

СТАЛИ И СПЛАВЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

18.1. МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Общие сведения о магнитных сплавах

В зависимости от знака и степени магнитной восприимчивости материалов различают диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики.

Диамагнетики обладают отрицательной магнитной восприимчивостью. Они намагничиваются противоположно приложенному магнитному полю и таким образом ослабляют его. К диамаметикам относятся полупроводники (Si, Ge), диэлектрики (полимеры), ряд таких металлов, как Be, Si, Ag, Pb.

Парамагнетики характеризуются слабой намагниченностью под действием внешнего поля. К парамагнетикам относятся K, Na, Al, а также такие переходные металлы, как Mo, W, Ti.

Ферромагнетики обладают высокой магнитной восприимчивостью. Из всех металлов только четыре: железо, кобальт, никель и гадолиний - обладают высокими ферромагнитными свойствами.

Площадь внутри гистерезисной петли ферромагнетика характеризует энергетические потери на гистерезис или перемагничивание.

Для ферромагнитных материалов основными характеристиками являются остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_c и магнитная проницаемость $\mu = B/H$. *Остаточной индукцией*, измеряемой в теслах ($1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс (гаусс)}$), называют магнитную индукцию, остающуюся в образце после его намагничивания и снятия магнитного поля. *Коэрцитивной силой*, измеряемой в амперах на метр (А/м), называют напряженность магнитного поля обратного знака, которая должна быть приложена к образцу для его размагничивания. Магнитная проницаемость измеряемая в генри на метр ($1 \text{ Гн/м} = 10^7/4 \text{ Гс/Э}$), характеризует интенсивность намагничивания и определяется как тангенс угла наклона к первичной кривой намагничивания $B = f(H)$.

В зависимости от формы гистерезисной кривой и значений основных магнитных характеристик различают магнитотвердые и магнитомягкие сплавы. Магнитотвердые сплавы (рис. 18.1, а) характеризуются широкой петлей гистерезиса, высоким значением коэрцитивной силы H_c и применяются для изготовления постоянных магнитов. Магнитомягкие сплавы работают в условиях циклически изменяющихся магнитных полей и непрерывного перемагничивания. Они, наоборот, имеют узкую петлю гистерезиса, малые значения H_c и характеризуются небольшими потерями на гистерезис (рис. 18.1, б). Из них изготавливают сердечники трансформаторов, электродвигателей и генераторов, детали слаботочной техники, т. е. такие изделия, которые подвергаются многократному переменному намагничиванию.

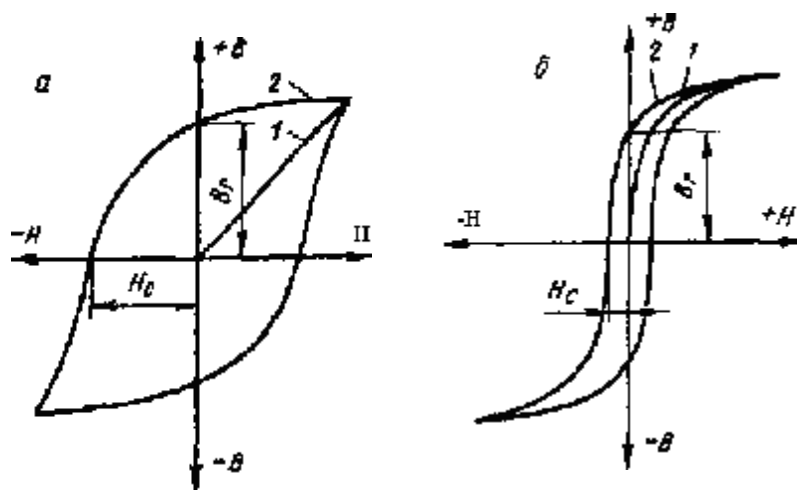


Рис. 18.1. Зависимость магнитной индукции B от напряженности магнитного поля H : а - магнитотвердые материалы; б - магнитомягкие материалы; 1 - первичная кривая намагничивания; 2 - гистерезисная кривая намагничивания

Магнитотвердые материалы

Эта группа материалов должна обладать высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции, сохраняя высокий уровень этих свойств в течение длительного времени.

Для постоянных магнитов применяют высокоуглеродистые стали со структурой мартенсита, содержащее около 1 % С, дополнительно легированные хромом (3 %) ЕХ3, а также одновременно хромом и кобальтом ЕХ5К5, ЕХ9К15М2. Например, сталь ЕХ6К6 содержит 1 % С, 6 % Сг и 6 % Со. Легирующие элементы повышают магнитные характеристики, одновременно улучшая механическую и температурную стабильность постоянных магнитов. Эти стали подвергают нормализации, закалке и низкому отпуску.

Важнейшим легирующим элементом магнитных сплавов, способствующим максимальным значениям коэрцитивной силы, отсутствию размагничивания под действием вибрации и высоких температур, является кобальт;

Высокие магнитные свойства имеют сплавы Fe-Ni-Co, иначе называемые сплавами типа альнико или ЮНДК (табл. 18.1).

Маркируют эти сплавы теми же буквами, что и стали. Недостатком сплавов типа альнико являются их высокая твердость, хрупкость и плохая обрабатываемость. Поэтому магниты из них изготавливают литыми и обрабатывают шлифованием. Термическая обработка состоит из закалки с температуры 1250-1280°C с определенной для каждого сплава скоростью охлаждения и отпуска при 580-600°C. Магнитные свойства можно улучшить, если охлаждение после закалки проводить в сильном магнитном поле.

Химический состав и магнитные свойства некоторых литых сплавов типа альнико для постоянных магнитов (ГОСТ 17809-72)

Сплав*	Содержание элементов, %					Магнитные свойства (не менее)		
	Ni	Al	Co	Cu	Другие элементы	BH_{max}^* , кДж/м ³	H_c , кА/м	B_r , Тл
ЮНДК31ТЗБА	12–13,5	6,8–7,2	30,5–31,5	3,0–3,5	3–3,5 Ti; 0,9–1,1 Nb	32	92	1,15
ЮНДК40Т8АА	14–14,5	7,2–7,7	39–40,6	3–4	7–8 Ti; 0,1–0,2 Si	32	145	0,9
ЮНДК35Т5БА	14–14,5	6,8–7,2	34,5–35,5	3,3–3,7	0,8–1,1 Nb; 4,7–4,5 Ti	36	110	1,02
ЮНДК35Т5АА	14–14,5	7–7,5	34–35	2,5–3,0	5,0–5,5 Ti; 0,1–0,2 Si	40	115	1,05
* Буквы БА означают, что сплавы имеют столбчатую структуру, а буквы АА – монокристаллическую структуру.								

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

Очень хорошие, но дорогие магниты изготавливают из сплавов с высоким содержанием кобальта, составляющим 25-50 %. Эти сплавы известны под названием пермендур (50 % Fe, 50 % Co), перминвар (45 % Ni, 25 % Co, 23 % Fe). Их обычно легируют небольшими добавками Mo, V или Cr. Недавно разработанный сплав гиперко 5-НС содержит 2 % V, 48,5 % Co, остальное - железо. К группе сплавов системы Fe-Cr-Co принадлежит один из новейших сплавов, так называемый кровак, способный заменить альнико. В последние годы созданы новые материалы с применением редкоземельных материалов, таких как самарий Sm, а также неодим Nd. Для повышения магнитных свойств магнитотвердые сплавы должны иметь неравновесную структуру, сопровождающуюся значительными внутренними напряжениями, и мелкое зерно. Это необходимо учитывать при разработке технологии порошкового спекания и термической обработки.

Магнитомягкие материалы

Основными требованиями к магнитомягким материалам являются низкие значения коэрцитивной силы и высокая магнитная проницаемость, а также малые потери при перемагничивании и на вихревые токи. Для удовлетворения этих требований металл должен обладать гомогенной структурой, быть чистым от примесей и включений и иметь крупнозернистое строение, свободное от внутренних напряжений, вызываемых наклепом.

