

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра физического металловедения и физики твёрдого тела

620.22(07)
P982

А.В. Рябов, К.Ю. Окишев

НОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И СПОСОБЫ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Учебное пособие

Челябинск
Издательство ЮУрГУ
2007

УДК 669.017(075.8) + 620.22(075.8)
Р982

Одобрено
учебно-методической комиссией
физико-металлургического факультета

Рецензенты:
И.Л. Яковлева, В.С. Кольчак.

Рябов, А.В.

Р982

Новые металлические материалы и способы их производства: учебное пособие / А.В. Рябов, К.Ю. Окишев. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. — 64 с.

В пособии содержатся краткие сведения о методах получения, структуре и свойствах аморфных и нанокристаллических материалов, а также о некоторых современных методах выплавки стали.

Пособие предназначено для студентов очной формы обучения специальностей 150101 «Металлургия чёрных металлов» и 150105 «Металловедение и термическая обработка металлов».

УДК 669.017(075.8) + 620.22(075.8)

© Издательство ЮУрГУ, 2007.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы появился целый ряд новых типов металлических материалов, которые активно исследуются и начинают находить промышленное применение. В первую очередь речь идёт об аморфных металлических сплавах и о нанокристаллических материалах, получаемых различными способами. Они обладают своеобразной структурой, проявляют специфичное деформационное поведение, необычные механические и физические свойства. Первая глава пособия посвящена краткому обзору методов получения, строения и свойств этих материалов. При желании более подробно ознакомиться с ними можно пользоваться учебной, монографической и обзорной литературой, избранный список которой приведён в конце пособия [1–33].

Вторая глава пособия другому аспекту современных металлургических технологий — новым методам выплавки стали в дуговых электропечах [34–63]. Перспективы развития электросталеплавильного производства представлены в обзорных работах [39–42, 45, 49, 51, 56–58, 63]. В статьях [34–36, 43, 44, 52] дана сравнительная оценка работы современных дуговых печей разных конструкций, а также приведён сравнительный анализ с другими сталеплавильными агрегатами. Подробные технологические и конструктивные особенности дуговых печей представлены в работах [46–48, 50, 53, 54], особенности дуговых сталеплавильных печей на постоянном токе рассмотрены в работах [37, 38, 55]. Концепции современных электросталеплавильных минизаводов рассмотрены в статьях [59–63].

Глава I. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

1. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

Аморфные металлические сплавы (металлические стёкла) — это металлические твёрдые вещества, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Это придаёт им целый ряд существенных отличий от обычных кристаллических металлов.

Аморфные сплавы были впервые получены в 1960 г. П. Дувезом, однако их широкие исследования и промышленное использование начались спустя десятилетие — после того, как в 1968 г. был изобретён метод спиннингования. В настоящее время известно несколько сотен аморфизующихся систем сплавов, достаточно подробно изучены структура и свойства металлических стёкол, расширяется область их применения в промышленности.

1.1. ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ

1.1.1. Методы получения аморфных сплавов

Аморфную структуру в металлических сплавах получают различными методами: осаждения из газовой фазы или жидкого раствора, ионной имплантации и др. Однако важнейшим является метод закалки расплава, позволяющий получать аморфные сплавы в виде изолированных ленточных, проволоочных, а иногда и массивных образцов в широком интервале составов.

В методах осаждения из газовой фазы атомы или ионы металла (получаемые термическим испарением, катодным распылением и т.п.) осаждаются в вакуумной камере на охлаждаемую до низких температур подложку. В результате можно получить тонкую аморфную плёнку толщиной до 10...100 нм. При этом плёнка оказывается загрязнена атомами остаточных газов, неизбежно присутствующих в вакуумной камере. В случае использования термического испарения так удаётся получить в аморфном состоянии даже чистые металлы (Fe, Ni, Al, W и др.). Использование скоростного плазменного осаждения позволяет увеличить толщину плёнки до нескольких миллиметров и повысить её чистоту.

При ионной имплантации поверхность обычного кристаллического металла облучают ионами, внедряющимися в неё и при достаточно больших дозах (по меньшей мере одно смещение на атом) нарушающими кристаллический порядок. Бомбардировка собственными ионами не создаёт стабильной аморфной структуры, однако при имплантации ионов элементов, стабилизирующих аморфное состояние (например, фосфора), можно получить на поверхности тонкий — менее 1 мкм — стеклообразный слой.

Как видно, перечисленные методы позволяют получать аморфные сплавы лишь в виде тонких плёнок или поверхностных слоёв — правда, в довольно ши-

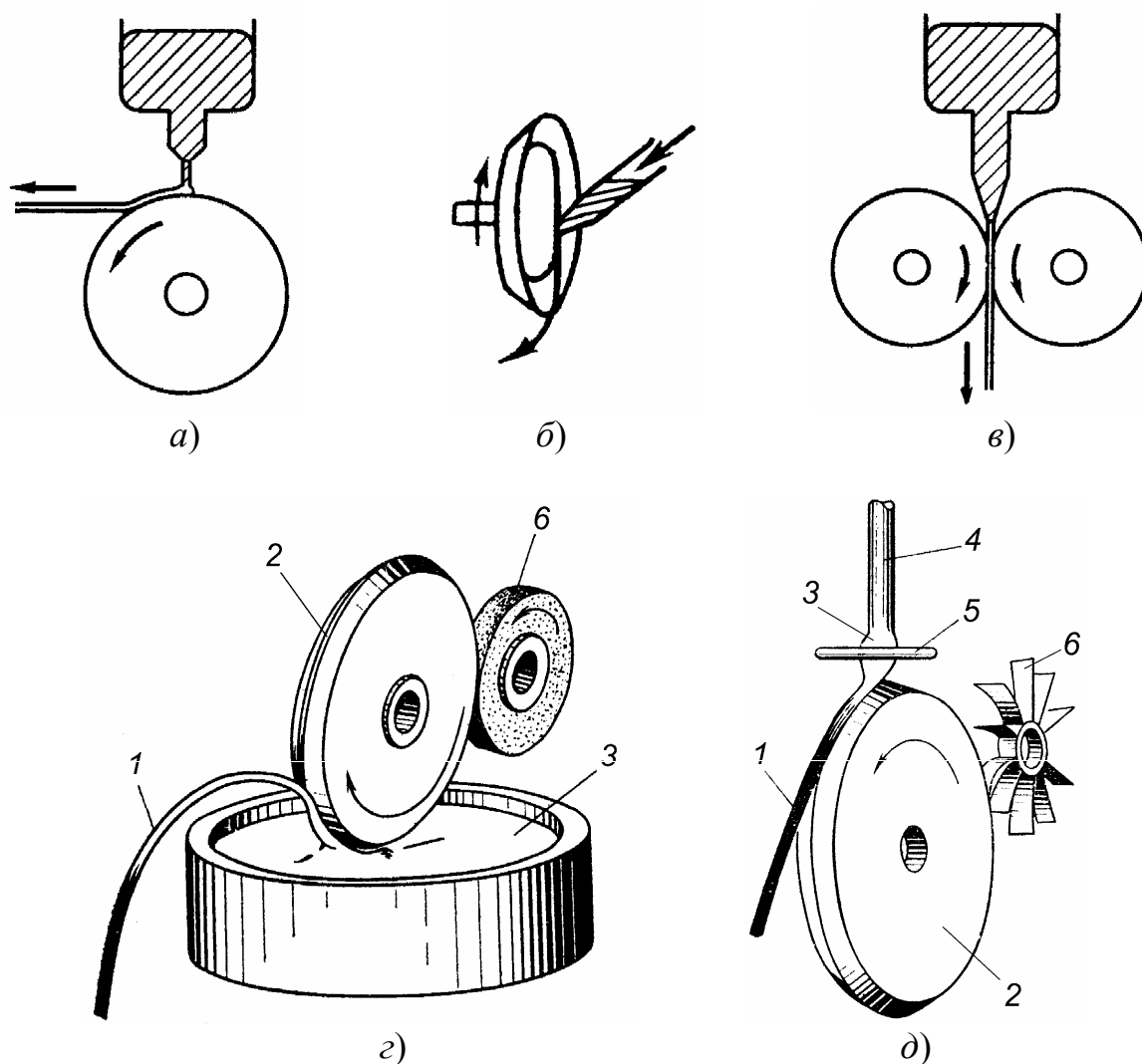


Рис. 1. Методы получения аморфной ленты закалкой расплава [4, 17]:
а — закалка на внешней поверхности вращающегося диска;
б — закалка на внутренней поверхности вращающегося диска (центробежная закалка); *в* — закалка в двух валках (прокатка расплава);
г — экстракция расплава из тигля; *д* — экстракция расплава из падающей капли
 (1 — затвердевшая лента; 2 — экстрагирующий диск; 3 — расплавленный металл;
 4 — расплавляемый стержень; 5 — нагреватель; 6 — очиститель)

роком диапазоне составов. Более массивные образцы в виде ленты или проволоки получают методами закалки расплава.

Простейший из них был использован ещё П. Дувезом: мелкие капельки жидкого сплава выстреливаются струёй газа на холодную медную подложку, кристаллизуясь в виде тончайшей фольги ($\sim 0,1 \dots 10$ мкм). Есть и другие варианты — например, расплющивание свободно падающей капли между двумя массивными медными поршнями; при этом фольга получается более однородной по толщине. Такие методы позволяют создать крайне высокие скорости охлаждения (до

$10^9 \dots 10^{10}$ К/с), обеспечивая аморфизацию даже некоторых чистых элементов (Ge, Ni).

Однако наибольшее распространение получили методы непрерывной закалки, позволяющие получать аморфную фольгу или проволоку достаточно больших размеров. Схемы некоторых из этих способов приведены на рис. 1.

При получении ленты расплав выдавливается под давлением из сопла на поверхность вращающегося охлаждающего тела (отсюда термин «спиннинг», spinning). При центробежной закалке на внешней (рис. 1, а) или внутренней (рис. 1, б) поверхности диска охлаждение расплава происходит только с одной стороны, а при охлаждении в двух валках (рис. 1, в) — с обеих сторон. В первом случае возникают трудности с обеспечением качества внешней поверхности ленты, а во втором требуется более сложное оборудование и труднее становится управлять процессом. Наиболее распространён метод закалки на внешней поверхности вращающегося медного барабана (см. рис. 1, а). Как правило, скорость вращения холодильника подбирают так, чтобы отвод тепла происходил быстрее, чем движется расплав, то есть происходило вытягивание уже затвердевшей ленты со дна лужицы жидкого металла. Обычно скорость вытягивания ленты составляет $10 \dots 50$ м/с; при этом скорость охлаждения достигает $10^5 \dots 10^6$ К/с, а толщина получаемой ленты $10 \dots 50$ мкм. Для получения аморфной ленты могут использоваться также методы экстракции расплава (рис. 1, з, д).

Получить аморфную проволоку (круглого сечения диаметром $100 \dots 200$ мкм) несколько сложнее. Этого можно добиться, например, вытягивая расплавленный металл в трубке через охлаждающую жидкость или подавая струю расплавленного металла либо в охлаждающую газообразную среду, либо в жидкость, удерживаемую центробежной силой на внутренней поверхности вращающегося барабана. При этом обеспечивается меньшая скорость охлаждения, чем при получении ленты ($10^4 \dots 10^5$ К/с), и круг сплавов, которые можно аморфизовать, сужается.

1.1.2. Условия получения аморфного состояния

При охлаждении с обычными скоростями металлический расплав затвердевает при очень малых переохлаждениях, фактически при равновесной температуре плавления $T_{пл}$, образуя кристаллическую структуру. Однако если скорость охлаждения велика, то жидкость можно переохладить существенно ниже $T_{пл}$. Поскольку вязкость жидкости непрерывно возрастает с понижением температуры (приблизительно по уравнению Аррениуса $\eta = A \cdot e^{B/T}$), то в конце концов затвердевание произойдёт и в этом случае. Обычно считают, что затвердевание происходит, когда кинематическая вязкость η достигает значения 10^{12} Па·с. Соответствующая температура называется температурой стеклования $T_{ст}$. Ясно, что аморфизовать сплав тем легче, чем быстрее меняется вязкость с понижением температуры и чем меньше разность $T_{пл} - T_{ст}$. При кристаллизации при температуре $T_{пл}$ удельный объём, энтальпия и т.д. испытывают скачок, а при стекловании при температуре $T_{ст}$ — только перегиб (рис. 2). Картина похожа на ту, которая наблюдается при

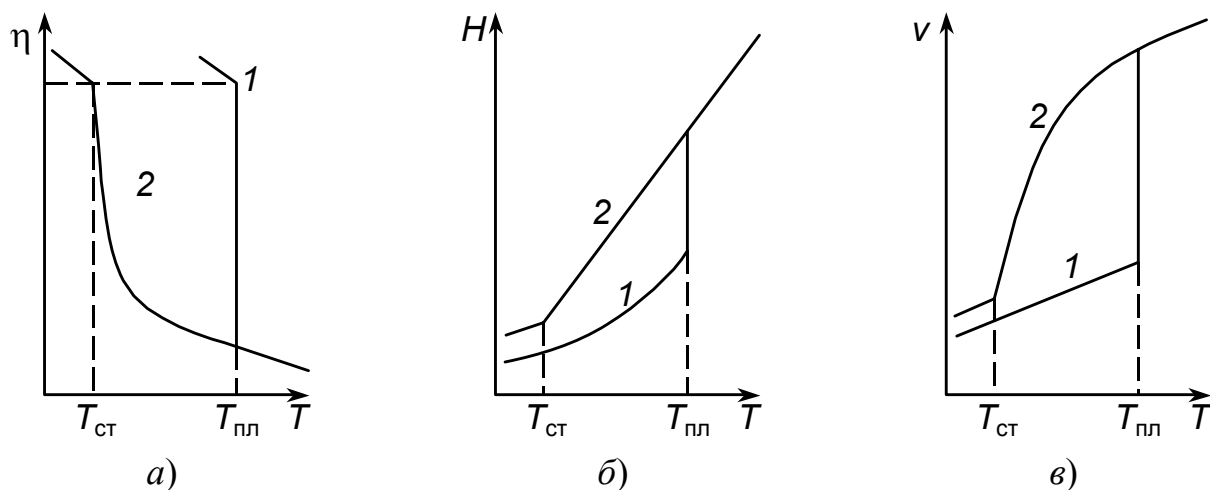


Рис. 2. Схемы изменения свойств жидких сплавов при медленном (1) и быстром (2) охлаждении: а — вязкость η ; б — энтальпия H ; в — удельный объем v

фазовых превращениях второго рода, однако аморфизацию всё же нельзя относить к их числу, поскольку температура $T_{ст}$ имеет кинетическую, а не термодинамическую природу и зависит от скорости охлаждения.

Критерием того, насколько легко подавить кристаллизацию, является критическая скорость охлаждения $v_{кр}$, позволяющая переохладить жидкость до температуры $T_{ст}$. Используется и другая характеристика — критическая толщина ленты $t_{кр}$, то есть максимальная толщина, при которой ленту можно получить в аморфном состоянии.

У чистых металлов $v_{кр}$ крайне велика ($10^{10} \dots 10^{12}$ К/с), поэтому аморфизовать их практически невозможно. Как сказано выше, переохладить сплав до $T_{ст}$ тем легче, чем ближе она лежит к $T_{пл}$. Как видно из рис. 3, критическая скорость охлаждения экспоненциально уменьшается по мере роста отношения $T_{ст}/T_{пл}$. Легирование гораздо слабее влияет на $T_{ст}$, чем на $T_{пл}$, поэтому примеси, значительно понижающие температуру плавления сплава, благоприятствуют аморфизации. Особенно способствуют ей элементы, образующие глубоко лежащую эвтектику, а также имеющие атомный радиус, существенно отличающийся от основного металла (обычно это металлоиды В, Si, Р и др.). Положительное влияние металлоидов объясняют тем, что они стабилизируют аморфную структуру, заполняя поры в ней и образуя при этом прочную связь с атомами металла.

Составы аморфизующихся сплавов можно разделить на две основные группы: металл–металл (Cu–Cd, Cu–Zr, Hf–Ni, Nb–Ni и т.д.) и металл–металлоид с содержанием металлоидов 15...30 ат. % (Fe–В, Ni–Р, Co–Si–В, Pd–Ni–Р и т.д.). В качестве примера в табл. 1 приведены характеристики некоторых аморфных сплавов, а на рис. 4 — зависимость критической толщины от концентрации бора в сплавах Fe (Co, Ni)–Si–В.

