты (пережог, обезуглероживание, наличие неметаллических включений).

Рентгеноструктурный анализ и рентгеновская дефектоскопия

Рентгеновские лучи имеют ту же природу, что и световые лучи, и представляют собой электромагнитные колебания, с длиной их волн от 2×10^{-7} до 10^{-9} см (длина световых лучей от $7,5 \times 10^{-5}$ до 4×10^{-5} см).

Рентгеновские лучи получаются в рентгеновских трубках в результате торможения электронов при их столкновении с поверхностью какого-либо металла. При этом кинетическая энергия электронов превращается в энергию рентгеновских лучей.

Рентгеноструктурный анализ основан на способности атомов отражать рентгеновские лучи в кристаллической решетке. Отражен-

ные лучи оставляют на фотопластинке (рентгенограмме) группу пятен или колец. По характеру их расположения определяют тип кристаллической решетки, а также расстояние между атомами (положительными ионами) в решетке.

Рентгеновское просвечивание основано на способности рентгеновских лучей проникать в глубину тела. Благодаря чему можно, не разрезая металлических изделий, увидеть на рентгеновском снимке различные внутренние дефекты металла (усадочные раковины, трещины, пороки сварки).

Методы регистрации пороков в материале основаны на том, что рентгеновские лучи частично поглощаются, проходя через металл. При этом, менее плотные части металлического изделия (участки с пороками) поглощают лучи слабее, чем плотные (сплошной металл). Это приводит к тому, что на рентгеновском снимке участки с пороками будут иметь темные или светлые пятна на фоне сплошного металла.

Современные рентгеновские аппараты позволяют просвечивать стальные изделия на глубину до 60–100 мм (рис. 4.7).

Для выявления дефектов (рис. 4.8) в металлических изделиях большой толщины применяют гамма-лучи. Природа гамма-лучей аналогична рентгеновским лучам, но длина их волн меньше. Благодаря большой проникающей способности гамма-лучей ими можно просвечивать стальные детали толщиной до 300 мм.



Рис. 4.7. Современный рентгеновский аппарат



Рис. 4.8. Дефектоскопия сварных швов

Отдельной группой исследований структуры ФГМ идут методы, связанные с дисперсными материалами и соответственно градиентом дисперсности, формы частиц и их концентрации. Особенно широкое распространение получили ФГМ с дисперсным наполнителем различного назначения для полимерной матрицы и ФГМ, полученные спеканием металлических порошков различной дисперсности. В связи с этим разрабатывались методы получения дисперсного наполнителя с широким размерным рядом вплоть до нано размерности, его классификации (разделения на узкие размерные фракции).

Выбор наполнителя для матричного материала (чаще всего полимера), в первую очередь, определяется его функциональностью. Важным аспектом является также размеры его частиц и их форма, т.е. гранулометрический состав порошковых материалов, который позволяет судить о количественном соотношении в порошке частиц различных размеров и характеризуется размером частиц и соотношением между содержанием частиц различных размеров. Наличие таких данных позволяет оперировать дисперсностью при создании градиента.

Для определения размеров частиц и фракционного состава материалов используется большое число экспериментальных методов: ситовый (при размерах частиц от 0,06 до 10 мм), микрометрический (от 0,001 до 0,06 мм), седиментационный (от 0,0001 до 0,06 мм).

Ситовый метод заключается в разделении пробы материала по фракциям путем просева через набор стандартных сит с различными ячейками и определения остатка на каждом сите. Ситовый анализ является основным методом дисперсного анализа материала. Однако этот метод не дает представления об истинных размерах частиц, т. к.

через отверстие сетки могут пройти такие частицы, длина которых больше, а ширина меньше, чем размер ячейки. Таким образом, результаты ситового анализа характеризуют не средний, а наименьший размер частиц. Результаты, получаемые при ситовом анализе, должны быть приведены в соответствие с результатами, получаемыми по другим методам, если частицы не имеют сферической формы.

При определении гранулометрического состава строят зависимость распределения степени разделения D (рис. 4.9, *а*) и зависимость относительного содержания фракции dD (рис. 4.9, *б*) от размера частиц δ . Функция D определяется как отношение массы частиц, размер которых меньше δ к общей массе материала и выражается в процентах или долях единицы. Функция dD определяется как отношение массы частиц каждой фракции к общей массе материала и выражается в процентах или долях единицы.

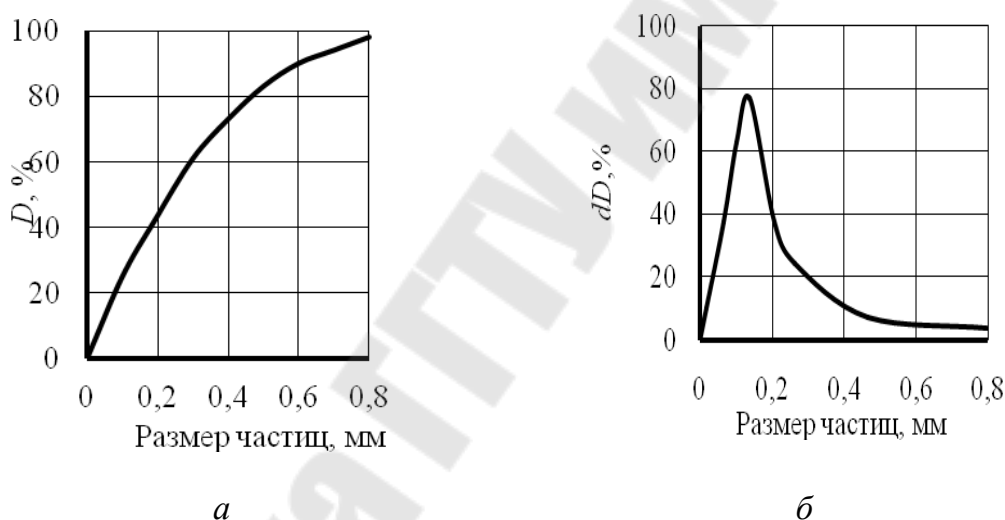


Рис. 4.9. Вид функций распределения степени разделения (*а*) и относительного содержания фракций (*б*) от размера частиц материала δ

Для мелкодисперсного материала основным методом определения полидисперсности частиц и получения градиента служит седиментационный метод.