В качестве магнитомягкого материала применяют технически чистое железо, в котором все примеси, особенно углерод, являются вредными. Содержание углерода не должно быть более 0,025 %. Для устранения наклепа и получения крупного зерна листовой металл подвергают высокотемпературному отжигу в безокислительной атмосфере. Технически чистое железо применяют для изготовления реле, сердечников, электромагнитов постоянного тока. Низкое удельное электрическое сопротивление увеличивает потери при перемагничивании. Поэтому его применение ограничивается устройствами с постоянным магнитным полем.

Более высокое электрическое сопротивление имеют электротехнические низкоуглеродистые стали, дополнительно легированные 0,8-4,8 % кремния. Кремний образует с α -железом легированный твердый раствор. Благодаря более высокому электрическому сопротивлению снижаются потери на вихревые токи. Введение кремния одновременно повышает магнитную проницаемость, а благодаря росту зерна снижаются потери на гистерезис. Однако при содержании около 4% Si происходит охрупчивание стали, что затрудняет получение тонколистового металла.

Листовую электротехническую сталь после прокатки подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме или в атмосфере сухого водорода при 1100-1200 °С. Для уменьшения тепловых потерь сердечники из кремнистой стали изготавливают из тонких (менее 1 мм) листов с прослойками из изоляционных материалов.

Магнитные свойства кремнистой электротехнической стали приведены в табл. 18.2 (ГОСТ 21427-75).

В России принята цифровая маркировка электротехнической стали. Первая цифра определяет структуру и вид проката: 1 - горячекатаная изотропная; 2 - холоднокатаная изотропная; 3 - холоднокатаная анизотропная с кристаллической структурой направления [100]. Вторая цифра в марке определяет содержание кремния: 0 - < 0,4 % ; 1 - 0,4-0,8 % ; 2 - 0,8-1,8 % ; 3 - 1,8-2,8 % ; 4 - 2,8-3,8% ; 5 - 3,8-4,8%. Третья цифра определяет потери на гистерезис и тепловые потери при определенном значении B и f . Например, при третьей цифре 1 удельные потери стали 1311 при $B = 1,5$ Тл и частоте тока $f = 50$ Гц составляют $P_{1,5/50} = 6,1$ Вт/кг. Четвертая цифра - код числового значения нормируемого параметра. Чем больше цифра, тем меньше удельные потери $P_{1,5/50}$.

Таблица 18.2

**Магнитные свойства легированной электротехнической тонколистовой стали
(ГОСТ 21427-75)**

Сталь	Толщина листа, мм	R _{1,5/50} Вт/кг	B, Тл, при H, кА/м, не менее	
			2,5	30
	Горячекатаная изотропная			
1311	0,50	6,1	1,48	1,95
1411	0,50	4,4	1,46	1,94
1511	0,50	3,5	1,46	1,90
	Холоднокатаная изотропная			
2011	0,65	9,0	1,60	2,02
2111	0,65	10,0	1,58	2,0
2211	0,65	7,0	1,56	1,96
2311	0,65	5,8	1,52	1,96
2411	0,50	3,6	1,49	1,96
	Холоднокатаная анизотропная			
3411	0,50	2,45	1,75	-
3416	0,28	0,89	1,9	-

Из сопоставления сталей 1411, 2411, 3411 (табл. 18.2) следует, что при одинаковых толщине листа и химическом составе наибольшие удельные потери имеет горячекатаная изотропная сталь, а наименьшие - холоднокатаная анизотропная.

Кристаллы α -железа характеризуются ярко выраженной анизотропией магнитных свойств. Ребро куба является осью наиболее легкого намагничивания. Получение в стали такой кристаллической структуры с одинаковой ориентировкой всех кристаллов, другими словами, получение текстурированной листовой стали (с ребровой текстурой) способствует повышению магнитной проницаемости параллельно направлению прокатки.

В холоднокатаной листовой стали с высоким содержанием кремния можно получить такое расположение кристаллитов, когда направление прокатки будет совпадать с направлением легкого намагничивания (ребро куба), а направление поперек прокатки в плоскости листа будет совпадать с диагональю $[110]$ плоскости элементарной кубической ячейки (рис. 18.2). По имени изобретателя такая текстура называется текстурой Госса (Goss-Texture).

Современная технология производства высших сортов электротехнической стали предусматривает ее выплавку с минимальным содержанием углерода и заданным содержанием кремния, прокатку листа в горячем состоянии на толщину около 2,5 мм, отжиг при 800 °С и холодную прокатку на толщину 0,35-0,50 мм. При большей холодной деформации (45-60 %) сталь получает текстурированную до 90 % структуру, при деформации около 10 % - малотекстурированную структуру. Если прокатка проводится только в горячем состоянии, то текстура не образуется и магнитные свойства вдоль и поперек прокатки будут одинаковы.

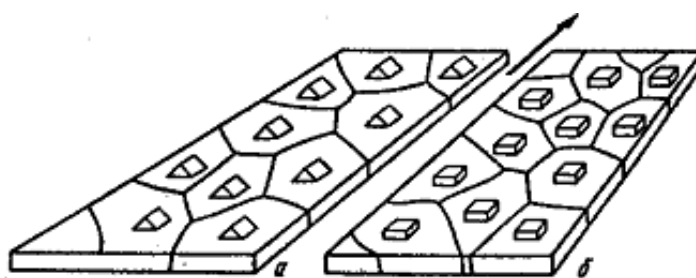


Рис. 18.2. Положение элементарных ячеек кристаллической решетки в листе с ребровой текстурой (текстурой Госса) (а) и кубической текстурой (б) (стрелкой показано направление прокатки)

Основными деталями таких электрических машин, как электродвигатели, генераторы, трансформаторы, дроссели и т. д., являются магнитопроводы, составленные из тонких листов трансформаторной стали (transformer steel).

После технологических операций (штамповки, резки и т. д.), необходимых для изготовления деталей магнитопроводов, во избежание наклепа и для укрупнения зерна проводят отжиг при 1100-1200 °С в атмосфере водорода.

Использование текстурированной электротехнической стали в производстве трансформаторов позволяет существенно снизить потери мощности и уменьшить размеры изделий.

Для работы в слабых магнитных полях, например в телекоммуникационных системах, применяют пермаллои, представляющие собой Fe-Ni сплавы с определенными узкими пределами содержания никеля (около 79 %). Иногда их дополнительно легируют Мо и Сг, улучшающими способность сплавов к пластической деформации и их магнитную проницаемость. Высоконикелевые пермаллои 79НМ, 81НМА характеризуются очень высокой магнитной проницаемостью в слабых полях, в десятки раз превышающей магнитную проницаемость чистого железа. Пермаллои получают вакуумным переплавом, прокатывают на ленты и листы магнитопроводов, с последующим отжигом при 1100-1300 °С в вакууме или водороде.

Для работы в слабых полях (радио, телефон) разработан заменитель дорогих пермаллоев - сплав альсифер, содержащий 5,4 % Al, 9,6 % Si, остальное железо. Из-за хрупкости альсифера изделия из него изготавливают в виде тонкостенных отливок или методом порошковой металлургии.

Для высокочастотной техники необходимы материалы с чрезвычайно высоким электросопротивлением, сохраняющие высокую магнитную проницаемость в широком частотном диапазоне. Этим требованиям отвечают ферриты (не путать с ферритом в

сплавах железа!), являющиеся полученной спеканием магнитной керамикой, состоящей из Fe_2O_3 и оксидов таких металлов, как MnO , MgO , ZnO , Li_2O . Фактически ферриты являются полупроводниками, их электросопротивление на 6-12 порядков превышает электросопротивление железа. Благодаря этому даже при самых высоких частотах они имеют незначительные потери от вихревых токов.

В ряде случаев для электромашиностроения необходимы немагнитные материалы. В качестве заменителей бронзы, латуни и других сплавов цветных металлов применяют немагнитные стали и чугуны, имеющие аустенитную структуру. Такая структура обеспечивается высоким содержанием марганца и никеля, расширяющих γ -область структурной диаграммы. Парамагнитными свойствами обладают стали марок 12X18H10T, 10X14Г14Н4Т, 40Г14Н9Ф2, 40X14Н9ГЗЮФ2 и др.

Электротехнические сплавы (ГОСТ 21427—75)

Стали и сплавы этого типа используют либо для преобразования электрической энергии в тепловую, либо, наоборот, в качестве материалов, имеющих минимальное электросопротивление. Первая группа электротехнических сплавов имеет высокое электросопротивление и используется для изготовления электронагревательных элементов и реостатов.