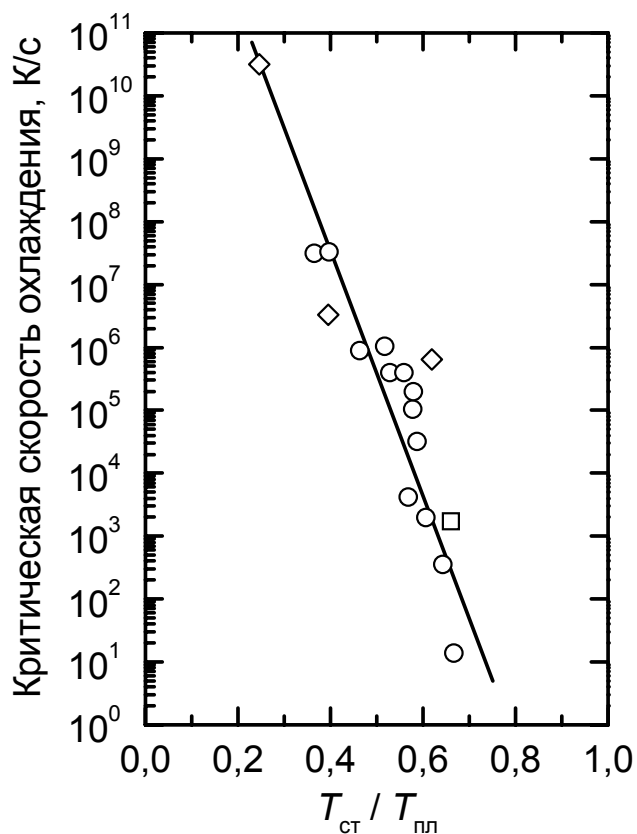


Рис. 3. Соотношение между критической скоростью охлаждения и отношением $T_{ст}/T_{пл}$ для чистых металлов ($\diamond$), сплавов металл–металл ($\square$) и металл–металлоид ($\circ$) [17]

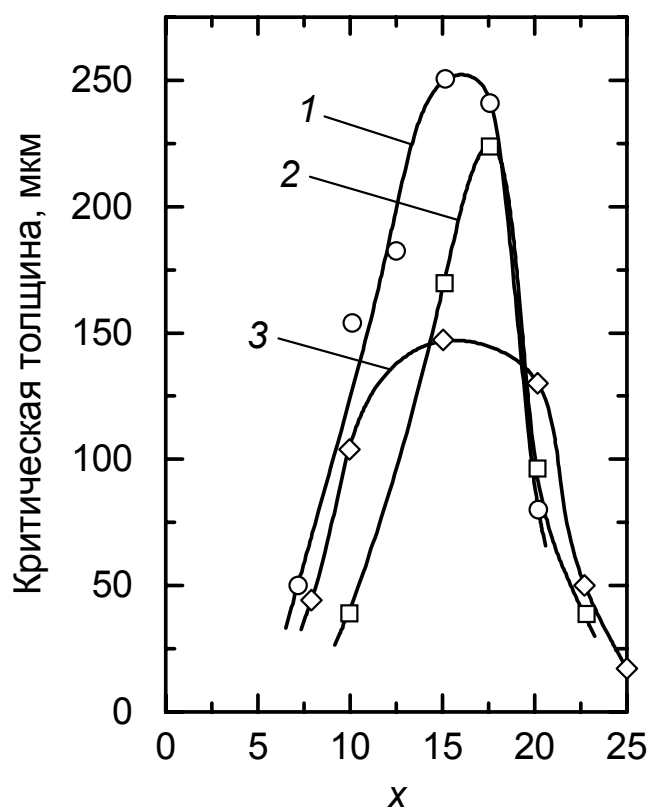


Рис. 4. Зависимость критической толщины от состава тройных сплавов $Fe_{75}Si_{25-x}B_x$ (1), $Ni_{75}Si_{25-x}B_x$ (2) и $Ni_{75}Si_{25-x}B_x$ (3) [17]

Таблица 1

Характеристики некоторых аморфных сплавов [17]

Состав	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{ст}, ^\circ C$	$T_{ст}/T_{пл}$	$\nu_{кр}, K/c$
Ni	1452	(152)	(0,25)	$3 \cdot 10^{10}$
$Fe_{91}B_9$	1355	(327)	(0,37)	$2,6 \cdot 10^7$
$Au_{77,8}Ge_{13,8}Si_{8,4}$	356	20	0,47	$7,4 \cdot 10^5$
Ge	937	(477)	(0,62)	$5,0 \cdot 10^5$
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	1067	509	0,58	$1,1 \cdot 10^5$
$Fe_{80}P_{13}C_7$	985	463	0,59	$2,8 \cdot 10^4$
$Ni_{62,4}Nb_{37,6}$	1169	672	0,66	$1,4 \cdot 10^3$
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	643	329	0,66	120

В последнее время удалось найти металлические сплавы, обладающие крайне низкими значениями критической скорости стеклования ($1 \dots 100$ К/с и менее), которые можно получать в аморфном состоянии в сечениях $10 \dots 30$ мм, причём эти сплавы не содержат элементов-аморфизаторов типа фосфора. Таковы, например, сплавы $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{10}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$, $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}$ и др. При введении фосфора ($\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$) удаётся понизить $v_{\text{кр}}$ до $0,1$ К/с и получать аморфные образцы сечением $50 \dots 100$ мм [8]. Правда, применения такие сплавы пока не нашли.

Для сравнения укажем, что $v_{\text{кр}}$ обычного силикатного стекла составляет $10^{-2} \dots 10^{-1}$ К/с.

1.2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

1.2.1. Особенности структуры

Отсутствие в аморфных металлах дальнего порядка в расположении атомов резко затрудняет изучение и описание их структуры. В отличие от кристаллических тел, в них нет элементарных ячеек, пусть и достаточно сложных, определив положение атомов в которых можно было бы описать всю структуру. Каждый из химически идентичных атомов имеет различное окружение. Поэтому описание такой структуры может быть только статистическим.

Для описания структуры аморфных тел используют различные статистические функции: радиальную плотность распределения атомов $\rho(r)$, то есть количество атомов в единице объёма на расстоянии r от центра атома, принятого за начало отсчёта ($\text{\AA}^{-3}$); безразмерную функцию радиального распределения атомов (ФРРА) в виде $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ или $G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0)$, где ρ_0 — средняя плотность атомов, и др. Их находят путём сложной математической обработки спектров рассеяния исследуемым веществом рентгеновских лучей, нейтронов и т.п. На рис. 5 приведён пример ФРРА для аморфного и жидкого сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$. Положение первого пика ФРРА определяет среднее межатомное расстояние, положения следующих пиков — средние расстояния до более дальних соседей.

Важнейшую роль в исследовании структуры аморфных металлов играет моделирование, результаты которого сопоставляются с экспериментальными ФРРА. Структуру аморфного сплава рассматривают как состоящую из так называемых полиэдров Бернала (рис. 6, а) или призм, в центре которых находится атом металлоида (рис. 6, б); как кристалл с плотностью дефектов, превышающей некоторую критическую величину и т.д. В качестве дефектов часто рассматривают комплексы дисклинаций разного знака (рис. 6, в), создающих невозможные в кристалле поворотные оси 5-го или 7-го порядка.

В структуре аморфных металлов, как и в обычных кристаллах, могут существовать дефекты (рис. 7): оборванные или неправильные связи, пары атомов с изменённой валентностью, квазивакансии и квазивнедрённые атомы (микрообласти с пониженной и повышенной плотностью упаковки атомов), квазивакансионные и квазивнедрённые дислокации, межкластерные границы, поры, трещины и т.д.

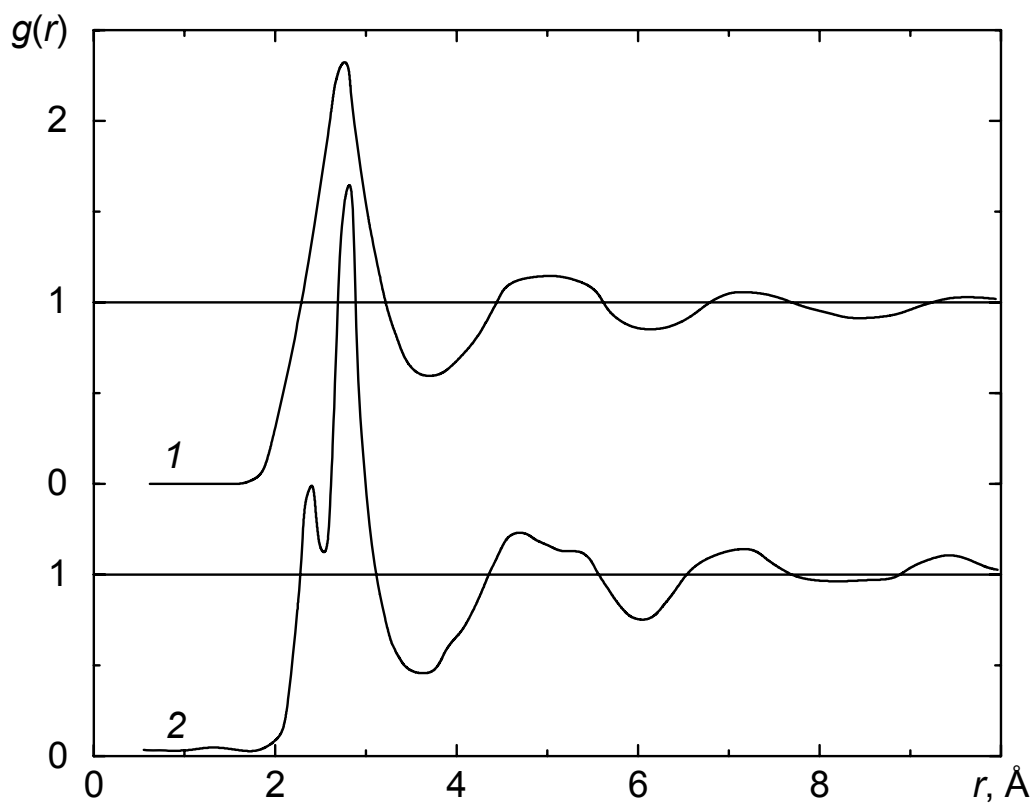


Рис. 5. Функция радиального распределения атомов для сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ в жидком состоянии при 980°C (1) и в аморфном состоянии (2) [17]

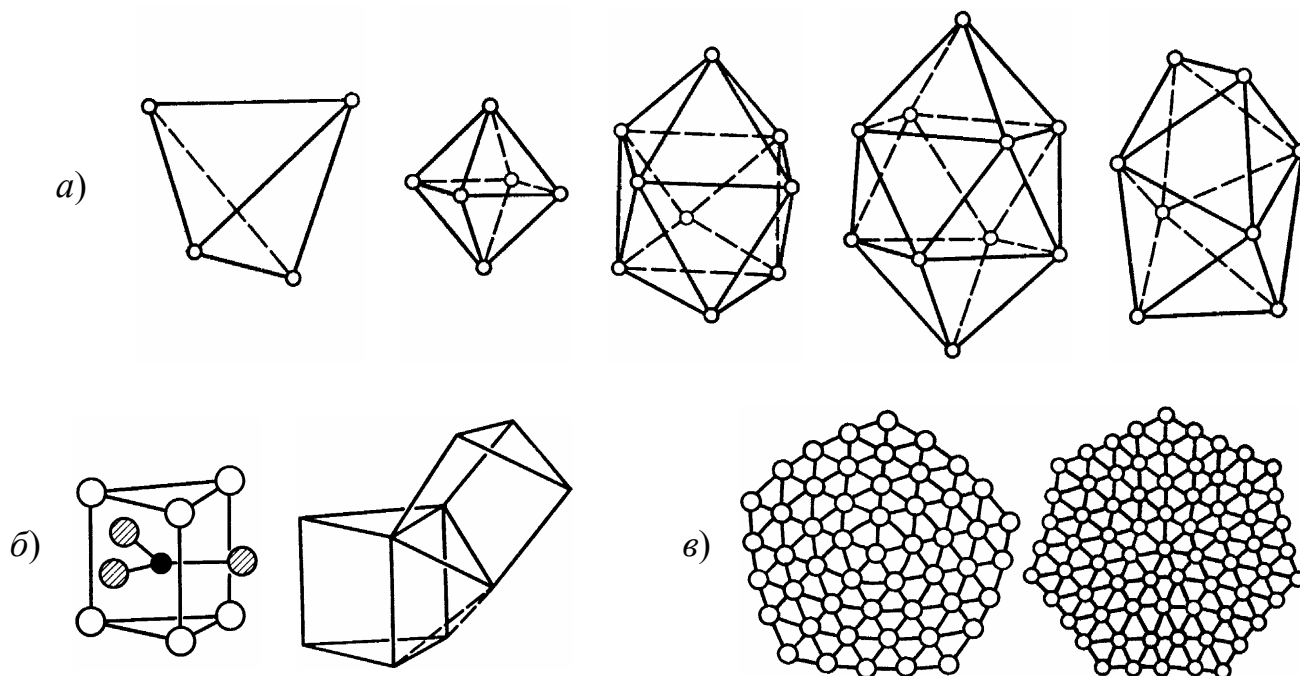
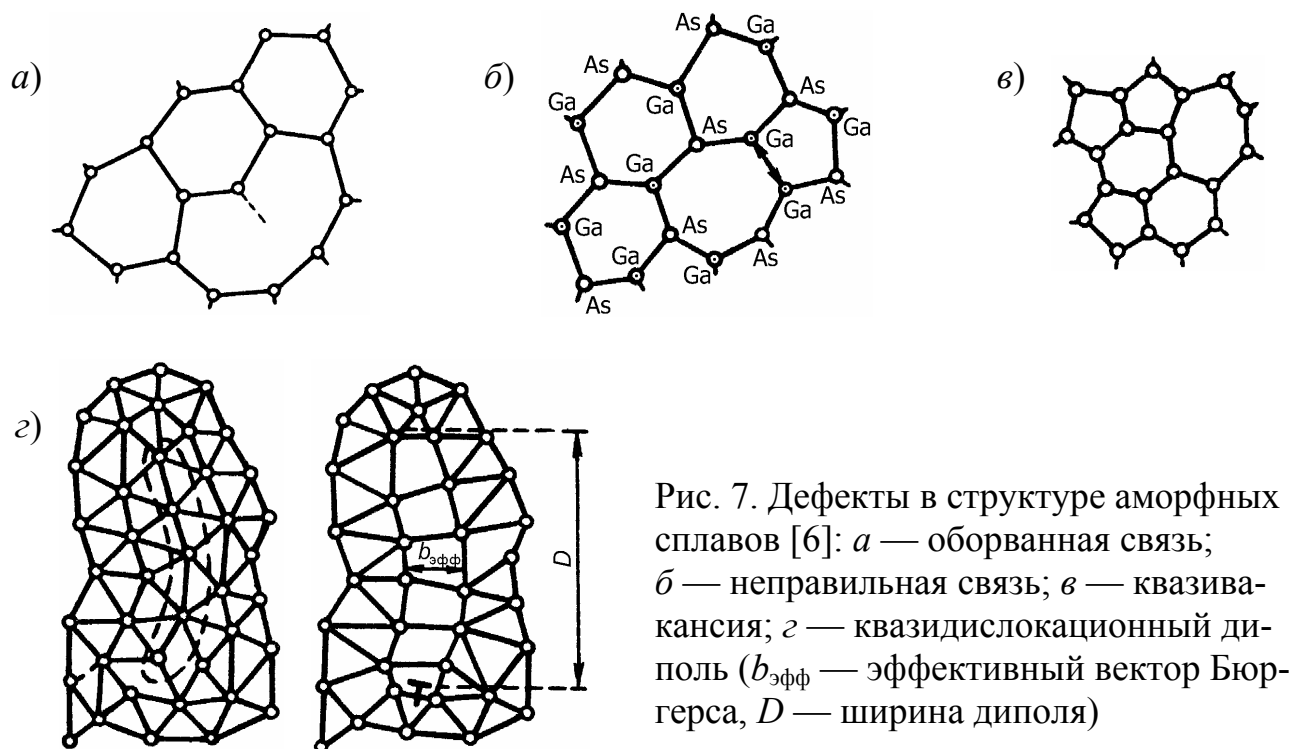


Рис. 6. Модели расположения атомов в структуре аморфных металлов [6, 24]:
a — полиэдры Бернала (пять возможных типов); *б* — тригональная призма с атомом металлоида в центре и пример укладки таких призм;
в — положительная и отрицательная дисклинации



Важной характеристикой аморфных структур является свободный объём. Его можно определить, например, через величину относительного свободного объёма $f(T) = \frac{V(T) - V(0)}{V(0)}$, где $V(T)$ и $V(0)$ — объём материала соответственно при температуре T и при 0 К. Свободный объём может быть распределён равномерно или сосредоточен в виде микропор. При охлаждении расплава выше $T_{ст}$, пока сохраняется достаточная подвижность атомов, относительный свободный объём непрерывно изменяется, сохраняясь в термическом равновесии. Ниже $T_{ст}$ относительный свободный объём оказывается заморожен и при дальнейшем охлаждении не меняется. Поскольку скорость изменения конфигураций атомов конечна, и температура $T_{ст}$ зависит от скорости охлаждения, то структура стекла зависит от скорости охлаждения при аморфизации. Кроме того, поскольку при $T < T_{ст}$ изменения свободного объёма прекращаются, то аморфная структура находится в неравновесном состоянии и при последующем отжиге должна релаксировать. Интересно, что изменения некоторых свойств при релаксации могут быть обратимыми. По-видимому, необратимые изменения связаны с более эффективной упаковкой атомов, а обратимые — с изменением химического ближнего порядка, то есть преимущественного окружения атомами «своего» или «чужого» сорта.