Микроскопический метод оценки линейных размеров дисперсных частиц наполнителя является наиболее точным, но и более трудоемким и длительным.

Применяемое оборудование (рис.4.10–4.11):



Рис. 4.10. Планетарная мельница.



Рис. 4.11. Классификатор.

При измельчении применяется планетарная мельница, обладающая наиболее эффективной схемой размола, что позволяет достигнуть требуемой дисперсности порошковых компонентов. В основу работы планетарной мельницы (рис.) заложены принципы барабанно-шарового измельчителя. Отличие состоит только в наличие не 4-х барабанов, а в данном случае стаканов. Стаканы вращаются вокруг центральной оси планетарного механизма, а кроме того, каждый из них вращается в противоположном направлении вокруг собственной продольной оси. Благодаря движению барабана вокруг своей оси, поме-

щенные в него шары, получают центростремительное ускорение, намного превышающее ускорение силы тяжести. Интенсивность измельчения материала увеличивается на порядки, а изменение скоростных режимов мельницы и размеров шаров позволяет более тонко регулировать размер частиц. Для измельчения до конкретных размеров частиц следует регулировать частоту вращения мельницы (скорость), реверс, время измельчения, диаметр шаров. Для классификации состава эффективно использование классификатора (рис. 4.11). Он позволяет произвести рассев порошка и достичь необходимой дисперсности. Он состоит из вертикального ряда сит с шагом соответствующим определенной дисперсности порошка. При работе прибора происходит просеивание вещества с одновременным его распределением по фракциям.

Для определения основных свойств ФГМ из исследуемых порошков и структурных элементов изготавливались экспериментальные образцы. Форму частиц порошков и структурные характеристики функционально-градиентных материалов определяют с помощью специально разработанных компьютерных программ, например, программного комплекса обработки и анализа изображений AutoSCAN (Спектроскопические системы, Беларусь).

При необходимости проводят измерения пикнометрической плотности частиц порошков с использованием вакуумного пикнометра.

Часто для получения прочного ФГМ необходимо знание удельной поверхности порошков, которую определяют на анализаторе удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции газообразного азота при температуре 75,5 К, так называемым методом БЭТ. Насыпную плотность и плотность утряски порошков, текучесть порошков определяли по стандартным методикам. Исследования микроструктуры порошковых или композитных ФГМ экспериментальных образцов проводят с использованием металлографического микроскопа, предварительно изготовив шлифы из различных областей полученного материала.

Микротвердость частиц порошков и структурных элементов ФГМ определяют на цифровом микротвердомере. Исследования морфологии поверхностей порошков и хрупкого излома экспериментальных образцов проводят с использованием электронных сканирующих микроскопов.

Химический анализ материалов проводят методом рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе с анализатором по основным элементам.

Выводы о наличии соответствующего градиента можно получить только при проведении сравнительного анализа и достаточной статистики.

Тема 4.3. Оценка механических свойств ФГМ

Функционально-градиентные материалы (ФГМ), как высокопрочные композиты, сохраняющие целостность своей структуры в высокотемпературных средах, относятся к числу наиболее современных и широко используемых материалов во многих отраслях промышленности. Особую роль такие материалы играют при проектировании и изготовлении аэрокосмических объектов. Учитывая, что основные применения ФГМ связаны с работой в высокотемпературных средах, отметим, что первоначально большинство исследований были посвящены исследованию температурных напряжений и деформаций. Позже были подняты проблемы, связанные с исследованием механических воздействий на ФГМ.

Механические свойства материалов определяют на специальных образцах. Так как испытуемый материал является градиентным, то изготовление образцов представляет собой сложную задачу для исследователя, так как микроизменения в составе, структуре отражаются в макроизменениях свойств. Необходимо при испытаниях получить наиболее полную картину о свойствах материалов. Причем эти свойства будут меняться с определенной дискретностью. В связи с этим количество образцов должно быть гораздо большим, вырезанным из различных частей заготовки, в различных направлениях. И заключительным этапом исследований всегда должна быть зависимость исследуемых свойств от направления или, проще говоря, от координат.

В зависимости от условий приложения нагрузки различают статические и динамические испытания. При статических испытаниях нагрузка прилагается медленно и плавно возрастает. При динамических испытаниях ее приложение идет с высокой скоростью.

Испытания могут выполняться при нормальной (комнатной) или повышенной температуре.

Испытание на прочность

Наиболее часто определяемыми механическими характеристиками материалов являются: твердость, пределы прочности и упругости, ударная вязкость. Определяют также пределы выносливости и ползучести. Предел прочности устанавливают в процессе испытаний на растяжение, сжатие, кручение и изгиб.

Предел прочности, предел текучести, относительное удлинение и сужение определяют при испытаниях на растяжение специальных образцов (рис. 4.12), которые выполняют на разрывных машинах (рис. 4.13). Образцы помещают в зажимы разрывной машины, затем растягивают до разрушения.