Сплавы с высоким электросопротивлением представляют собой твердые растворы высокой концентрации, у которых электросопротивление меняется по криволинейному закону. Электросопротивление сплавов на основе твердого раствора намного выше электросопротивления чистых компонентов (рис. 18.3). Значения этой характеристики не должны существенно меняться при изменении температуры.

В качестве реостатных сплавов применяют сплавы на основе меди с добавками Ni, Mn и Zn. Медноникелевые сплавы с 40-50 % Ni (константан МНМц40-1,5, копель МНМц45-0,5) имеют максимальное электросопротивление, которое почти не меняется с температурой. Их максимальная рабочая температура во избежание окалинообразования не должна быть выше 500 °С.

Окалиностойкость определяет срок службы нагревательных элементов печей и приборов, имеющих значительно более высокую температуру. Для нагревателей применяют ферритные стали, легированные Cr и Al (хромали), а также сплавы на основе хрома и никеля, например нихром Х20Н80, содержащий около 20 % Cr и 80 % Ni. Его допустимая рабочая температура составляет не менее 1150 °С. Молибденовые нагреватели, хотя и имеют более высокую температуру эксплуатации (до 1500 °С), но из-за низкой жаростойкости могут работать только в вакууме или в среде инертных газов.

Для изготовления термопар необходима проволока не только с высокой жаростойкостью, но и с прямолинейной зависимостью электродвижущей силы от температуры.

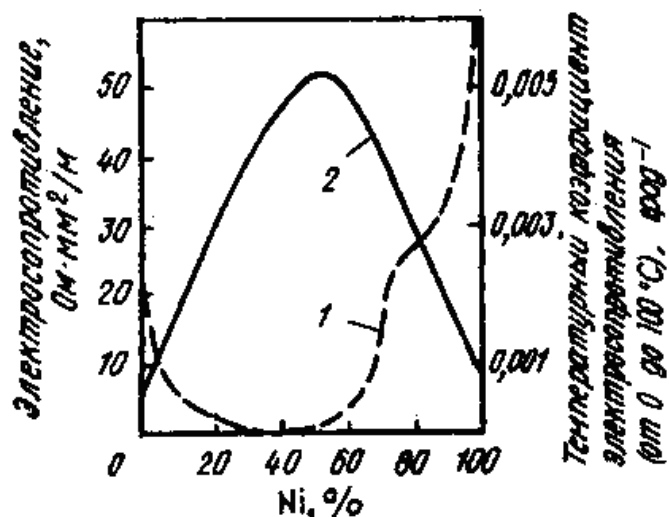


Рис. 18.3. Электрические свойства сплавов Cu-Ni: 1 – температурный коэффициент электросопротивления; 2 – электросопротивление

В качестве материала для электродов термопар применяют проволоку из платины (первый электрод) и сплава платины с 10 % Rh (второй). Такие термопары можно использовать для измерения высоких температур вплоть до температуры жидкой стали. Для измерения более низких температур (до 1000 °С) применяют сплавы Ni с 2 % Al (алюмель) и Ni с 10 % Cr (хромель).

В качестве проводниковых материалов применяют не сплавы, а чистые металлы, такие как медь, алюминий, реже - серебро. Проводниковые металлы должны содержать минимальное количество примесей, так как легирование повышает электросопротивление. Особую группу проводниковых материалов составляют сверхпроводники.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Сверхпроводимость

С понижением температуры наблюдается монотонное падение электросопротивления. Вблизи абсолютного нуля у многих металлов и сплавов происходит резкое падение электросопротивления, и они становятся сверхпроводниками (рис. 18.4).

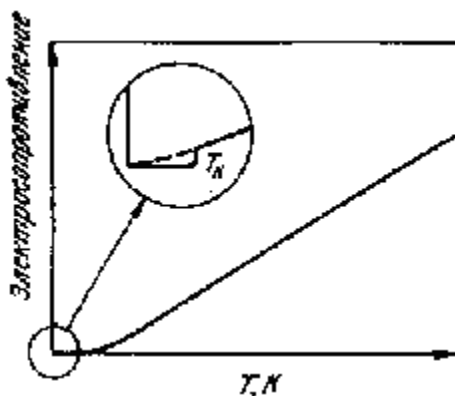


Рис. 18.4. Влияние температуры на электросопротивление сверхпроводящих материалов

Сверхпроводимость — способность материалов не оказывать сопротивления электрическому току при температурах ниже характерной для них критической температуры T_K .

Впервые сверхпроводимость обнаружил в 1911 г. голландский ученый Гейке Камерлинг-Оннес, который наблюдал скачкообразное исчезновение сопротивления ртути до неизмеримо малой величины при температуре 4,2 К (рис. 18.5).

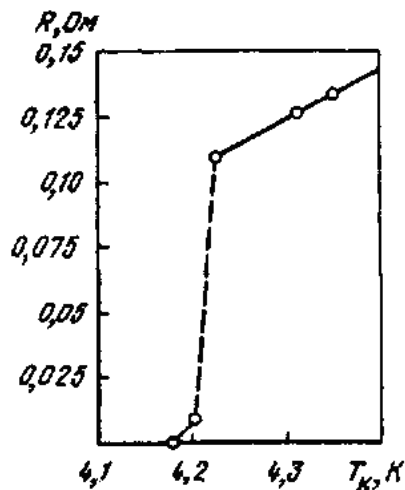


Рис.18.5. Эффект сверхпроводимости ртути в эксперименте Камерлинг-Оннеса (1911 г.)

К настоящему времени сверхпроводимость обнаружена у большинства чистых металлов, причем сверхпроводящее состояние легче всего возникает в металлах с низкой обычной проводимостью. Открыто и изучено около трех тысяч сверхпроводящих сплавов и интерметаллических соединений, и их число непрерывно растет. Чистые металлы принято относить к сверхпроводникам первого рода, а сплавы и соединения к сверхпроводникам второго рода.

Напряженность магнитного поля в объеме сверхпроводников при температурах ниже критической равна нулю. Металл становится диамагнетиком — материалом, приобретающим во внешнем магнитном поле магнитный момент, направленный против намагничивающего поля. Поэтому при переходе материала в сверхпроводящее состояние внешнее магнитное поле "выталкивается" из его объема и остается лишь в тонком поверхностном слое толщиной около 10^{-5} мм. Это явление называется эффектом Мейснера.

Подтверждением того, что сверхпроводник становится диамагнетиком, является известный эффектный опыт свободного парения постоянного магнита над сверхпроводящей свинцовой пластиной. По преданию гроб с телом пророка Магомета висел в пространстве без всякой поддержки, поэтому этот опыт называют экспериментом с "магометовым гробом".

Перевод материала в сверхпроводящее состояние связан с фазовым переходом. Новое фазовое состояние характеризуется тем, что свободные электроны перестают взаимодействовать с ионами кристаллической решетки и вступают во взаимодействие между собой. Электроны с противоположными спинами объединяются в пары, и результирующий спиновый момент становится равным нулю. Электронные пары называют куперовскими по имени Леона Купера, впервые показавшего, что сверхпроводимость в металлах связана с их образованием.

В обычном, неспаренном состоянии электроны рассеиваются на примесях, имеющихся в металле, или на тепловых колебаниях кристаллической решетки — фононах. Рассеивание электронов приводит к возникновению электрического сопротивления. Куперовские пары не рассеиваются, так как энергия фононов, которую пара может получить от взаимодействия с ними или дефектами решетки при криогенных температурах, слишком

мала. Не испытывая рассеяния, куперовские пары движутся сквозь решетку кристалла без сопротивления, что и приводит к явлению сверхпроводимости.

Сверхпроводящее состояние может быть разрушено как при нагреве материала до температуры выше критической, так и в результате воздействия сильных внешних магнитных полей с напряженностью H_k , превышающей критическое значение. Критическое магнитное поле подобно критической температуре является основной характеристикой сверхпроводящего материала. При превышении T_k или H_k происходит скачкообразное восстановление электросопротивления, и магнитное поле проникает в металл.