При нагреве стекла до относительно высоких температур оно кристаллизуется. Кинетику кристаллизации обычно исследуют калориметрическим методом — по выделению или поглощению тепла (рис. 8). Обычно вначале наблюдается пик поглощения энергии, соответствующий температуре $T_{ст}$ (это и есть основной метод её экспериментального определения), а затем — гораздо более резкий пик, обу-

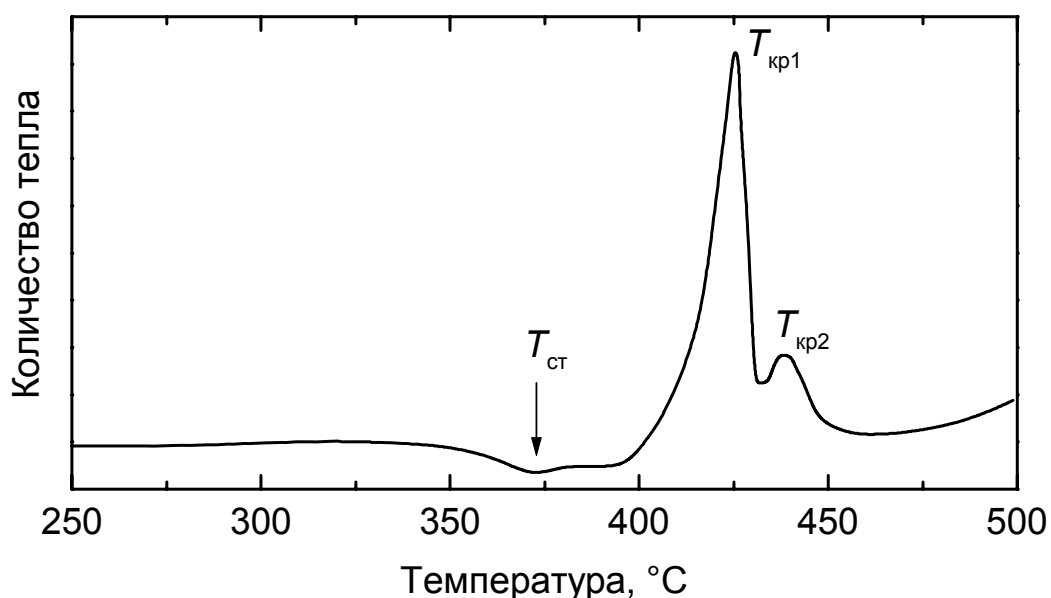


Рис. 8. Дифференциальная калориметрическая кривая аморфного сплава $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$, снятая при нагреве со скоростью 20 К/мин [24]. По оси ординат отложена выделившаяся или поглощённая энергия

словленный выделением скрытой теплоты кристаллизации при температуре $T_{\text{кр}}$. Пики при $T_{\text{ст}}$ и $T_{\text{кр}}$ могут перекрываться; иногда, наоборот, могут присутствовать два отдельных кристаллизационных пика, как на рис. 8, если образуются две разные кристаллические фазы. Температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ обычно составляет $(0,4 \dots 0,65) \cdot T_{\text{пл}}$. Процесс кристаллизации аморфных сплавов используют для получения нанокристаллических (или аморфно-нанокристаллических) материалов — см. раздел 2.

1.2.2. Механические свойства

Первая особенность механических свойств аморфных сплавов, которую следует отметить, — это их очень высокая прочность. Как известно, теоретическая прочность, то есть напряжение, необходимое для разрыва всех межатомных связей в плоскости разрушения, составляет $\sim 10^{-1} E$ (E — модуль Юнга). Прочность реальных металлов на два-три порядка ниже — лишь прочность нитевидных кристаллов (усов) приближается к теоретической (см. раздел 2.4). Для аморфных сплавов также типичны близкие к теоретической прочности значения $\sigma_{\text{в}} / E \approx 0,04 \dots 0,05$. Это обусловлено, во-первых, более низкими по сравнению с кристаллами модулями упругости, а во-вторых, спецификой механизмов деформации и разрушения.

Коэффициент Пуассона аморфных сплавов обычно близок к 0,4 — это промежуточное значение между кристаллическими металлами (0,3) и жидкостью (0,5).

Довольно неожиданным свойством аморфных сплавов является их способность к пластическому течению. В кристаллах, как известно, пластическое пове-

дение обеспечивается движением дислокаций. Но в теле без трансляционной симметрии дислокации в классическом понимании невозможны, и следовало бы ожидать, что аморфные вещества будут абсолютно хрупкими. Неорганические стёкла ведут себя именно так, однако в аморфных металлах пластическая деформация всё-таки происходит. Способность к деформации связана, как и для кристаллов, с коллективизированным ненаправленным характером металлической связи. При этом удаётся реализовать ту высокую прочность, которая заложена в аморфных телах при условии подавления хрупкого разрушения при напряжениях меньше предела текучести.

Пластическая деформация аморфных сплавов может быть гомогенной, когда деформируется каждый элемент объёма и образец испытывает однородную деформацию, и негомогенной, когда пластическое течение локализуется в тонких полосах сдвига.

Гомогенная деформация происходит при высоких температурах (близких к температуре кристаллизации) и низких напряжениях ($\tau < 0,01G$, где G — модуль сдвига). При этом скорость деформации пропорциональна приложенному напряжению: $\dot{\gamma} = \tau/\eta$. Вязкость η по мере развития деформации непрерывно растёт, и с повышением температуры этот рост ускоряется по аррениусовскому закону. Степень пластической деформации при гомогенном течении практически неограничена, и при правильно подобранных условиях можно добиться эффекта сверхпластичности с деформацией в сотни процентов. По-видимому, гомогенная деформация происходит за счёт непрерывной релаксации структуры, хотя она может протекать и после предварительного отжига при более высокой температуре. В результате после гомогенной деформации сплавы обычно резко охрупчиваются.

Негомогенное пластическое течение происходит при низких температурах ($T < 0,8T_{кр}$) и высоких напряжениях ($\tau > 0,02G$). Оно мало чувствительно к скорости нагружения и практически не сопровождается деформационным упрочнением. В отличие от гомогенной деформации, негомогенная вызывает уменьшение степени порядка в аморфной структуре. При негомогенной деформации течение сосредоточено в полосах сдвига, число которых определяет пластичность сплава. Пластичность сильно меняется в зависимости от схемы нагружения. При растяжении она обычно невелика — разрушение происходит после деформации в 1...2 %, в то время как при прокатке можно достигнуть деформаций в 50...60 %, а при изгибе радиус может быть сопоставим с толщиной ленты (30...40 мкм).

Полосы сдвига обычно располагаются под углом 45...55° к оси растяжения или параллельно оси изгиба. В отличие от кристаллических, в аморфных металлах полосы сдвига легко меняют своё направление и ветвятся. Толщина полос сдвига обычно составляет 10...50 нм; она уменьшается в случае предварительного низкотемпературного отжига. Поскольку высота ступенек, создаваемых полосами сдвига на поверхности, составляет 100...200 нм, то деформация, сосредоточенная в полосе, очень велика — сотни процентов.

Если при гомогенной деформации предел текучести σ_t быстро увеличивается с понижением температуры, то при негомогенной он остаётся практически посто-

янным, и возрастает лишь при довольно низких температурах — ниже $\sim -50^\circ\text{C}$ в сплавах на основе железа, кобальта и никеля (рис. 9). Чем медленнее возрастает σ_T , тем менее сплав склонен к охрупчиванию при низких температурах.

Описание процесса неомогенной деформации делается на основании различных моделей. Например, по Гилману пластическое течение происходит благодаря движению квазидислокаций. В отличие от обычных дислокаций, квазидислокации в каждой точке изменяют величину и направление своего вектора Бюргерса. В результате при движении они оставляют за собой большое количество дефектов, компенсирующих вектор невязки скользящей дислокации; эти дефекты разупорядочивают структуру в полосе скольжения. Квазидислокации существуют только под нагрузкой, а в отсутствие её неотличимы от окружающего материала. При описании аморфной структуры как кристалла с высокой плотностью ближкорасположенных дисклинационных диполей пластическое течение можно рассматривать как перемещение дисклинаций за счёт испускания и поглощения дислокаций.

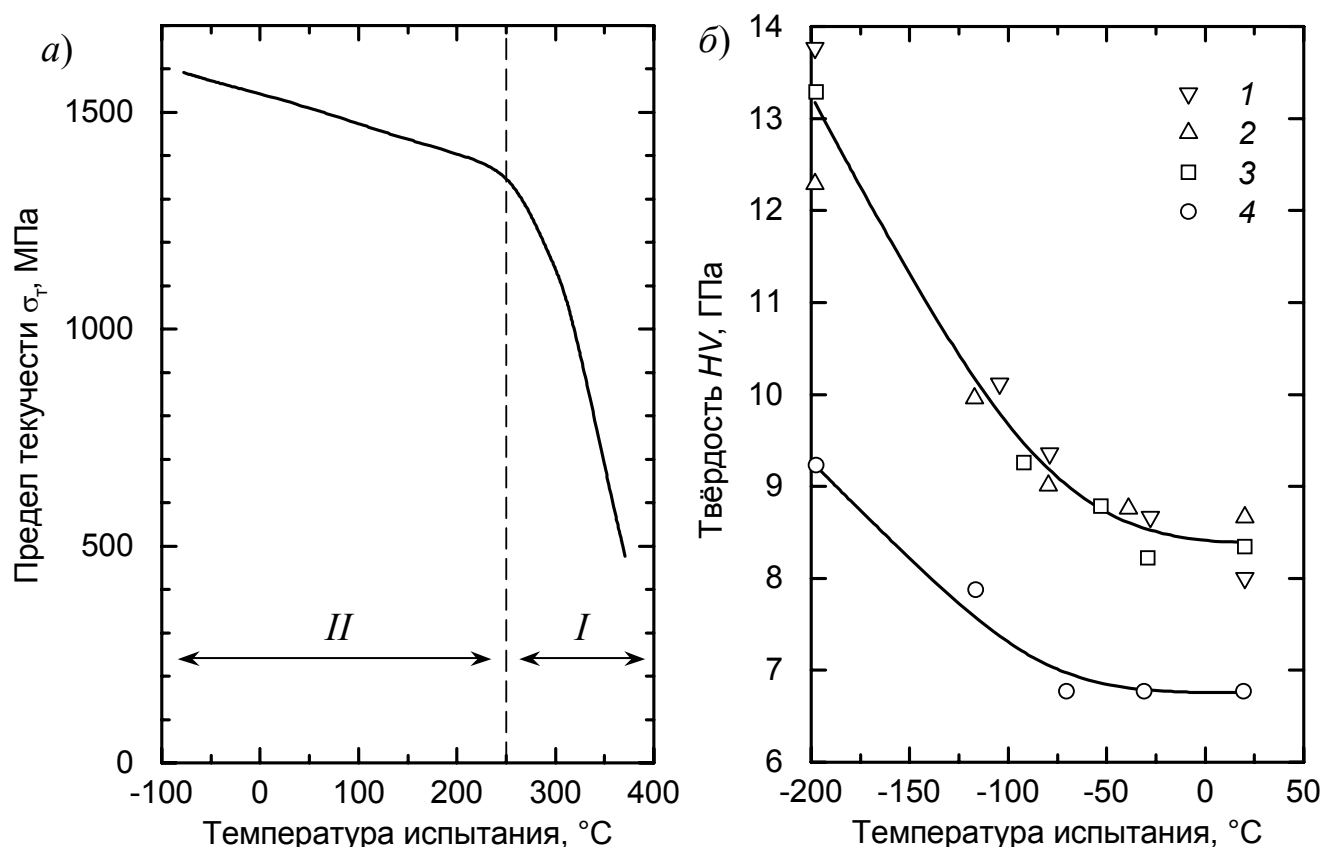


Рис. 9. Зависимость от температуры испытания:

a — предела текучести аморфного сплава $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$

(*I* — область гомогенной деформации, *II* — область неомогенной деформации);

б — твёрдости ряда аморфных сплавов на основе железа

(1 — $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$; 2 — $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{20}\text{B}_{17}$; 3 — $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_8\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$; 4 — $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$) [6]

Другой, недислокационный вариант описания пластической деформации металлических стёкол рассматривает её как перемещение областей свободного объёма, то есть не линейных, а точечных дефектов. Например, по Аргону пластическая деформация заключается в последовательности коллективных локальных сдвиговых перестроек структуры, зарождающихся около областей свободного объёма под действием касательных напряжений.

Разрушение аморфных сплавов, как и обычных кристаллических, может быть хрупким и вязким. Хрупкое разрушение происходит сколом без внешних следов макроскопического течения и по плоскостям, перпендикулярным оси растяжения. Вязкое разрушение происходит после или одновременно с пластической деформацией. Оно развивается по плоскостям, где действуют максимальные касательные напряжения. Характерной особенностью вязкого разрушения аморфных сплавов является наличие на поверхности разрушения двух зон: почти гладких участков скола и участков, в которых наблюдается система переплетающихся «вен» — следов выхода областей сильно локализованного пластического течения толщиной $\sim 0,1$ мкм.

Важной особенностью многих аморфных сплавов является их охрупчивание после отжига выше некоторой температуры $T_{\text{хр}}$ в температурной области устойчивости аморфного состояния ($T_{\text{хр}} < T_{\text{кр}}$). По аналогии со сталями его условно называют «отпускной хрупкостью». В зависимости от различных факторов $T_{\text{хр}}$ может меняться в очень широких пределах; часто она лежит в интервале 180...350 °С. Причинами развития отпускной хрупкости могут быть сегрегации примесных атомов в определённых областях аморфной матрицы либо образование областей заметного ближнего порядка и даже кристаллических фаз.

1.2.3. Физические свойства

В первую очередь следует остановиться на магнитных свойствах аморфных сплавов. В аморфном состоянии, несмотря на неупорядоченное расположение атомов, может возникать упорядоченное расположение магнитных моментов. Поэтому многие аморфные сплавы на основе железа, кобальта, никеля, а также некоторых редкоземельных металлов ферромагнитны. Их поведение качественно похоже на поведение кристаллических ферромагнетиков: в них возникают магнитные домены, при перемагничивании имеется петля гистерезиса, существует точка Кюри, выше которой спонтанная намагниченность исчезает, и т.д. В аморфных сплавах отсутствуют такие барьеры для движения доменных стенок при перемагничивании, как дислокации или границы зёрен, однако в роли барьеров могут выступать локальные неоднородности, магнитострикция от внутренних напряжений и т.п. Отжиг ниже температуры кристаллизации, приводящий к релаксации аморфной структуры и уменьшению внутренних напряжений, обычно уменьшает коэрцитивную силу. Однако в некоторых случаях он, наоборот, может привести к расширению петли гистерезиса из-за стабилизации границ доменов.

Электрическое сопротивление аморфных сплавов существенно выше, чем кристаллических, из-за отсутствия дальнего порядка. Кроме того, их электросопротивление слабо меняется с температурой. Существуют и аморфные сверхпроводники.

1.3. ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

1. Порядка 80 % промышленных аморфных сплавов производятся ради их магнитных свойств. Они применяются в качестве магнитомягких материалов, сочетающих изотропность свойств, высокую магнитную проницаемость, высокую индукцию насыщения, малую коэрцитивную силу. Их применяют для изготовления магнитных экранов, магнитных фильтров и сепараторов, датчиков, записывающих головок и т.п. Сердечники трансформаторов, изготовленные из аморфных сплавов, характеризуются весьма малыми потерями на перемагничивание благодаря узкой петле гистерезиса, а также высокому электросопротивлению и малой толщине, что уменьшает потери, связанные с вихревыми токами.

Хотя аморфные материалы химически более активны, чем кристаллические, но при наличии в них хрома и других элементов, способствующих формированию пассивирующей плёнки, они могут обладать исключительно высокой коррозионной стойкостью и использоваться в агрессивных средах; например, сплав $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ по стойкости превосходит даже тантал. Аморфные сплавы применяются и как высокопрочные (например, в качестве компонента композиционных материалов и даже корда автомобильных шин). Некоторые аморфные сплавы проявляют инварные и элинварные свойства (то есть имеют близкий к нулю коэффициент термического расширения или слабо зависящие от температуры модули упругости) и могут применяться в прецизионных приборах. Наконец, аморфные сплавы используются для получения нанокристаллических материалов (см. раздел 2.1.2).

Применение аморфных сплавов сдерживают как технологические ограничения (малая толщина получаемых полуфабрикатов, полная несвариваемость), так и малая стабильность свойств — их структура и свойства существенно изменяются не только при нагревах, но и за время работы при комнатной температуре.

2. В Челябинской области имеется предприятие, производящее аморфные металлические сплавы в промышленных масштабах — это ОАО «Ашинский металлургический завод» [33]. Первые работы по получению аморфных сплавов были начаты на нём в 1984 г., а цех по производству аморфной ленты (ЭСЦ-1) построен в 1989 г.

Аморфная лента производится на агрегатах «Урал-100» методом литья плоской струи жидкого металла на поверхность вращающегося охлаждаемого барабана диаметром около 1000 мм и шириной 200 мм (см. рис. 1, а). Получаемая лента имеет ширину от 3 до 80 мм и толщину 20...30 мкм. Выпускаются магнитомягкие аморфные сплавы на основе железа 2НСП, 9КСП, 30КСП и кобальта 71КНСП, 86КГСП, 82КЗХСП, 84КХСП, а также нанокристаллический сплав типа «файнмет» 5БДСР. (Обозначения элементов в марках сплавов такие же, как у легированных

сталей.) Сплавы поставляются потребителям как в виде ленты, смотанной в рулоны, так и в виде готовых изделий — магнитопроводов. Помимо витых магнитопроводов, из аморфной ленты могут изготавливаться магнитные экраны, сердечники магнитных датчиков и трансформаторов, резистивные элементы и др.

Лента поставляется без термической обработки, однако готовые изделия из большинства сплавов требуют обязательной термомагнитной обработки (реже — термической обработки без магнитного поля) при 400...460 °С в течение 10...60 мин. Термомагнитная обработка сплава 5БДСР, сопровождающаяся нанокристаллизацией, производится при 520...550 °С. Без термообработки применяется только сплав 71КНСР для магнитных экранов.

Для каждой партии ленты контролируется не только химический состав, но и целый набор магнитных характеристик после термической (термомагнитной) обработки.

2. МАТЕРИАЛЫ С СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Хорошо известно, что в обычных условиях твёрдые металлы и сплавы являются поликристаллами, то есть состоят из множества отдельных кристаллитов (зёрен), типичный размер которых составляет несколько десятков микрон, а в некоторых случаях может достигать нескольких миллиметров и даже сантиметров.

Специальными способами (чаще всего путём контролируемого выращивания из расплава) можно получить и материал, лишённый зёрненного строения — монокристалл. Монокристаллический образец представляет собой, по сути, одно зерно, поэтому монокристаллические материалы обладают ярко выраженной анизотропией свойств. Как правило, монокристаллы металлов пластичны, но прочность их ниже, чем у тех же металлов в обычном поликристаллическом состоянии. Наибольшее применение монокристаллы находят в научных исследованиях, поскольку благодаря единой ориентировке, которую нетрудно определить из макроскопических наблюдений, представляют собой очень удобный объект [14].