В процессе приложения нагрузки в образце возникает напряжение σ , МПа, равное отношению приложенного усилия P к площади образца F :

$$\sigma = P/F.$$

Под действием приложенной нагрузки возникает деформация – изменение размеров образца. Деформация может быть упругой или пластической.

Упругая деформация полностью исчезает после снятия нагрузки и не приводит к заметным изменениям в структуре и свойствах материала. Различают абсолютную и относительную деформацию.

Абсолютная деформация Δl – изменение размера (длины при испытаниях на растяжение), относительная ε – отношение абсолютной деформации к первоначальной длине l , т. е. $\Delta l/l$.

Между напряжением и относительной упругой деформацией существует линейная зависимость — закон Гука: $\sigma = \varepsilon E$, где E – модуль упругости, свойство материала, характеризующее его жесткость, т.е. способность сопротивляться упругим деформациям.

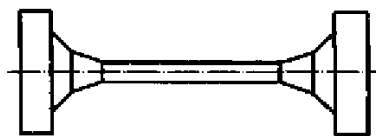


Рис. 4.12. Образец для испытаний на растяжение



Рис. 4.13. Разрывная машина «Инстрон»

Пластическая деформация не исчезает после снятия нагрузки (согните алюминиевую проволоку, после того как нагрузка снята, проволока не разогнется – она пластически деформирована).

При испытаниях на растяжение строится диаграмма в координатах относительная деформация ε – напряжение σ (рис. 4.14). При этом определяются предел прочности σ_b – напряжение, при котором происходит разрушение образца (максимальная точка на кривой $\varepsilon - \sigma$); предел пропорциональности $\sigma_{пц}$ – максимальное напряжение, при котором отсутствует пластическая деформация. Поскольку точное определение предела пропорциональности затруднено, на практике определяется предел текучести σ_T – напряжение, вызывающее остаточную деформацию определенной величины, например $\sigma_{0,2}$ – напряжение, при котором остаточная деформация равна 0,2 % от первоначальной длины образца. При $\sigma > \sigma_{пц}$ возникает остаточная деформация $\varepsilon_{ост}$ (рис. 4.14).

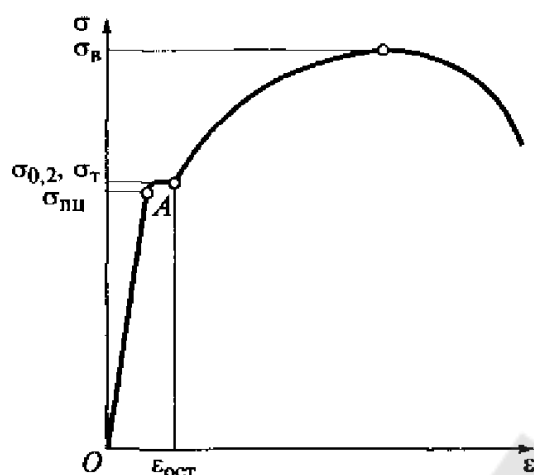


Рис. 4.14. Диаграмма растяжения

Перед разрушением образец претерпевает пластическую деформацию — он удлиняется, происходит образование шейки с уменьшенным диаметром (рис. 4.15). Характеристиками пластичности металла являются относительное удлинение $\delta = \Delta l / l$ и относительное сужение $\psi = (F_0 - F_k) / F_0$, где F_0 — первоначальная площадь сечения образца; F_k — минимальная площадь сечения образца после разрушения. Чем больше величины этих характеристик, тем пластичнее материал.

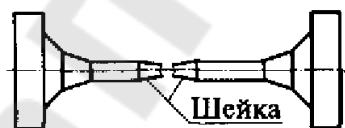


Рис. 4.15 Разрушенный образец при испытании на растяжение

Определение твердости

Твердость характеризует сопротивление материала большим пластическим деформациям. Наиболее распространенные методы определения твердости связаны с внедрением в испытуемый материал специального тела, называемого индентором, с таким усилием, чтобы произошла пластическая деформация. В материале при этом остается отпечаток индентора, по которому судят о величине твердости. Определение твердости — наиболее распространенный метод исследования свойств материала. Это объясняется рядом причин: определение твердости является неразрушающим методом, так как деталь после такого измерения может быть использована по назначению; испыта-

ния на твердость не требуют высокой квалификации; зная твердость, можно судить и о других механических свойствах.

Метод Бринелля. В качестве индентора используется стальной закаленный шарик, который вдавливают в испытуемый образец на специальном прессе (рис. 4.16). В результате на поверхности образца образуется отпечаток в виде сферической лунки (рис. 4.17). Диаметр отпечатка измеряют в двух взаимно-перпендикулярных направлениях с помощью микроскопа Бринелля — лупы со шкалой (рис. 4.18). Число твердости HB, кгс/мм², — это отношение приложенной нагрузки к площади поверхности отпечатка, его вычисляют по формуле

$$HB = 2P/D[D - (D^2 - d^2)^{1/2}],$$

где P — прилагаемая нагрузка; D и d — соответственно диаметр шарика и отпечатка.

На практике пользуются таблицей, в которой указаны значения твердости в зависимости от диаметра отпечатка.