Одним из главных преимуществ сверхпроводников является возможность достижения высоких плотностей тока. Чем выше плотность тока, тем компактнее приборы, меньше расход дорогостоящих сверхпроводящих материалов и меньше масса, которую необходимо охлаждать. Высокая плотность тока позволяет снизить капитальные и эксплуатационные расходы установок на сверхпроводниках.

Сверхпроводящие материалы и технология их производства

Из всех чистых металлов, способных переходить в сверхпроводящее состояние, наивысшую критическую температуру перехода имеет ниобий ($T_{кр} = 9,2$ К). Однако для ниобия характерны низкие значения критического магнитного поля (около 0,24 Тл), что недостаточно для его широкого применения. Хорошим сочетанием критических параметров T_k и B_k отличаются сплавы и интерметаллидные соединения ниобия с цирконием, титаном, оловом и германием. В таблице 18.3 приведены критические параметры сверхпроводников, представляющих практический интерес.

Сплавы и соединения ниобия переходят в сверхпроводящее состояние при достаточно высоких температурах. Они могут выдерживать довольно сильные магнитные поля и характеризуются высокой плотностью тока. В жидком гелии при внешнем поле с индукцией 2,5 Тл критическая плотность тока составляет: для Nb - Zr - 1 кА/мм²; для Nb - Ti - 2,5 кА/мм²; Nb₃Sn - 17 кА/мм²; V₃Ga - 5 кА/мм².

К наиболее распространенным сверхпроводящим материалам относится сплав Nb (основа) с 46,5 % Ti (по массе).

Таблица 18.3

Критические параметры сверхпроводящих материалов

Сверхпрово- дящий материал	Критические параметры		Сверхпрово- дящий материал	Критические параметры	
	T_k , К	B_k , Тл, при $T_k = 4,2$ К		T_k , К	B_k , Тл, при $T_k = 4,2$ К
Nb - Zr	9-11	7-9	Nb ₃ Ga	20,2	34
Nb - Ni	8-10	9-13	Nb ₃ Ge	23,2	37
Nb ₃ Sn	18,0	22-25	V ₃ Ga	14,5-15,0	21
Nb ₃ Al _{1-x} Ge _x	20,3-20,5	40	V ₃ Si	17,0	23

Этот сплав отличается высокой технологичностью, из него обычными методами плавки, обработки давлением и термической обработки можно изготавливать проволоку, кабели, шины. Интерметаллиды, хотя и обладают более высокими критическими параметрами, имеют высокую хрупкость, что затрудняет изготовление из них длинномерных проводов традиционными методами металлургической технологии.

При изготовлении сверхпроводящего кабеля в бруске меди просверливают множество отверстий и в них вводят Nb - Ti тонкие стержни. Брусек протягивают в тонкую проволоку, вновь разрезают ее на куски, которые снова вводят в новые бруски. Повторяя

многokrатно эту операцию, получают кабель с большим числом сверхпроводящих жил, из которого делают катушки для электромагнитов (рис. 18.6).

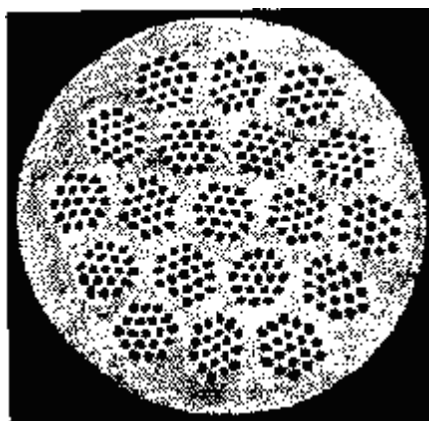


Рис. 18.6. Поперечное сечение многожильного сверхпроводящего композита с 361 ниобий-титановой жилой в медной матрице

Если в какой-либо жиле сверхпроводимость случайно нарушится, то высокая электро- и теплопроводность медной матрицы дает возможность осуществить термическую стабилизацию сверхпроводника в докритическом режиме.

Применение хрупких интерметаллидов значительно усложняет изготовление кабеля. Для получения проводов из сверхпроводящего соединения Nb_3Sn применяют так называемую бронзовую технологию, основанную на селективной твердофазной диффузии. Тонкие нити пластичного ниобия запрессовывают в матрицу из бронзы, содержащую 10-13 % Sn. В результате многократного волочения и повторяющихся запрессовок с промежуточными отжигами и последующей термической обработки происходит диффузия олова в ниобий и на его поверхности образуется тонкая пленка Nb_3Sn . Из-за ничтожной растворимости медь в ниобий практически не диффундирует. Схема бронзовой технологии представлена на рис. 18.7. Полученные провода достаточно пластичны, легко гнутся и укладываются плетением в кабель, сохраняя целыми пленки Nb_3Sn .

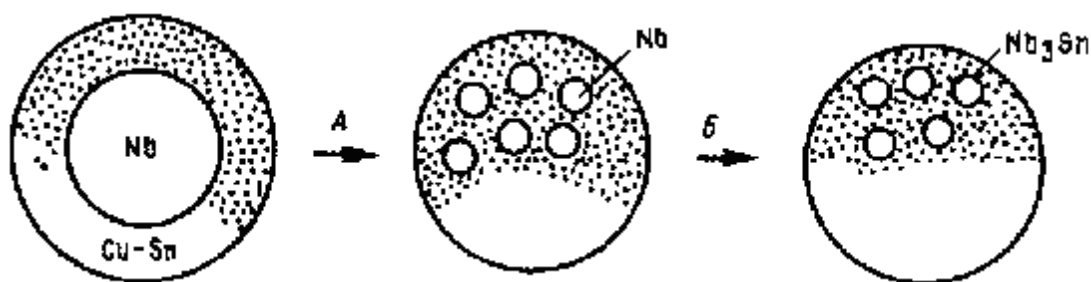


Рис. 18.7. Схема бронзовой технологии изготовления многожильных проводов на основе Nb_3Sn : А - сборка, волочение и отжиг; Б - термообработка

Для получения сверхпроводящих лент из соединений интерметаллидов кроме того применяют метод химического осаждения из газовой фазы. Его использование позволяет синтезировать соединение Nb_3Ge , имеющее наиболее высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Простота изготовления, благоприятное сочетание электрических и механических свойств и сравнительно низкая стоимость позволяют рекомендовать сверхпроводники на основе твердого раствора $Nb - Ti$ в качестве основных материалов до $B_k = 8$ Тл при $T_k = 4,2$ К. В более сильных полях, когда плотность тока существенно падает, целесообразно использовать интерметаллические соединения типа Nb_3Sn .

В конце 1980-х годов была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в

керамических материалах.

В 1986г. швейцарские физики Дж. Беднорц и К. Мюллер впервые получили сверхпроводящие керамические оксидные образцы системы La - Ba - Cu - O с температурой перехода в сверх-проводящее состояние $T_K = 35$ К. За это открытие, положившее начало исследованию высокотемпературной сверхпроводимости, в 1987 г. они были удостоены Нобелевской премии по физике. Позднее на иттриевых керамиках системы Y - Ba - Cu - O в Китае, США, Японии и России была достигнута температура сверхпроводящего перехода T_K около 90 К, дающая возможность использовать дешевый и доступный жидкий азот в качестве хладагента (рис. 18.8).

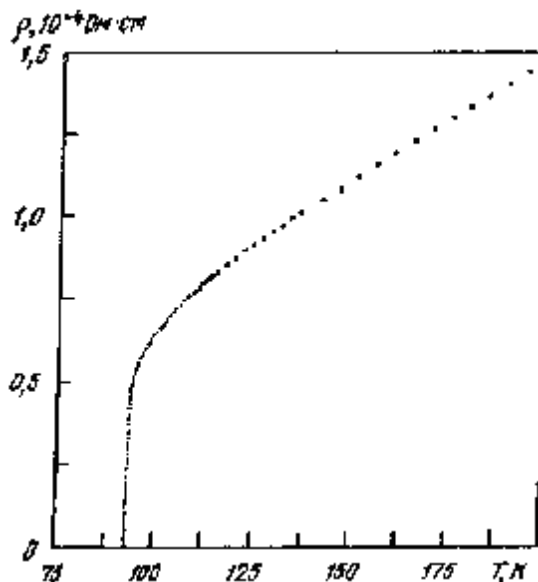


Рис. 18.8. Сверхпроводящий переход электрического сопротивления Монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, где $0 < x < 0,5$

Керамика на основе соединений оксида меди с оксидом стронция, висмута и щелочноземельных элементов, например состава $2SrO \cdot CaO \cdot Bi_2O_3 \cdot 2CuO$, имеет еще более высокую T_K - до 100-115 К. В настоящее время исследователями ряда стран разработано большое число керамических материалов с переходом при температурах 250 К и даже при комнатной температуре. Значительная часть разработанных материалов характеризуется нестабильностью и большой хрупкостью. Динамика разработок сверхпроводящих материалов представлена на рис. 18.9.