Своеобразным типом монокристаллов являются «усы» (whiskers) — нитевидные кристаллы, выращиваемые из газовой фазы. Диаметр таких усов составляет 1...10 мкм, а длина — до 0,1...10 мм. Тончайшие усы диаметром около 1 мкм не содержат ни одной дислокации (или, как максимум, винтовые дислокации роста, расположенные вдоль оси кристалла), и поэтому обладают исключительно высокой прочностью, приближающейся к теоретической. Так, для усов железа прочность на разрыв достигает 13,4 ГПа, то есть 6,5 % от его модуля Юнга — напомним, что наибольшая прочность стали (тонкой проволоки, протянутой с очень большим обжатием) составляет около 5 ГПа. Правда, когда усы начинают расти в толщину, на границах слоёв в них зарождаются дислокации, и прочность резко падает [19].

Особые, уникальные свойства обнаруживают и материалы, находящиеся на другом полюсе этой своеобразной структурной шкалы — поликристаллы с очень

малым размером зёрен (менее $1 \dots 0,1$ мкм). Такие материалы научились получать сравнительно недавно, и в настоящее время их изучение является одним из наиболее активно развивающихся направлений в материаловедении. Интерес к ним обусловлен тем, что, во-первых, они во многих случаях обладают физическими и механическими свойствами, существенно превосходящими уровень обычных материалов, а во-вторых, решение задач нанотехнологии выявило много пробелов в наших фундаментальных и технологических знаниях, заполнение которых потребовало объединения усилий специалистов в самых разных областях.

Впервые о возможности получения наноразмерных объектов и перспективах их применения заговорил нобелевский лауреат Р. Фейнман ещё в 1959 г. Концепция наноструктурных материалов была выдвинута немецким учёным Г. Глейтером в 1981 г.; им же был предложен и первый метод получения таких материалов путём компактирования порошков. Однако их активное изучение во всём мире началось уже в 1990-е годы.

Наноматериалы можно разделить на несколько групп с различной размерностью:

1. Наночастицы и нанопорошки (с размером отдельных частиц до 100 нм). Наиболее мелкие частицы, содержащие до $10^3 \dots 10^4$ атомов, называют кластерами; в таких частицах часто наблюдается изменённое кристаллическое строение вплоть до потери трансляционной симметрии.

2. Нанотубулярные материалы и нановолокна диаметром до 100 нм на основе углерода или органических соединений.

3. Тонкие плёнки (толщиной менее $0,1 \dots 1$ мкм), получаемые путём осаждения из плазмы, газовой фазы, растворов; помимо толщины, важными параметрами их структуры являются число слоёв (плёнки могут быть одно- или многослойными), а также средний размер кластеров или кристаллитов.

4. Объёмные наноструктурные материалы, у которых один или несколько структурных параметров (размер зёрен, химическая неоднородность по объёму и т.п.) имеют размер менее 100 нм. Чаще всего это материалы с размером зёрен (кристаллитов) до 100 нм; они могут быть чистыми металлами, твёрдыми растворами, сплавами, композитами и керамиками. Особую разновидность наноструктурных материалов представляют собой аморфно-кристаллические и кластерные металлы и сплавы, в которых включения кристаллической фазы находятся в аморфной матрице; при этом размер кристаллических областей не превышает 100 нм для аморфно-кристаллических и 2 нм для кластерных материалов.

Однако к наноматериалам не принято относить такие структурные состояния, получаемые традиционными методами, как, например, сплавы, подвергнутые естественному или искусственному старению, — хотя размеры образующихся при этом зон Гинье–Престона или частиц могут составлять десятки и даже единицы нанометров, и эти выделения во многом определяют свойства сплава, но их объёмная доля всё же не превышает нескольких процентов. То же относится и к металлам, подвергнутым обычной пластической деформации, в которых сохраняются крупные зёрна, несмотря на то, что локально разориентированные области внутри зёрен могут быть довольно малыми.

Классификации наноматериалов по Г. Глейтеру и Р. Зигелю приведены на рис. 10 и 11.

Интересную разновидность наноматериалов представляют собой различные формы углерода, открытые в последние два десятилетия. Помимо традиционных трёхмерных кристаллов графита и алмаза, сейчас получают и нульмерные (фуллерены), и одномерные (нанотрубки), и двумерные (графен) модификации углерода (рис. 12). Таким образом, в настоящий момент углерод является единственным элементом, полученным во всех четырёх размерных формах.

Фуллерены, открытые в 1985 г., представляют собой сферические кластеры атомов углерода, по форме напоминающие футбольный мяч (рис. 12, а). Наиболее стабилен фуллерен C_{60} , состоящий из 60 атомов углерода, однако синтезированы и другие — например, C_{70} , C_{84} . На основе фуллеренов получены производные структуры, в которых атомы других элементов находятся внутри сферы из атомов углерода, замещают один из атомов углерода в её составе или присоединяются к ней снаружи. Кроме того, молекулы C_{60} могут, подобно атомам, объединяться в кристаллическую решётку, образуя трёхмерные структуры — фуллериты.

Углеродные нанотрубки были обнаружены в 1991 г. Это цилиндрические трубки из «свёрнутого» одноатомного слоя с такой же структурой, как в кристалле графита (рис. 12, б). При этом характер сворачивания графитного слоя сильно влияет на их свойства (например, электропроводность). Обычно диаметры нанотрубок составляют от 1 нм до нескольких десятков нанометров, а длины — до сотен микрон и даже сантиметров. Существуют как однослойные, так и многослойные нанотрубки. Нанотрубки, как и фуллерены, получают путём электродугового или лазерного распыления графита, а также термического разложения углеводородов (обычно в присутствии катализаторов). На основе нанотрубок тоже создаются примесные структуры — например, при заполнении центральной полости нанотрубки атомами какого-либо другого элемента. Нанотрубки являются одним из распространённых объектов, используемых при создании электронных и механических наноустройств.

Графен — плёнка из атомов углерода толщиной в один атом (рис. 12, в) — была впервые получена совсем недавно, в 2005 г., путём отщепления отдельного атомного слоя от кристалла графита. При этом поперечные размеры графеновых плёнок достигают 10×10 мкм.

В дальнейшем мы будем вести речь в основном об объёмных наноструктурных материалах, имеющих наиболее близкое отношение к традиционной металлургии и металловедению.

Согласно современной классификации, в зависимости от среднего размера кристаллитов различают металлы и сплавы *нанокристаллические* (менее 100 нм, то есть менее 0,1 мкм) и *субмикрокристаллические* (1...0,1 мкм). Субмикрокристаллические материалы представляют собой как бы переходное состояние между обычными поликристаллами и наноструктурными (нанокристаллическими) материалами.

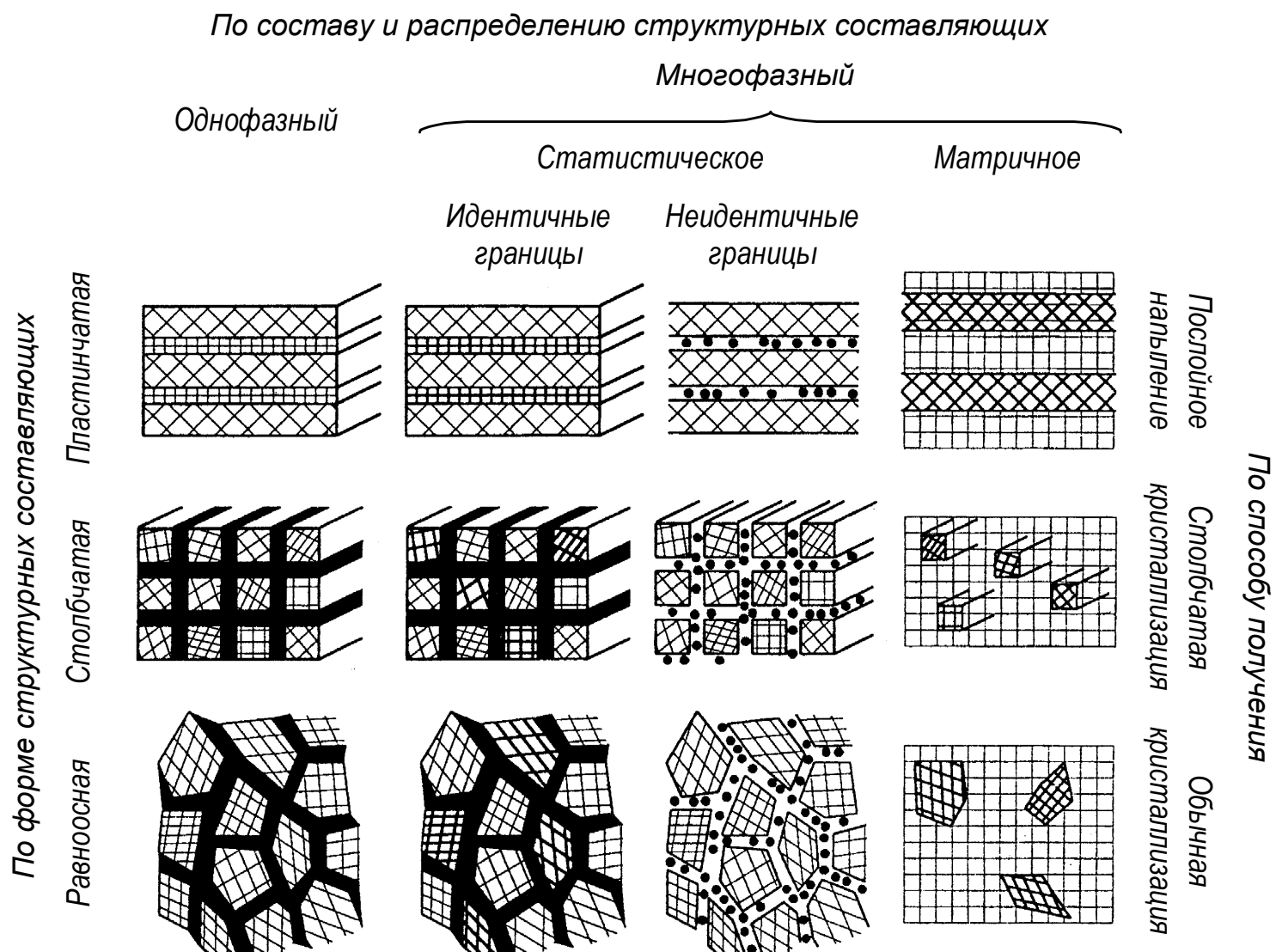


Рис. 10. Классификация наноструктурных материалов по Г. Глейтеру [12, 28]

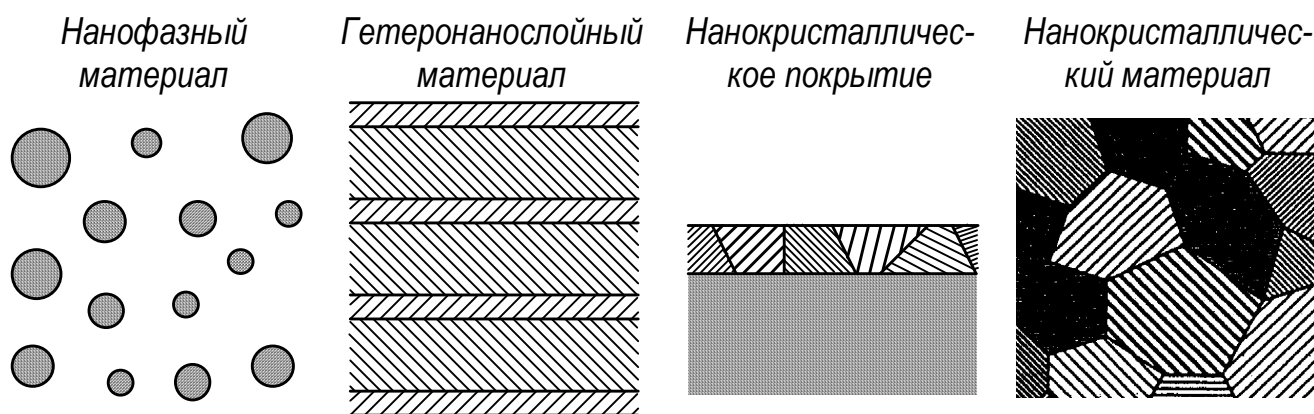


Рис. 11. Классификация наноструктурных материалов по Р. Зигелю [12]

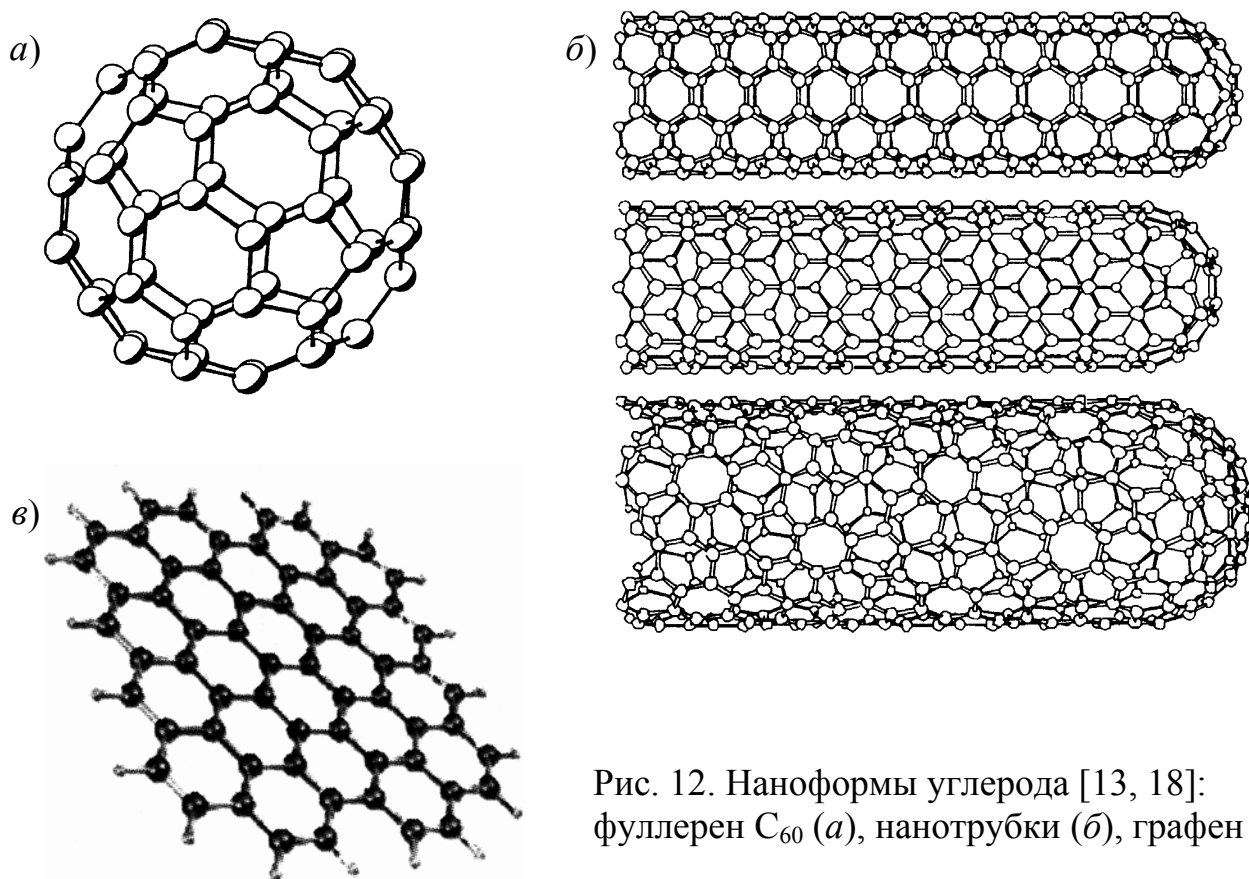


Рис. 12. Наноформы углерода [13, 18]: фуллерен C_{60} (а), нанотрубки (б), графен (в)

Предельный размер зёрен в 100 нм является довольно условным и выбран скорее для удобства. Физически обоснованный верхний предел наноструктурного состояния скорее следует связывать с характерным размером того или иного физического явления (размером петли Франка–Рида, длиной свободного пробега электрона, размером магнитного домена и т.п.). Впрочем, в значительном числе случаев качественные изменения структуры и свойств начинаются именно при достижении размеров кристаллитов в несколько десятков или сотен нанометров.

2.1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как известно, получить мелкозернистую структуру в поликристалле можно тремя способами:

- непосредственно при кристаллизации жидкости за счёт увеличения скорости охлаждения, стимуляции гетерогенного зарождения и т.п.;
- путём рекристаллизации после значительной пластической деформации;
- за счёт фазового наклёпа, сопровождающего полиморфное превращение (фазовая перекристаллизация).

Однако эти методы (за исключением, возможно, первого) не позволяют получить размер зёрен менее 1 мкм. Для получения более мелких зёрен используют:

- 1) компактирование порошков;
- 2) сверхбыструю закалку расплава;
- 3) кристаллизацию аморфного состояния;
- 4) интенсивную пластическую деформацию и некоторые другие методы.

Все их можно разделить на две группы: синтез наноматериалов «снизу вверх» (bottom-up) — из отдельных атомов или наноразмерных частиц, — и «сверху вниз» (top-down) — путём получения наноструктуры в объёмной заготовке исходного крупнозернистого материала.

2.1.1. Компактирование порошков

В этом методе вначале получают порошок с размером частиц менее 100 нм (или более крупных, но внутри которых создана наноструктура), а затем прессуют или спекают его для получения компактного материала.

Получение нанокристаллических порошков. Существует ряд методов получения нанокристаллических порошков:

- конденсация из газовой фазы;
- плазмохимический синтез;
- осаждение из растворов;
- механический размол;
- детонационный синтез и др.