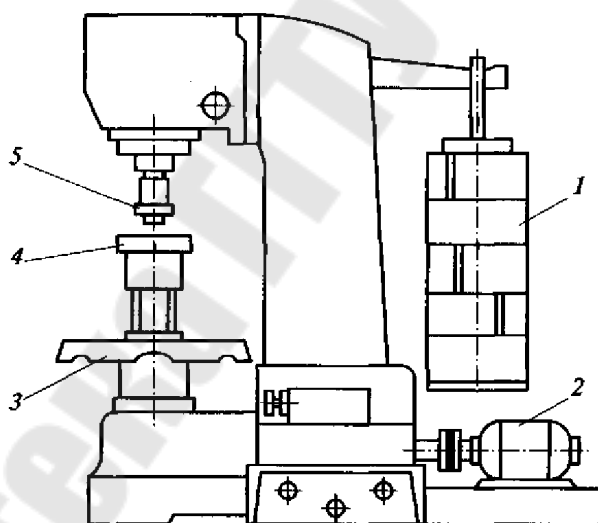


Рис. 4.16 Схема пресса Бринелля:

- 1 — груз; 2 — электродвигатель; 3 — маховик вращения винта для создания предварительной нагрузки;
4 — установочный стол; 5 — держатель индентора

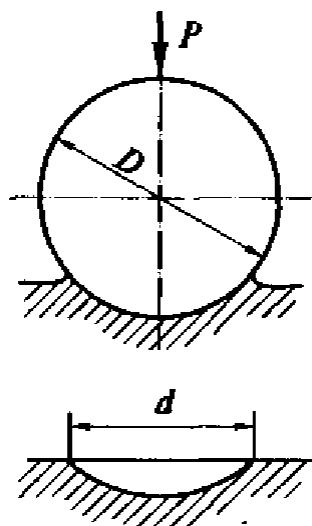


Рис. 4.17. Схема определения твердости по Бринеллю:
P – нагрузка

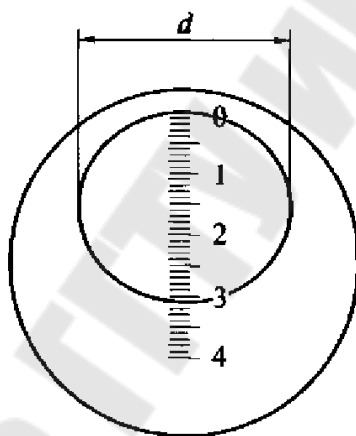


Рис. 4.18. Измерение диаметра отпечатка лупой Бринелля

Диаметр шарика и нагрузку выбирают так, чтобы соблюдалось соотношение $d = (0,25...0,5)D$, т.е. для разных материалов эти параметры различны. При диаметре индентора 10 мм, нагрузке 3000 кгс (29430 Н) и времени выдержки под нагрузкой 10 с твердость обозначается только цифрами и латинскими буквами, например 200 HB. Эти условия приняты для определения твердости сталей и чугунов. При изменении условий испытаний помимо значений твердости указываются диаметр шарика, усилие и время выдержки под нагрузкой. Например, 185 HB/5/750/20, здесь 5 – диаметр шарика в мм, 750 – нагрузка в кгс (7350 Н), 20 – время выдержки под нагрузкой в с.

Метод Бринелля не является универсальным. Он не позволяет испытывать материалы с твердостью более 450 HB (может деформи-

роваться шарик), а также образцы толщиной менее десятикратной глубины отпечатка.

Между твердостью по Бринеллю и пределами прочности и текучести соблюдаются следующие примерные соотношения: для стали $\sigma_b = HB/3$, $\sigma_t = HB/6$; для алюминиевых сплавов $\sigma_b = 0,362 HB$; для медных сплавов $\sigma_b = 0,26 HB$.

Метод Роквелла. Принципиальное отличие этого метода от рассмотренного ранее заключается в том, что твердость определяется не площадью поверхности отпечатка индентора, а глубиной его проникновения в исследуемый образец.

В качестве индентора используют алмазный конус при испытаниях твердых материалов и стальной закаленный шарик при испытаниях мягких материалов. Нагрузка при использовании алмазного конуса устанавливается 60 кгс (500 Н) или 150 кгс (1400 Н) в зависимости от твердости материала — большая для менее твердых материалов (например, закаленных сталей), меньшая для материалов с очень высокой твердостью (твердых сплавов, режущей керамики), с тем, чтобы избежать скола алмаза. Стальной шарик вдавливают с нагрузкой 100 кгс (900 Н).

Испытания выполняются на специальном приборе, имеющем черную (С) и красную (В) шкалы. Шкала С используется при испытаниях с помощью алмазного конуса при нагрузке 60 и 150 кгс, шкала В — для шарика с нагрузкой 60 кгс. Числа твердости обозначаются: HRC — алмазный конус, нагрузка 150 кгс; HRA — алмазный конус, нагрузка 60 кгс; HRB — стальной шарик, нагрузка 100 кгс.

Число твердости в единицах HRC примерно в 10 раз меньше, чем в единицах HB, т.е. твердость 30 HRC примерно соответствует 300 HB. Между значениями твердости по шкалам С и А имеется следующая зависимость: $HRC = 2HRA - 104$.

Метод Виккерса. Метод основан на вдавливании четырехгранной алмазной пирамидки с углом между противоположными гранями, равным 136° . Число твердости обозначается HV (кгс/мм²) и определяется отношением нагрузки к площади поверхности отпечатка. Число твердости вычисляется по формуле $HV = 1,854P/d^2$, где d — среднее значение длины диагоналей отпечатка.

Нагрузка может изменяться в пределах от 1 до 100 кгс (от 10 до 1000 Н). Величина диагоналей определяется с помощью специального микроскопа, встроенного в прибор. Для измерения очень тонких слоев или отдельных фаз сплава используют метод измерения микро-

твердости при нагрузке от 1 до 500 г (от 0,01 до 5 Н), которая также определяется в единицах НV. Значения твердости (до 450 НВ) по Бринеллю и Виккерсу практически равны.