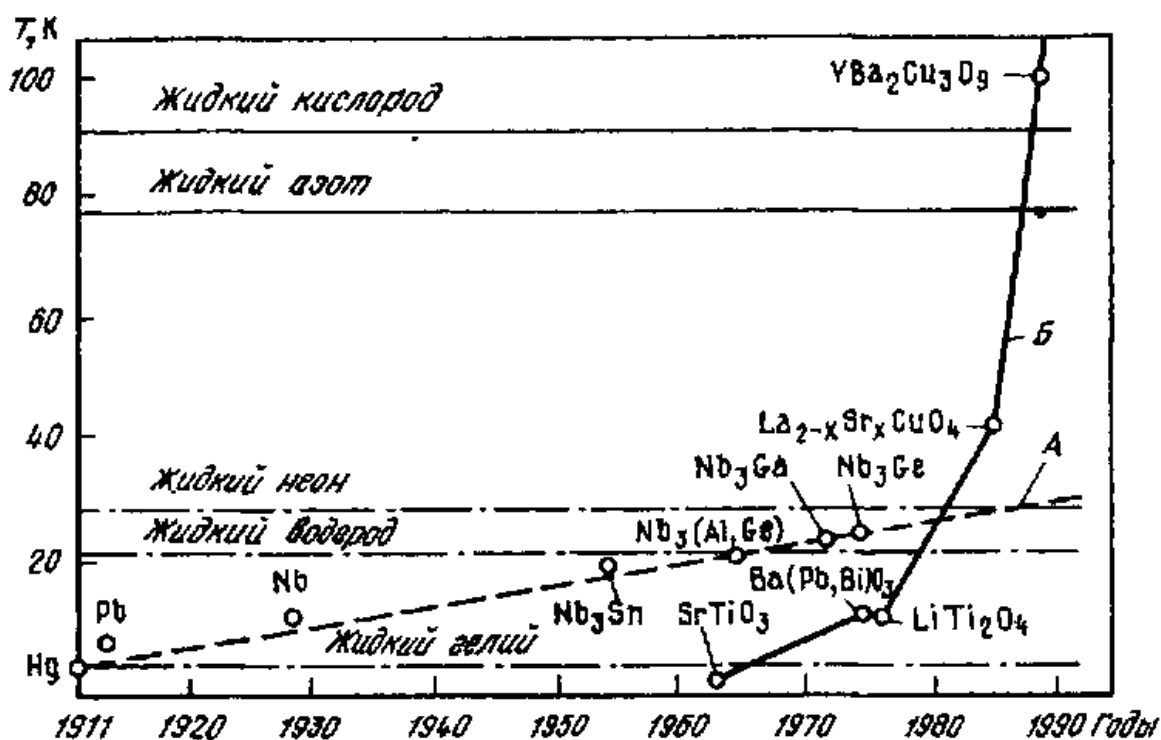


Рис. 18.9. Динамика разработок сверхпроводников:
А - металлические материалы; Б - керамика

Поиск новых сверхпроводников продолжается, хотя пока проблема остается чисто научной. В перспективе необходимо разработать технологию производства и применения высокотемпературных сверхпроводников.

Перспектива использования сверхпроводящих материалов

Наиболее важными областями применения сверхпроводников является создание сильных магнитных полей, получение и передача электроэнергии.

Соленоид из сверхпроводящего материала может работать без подвода энергии извне сколь угодно долго, поскольку однажды возбужденный в нем ток не затухает. Поддержание соленоида в сверхпроводящем состоянии не требует больших энергетических затрат. При нулевом сопротивлении легко решается проблема теплоотвода. Кроме того, сверхпроводящие магниты намного компактнее обычных. Каждый килограмм массы сверхпроводящего магнита создает магнитное поле, эквивалентное по силе полю 20-тонного электромагнита с железным сердечником.

Сверхпроводящие магниты используют для исследований в области физики высоких энергий, создания мощных магнитных кольцевых ускорителей частиц и систем управления движением пучков частиц на выходе из ускорителя. Сверхпроводящие магнитные системы применяют в жидководородных пузырьковых камерах, в которых по кривизне траекторий от пузырьков вскипающей жидкости определяют знак заряда и импульс пролетающих частиц.

Проблемы термоядерной энергетики не могут быть решены без применения мощных сверхпроводящих магнитов. Для осуществления управляемого термоядерного синтеза ядер гелия из ядер дейтерия и трития необходимо удерживать в реакционном пространстве горячую тритий-дейтериевую плазму, нагретую до 10^8 - 10^9 °С. Только сверхпроводящие магниты способны создать поля такой мощности. Наиболее перспективными термоядерными реакторами являются установки типа "Токамак",

интенсивно разрабатываемые исследователями в разных странах, в том числе России, США, Японии.

В ближайшем будущем большой вклад в решение энергетической проблемы возможен с использованием МГД-генераторов за счет повышения термодинамического коэффициента полезного действия тепловых электростанций. Ионизированные горячие продукты сгорания топлива в виде низкотемпературной плазмы с температурой около 2500 °С пропускают с большой скоростью через сильное магнитное поле (рис. 18.10). Образовавшуюся электроэнергию снимают электродами, расположенными вдоль плазменного канала. Таким образом, с помощью МГД - генератора осуществляется прямое преобразование тепловой энергии в электрическую.

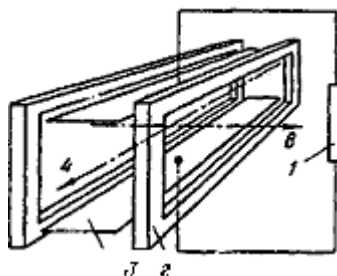


Рис. 18.10. Принципиальная схема МГД - генератора:
1 - потребитель; 2 - соленоид; 3 - электрод; 4 - поток плазмы

Эффект сверхпроводимости может быть использован для изготовления сверхпроводящих генераторов электроэнергии значительно большей единичной мощности, чем применяемые генераторы традиционной конструкции. Ротор генератора представляет собой экранированный в тепловом и электромагнитном отношении вращающийся криостат с заключенной в нем сверхпроводящей обмоткой возбуждения. Криостатирование обмотки возбуждения осуществляется по замкнутому циклу жидким гелием при температуре кипения 4,2 К (рис. 18.11). Сверхпроводящие турбогенераторы имеют более высокий коэффициент полезного действия при меньших размерах и в три раза меньшей массе.

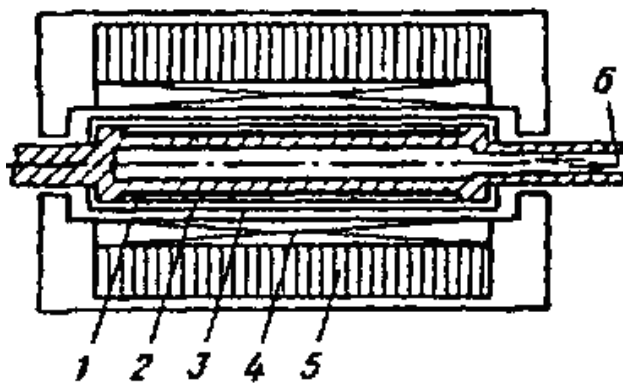


Рис. 18.11. Принципиальная схема синхронного генератора со сверхпроводящей обмоткой возбуждения: 1 - обмотка возбуждения; 2 - экран; 3 - внешний цилиндр; 4 - обмотка якоря; 5 - магнитная экранировка; 6 - охлаждение гелием

В перспективе передачу энергии большой мощности целесообразно осуществлять с помощью сверхпроводящих кабельных подземных линий. Расчеты показали, что по сверхпроводящему кабелю толщиной в руку можно пропускать всю пиковую мощность, вырабатываемую электростанциями США. Из технико-экономического анализа следует, что при передаче энергии большой мощности (порядка 3-4 ГВ • А) благодаря малой удельной материалоемкости и меньшей ширине трассы сверхпроводящий кабель будет в

2-3 дешевле обычного. При этом он характеризуется большей пропускной способностью и меньшими потерями.