1. При газофазном синтезе наночастицы получают путём испарения материала в инертной атмосфере (при низком давлении и контролируемой температуре) и последующей конденсации пара. Испарение может происходить как просто из тигля, так и путём нагрева проволоки, порошка или струи жидкости электрическим током, электродуговым разрядом, токами высокой частоты, лучом лазера или электронным пучком. Конденсация парогазовой смеси с температурой $(5...10) \cdot 10^3$ К происходит за счёт расширения при поступлении в камеру с большим объёмом, контакта с холодным инертным газом или холодной подложкой. Размер получаемых частиц будет тем меньше, чем ниже давление инертного газа

и меньше его атомная масса (при увеличении давления до нескольких сотен паскалей размер частиц вначале быстро растёт, а затем медленно приближается к предельному значению при давлениях более 2,5 кПа; замена гелия ксеноном также в несколько раз увеличивает размер частиц), а также чем выше температура плавления металла.

Размер частиц, получаемых при газофазном синтезе, составляет от 2 нм до нескольких сотен нанометров. Такие частицы не оседают, а остаются взвешенными в газе, находясь в постоянном броуновском движении, поэтому их сбор представляет собой отдельную задачу; с этой целью используют специальные фильтры, центробежное осаждение и т.п.

Вместо испарения–осаждения иногда используют термическое разложение малостойких металлоорганических соединений, карбониллов, гидроксидов и т.п. (прекурсоров) или восстановление в потоке водорода; такой процесс обладает большей производительностью. На рис. 13 приведена схема промышленной установки для синтеза оксидных нанопорошков производительностью до 20 г/ч.

2. Плазмохимический синтез является одним из наиболее распространённых методов получения высокодисперсных порошков оксидов, карбидов и т.п. Можно получать и чистые металлы, например, путём восстановления их соединений водородом. Синтез происходит в низкотемпературной $[(4...10) \cdot 10^3 \text{ K}]$ азотной, ам-

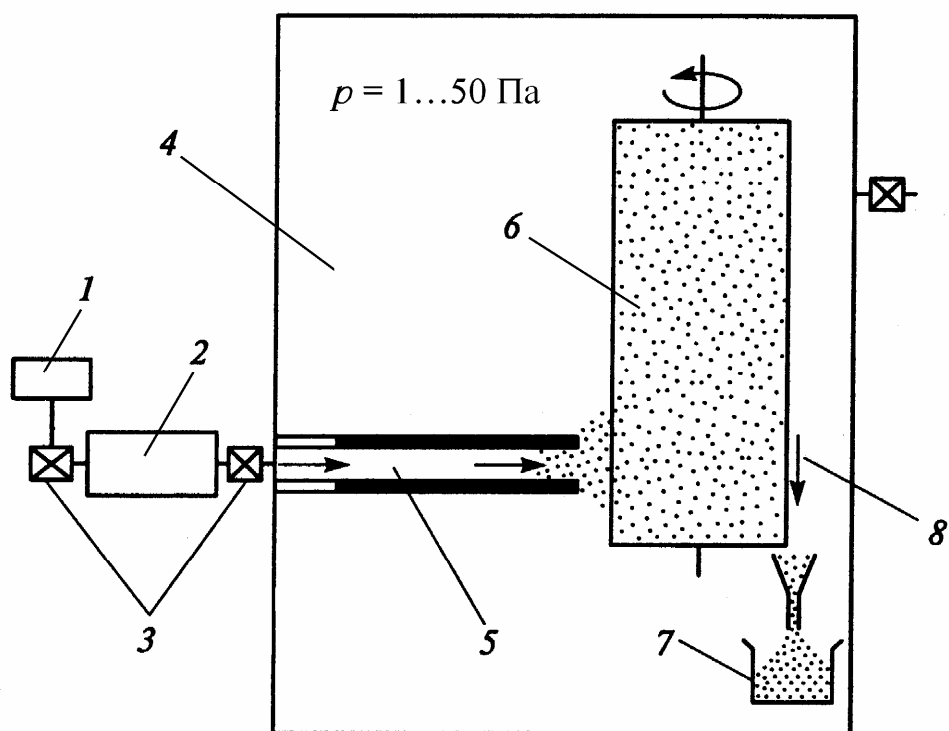


Рис. 13. Схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов методом термического разложения [3]. 1 — подвод несущего газа; 2 — источник прекурсора; 3 — регулирующие клапаны; 4 — рабочая камера; 5 — нагреваемый трубчатый реактор; 6 — охлаждаемый вращающийся цилиндр; 7 — коллектор частиц; 8 — скребок

миачной, углеводородной, аргоновой плазме дугового, тлеющего или высокочастотного разряда; в качестве исходного сырья выступают элементы, их галогениды или другие соединения. Благодаря высокой температуре синтез частиц происходит быстро, обеспечивая высокую производительность процесса. Однако порошки оказываются сильно загрязнёнными (особенно при использовании плазмотронов с дуговым разрядом), а также имеют большую дисперсию по размерам: наряду с мелкими частицами размером 10...100 нм имеются и крупные — до 1...5 мкм. Разновидностью этого метода является газофазный синтез с нагревом реагирующей газовой смеси лучом лазера, позволяющий получать не только наноразмерные частицы, но и молекулярные кластеры.

3. Осаждение из коллоидных растворов позволяет получать нанопорошки с весьма малым разбросом размеров частиц. Метод состоит в синтезе коллоидных частиц нужного соединения из исходных компонентов раствора, после чего реакцию прерывают, и переводят систему из коллоидного жидкого состояния в дисперсное твёрдое (например, путём прокаливания или криогенной сушки). Основная проблема состоит в том, как избежать коалесценции образующихся частиц.

4. Распространённым методом получения ультрадисперсных порошков является механический размол. Для этого используются мельницы (обычные и вибрационные), заполненные мелющими шарами, атриторы, в которых шары приводятся в движение вращающимся вертикальным или горизонтальным импеллером с несколькими лопастями, а также планетарные мельницы и другие установки (рис. 14). Мелющие шары изготавливают из стали, чугуна, твёрдых сплавов, нитрида кремния, корунда и т.д. Их диаметр составляет 5...20 мм; с уменьшением диаметра шаров интенсивность измельчения снижается. Масса шаров обычно в 5...40 раз превышает массу измельчаемой смеси (оптимально соотношение 20:1); время измельчения может составлять от нескольких часов до нескольких суток. Исходный порошок обычно имеет дисперсность 50...100 мкм; в процессе размола происходит деформация и разрушение частиц измельчаемого материала, и их размеры уменьшаются (в пределе до 100 нм), хотя по достижении некоторой степени измельчения оно останавливается, так как наступает равновесие между разрушением и агломерацией частиц. При этом интенсивная пластическая деформация в процессе размола приводит к формированию внутри порошинок нанокристаллической структуры с размером зёрен вплоть до 5...10 нм. Недостатком этого метода является значительное загрязнение получаемого порошка (хотя разрабатываются и методы, где измельчение происходит без участия мелющих тел, что позволяет значительно уменьшить степень загрязнения), а также его окисление. Подобный процесс используется в порошковой металлургии под названием «механическое легирование» для получения сплавов и композитов, которые нельзя получить обычным способом из-за низкой взаимной растворимости компонентов.

5. Ещё один вид механического воздействия, позволяющий получать ультрадисперсные порошки, — это ударная волна. В этом методе слой исходного вещества, находящийся в контакте со взрывчатым веществом, при детонации последнего подвергается ударно-волновому воздействию, вызывающему его сжатие и разогрев и приводящему к измельчению до наноразмерных частиц. В зависимости

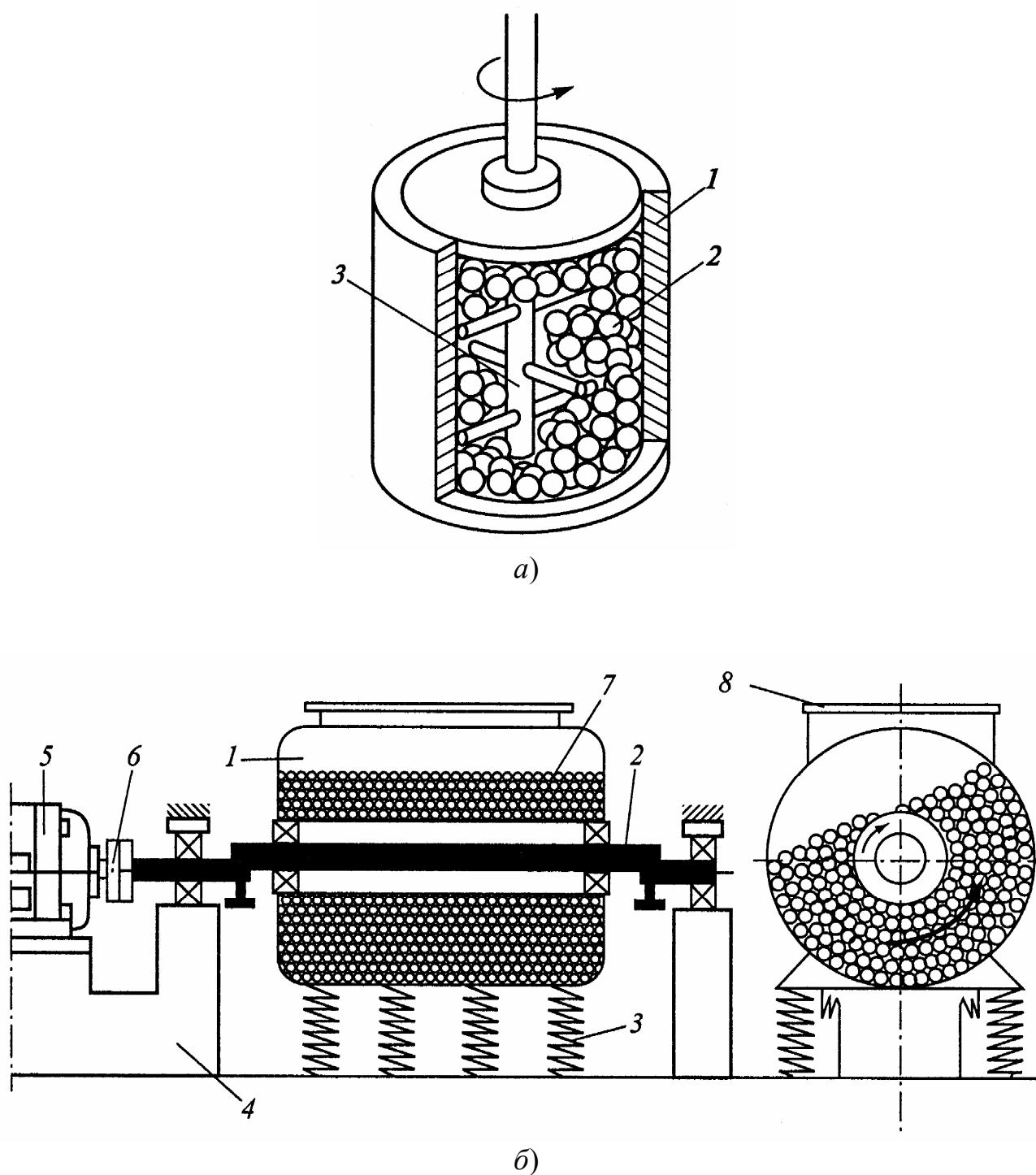


Рис. 14. Схемы установок для механического измельчения и механохимического синтеза [3, 10]:

а — вертикальный атритор (1 — корпус; 2 — мелющие шары; 3 — вращающаяся крыльчатка-импеллер);

б — вибрационная мельница (1 — корпус; 2 — вибратор; 3 — опоры; 4 — рама; 5 — электродвигатель; 6 — муфта; 7 — мелющие шары; 8 — люк)

от состава исходного вещества и атмосферы взрывной камеры одновременно с измельчением могут также протекать реакции разложения или синтеза соединений. Таким методом получают не только ультрадисперсные порошки оксидов, алмаза (при взрыве некоторых органических взрывчатых веществ; при этом выход алмазного порошка может составлять 8...9 % — правда, это частицы размером всего лишь 4...5 нм), но и углеродные нанотрубки. Разновидностью этого метода является измельчение электрическим взрывом металлических проволок (диаметром 0,1...1,0 мм) при прохождении по ним мощного импульса тока плотностью $10^4...10^6$ А/мм² и длительностью $10^{-5}...10^{-7}$ с. На фронте ударной волны при электровзрыве возникают давления до нескольких тысяч атмосфер и температуры порядка 10^4 К — это приводит к измельчению материала проволоки до частиц размером от 1 мкм до 50 нм и даже 20 нм; размер частиц монотонно убывает по мере увеличения плотности тока и сокращения длительности импульса.

Получение компактных материалов из нанокристаллических порошков. Полученный нанокристаллический порошок подвергается компактированию путём прессования и спекания, горячего прессования, горячего экструдирования и т.п. Именно метод компактирования нанокристаллического порошка был впервые применён Глейтером для получения нанокристаллических материалов. На рис. 15 приведена схема реализующей его установки, где вещество, испарённое или расплывлённое из одного или нескольких источников в камере, заполненной инертным газом (обычно гелием), конденсируется в виде наночастиц и конвективными потоками переносится на поверхность вращающегося и охлаждаемого жидким азотом цилиндра. С поверхности цилиндра нанопорошок удаляется скребком, собирается в пресс-форму, где подвергается прессованию — вначале предварительному (под давлением около 1 ГПа, то есть 10^4 атм), а затем окончательному (под давлением до 10 ГПа). В результате получают пластинки диаметром 5...15 мм и толщиной 0,2...1,0 мм.

Ультрадисперсные порошки обладают гораздо худшей уплотняемостью при прессовании, чем обычные, из-за значительного трения частиц друг о друга и значительной доли объёма, занимаемой тройными стыками кристаллитов. Так, при прессовании давлением 1 ГПа порошок никеля дисперсностью 50 мкм приобретает относительную плотность 82 %, а дисперсностью 15 нм — только 49 % (по сравнению с обычным поликристаллическим материалом). Для уменьшения пористости применяют, например, прессование при одновременном воздействии ультразвука или магнитно-импульсное прессование, при котором за счёт магнитного поля мощных импульсных токов создаются волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью несколько микросекунд. Во всех случаях форма с порошком подогревается, то есть прессование производится при повышенных температурах.

Для снижения пористости после прессования полученный материал подвергают спеканию. Однако в процессе спекания консолидация частиц сопровождается рекристаллизацией, то есть увеличением размеров кристаллитов, которое происходит здесь значительно легче, чем в крупнокристаллических материалах. Поэтому выбор режима спекания, обеспечивающего сохранение нанозёрненной структу-

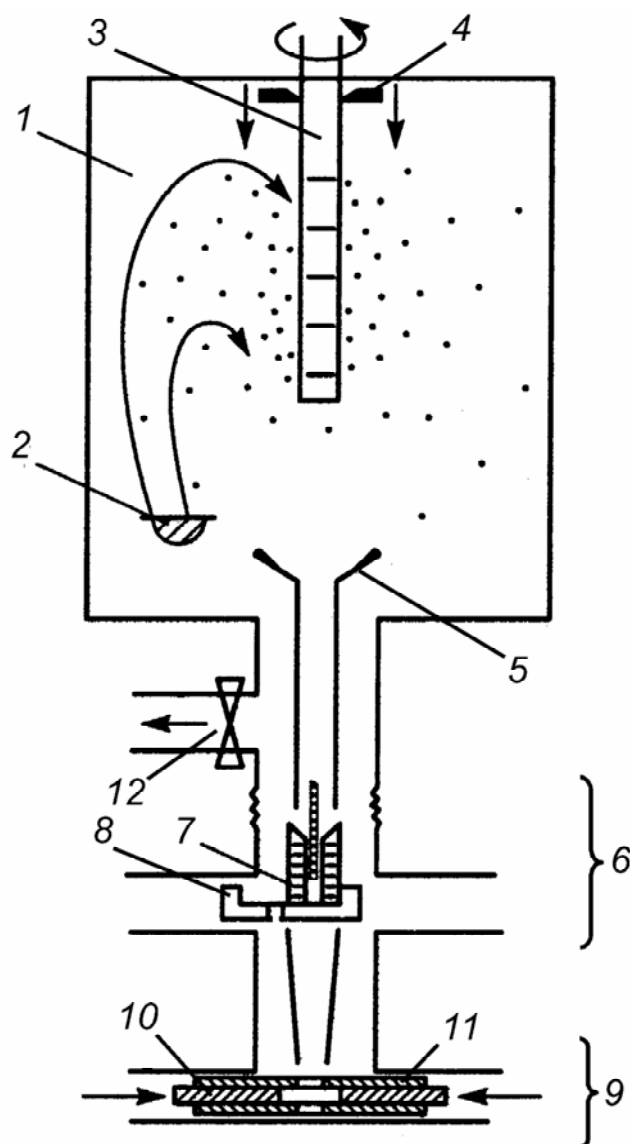


Рис. 15. Установка Глейтера для получения и компактирования нанокристаллических порошков [3]: 1 — камера, заполненная инертным газом; 2 — испаритель; 3 — вращающийся цилиндр, охлаждаемый жидким азотом; 4 — скребок; 5 — воронка; 6 — узел предварительного компактирования; 7 — фиксирующая пресс-форма; 8 — салазки; 9 — узел окончательного компактирования; 10 — поршень; 11 — гильза

ры, достаточно сложен. Для подавления рекристаллизации используют различные высокоэнергетические методы консолидации при пониженных температурах и больших давлениях (статических или динамических). Используется как просто спекание под давлением, так и дополнительная обработка давлением после спекания, отжиг при быстром нагреве (например, электроразрядное спекание, осуществляемое пропусканием тока через спекаемый образец), отжиг по специально подобранным неизотермическим режимам и т.д. Однако размер кристаллитов при всех перечисленных вариантах консолидации всё равно находится на уровне верхней границы наноструктуры (50...100 нм).