Метод Шора. При измерении твердости по Шору используется принцип, отличный от рассмотренных ранее. Твердость оценивают по величине упругой, а не пластической деформации. На поверхность объекта с высоты H_n падает специальный боек. При ударе часть энергии расходуется на пластическую деформацию исследуемого материала. Оставшаяся упругая деформация возвращается бойку в виде упругого отскока на величину H_0 (рис. 4.19). При этом сам боек не деформируется, так как оснащен алмазным наконечником. Высота отскока бойка, определяемая величиной упругой деформации, тем больше, чем выше твердость материала.

Твердость определяется по высоте отскока бойка H_0 . Шкала твердости на приборе Шора разделена на 130 единиц. Она рассчитана таким образом, чтобы твердость закаленной эвтектоидной стали оказалась равной 100 единицам. Эти приборы часто используют для определения твердости непосредственно на деталях, особенно крупногабаритных.

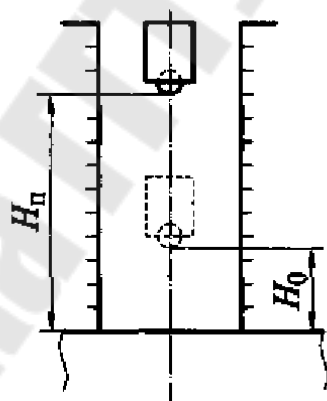


Рис. 4.19. Измерение твердости по Шору

В некоторых случаях, когда применение перечисленных методов невозможно, твердость металла определяют с помощью тарированных напильников из материала с известной максимальной твердостью, пока еще возможно снятие стружки (при большей твердости напильник скользит по поверхности). Этот метод менее точен, но прост и легко применим в цеховых условиях.

Испытания на усталость. Усталостное разрушение металлов происходит в условиях повторяющихся знакопеременных напряже-

ний, значения которых меньше предела прочности. Этот процесс постепенного разрушения – усталость – заключается в том, что под действием большого числа циклов переменных нагрузок в наиболее нагруженном или ослабленном месте металла зарождается, а затем растет трещина, следовательно, площадь сплошного металла постепенно уменьшается, а напряжения возрастают, поскольку $\sigma = P/F$, при постоянной нагрузке P уменьшение площади F приводит к росту напряжений σ . Наступает момент, когда оставшаяся неповрежденная часть сечения уже не может выдержать приложенной нагрузки, так как действующие напряжения превысили предел прочности (т.е. $\sigma > \sigma_B$), поэтому происходит быстрое разрушение металла.

Свойство материала противостоять усталости называется выносливостью. Наибольшее напряжение, которое выдерживает металл без разрушения при повторении заранее заданного числа циклов, называют пределом выносливости.

Испытание на усталость чаще всего проводят на вращающемся образце с приложением постоянной изгибающей нагрузки. Напряжения в каждой точке образца за один оборот изменяются от положительных (растяжение) до отрицательных (сжатие), т.е. меняются по закону синусоиды (рис. 4.20). При таком нагружении отношение максимальной и минимальной величин напряжений равно - 1. Предел выносливости в этом случае обозначается σ_{-1} .

Испытания выполняются следующим образом. При заданном напряжении определяется количество циклов до разрушения, полученное значение наносится на график $n - \sigma$, где n — число циклов. В результате получают кривую усталости (рис. 4.21). Как видно на этой кривой, существует напряжение, которое вообще не вызывает разрушения, это и есть предел выносливости, т.е. при напряжениях ниже, чем σ_{-1} деталь может работать сколь угодно долго.

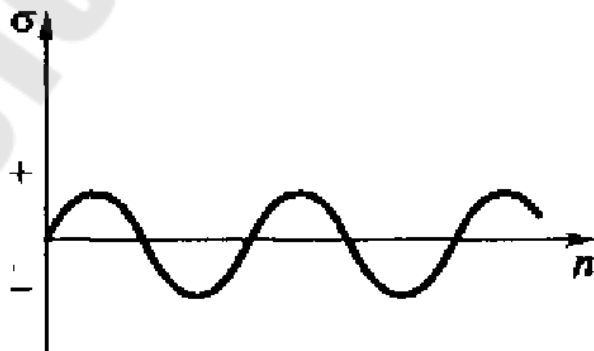


Рис. 4.20. Изменение напряжений в образце в зависимости от знакопеременной нагрузки в течение n циклов

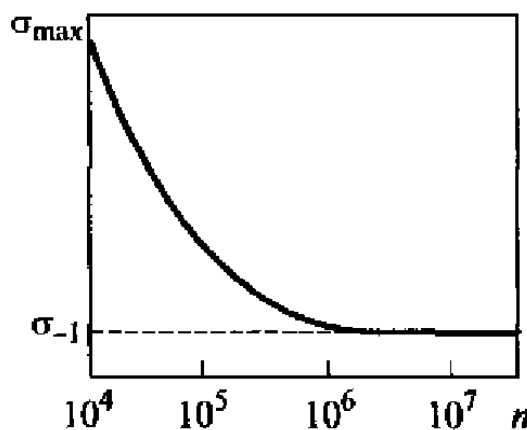


Рис. 4.21. Кривая усталости

Испытания на ползучесть. Ползучесть – это деформация материала во времени под действием постоянного напряжения. У металлов ползучесть наблюдается лишь при высоких температурах, у полимеров это может происходить и при комнатной температуре.