Принципиально конструкции сверхпроводящих кабелей постоянного и переменного тока не отличаются друг от друга (рис. 18.12).

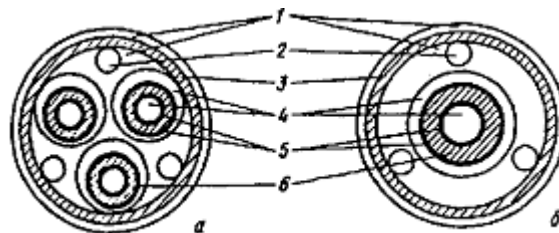


Рис. 18.12. Схема сечения сверхпроводящих кабелей трехфазного тока с коаксиальными парами проводников (а) и постоянного тока с концентрически расположенными проводниками (б): 1 - вакуумированное пространство; 2 - каналы для жидкого азота; 3 - термостатирующая изоляция; 4 - каналы для жидкого гелия; 5 - сверхпроводник; 6 - электрическая изоляция

Сверхпроводящие кабели имеют поперечное сечение в виде ряда многослойных труб с вакуумной изоляцией между ними. Внутренние трубы покрыты слоем сверхпроводящего материала толщиной около 0,3 мм и заполнены жидким гелием. В качестве сверхпроводника может быть использован сплав ниобия с титаном или цирконием. Кабели подобной конструкции прошли производственные испытания в России, США и Японии.

Сверхпроводимость позволяет также решить проблему запаса электроэнергии впрок с выдчей ее при пиковых нагрузках. Индуктивный накопитель энергии представляет собой тороидальный криостат диаметром несколько метров, по виткам обмотки которого практически без потерь циркулирует ток.

Обычный железнодорожный поезд, движущийся по стальным рельсам, имеет принципиальный предел скорости около 350 км/ч. При его превышении нарушается надежное сцепление колес с рельсами, резко возрастает сила аэродинамического сопротивления, появляется "токоъемный барьер", препятствующий нормальному функционированию системы подвески контактного провода вследствие слишком больших вибраций.

Использование эффекта сверхпроводимости позволяет создать поезд без колес с магнитной подвеской и тягой - поезд на магнитной подушке (рис. 18.13).

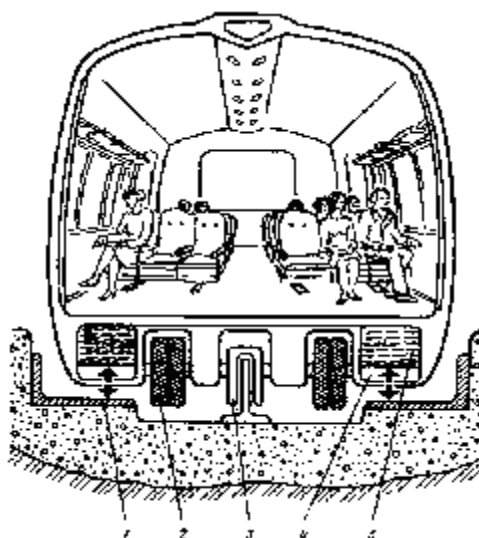


Рис. 18.13. Эскиз магнитоплана

В днище вагонов поезда установлены сверхпроводящие электромагниты 4, охлаждаемые жидким гелием 5. При движении поезда в алюминиевых полосах-рельсах 1 наводятся токи, в свою очередь создающие магнитные поля. Согласно правилу Ленца, магнитное поле индуцированного тока противоположно по направлению внешнему магнитному полю, и между магнитом и алюминиевой полосой возникают силы отталкивания, приподнимающие вагон над эстакадой. Применение сверхпроводящих магнитов позволяет поднять вагон над дорогой на высоту более 100 мм.

Тяга создается с помощью линейного бесконтактного электродвигателя. Линейный двигатель 3 можно представить как модификацию обычного вращающегося двигателя, который разрезали вдоль образующей, развернули и уложили на плоскости. На полотне дороги между алюминиевыми полосами проложен третий активный рельс, который играет роль статора, а сверхпроводящая катушка вагона - ротора. Вдоль пути движется тянущая поезд магнитная волна, скорость которой пропорциональна частоте переменного тока в рельсе.

Колеса в поезде на магнитной подушке используются, как в самолете, только для разгона и торможения. По аналогии такие поезда называют магнитопланами.

В Японии проложена скоростная магистраль между Токио и Осакой протяженностью 500 км, по которой курсируют сверхпроводниковые поезда со скоростью 500 км/ч.

Криогенные сверхпроводящие материалы, находящие применение в электродвигателях и трансформаторах, позволяют уменьшить их объем, снизить массу на 80 %, довести коэффициент полезного действия при этом до 98 %.

Вращающийся сверхпроводящий шар из сплавов ниобия при взаимодействии с внешним магнитным полем способен парить без опор в воздухе или в вакууме. Такой шар является идеальным ротором гироскопа - основного прибора для ориентации космических кораблей.

Криогенные сверхпроводники используют в магнитных насосах, позволяющих перекачивать магнитные поля из больших объемов в малые, тем самым увеличивая их напряженность H . Разработан проект реактивной подводной лодки без гребного винта с магнитогидродинамическим двигателем (рис. 18.14). Ток, проходящий через сверхпроводящие обмотки, порождает магнитное поле, бегущее от носа лодки к корме. В заполненном водой кольцевом канале, расположенном между внешним и внутренним корпусом лодки, индуцируются токи. Взаимодействие этих токов с магнитным полем сверхпроводника создает силу,двигающую лодку. Расчетная скорость хода реактивной подводной лодки может составить не менее 90 км/ч.

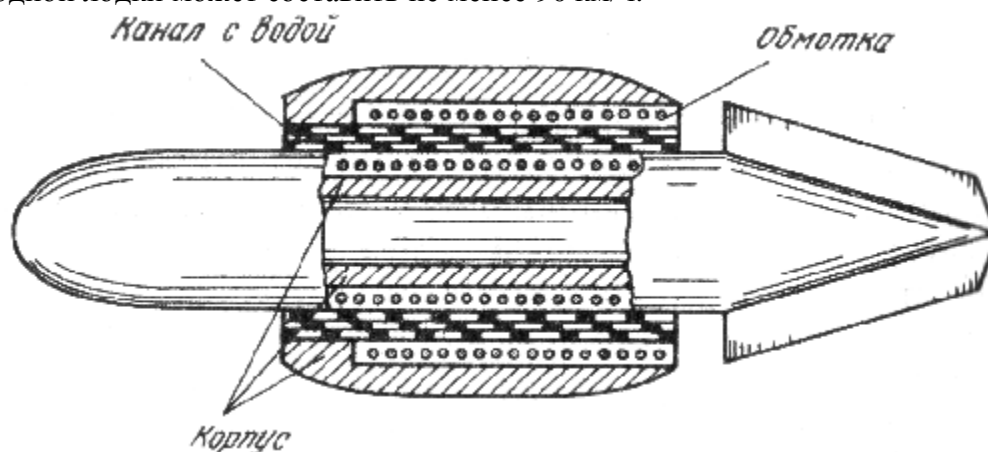


Рис. 18.14. Схема реактивной подводной лодки с МГД-двигателем

Сильные магнитные поля криогенных сверхпроводящих устройств позволяют защищать космические корабли от повышенной радиации.

Перечень применений сверхпроводящих криогенных систем не исчерпывается

приведенными примерами. Столь широкий спектр использования явления сверхпроводимости и особых свойств сверхпроводящих материалов говорит о создании новой области техники, имеющей огромные перспективы.

СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

Общие сведения

Для ряда отраслей машиностроения и приборостроения необходимо применение материалов со строго регламентированными значениями в определенных температурных интервалах эксплуатации таких физических свойств, как температурные коэффициенты линейного расширения α (ТКЛР) и модуля нормальной упругости P (ТКМУ). Эти коэффициенты определяют характер изменения размеров детали и модуля упругости сплава при нагреве.