2.1.2. Закалка из расплава и кристаллизация аморфного состояния

В разделе 1.1 уже были рассмотрены методы получения аморфных материалов при быстром охлаждении жидкости и др. Однако они могут использоваться для получения не только аморфного, но и нанокристаллического состояния.

В зависимости от условий закалки из жидкого состояния возможны три варианта формирования наноструктуры:

1) нанокристаллизация непосредственно в процессе закалки расплава (предельный случай обычной ускоренной кристаллизации, приводящий к получению не просто мелкозернистой, а наноструктуры);

2) в процессе закалки расплава происходит частичная кристаллизация, так что образуется композитная аморфно-кристаллическая структура;

3) при закалке формируется аморфная структура, а нанокристаллическая структура образуется при последующем отжиге.

Последний вариант наиболее распространён. Поскольку аморфное состояние нестабильно, то при нагреве в материале будет происходить образование и рост зародышей кристаллической фазы. Если режим отжига будет подобран так, чтобы обеспечить максимальную скорость зарождения кристаллитов при минимальной скорости их роста, то их размер можно сделать очень малым — 10...20 нм и даже менее — то есть получить нанокристаллическое состояние.

Размер образующихся нанозёрен быстро увеличивается с повышением температуры отжига (рис. 16), однако иногда кратковременный отжиг при повышенной

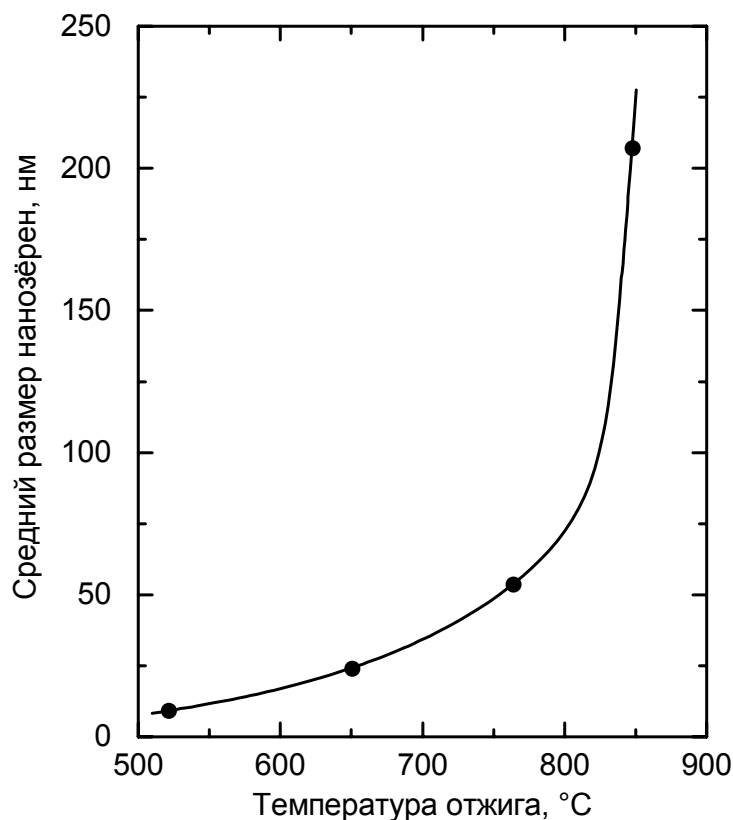


Рис. 16. Зависимость размера зёрен от температуры нанокристаллизации аморфного сплава Fe–Cu–Nb–Si–B (время отжига 1 ч) [12]

температуре позволяет получить более мелкое зерно: так, отжиг аморфного сплава состава $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч даёт зерно $50\ldots 200\text{ нм}$, а отжиг при $650\text{ }^\circ\text{C}$, 10 с — $15\ldots 50\text{ нм}$. Ещё большего измельчения зерна можно добиться путём предварительной деформации или низкотемпературного ($\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$) отжига перед окончательным кратковременным отжигом; другие варианты — деформация в процессе кристаллизационного отжига, облучение ионами аргона до или после отжига, интенсивная пластическая деформация (см. следующий раздел), во время которой в аморфной матрице возникают зародыши кристаллизации, и т.д.

2.1.3. Интенсивная пластическая деформация

Метод получения наноструктурных материалов путём интенсивной пластической деформации (ИПД) является типичным представителем методов «сверху вниз» — наноструктура получается путём измельчения зёрен до наноразмеров в объёмной заготовке исходного материала. Интенсивной называется деформация с большими степенями (истинная деформация в несколько единиц, то есть несколько сотен процентов) и при больших приложенных давлениях (несколько гигапаскалей), а также относительно невысоких температурах (ниже $\sim 0,4T_{\text{пл}}$).

Наиболее распространены два метода ИПД: кручение под высоким давлением и равноканальное угловое (РКУ) прессование, однако существует и ряд других: всесторонняя ковка, РКУ-вытяжка, винтовая экструзия и т.д. Разрабатываются и непрерывные процессы ИПД.

ИПД кручением. При ИПД кручением (иногда используется термин «сдвиг под давлением») образец в форме тонкого диска помещается между двумя бойками и сжимается давлением в $5\ldots 10\text{ ГПа}$; один из бойков вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом (рис. 17, а). Такая установка часто называется «наковальной Бриджмена». Большая часть объёма образца деформируется в условиях всестороннего сжатия, поэтому образец не разрушается даже при больших степенях деформации (обычно делается несколько полных оборотов). Типичные размеры получаемых образцов — $10\ldots 20\text{ мм}$ в диаметре и $0,2\ldots 1\text{ мм}$ толщиной.

Суммарная степень сдвиговой деформации при ИПД кручением обычно рассчитывается по формуле

$$\gamma = \frac{2\pi nr}{l}, \quad (1)$$

где l — толщина образца, n — число оборотов, а r — расстояние от центра; ей соответствует эквивалентная деформация $\varepsilon_{\text{экв}} = \gamma/\sqrt{3}$. Истинную логарифмическую степень деформации находят также по формуле

$$e = \ln \frac{2\pi nr}{l}. \quad (2)$$

За 5 оборотов наковальни достигается степень деформации $e \sim 5\ldots 7$. Однако эти формулы дают лишь некоторые ориентировочные значения, поскольку не учитывают истинной картины поведения материала при ИПД кручением. Так, в центре

образца степень деформации должна быть равна нулю, тогда как в действительности структура и твёрдость после деформации оказывается приблизительно однородной по сечению образцов. Часто деформацию характеризуют не величиной e , а просто числом оборотов n .

Метод ИПД кручением используют не только для измельчения структуры в поликристаллических образцах, но и для компактирования порошков, в том числе и наноразмерных; при этом достигается практически нулевая пористость.

Равноканальное угловое прессование. В методе РКУ-прессования заготовка квадратного или круглого сечения поперечным размером до 20 мм и длиной порядка 100 мм продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися под определённым углом (чаще всего 90°) — рис. 17, б. Образец пропускается через каналы последовательно несколько раз (обычно 8...10).

Степень деформации при однократном проходе зависит от внутреннего φ и внешнего ψ углов пересечения каналов (рис. 18) [5]:

$$e = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(2 \operatorname{ctg} \left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) \right); \quad (3)$$

при наиболее часто используемых углах $\varphi = 90^\circ$ и $\psi = 20^\circ$ степень деформации $e \sim 1$. При нескольких последовательных проходах образца через каналы степени деформации суммируются.

При РКУ-прессовании формирование структуры сильно зависит не только от числа проходов заготовки, но и от её ориентации в каждом проходе. Могут использоваться различные маршруты, различающиеся направлениями сдвига при последовательных проходах (рис. 19): ориентация заготовки может оставаться неизменной (маршрут А), она может поворачиваться при каждом последующем проходе на 90° (в одну и ту же или в противоположные стороны; маршрут В) или на 180° (маршрут С). Маршрут В наиболее благоприятен для формирования наноструктуры. Возможны и комбинированные маршруты.

РКУ-прессование является одним из наиболее активно развиваемых методов интенсивной пластической деформации, поскольку позволяет получать достаточно массивные заготовки, которые можно использовать не только для структурных исследований, но и для изготовления изделий.

Измельчение структуры при ИПД происходит за счёт того, что по мере развития деформации увеличивается степень разориентировки соседних дислокационных ячеек, границы между ними становятся большеугловыми, и ячейки превращаются в зёрна. Типичный размер получаемых зёрен составляет ~ 100 нм при ИПД кручением и 200...300 нм при РКУ-прессовании, но может быть и меньше. При этом размер областей когерентного рассеяния, определяемый путём рентгеноструктурного анализа, обычно оказывается меньше, чем размер зёрен, определённый при помощи электронной микроскопии.

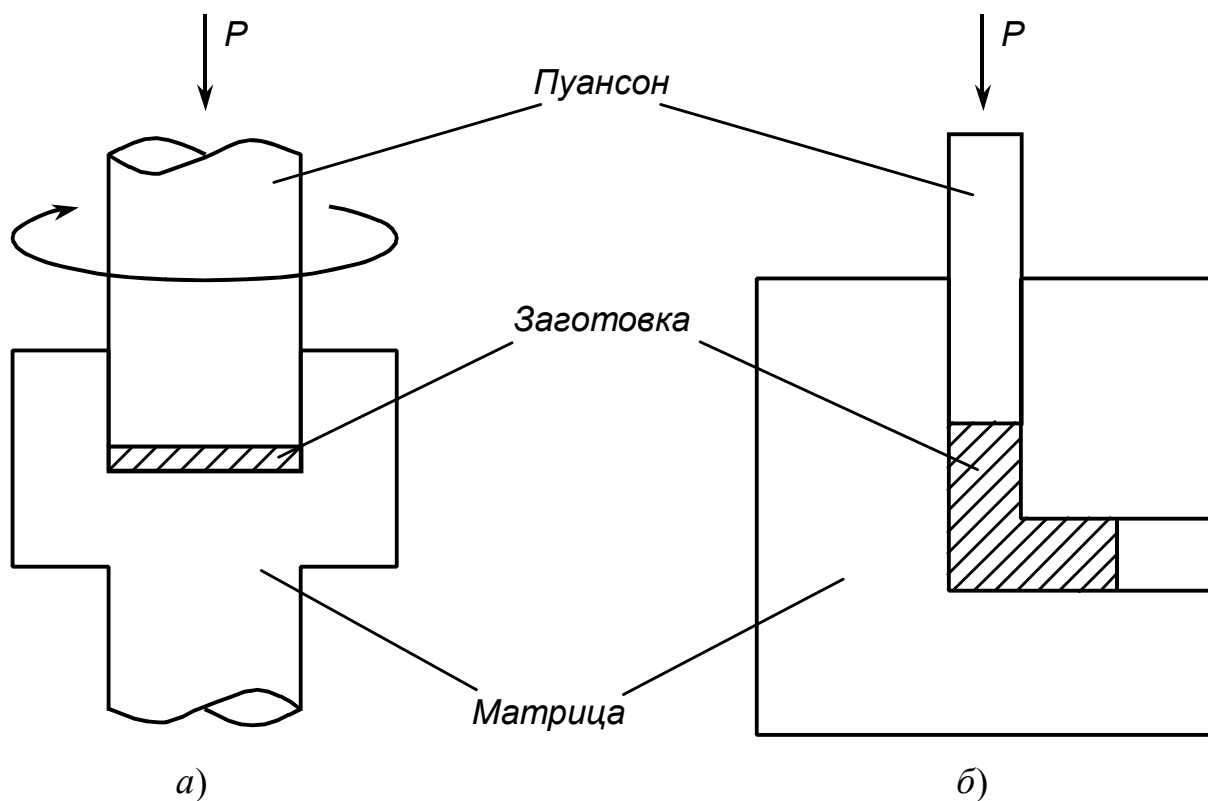


Рис. 17. Схемы интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (а) и равноканальным угловым прессованием (б)

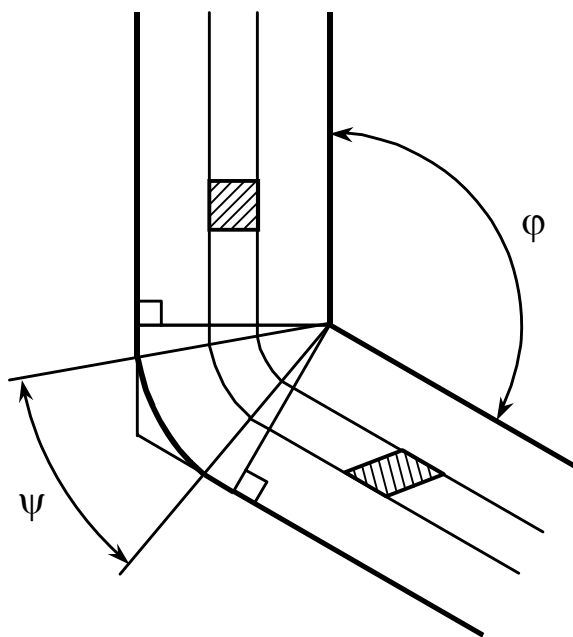


Рис. 18. Схема формоизменения при равноканальном угловом прессовании [5]

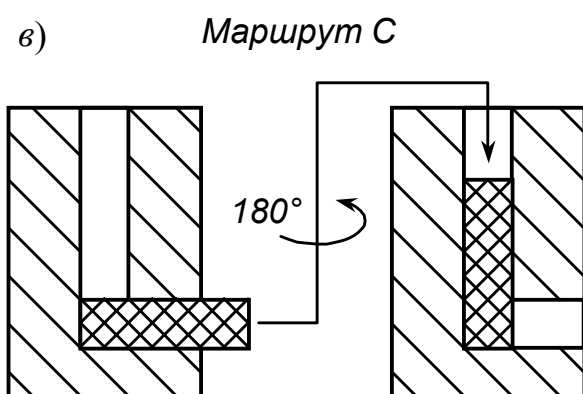
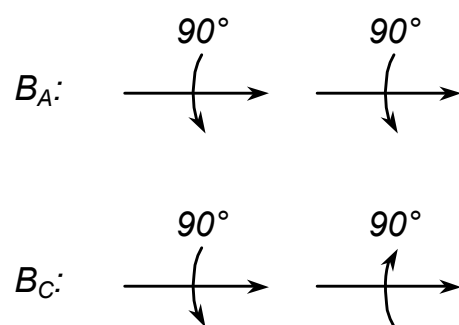
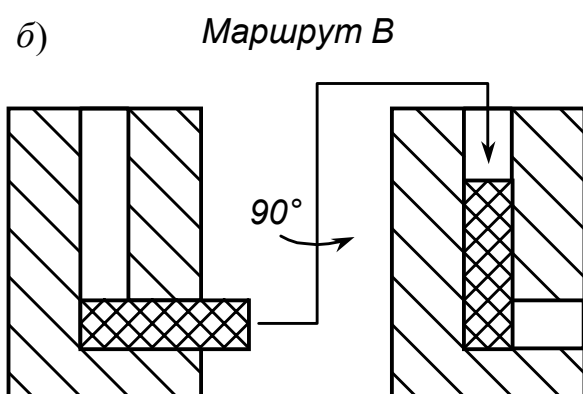
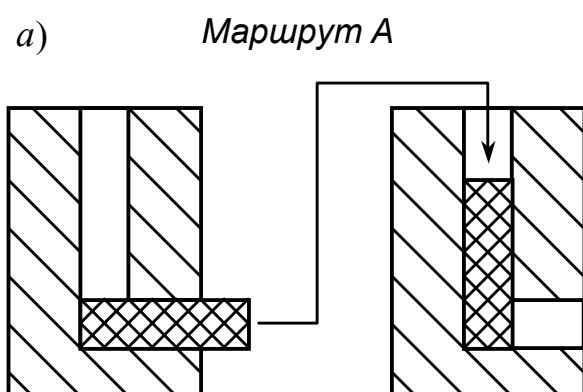


Рис. 19. Схемы маршрутов многократных проходов заготовки при равноканальном угловом прессовании [5, 23]

2.2. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Один из главных вопросов при изучении нанокристаллических материалов заключается в том, существует ли резкая, отчётливая граница между обычным и наноструктурным состоянием, то есть некоторый критический размер зерна или частицы, при переходе через который свойства изменяются скачкообразно. Обычно в эксперименте наблюдается постепенное изменение свойств по мере уменьшения размера зёрен или частиц, однако не нужно забывать, что в нанокристаллических материалах всегда существует значительная дисперсия размеров, которая должна размывать фазовый переход, даже если он есть. Провести надёжный эксперимент на серии материалов одинакового химического состава с разным, но строго постоянным в каждом отдельном случае размером зёрен, пока не представляется возможным. Тем не менее, некоторые свойства при уменьшении размера зёрен (частиц) действительно изменяются скачкообразно.

Все особенности структуры и свойств наноструктурных материалов можно разделить на две группы: одни из них существенным образом зависят от способа получения наноструктуры, а другие практически «не помнят» о нём и определяются в основном полученным размером зёрен.

2.2.1. Особенности структуры

Одна из важнейших особенностей структуры наноматериалов, на которую обращал внимание ещё Глейтер в своих пионерских работах, является большая объёмная доля границ зёрен. Объёмная доля приграничных областей с искажённой кристаллической решёткой приближённо равна $3s/D$, где s — толщина приграничного слоя, а D — средний размер зёрен. Размер приграничной области s оценивается от 0,5 до 2...3 нм, хотя некоторые исследователи указывают, что толщина слоя, где атомы имеют изменённое окружение (что проявляется в их спектрах ядерного гамма-резонанса), достигает ~10 нм [12].