При ползучести в металле происходят следующие процессы. В результате приложенной нагрузки возникает пластическая деформация, вызывающая наклеп. Вследствие наклепа происходит упрочнение материала, предел текучести при этом повышается и деформация приостанавливается. Однако при высокой температуре начинается процесс рекристаллизации (снятие наклепа) и деформация возникает вновь. Таким образом, при ползучести происходят два процесса: упрочнение металла за счет наклепа и снятие упрочнения под действием высокой температуры. После снятия наклепа и понижения значений предела текучести деформация развивается вновь.

Испытания на ползучесть выполняют на специальных установках при постоянной нагрузке. Образец устанавливают в захваты испытательной машины и помещают в печь. При этом автоматически производят измерение и запись длины образца, т.е. записывается кривая ползучести (рис. 4.22). На этой кривой участок ОА соответствует деформации, возникшей в момент приложения нагрузки; АВ – участок неустановившейся ползучести; ВС – участок установившейся ползучести, когда металл деформируется с постоянной скоростью, которая характеризуется тангенсом угла наклона кривой; на участке CD процесс ползучести идет не просто с постоянной скоростью, а ускоряется, этот этап заканчивается разрушением в точке D.

В испытаниях на ползучесть определяют предел ползучести и длительную прочность. Предел ползучести $\sigma^t_{\delta/\tau}$ — напряжение, вызывающее заданную деформацию ϵ при данной температуре t , т. е. регламентирующее величину остаточной деформации за определенное время τ (участок ВС). Например, $\sigma_{0,2700/100} = 1000$ МПа означает, что предел ползучести, т.е. допуск на остаточную деформацию 0,2% за 100 ч при температуре испытаний 700 °С составляет 1000 МПа. Длительная прочность — напряжение, вызывающее разрушение при определенной температуре за определенное время (точка D), например, $\sigma_{1000700} = 200$ МПа означает, что при напряжении 200 МПа и температуре 700 °С разрушение образца произойдет через 1000 ч.

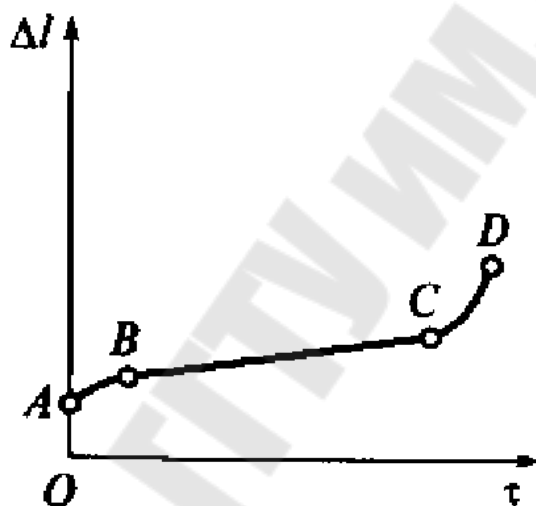


Рис. 4.22. Кривая ползучести

Определение ударной вязкости. Испытания на ударную вязкость относятся к динамическим видам испытаний. Для определения ударной вязкости используют стандартные образцы с надрезом U- или V-образной формы, который служит концентратором напряжений. В зависимости от формы надреза ударная вязкость обозначается KCU или KCV. Образец устанавливают на маятниковом копре (рис. 4.23) так, чтобы удар маятника был нанесен по стороне образца, противоположной надрезу, раскрывая его. Маятник поднимают на высоту h_1 при падении он разрушает образец и поднимается на высоту h_2 . $h_1 > h_2$, так как часть запасенной при подъеме энергии тратится на разрушение образца. Таким образом, работа разрушения составит: $A =$

$mG(h_1 - h_2)$, кДж. Ее значение считывается со шкалы маятникового копра.

Ударная вязкость — это относительная работа разрушения, т.е. работа удара, отнесенная к площади поперечного сечения образца F . Таким образом, $KCU (KCV) = A/F$, кДж/м².

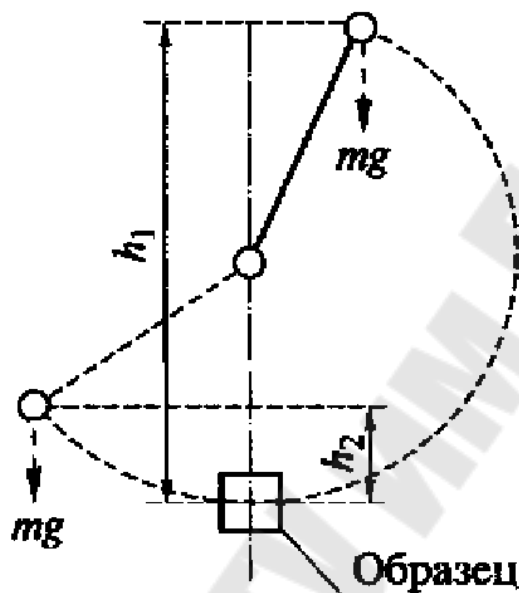


Рис. 4.23 Схема определения ударной вязкости

Порог хладноломкости. У многих металлов и сплавов, в первую очередь имеющих ОЦК и ГПУ решетки, с понижением температуры наблюдается переход от вязкого разрушения к хрупкому, проявляющийся в снижении ударной вязкости и изменении характера излома. Температурный интервал, в котором происходят эти изменения, называется порогом хладноломкости или критической температурой хрупкости. В зависимости от структурного состояния металла и уровня прочности переход к хрупкому разрушению может быть плавным или резким. На рис. 4.24 показана температурная зависимость порога хладноломкости крупнозернистой и мелкозернистой сталей.