ТКЛР сплава определяют с помощью дилатометра по относительному удлинению образца в заданном температурном интервале.

Согласно правилу Курнакова, в том случае, если компоненты образуют твердый раствор, то ТКЛР сплава изменяется по криволинейной зависимости внутри пределов, ограниченных значениями ТКЛР этих чистых компонентов. Коэффициент линейного расширения α возрастает с повышением температуры (рис. 18.15).

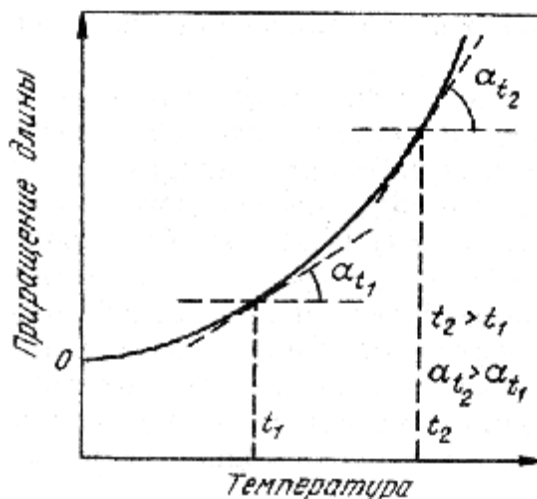


Рис. 18.15. Кривая расширения сплавов при повышении температуры

Однако сплавы Fe - Ni не подчиняются общим закономерностям. В области концентраций от 30 до 45 % никеля для них характерны аномалии, связанные с инварным эффектом (рис. 18.16). Самое низкое значение ТКЛР в диапазоне температур от -100 до +100 °С имеет сплав, содержащий 36 % Ni. Этот сплав был открыт Гийомом в 1897 г. и назван *инваром* (лат. *invariabilis* - неизменный) из-за минимальных значений коэффициента теплового расширения.

Для металлов с кубической кристаллической решеткой ТКЛР изотропен. Его значения не зависят от направлений кристаллической решетки и преимущественной ориентации текстуры. Термический коэффициент объемного расширения втрое превышает ТКЛР. Для сплавов Fe - Ni инварного состава, помимо низких значений ТКЛР, характерна еще одна аномалия - аномалия термического коэффициента модуля упругости (ТКМУ). В любых твердых телах, в том числе металлах, при нагреве наблюдается уменьшение модуля упругости, являющегося мерой сил межатомных связей. В сплавах с инварным эффектом модуль упругости растет или остается постоянным с повышением температуры. Характерно, что максимальной величиной ТКМУ обладает тот же Fe - Ni сплав с самым низким значением ТКЛР, содержащий 36 % Ni (рис. 18.17).

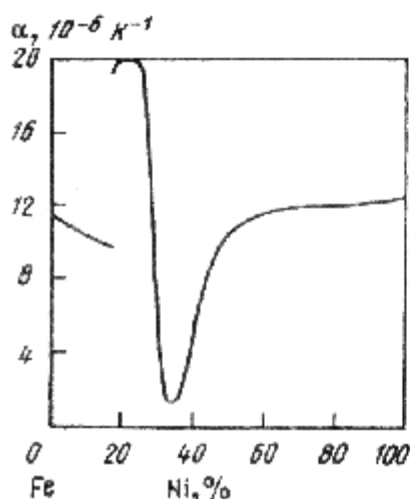


Рис. 18.16. Температурный коэффициент линейного расширения сплавов Fe - Ni

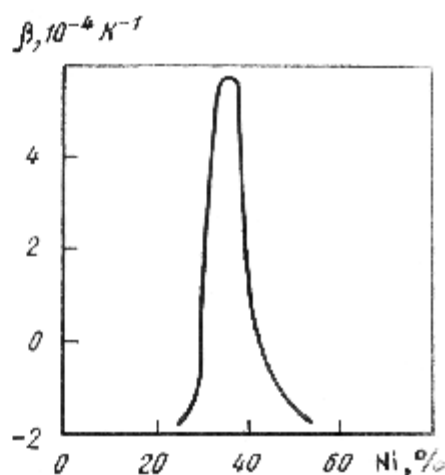


Рис. 18.17. Температурный коэффициент модуля упругости сплавов Fe — Ni

Подбор определенного химического состава позволяет разработать сплавы, модуль упругости которых практически не зависит от температуры. Сплавы, сохраняющие постоянство модуля упругости в широком интервале температур, называют *элинварами*. Природа аномального изменения ТКЛР инварных сплавов, так же как и модуля нормальной упругости, имеет ферромагнитное происхождение.

В ферромагнитных Fe - Ni сплавах инварного типа велик уровень объемной магнитострикции - увеличения объема за счет внутреннего магнитного поля. При нагреве происходит уменьшение магнитострикционной составляющей объема. Выше температуры точки Кюри магнитострикционные деформации полностью исчезают в связи с переходом металла в парамагнитное состояние.

ТКЛР ферромагнетиков определяется формулой:

$$\alpha = \alpha_0 - \Delta,$$

где α_0 - нормальный коэффициент линейного расширения, определяемый энергией связи атомов; Δ - составляющая ТКЛР, обусловленная магнитострикцией парапроцесса.

Нормальная составляющая ТКЛР при нагреве растет вследствие уменьшения энергии связи атомов. Этот рост компенсируется уменьшением магнитострикции в результате снижения намагниченности, как следствие усиления тепловых колебаний атомов.

В итоге при нагреве до температуры точки Кюри объем инварных сплавов мало меняется. ТКЛР для некоторых сплавов может даже приобретать отрицательные значения и их объем даже уменьшается.

Внешние растягивающие напряжения действуют на Fe - Ni ферромагнетики инварного состава подобно магнитному полю и также способствуют проявлению объемной магнитострикции, обычно называемой в этом случае механострикцией. Высокий уровень механострикции в элинварных сплавах способствует аномальному изменению модуля упругости при нагреве. Влияние нагрева на модуль упругости элинварных сплавов может быть описано формулой $E_t = E_0(1 + \beta t)$ где E_0 - модуль упругости обычных сплавов, β - температурный коэффициент модуля нормальной упругости. В элинварных сплавах этот коэффициент всегда имеет положительное значение.

Снижение модуля упругости при нагреве обычных сплавов компенсируется составляющей за счет механострикции, что в итоге способствует стабилизации модуля упругости в широком температурном диапазоне.

Для обеспечения стабильности температурного коэффициента линейного расширения и модуля упругости для каждого конкретного случая необходимо применение сплавов

строго определенного химического состава. Такие сплавы обычно называют *прецизионными сплавами* (от франц. слова *precision* - точность), т. е. отличающимися высокой точностью химического состава.

Сплавы с регламентируемым температурным коэффициентом линейного расширения

Области применения сплавов с заданным ТКЛР приведены ниже:

Интервал значений ТКЛР, 10^{-7} К^{-1}	Область использования
0-20	Измерительные приборы, геодезические измерительные ленты, регуляторы расширения, компенсационные элементы, компоненты термобиметаллов, криогенная техника
50-80	Регуляторы расширения, компоненты термобиметаллов, спаи с тугоплавким стеклом, металлокерамические соединения, материал сердцевины проволоки с медной оболочкой
80-110	Спаи с низкоплавким стеклом
180-210	Регуляторы расширения, компоненты термобиметаллов

Основным представителем сплавов с минимальным ТКЛР является сплав 36Н. Инвар имеет самые низкие значения α в интервале температур от -100 до +100 °С. Благодаря высокому уровню механических свойств и технологичности инвар используется в качестве конструкционного материала для деталей, от которых требуется постоянство размеров при меняющихся температурных условиях эксплуатации. Из инвара изготавливают жесткозакрепленные трубопроводы сложной пространственной формы, перекачивающие сжиженные газы в криогенных установках. Малая величина ТКЛР позволяет уменьшить напряжения в трубопроводах и предотвратить возможность их разрушения. Отпадает необходимость установки сильфонных узлов для компенсации деформации, что упрощает конструкцию и делает ее более надежной.