При более тщательном анализе следует различать области собственно границ зёрен (г.з.) и тройных стыков зёрен (т.с.), поскольку последние имеют некоторые отличия в своём строении. Их объёмные доли равны [3, 25]

$$f_{\text{г.з.}} = \frac{3s}{D} \cdot \left(1 - \frac{s}{D}\right)^2 \quad (4a)$$

и

$$f_{\text{г.з.}} + f_{\text{т.с.}} = 1 - \left(1 - \frac{s}{D}\right)^3 \quad (4б)$$

Значения этих объёмных долей при $s = 2$ нм приведены на рис. 20. Из него видно, что в наноструктурной области размеров зёрен доля границ может достигать нескольких десятков процентов, причём при наиболее мелком зерне начинают превалировать тройные стыки зёрен. Поэтому часто наноструктурный материал рас-

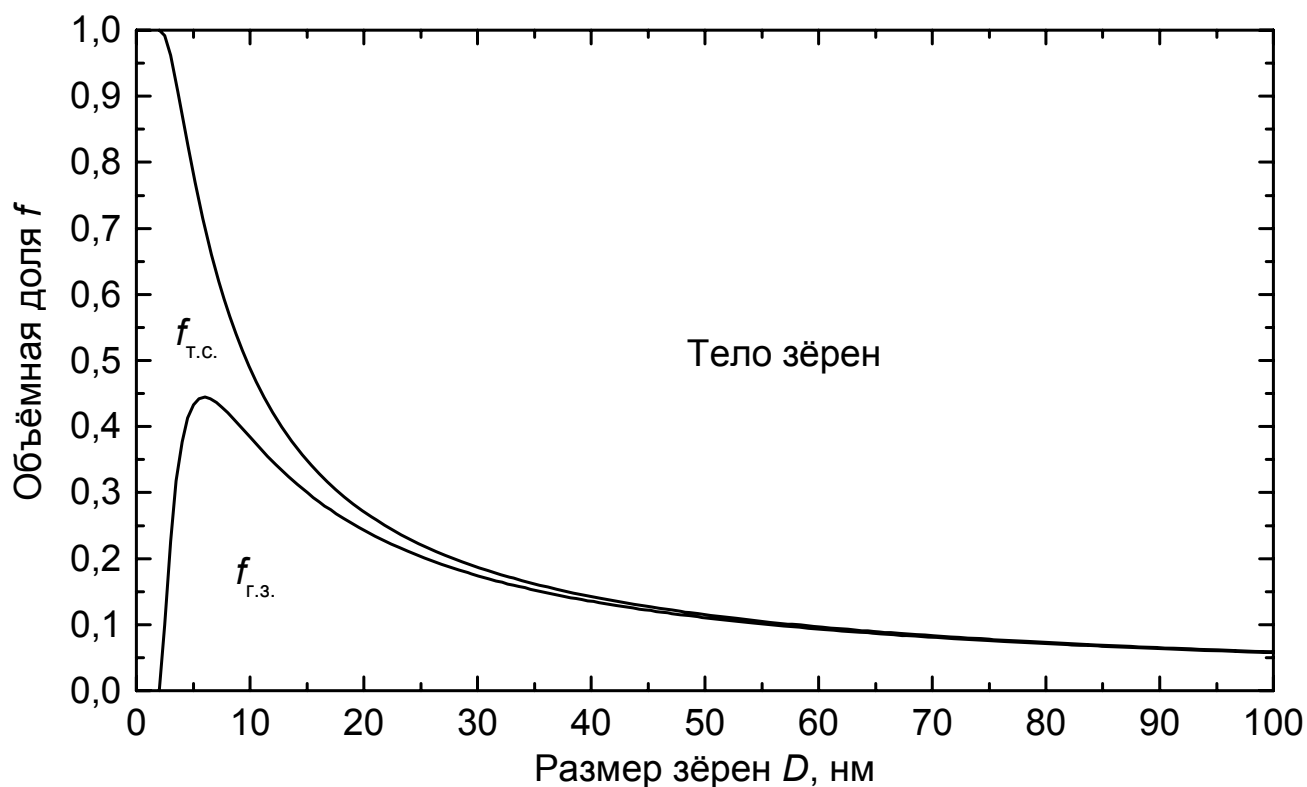


Рис. 20. Объёмная доля границ и тройных стыков зёрен, рассчитанная по формулам (4а, б) при $s = 2$ нм

смаатривают как двухфазный, состоящий из внутризёренной и зернограничной «фаз».

Строение границ зёрен в наноструктурных материалах также отличается от обычных поликристаллов. В зависимости от способа и условий получения наноструктурного состояния эти границы могут иметь квазиаморфное или сильно искажённое кристаллическое строение. Как правило, они содержат высокую плотность разнообразных дефектов (вакансий, дислокаций, дисклинаций и т.п.) и обладают дальнодействующими полями упругих напряжений.

Наиболее интересно строение границ в материалах, полученных методами ИПД. Формирование большеугловых границ в процессе ИПД происходит в несколько этапов [5]. На первом этапе (до деформаций $e \approx 1...2$) формируются дислокационные ячейки с малым углом разориентировки ($2...3^\circ$; рис. 21, а). При этом дислокации преимущественно сосредоточены в стенках ячеек. По мере дальнейшего роста степени деформации до $e \approx 3...5$ размер ячеек уменьшается, а их разориентировка увеличивается, начинают работать ротационные моды деформации, и ячеистая структура постепенно превращается в нанокристаллическую. При этом стенки дислокационных ячеек становятся более тонкими и упорядоченными (рис. 21, б), а плотность дислокаций в стенках растёт. Это приводит к развитию процессов возврата — дислокации противоположных знаков начинают аннигилировать. В результате в стенках ячеек остаются избыточные внесённые дислокации (рис. 21, в), которые увеличивают разориентировку соседних ячеек при дальней-

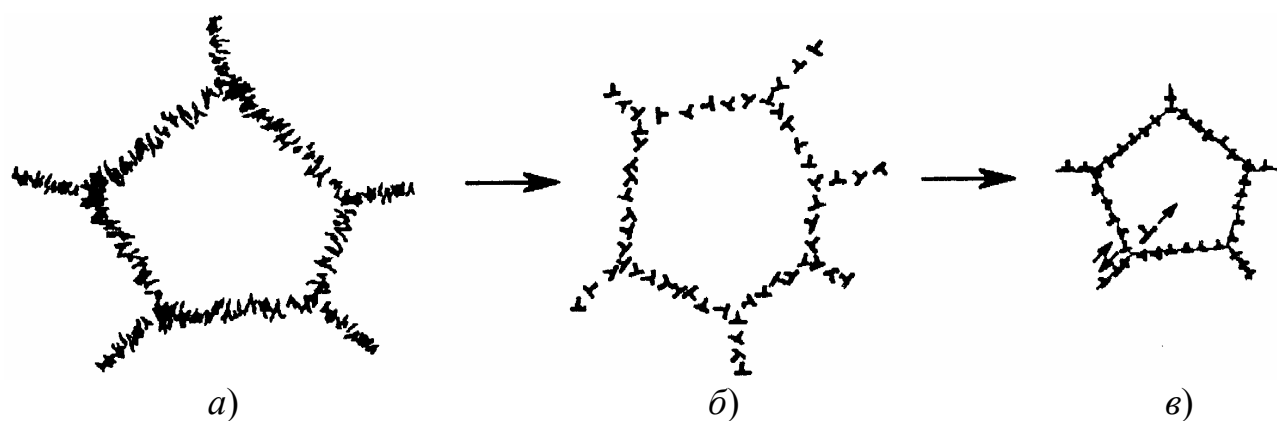


Рис. 21. Схема эволюции микроструктуры в процессе ИПД [5]

шей деформации, приводя к превращению их в зёрна. Развитая наноструктура с преимущественно большеугловыми границами формируется после 5...6 оборотов при ИПД кручением и 8...10 проходов заготовки при РКУ-прессовании.

Таким образом, важной особенностью наноструктурных материалов, в особенности полученных интенсивной пластической деформацией, являются неравновесные границы зёрен, содержащие, в отличие от обычных, высокую плотность внесённых (не являющихся необходимым элементом строения границы) дефектов, а также ступенек, фасеток и т.п. Это приводит к избыточной энергии границ и появлению у них дальнедействующих полей упругих напряжений.

Формирующиеся при ИПД большеугловые границы содержат внесённые дислокации двух типов: сидячие дислокации с вектором Бюргерса, перпендикулярным границе, обеспечивающие большой угол разориентировки соседних зёрен, и скользящие дислокации с вектором Бюргерса, лежащим в плоскости границы, приводящие к появлению сложным образом распределённых дальнедействующих полей упругих напряжений (рис. 22) и обеспечивающие возможность зернограницного проскальзывания. Плотность зернограницных дислокаций может достигать 10^6 см^{-1} . Кроме трансляционных дефектов — дислокаций, границы содержат и ротационные дефекты — дисклинации, вызывающие изменение угла разориентировки в разных участках границы.

Схема строения наноструктурного материала представлена на рис. 23. При относительно крупном зерне (100...200 нм) имеются упруго искажённые и содержащие высокую плотность дефектов приграницные области шириной 10...20 нм и центральные части зёрен с совершенной кристаллической решёткой. Последнее обстоятельство связано с тем, что при малом размере зёрен силы изображения выталкивают дислокации из тела зерна. Критический размер, при котором дислокации не могут находиться внутри зерна, составляет несколько десятков нанометров, но уже при размере зёрен порядка 100...150 нм часть их оказывается полностью свободной от дислокаций. Внутри зёрен могут содержаться малоугловые фрагменты размером 15...20 нм. Если размер зёрен уменьшается до 10...20 нм, то область с сильно искажённой решёткой охватывает всё зерно; при этом решётка теряет строгую периодичность, и материал можно описывать как псевдоаморф-

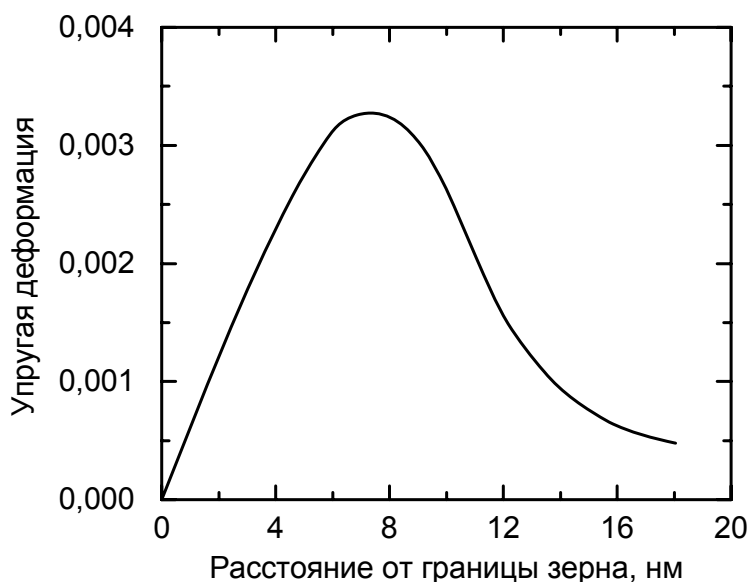
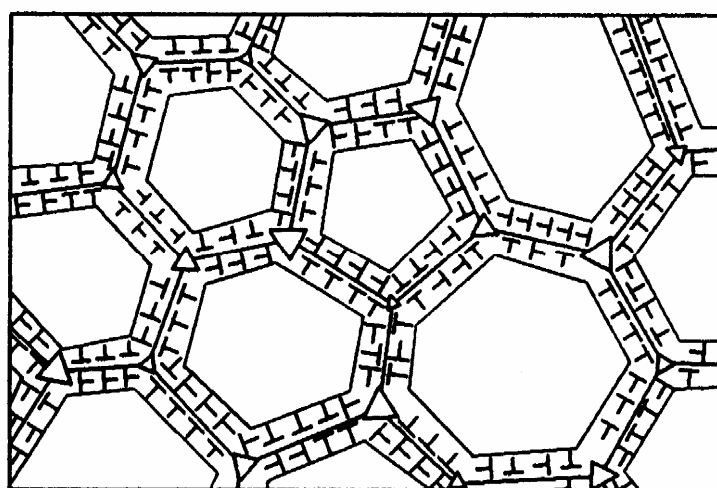
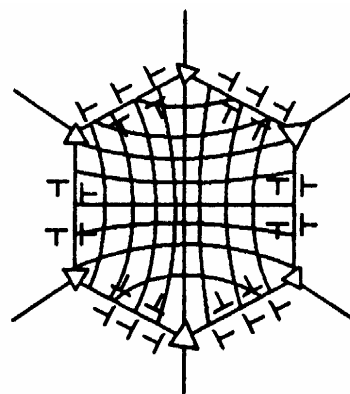


Рис. 22. Распределение полей внутренних упругих напряжений на разных расстояниях от границы зерна в наноструктурной меди, полученной РКУ-прессованием, со средним размером зёрен 250 нм [5]



а)



б)

Рис. 23. Схема строения границ и тела зёрен в наноструктурном материале со средним размером зёрен около 100 нм (а) и 10...20 нм (б) [5].

Дислокации обозначены знаками $\perp$, дисклинации — треугольниками

ный. Напротив, когда размер зёрен увеличивается до 200...300 нм, в них появляются отдельные хаотически расположенные дислокации, плотность которых может достигать $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При размере зёрен 400...500 нм в них появляются субзёрна.

При последующем отжиге происходят процессы возврата, то есть перераспределения и аннигиляции дислокаций как в теле зёрен, так и в границах. Однако одновременно дислокации из объёма зёрен и приграничных дефектных областей перемещаются в границы, так что, несмотря на снижение общей плотности дислокаций, плотность их в границах зёрен и степень неравновесности границ после отжига может даже увеличиться. При более высоких температурах начинается

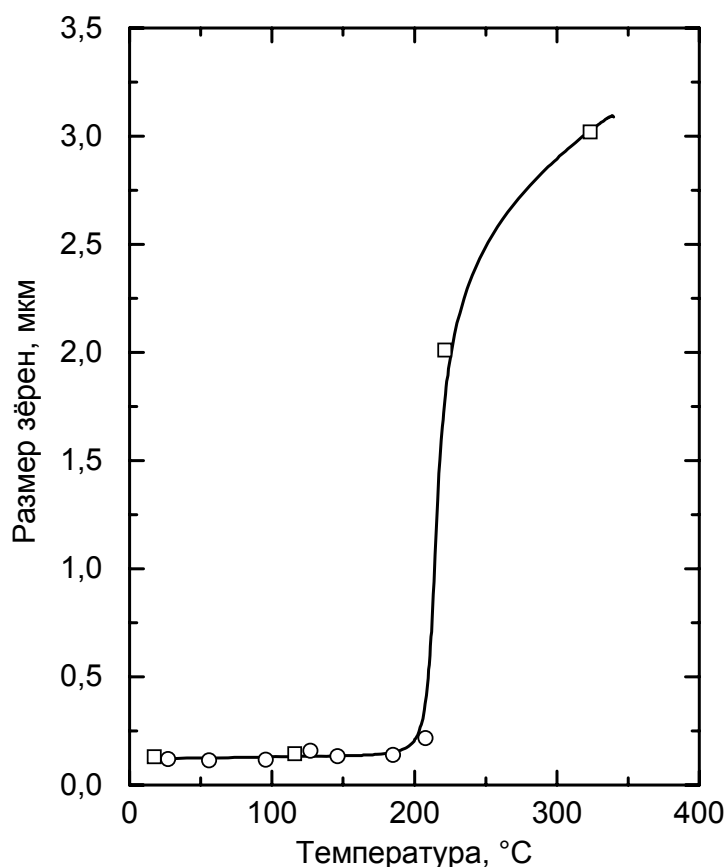


Рис. 24. Изменение размера зёрен при отжиге никеля, подвергнутого ИПД кручением [5]

рост зёрен (рис. 24). При этом процессы возврата и рекристаллизации в металлах, подвергнутых ИПД, развиваются при более низких температурах, чем после обычной деформации крупнокристаллических образцов. Изменение структуры границ зёрен при нагреве может приводить к значительному изменению свойств материалов даже при сохранении практически неизменного размера зерна.

В качестве примера двухфазного материала рассмотрим изменение структуры при ИПД перлитной стали. Хорошо известно, что в стали с мелкодисперсной перлитной структурой при деформации — например, волочении проволоки, — происходит искривление и дробление пластин цементита, а также его частичный распад. Однако при ИПД кручением сталей типа У8–У12 наблюдается полное растворение цементита (после 5 оборотов при деформации $\epsilon \approx 7$). Полученная структура представляет собой сильно пересыщенный твёрдый раствор углерода в α -железе с размером зёрен всего 10...20 нм и микротвёрдостью, в 2,5...3 раза превышающей исходную. Интересно, что параметр решётки при этом практически не меняется, и появления тетрагональности также не наблюдается. По-видимому, весь углерод находится в дефектах кристаллического строения: ядрах дислокаций, границах зёрен и т.п. При отжиге однофазная структура сохраняется вплоть до ~ 250 °C (лишь немного увеличивается размер нанозёрен — до 50 нм), а при более высоких температурах начинается выделение цементита, завершающееся к 540 °C. В интервале 200...400 °C интенсивно снижается микротвёрдость вследствие протекания возврата и уменьшения содержания углерода в твёрдом растворе.

2.2.2. Механические свойства

Как известно, с уменьшением размера зёрен в поликристаллах их твёрдость и прочность возрастает. Эта же тенденция характерна и для наноструктурных материалов: благодаря крайне малым размерам кристаллитов они обычно обладают существенно более высокой твёрдостью, чем их крупнокристаллические аналоги. Однако характер зависимости прочности от размера зёрен здесь имеет свою специфику.

Одной из интересных особенностей нанокристаллических материалов является то, что в них нарушается известное соотношение Холла–Петча, согласно которому предел текучести σ_T или микротвёрдость H , которая коррелирует с ним, при уменьшении размера зерна D растут обратно пропорционально $\sqrt{D}$:

$$H = H_0 + \frac{k}{\sqrt{D}}. \quad (5)$$

Это соотношение хорошо выполняется для обычных материалов в широком диапазоне D , однако в области наноструктуры рост твёрдости замедляется и может даже смениться её снижением (рис. 25). Экспериментальному и теоретическому изучению этого явления уделялось довольно много внимания.