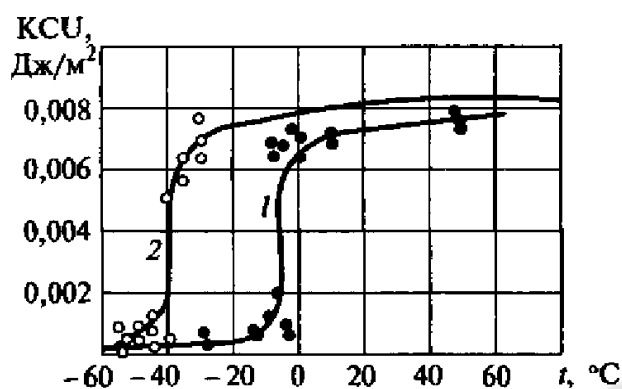


Рис 4.24. Порог хладноломкости крупнозернистой (1) и мелкозернистой (2) стали

Различают верхнюю t_B и нижнюю t_H границы порога хладноломкости. В этом интервале температур происходит переход от вязкого волокнистого излома к хрупкому кристаллическому. Часто порог хладноломкости определяют по температуре испытания, при которой в изломе имеется 50 % вязкой волокнистой составляющей Т50. Чем выше порог хладноломкости, тем больше склонность металла к хрупкому разрушению; например, если он выше 20 °С, металл хрупко разрушается при комнатной температуре. Изделия следует эксплуатировать при температурах выше порога хладноломкости, когда хрупкое разрушение исключается.

На порог хладноломкости оказывают влияние величина зерна, химический состав, масштабный фактор (размеры изделия), концентраторы напряжений, скорость нагружения и т. д. Для эксплуатации в северных условиях необходимы детали из сталей с низким порогом хладноломкости — северного исполнения. Снижение порога хладноломкости достигается легированием никелем.

Определение трещиностойкости. Трещиностойкость характеризует способность материала сохранять свою работоспособность (не разрушаться) при наличии трещины.

Трещина в материале может возникнуть в результате усталости, быть следствием металлургического дефекта и т.п. Трещина является концентратором напряжений (рис. 4.25, а), напряжения в ее вершине суммах значительно превосходят средние $\sigma_{ср}$, т.е. расчетные, следовательно, они тем больше, чем длиннее и острее трещина:

$$\sigma_{y\max} = \sigma_{ср} \sqrt{l/r},$$

где l — длина трещины, r — радиус устья трещины. По мере удаления от устья трещины напряжения падают (рис. 4.25, б).

Если напряжения в устье трещины таковы, что вызывают ее распространение, происходит разрушение материала, даже если расчетные напряжения ниже предела текучести.

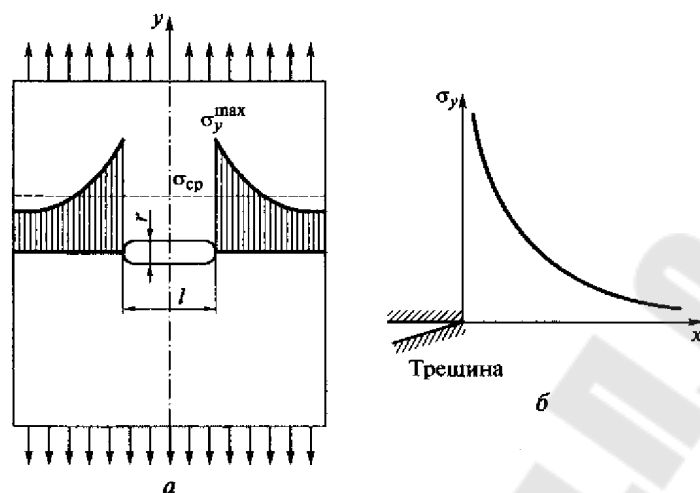


Рис. 4.25. Распределения напряжений в металле при наличии трещины:

а – концентрация напряжений вблизи трещины;

б – зависимость напряжений от расстояния до вершины трещины

Трещиностойкость оценивается критерием K_{Ic} . Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} связывает величину разрушающих напряжений, действующих на деталь, и длину трещины:

$$K_{Ic} = 2\sigma_p \sqrt{\pi l},$$

где σ_p – разрушающие напряжения, которые следует учитывать в прочностных расчетах, при известной длине трещины l .

Таким образом, размерность коэффициента – $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Коэффициент трещиностойкости является характеристикой материала. Его определяют на специальных образцах с заранее образованной трещиной при внецентровом растяжении (рис. 4.26).

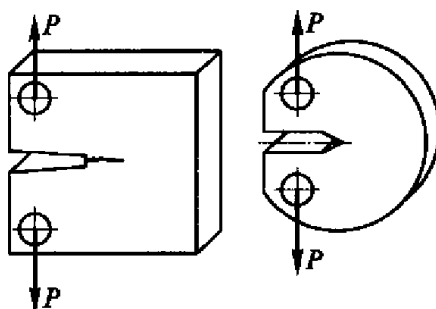


Рис. 4.26. Образец для определения коэффициента трещиностойкости

Необходимо отметить, что при исследовании состава, структуры, свойств ФГМ используются как традиционные методы, стандартные, так и современные. Однако, необходимо принимать во внимание наличие градиента материала, в связи с чем необходимо внести изменения при изготовлении образцов для испытаний. Если изменение их формы не всегда целесообразно, то обязательно необходимо их изготовление из различных областей, мест материала или детали. Градиентность материала для достоверности результатов и широкой информативности требует большого массива испытаний. Кроме того, в отличие от традиционных материалов, показатели которых выражаются цифрой или диапазоном цифровых значений, полученная информация о составе, структуре, свойствах ФГМ будет представлять собой зависимость этих показателей чаще всего от пространственных и временных характеристик.