Для обеспечения минимально возможного ТКЛР и наибольшей стабильности размеров содержание углерода в сплавах инварного состава не должно превышать 0,05 %. Более высокое содержание углерода приводит к изменению параметров кристаллической решетки и магнитострикции парапроцесса. Для сплавов со стеклом повышенное содержание углерода приводит к выделению CO_2 в процессе впаивания и образованию газовых пузырей в стекле.

В табл. 18.4 приведены составы и свойства сплавов с регламентированными значениями ТКЛР, нашедших наибольшее применение. Значения ТКЛР приведены в состоянии после отжига при температуре -900 °С с последующим медленным охлаждением.

Состав и свойства Fe - Ni сплавов с регламентированным
ТКЛР (ГОСТ 10994-74)

Названия сплавов	Марка сплава	Массовая доля элементов, %			Тепловые свойства	
		Ni	Co	Cu	Интервал температур, °C	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Инвар	36Н	35-37	-		20-80	1,5
Суперинвар	32НКД	31,5-33	3,3-4,2	0,6-0,8	20-100	1,0
Ковар	29НК	28,5-29,5	17-18	-	20-400	4,5-5,2
Платинит	47НД	46-48	-	4,5-5,5	20-400	9,2-10,0

ТКЛР сплавов зависит от предварительной обработки. Минимальное значение коэффициента α инвара достигается после закалки от 830 °С, в результате которой примеси переходят в твердый раствор, и отпуска при 315 °С. Холодная деформация также способствует снижению ТКЛР. В результате комбинации обеих обработок α становится почти равным нулю.

Замена части никеля равным количеством кобальта и легирование малыми добавками меди позволяет дополнительно снизить ТКЛР инвара. Такой сплав называют *суперинваром*.

В электровакуумных газоразрядных и полупроводниковых приборах широко используют спаи металлов с такими диэлектриками, как стекло и керамика. Для обеспечения герметичности и вакуумной плотности спаев необходимо соответствие ТКЛР материалов соединяемой пары в эксплуатационном интервале температур. Во избежание напряжений и трещин значение ТКЛР сплава должно быть максимально приближено к ТКЛР диэлектрика и строго регламентировано. Для определения пригодности спаев металлов со стеклом используют чувствительный метод - измерение в поляризованном свете упругих напряжений, имеющих в спае.

Состав сплавов для пайки и сварки со стеклом подбирают таким образом, чтобы ТКЛР стекла и металла были близки во всем интервале температур вплоть до размягчения стекла. Ковар применяют для соединения с термостойкими стеклами, а платинит - с обычными легкоплавкими стеклами, применяемыми в электровакуумной промышленности. На рис. 18.18 приведен характер линейного расширения двух разных сортов стекла и соответствующих им сплавов.

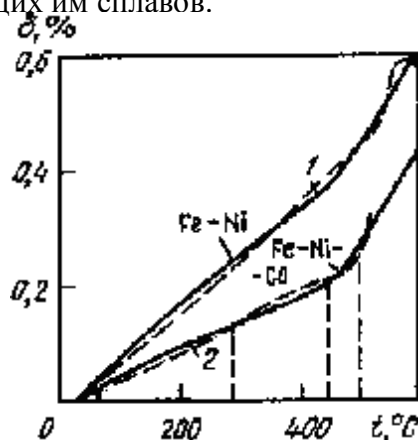


Рис. 18.18. Температурные зависимости относительного изменения длины легко- (1) и тугоплавкого (2) стекла и соответствующих сплавов Fe - Ni и Fe - Ni - Co

Стали с определенным тепловым расширением служат также для изготовления термобиметаллов, когда слой с низким тепловым расширением ("пассивный слой") путем прокатки надежно соединяют с другим слоем, обладающим более высоким тепловым расширением ("активный слой"). Биметаллические пластины используют в качестве терморегулятора в приборостроении. Нагрев такой пластинки приводит к ее искривлению, позволяющему разомкнуть электрическую цепь.

Основным свойством термобиметаллов является термочувствительность, т. е. способность изгибаться при изменении температуры. В качестве пассивной составляющей обычно применяют инвар 36Н с ТКЛР = $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в качестве активной - Fe-Ni сплавы с ТКЛР около $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, содержащие 8-27 % Ni, дополнительно легированные Cr, Mn, Mo.

Сплавы с постоянным модулем упругости

Сплавы с заданными свойствами упругости, помимо низких значений ТКМУ, должны обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям и релаксационной стойкостью в условиях статического и циклического нагружения.

Для чистого железоникелевого сплава даже при небольших колебаниях концентрации никеля, неизбежных в сталеплавильном производстве, уровень ТКМУ становится нестабильным и претерпевает значительные изменения.

Легирование хромом повышает стабильность сплава. Элинвар, содержащий 36 % Ni и 12 % Cr, характеризуется такими же значениями ТКМУ, как и чистый Fe - Ni сплав, но менее зависящими от возможных отклонений в концентрации никеля. Однако он имеет более низкие механические свойства, которые нельзя улучшить термической обработкой из-за стабильности аустенитной структуры. Кроме того, температура Кюри этого сплава составляет около 100 °С, что ограничивает температурный интервал его применения.

Для повышения температуры Кюри в элинварах увеличивают концентрацию никеля, а для улучшения механических свойств элинвары дополнительно легируют титаном, алюминием или бериллием и подвергают двойной закалке от 900-950 °С в воду и старению при 600-700 °С в течение 4 ч (табл. 18.5).

Таблица 18.5

Состав и свойства элинварных сплавов (ГОСТ 10994—74)

Марка сплава	Массовая доля элементов, %, остальное - железо				Механические свойства после термообработки			$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Температура эксплуатации, °С
	Ni	Cr	Ti	Al	$\sigma_{0,005}$, МПа	σ , %	E, ГПа		
42НХТЮ	41,5-43,5	5,3-5,9	2,4-3,0	0,5-1,0	590-690	10-15	177-186	9,5	От-269 до +100
44НХТЮ	43,5-45,5	5,0-5,6	2,2-2,7	0,4-0,8	590-640	10-15	177-181	8,0	От-269 до +200
30Н25КТЮ*	29,5-30,5	—	2,7-3,0	0,5-1,0	—	—	—	—	От-269 до +400

* Данный сплав содержит 25,5-26,5 % Со.

После первой закалки элинварные сплавы высокопластичны. Относительное удлинение сплава 42НХТЮ составляет не менее 30 %, сплава 44НХТЮ - не менее 20 %. В этом состоянии они могут подвергаться штамповке и механической обработке. При повторной

закалке избыточные фазы растворяются в аустените, а при старении из твердого раствора происходит выделение упрочняющих дисперсных фаз $(\text{FeNi})_3(\text{TiAl})$, Ni_3Ti . К наибольшему упрочнению приводит сочетание низкотемпературной термомеханической обработки с последующим старением.

Температурная зависимость модуля упругости ряда элинварных сплавов приведена на рис. 18.19.

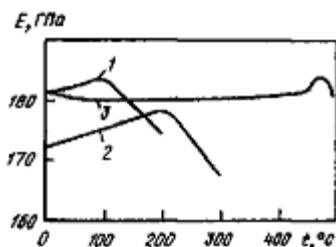


Рис. 18.19. Температурная зависимость модуля упругости сплавов 42НХТЮ (1), 44НХТЮ (2) после закалки и старения при 700 °С (4 ч) и сплава 30Н25КТЮ (3) после холодной деформации 50 % и старения при 550 °С

Элинварные дисперсионно-твердеющие сплавы типа 42НХТЮ, 44НХТЮ применяют для изготовления упругих чувствительных элементов прецизионных приборов: расходомеров, регуляторов скорости и датчиков линейных ускорений, динамометров электронных весов, волосковых спиралей часовых механизмов.

Сплав 30Н25КТЮ относится к элинварам с наиболее высокой точкой Кюри (470 °С). Благодаря этому он сохраняет температурную стабильность упругих свойств и релаксационной стойкости вплоть до 400 °С. Сплав рекомендуется, применять после низкотемпературной термомеханической обработки с последующей закалкой и старением. Учитывая большое влияние предшествующей обработки на свойства стали, конкретный режим деформации и термической обработки подбирается для каждой партии сплава в зависимости от заданных механических свойств. Высокий запас пластичности в горячем и холодном состоянии позволяет изготавливать изделия сложной формы.