Заключение

Технический прогресс предъявляет к конструкционным материалам все более жесткие требования. Вместе с тем резервы повышения эксплуатационных свойств материалов традиционными способами практически исчерпаны. Особенно это касается материалов аэрокосмической техники, ядерной энергетики, автомобилестроения и других отраслей, отличающихся крайне неблагоприятными, экстремальными условиями эксплуатации ответственных деталей, элементов конструкций и агрегатов. Предъявляемые требования однородности различных характеристик материалов, еще недавно очевидные и обоснованные для большинства изделий независимо от условий эксплуатации и характера функциональных нагрузок, больше не являются приоритетными.

Градиентные материалы, благодаря своим обширным свойствам, нашли применение в различных отраслях промышленности и ремонта изделий. В общем случае по сравнению с традиционными материалами в них возможно достичь более высокую теплопроводность, электропроводимость, прочность и термостойкость. При проектировании многих изделий заменяются прежде всего металлы, которые должны иметь высокую теплопроводность и низкий температурный коэффициент расширения (например в некоторых деталях подшипников). Нередко материалы становятся основой для электропроводящих клеев, герметиков, экранов для защиты от электромагнитных полей и воздействия ионизирующего излучения. Из них также производят магнитные ленты, устройства для отвода статического электричества и др.

Создание новых ФГМ с уникальными эксплуатационными характеристиками, наряду с направленным модифицированием свойств традиционно применяемых однородных материалов, является важнейшей научно-технической задачей современного материаловедения, для решения которой необходима разработка передовых энерго- и ресурсосберегающих технологий. Перспективным направлением в разработке таких технологий является поиск новых методов воздействия, позволяющих осуществлять одновременное формирование и сохранение градиента состава, структуры и свойств будущего ФГМ.

Литература

1. Андрианова, В. В. / Материаловедение / В. В. Андрианова, Л. М. Рыбаков, И. Н. Амирова, . – 2011. – № 5. – С. 12–17.
2. Андрианова К.Л. Формирование градиентных материалов на основе ограничению совместимых эпоксидных олигомеров / К.Л. Андрианова, О.И. Морозов, Л.Л. Стенина. Л.М. Лмирова // II Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студенток ПОЦ КГУ "Материалы и технологии XXI века». Тсз.докладов.- Казань. - 2001. - С.7.
3. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А., Казанцева В.В., Константинов К.В., Алмаева Е.С., Клиньских А.Ф., Коврига О.В. Градиентные полимерные материалы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001. - т. XLV. - № 3. - С. 123-128.
4. Аскадский А. А., Лучкина Л. В., Никифорова Г. Г., Коврига О. В. Вибропоглощающие градиентные полимерные материалы // Пластические массы. — 2007.
5. Градиентные полимерные материалы / А. А. Аскадский, Л. М. Голенева, Е. С. Афанасьев, М. Д. Петунова // Обзорный журнал по химии. — 2012. — Т. 2, № 4. — С. 263–318.
6. Градиентные материалы: пластмасса, она же резина. – URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=5552.
7. Композиционные или композитные материалы – материалы будущего. – URL: <https://e-plastic.ru/specialistam/composite/kompozicionnyye-materialy/>
8. Методы определения содержания элементов. – URL: <https://vesco59.ru/services/razrushayushchiy-kontrol/metody-opredeleniya-soderzhaniya-elemento>.
9. Минько, Д. В. Теория и практика получения функционально-градиентных материалов импульсными электрофизическими методами / Д. В. Минько, К. Е. Бежавин, В. К. Шелег. – Минск : БНТУ. – 2020 – С. 450.
10. Ниино, М. Функционально градиентные материалы / М. Ниино, Т. Хираи, Р. Ватанабе // J. Jpn. Soc. Сочинения. Матер. – 1987. – Вып. 13. – С. 257–264.
11. Исследование свойств полимер-неорганических гибридных композитов / М. Д. Петунова, М. Г. Езерницкая, К. С. Пиминова [и др.] // Пластические массы. – 2018. – № 3–4. – С. 3–8.

12. Петунова М. Д. Влияние условий синтеза на структуру поли-эпоксидоциануратных матриц и свойства композитов градиентного типа: дис. ... канд. хим. наук / М. Д. Петунова. – М., 2011. – 152 с.

13. Сайятибрахим, А. Методы обработки функционально классифицированных материалов – обзор / А. Сайятибрахим, Н. С. С. Мохамед, П. Дханапал // Международная конференция по системам, науке, управлению, связи, технике и технологиям. – 2015. – С. 98–105.

14. Теоретико-экспериментальный метод определения модуля упругости и коэффициента температурного расширения в градиентных полимерных материалах / И. Н. Сидоров, К. А. Андрианова, В. В. Рыбаков, Л. М. Амирова // Материаловедение. – 2011. – N 7. – С. 5–13.

15. Устройство испытания на контактную усталость и износ: Патент 8260 U Респ. Беларусь, МПК (11) G 01N 3/00 / Степанкин И. Н., Панкратов И. А., Кенько В. М., Поздняков Е. П.; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № u 20110940 : заявлено 2011.11.23 : опубл. 2012.03.01 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 3 (86). – С. 260.

16. Функционально-градиентные материалы. – URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/197430176.pdf>.

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГРАДИЕНТОМ СВОЙСТВ

**Пособие
для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство
изделий на основе трехмерных технологий»
дневной формы обучения**

Составитель Бобрышева Светлана Николаевна

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 13.11.25.

Per. № 143E.
<http://www.gstu.by>