Основной причиной «аномалии Холла–Петча» считают изменение механизма пластической деформации. Обычно существование зависимости (5) объясняют взаимодействием дислокаций, скользящих внутри зёрен, с их границами. Однако все соответствующие механизмы перестают работать в нанометровом диапазоне размеров зёрен, поскольку размер зерна становится сопоставимым с критическим размером источника Франка–Рида. Кроме того, как отмечалось выше, при малом размере зёрен уже не границы, а тело зерна может оказаться непроницаемым для дислокаций, поскольку им не дают зайти в зерно силы изображения. В результате для нанокристаллических материалов основным механизмом пластической деформации становится низкотемпературное зернограничное проскальзывание, связанное со скольжением зернограничных дислокаций, то есть деформация локализуется в границах зёрен. По мере уменьшения размера нанокристаллов реализация обычной дислокационной моды пластической деформации затрудняется вплоть до полного её устранения, но в то же время увеличивается объёмная доля зернограничных прослоек (см. рис. 20) и облегчается ротационная мода, связанная с зернограничным проскальзыванием. Это и приводит к нарушению соотношения Холла–Петча и снижению прочности и твёрдости.

В наноматериалах могут проявляться и другие необычные механизмы деформации: например, при размере зерна менее 100 нм возможно образование двойников деформации за счёт испускания границами зёрен частичных дислокаций. При этом частичные дислокации обнаруживаются даже в таких материалах с высокой энергией дефекта упаковки, где в обычных условиях их никогда не наблюдали, и которые никогда не деформируются двойникованием (например, алюминий).

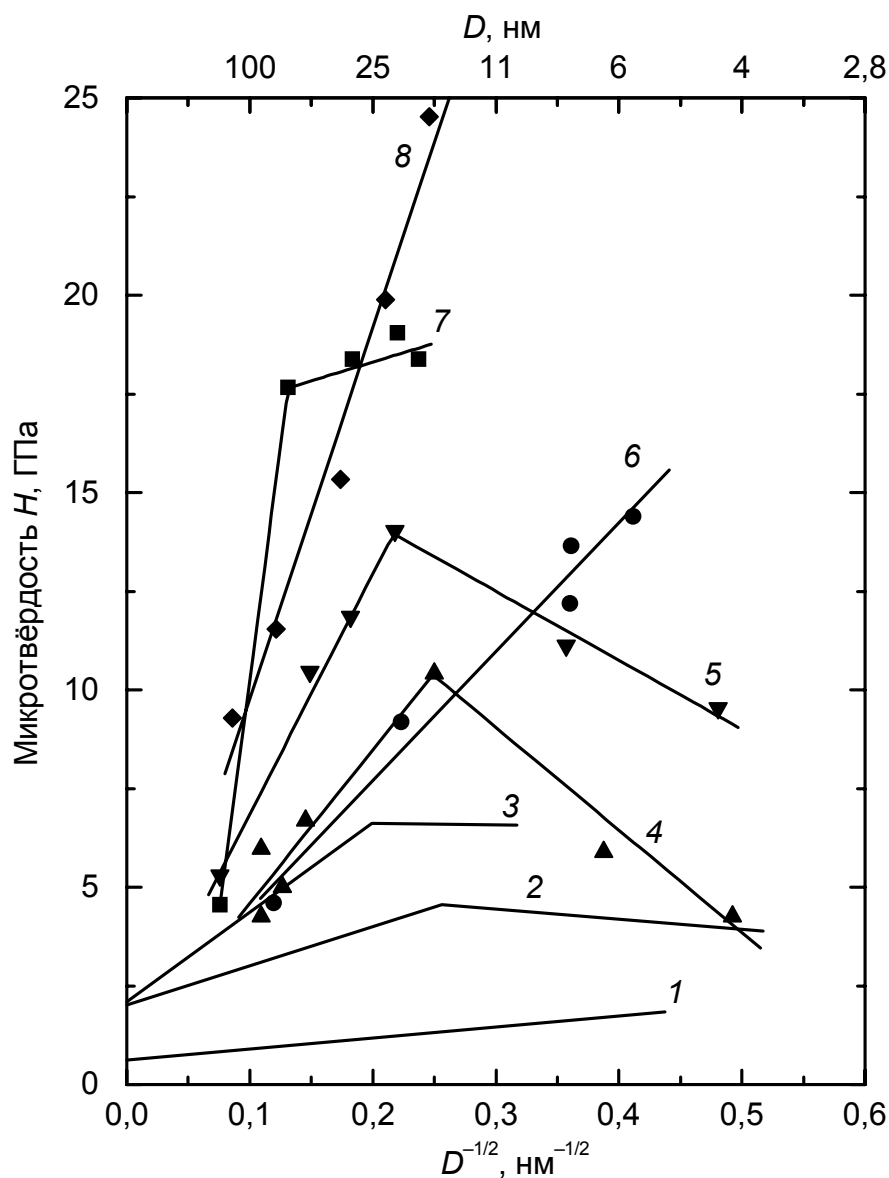


Рис. 25. Зависимости микротвёрдости от $D^{-1/2}$ (закон Холла–Петча) для некоторых нанокристаллических материалов [12]:
 1 — Cu; 2 — Pd; 3 — Ni; 4 — $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$; 5 — $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$;
 6 — $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$; 7 — ZrN; 8 — TiN

Высокая прочность, которую удаётся реализовать в наноструктурных материалах, обычно сочетается с низкой пластичностью, а зачастую они просто хрупки; в особенности это относится к материалам, полученным методами консолидации (табл. 2). Однако в последние годы был разработан ряд методов, позволяющих не только добиться существенного повышения пластичности нанокристаллических материалов, но и реализовать в них такие сочетания высокой прочности и высокой пластичности, которые недостижимы в иных структурных состояниях (рис. 26).

Таблица 2

Механические свойства* некоторых наноструктурных материалов
в сравнении с крупнокристаллическими [3, 12, 15, 20, 27]

Материал, размер зёрен D , метод получения**	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	σ_R , МПа
Алюминий:				
крупнокристаллический (1,5 мкм)	13	42	20	—
нанокристаллический (200 нм, ИПД)	26	176	2	—
Медь:				
холоднодеформированная	140	240	46	65 (10^7)
нанокристаллическая (200 нм, ИПД)	410	480	17	80 (10^7)
Никель:				
крупнокристаллический	103	403	50	241 (10^8)
нанокристаллический (100 нм, КП)	690	1100	>15	275 (10^8)
нанокристаллический (10 нм, КП)	>900	>2000	1	—
Никель:				
крупнокристаллический (1,5 мкм)	205	300	40	—
нанокристаллический (15 нм, КП)	940	1040	25	—
Титан:				
холоднокатаный (15 мкм)	380	460	26	240 (10^7)
нанокристаллический (300 нм, ИПД)	640	810	15	380 (10^7)
то же + холодная прокатка (150 нм)	970	1050	8	420 (10^7)
Титановый ($\alpha+\beta$)-сплав Ti + 6 %Al + 4 %V:				
крупнокристаллический (10 мкм)	960	1050	9	580 (10^7)
нанокристаллический (400 нм, ИПД)	1180	1300	7	693 (10^7)
Сталь Ст3:				
крупнокристаллическая (20 мкм)	220	435	25	—
нанокристаллическая (80 нм, ИПД)	980	1005	8	—
Сплав Fe–Cu–Nb–Si–B:				
нанокристаллический (200 нм, КрА)	140	140	0	—
нанокристаллический (6 нм, КрА)	2180	2280	0,8	—
аморфный	2000	2100	1,8	—
Сплав Pd–Cu–Si:				
нанокристаллический (100 нм, КрА)	60	140	4,3	—
нанокристаллический (10 нм, КрА)	310	550	4,3	—
нанокристаллический (4 нм, КрА)	350	710	30	—
аморфный	—	820	0	—

* $\sigma_{0,2}$ — предел текучести; σ_B — предел прочности; δ — относительное удлинение; σ_R — предел выносливости (число циклов указано в скобках)

** КП — компактирование порошка; КрА — кристаллизация аморфного состояния; ИПД — интенсивная пластическая деформация

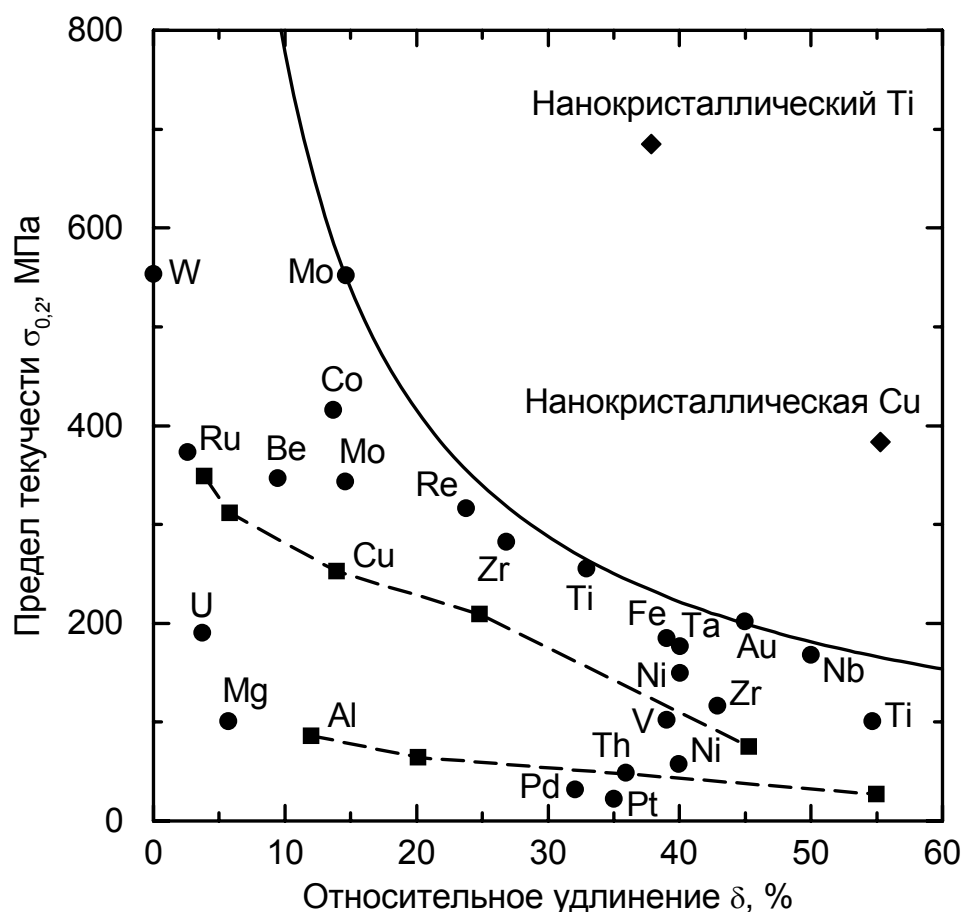


Рис. 26. Прочность и пластичность обычных и наноструктурных металлов [23, 31]. В крупнозернистом состоянии рост прочности сопровождается снижением пластичности (пунктирные линии для меди и алюминия показывают изменение этих свойств после прокатки с различными степенями деформации), а в наноструктурных материалах с бимодальным распределением размеров зёрен удаётся реализовать необычно высокое сочетание прочности и пластичности

Один из этих способов заключается в том, что путём специально подобранных режимов ИПД и последующего отжига в материале создаётся бимодальная структура, состоящая из микронных зёрен (с размером ~ 1 мкм и объёмной долей $\sim 25\%$), окружённых зёрнами нанометровых размеров (~ 200 нм). При испытаниях на растяжение нанокристаллические зёрна обеспечивают прочность, а более крупные зёрна отвечают за процесс деформации. В результате достигается уникальная комбинация очень высокой прочности и пластичности (см. рис. 26).

Другие два метода, которые используются для повышения пластичности наноструктурных материалов — это создание в ультрамелкозернистой матрице дис-

персных наночастиц второй фазы, изменяющих распространение полос скольжения, и уже упоминавшееся выше изменение структуры границ зёрен путём контролируемых отжигов после интенсивной деформации.

Повышение прочности при наноструктурировании обычно сопровождается и повышением сопротивления усталости (см. табл. 2 и рис. 27). В большей степени повышается сопротивление многоциклового усталости, а малоцикловая остаётся на уровне крупнозернистого состояния. Однако пониженная пластичность наноструктурных материалов делает их более чувствительными к концентраторам напряжений и понижает циклическую трещиностойкость. По-видимому, перечисленные выше методы повышения пластичности нанокристаллических материалов будут повышать её и в условиях циклического нагружения, однако исследований в этом направлении ещё мало.

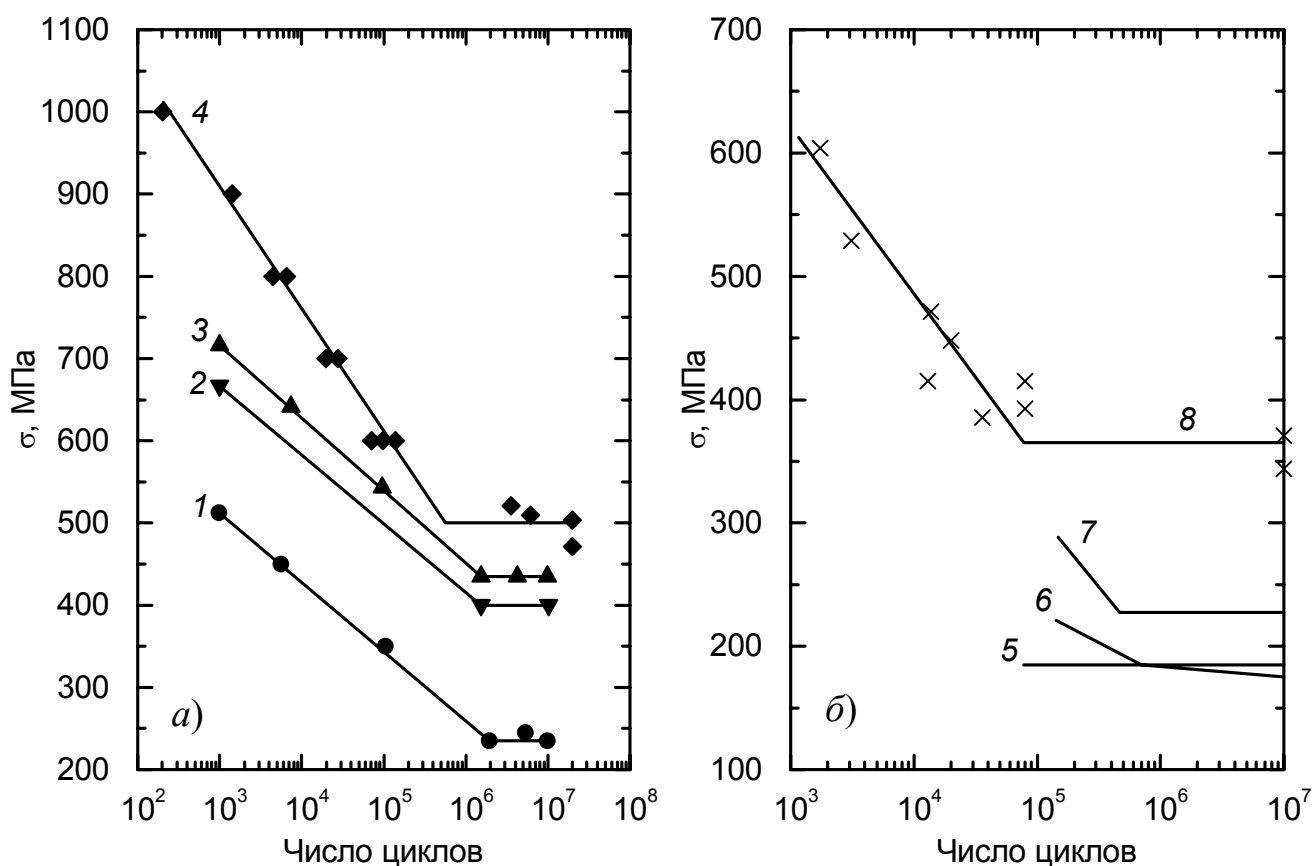


Рис. 27. Кривые усталости титана с различной структурой [5, 27]:

а) 1 — исходная крупнозернистая ($D=15$ мкм); 2, 3, 4 — соответственно равноосная, волокнистая и фрагментированная наноструктура, полученная при РКУ-прессовании ($D=0,15...0,25$ мкм); б) 5–7 — крупнозернистая (соответственно $D=100$; 32 и 9 мкм); 8 — наноструктура после РКУ-прессования ($D=0,3$ мкм)

2.2.3. Магнитные свойства

Ещё одной областью, где наноматериалы проявляют необычное поведение (и находят благодаря этому всё более широкое применение), является область магнитных явлений и магнитных свойств. Специфика магнитных свойств в наноструктурном диапазоне связана с двумя основными причинами.

Во-первых, многие магнитные параметры твёрдого тела существенно зависят от межатомных расстояний, поэтому искажения кристаллической решётки, характерные для наноструктурных материалов, приводят к уменьшению намагниченности насыщения, температуры Кюри и т.д. Так, после интенсивной пластической деформации, приводящей к формированию нанокристаллического состояния, намагниченность насыщения никеля снижается с 56,2 до 38,1 А·м²/кг, а точка Кюри — с 358 до 322 °С. Правда, эти эффекты не всегда легко отделить от влияния строения границ (зависящего от способа получения наноструктуры) и примесей.

Во-вторых, многие магнитные явления обусловлены существованием в кристаллах доменов с упорядоченным расположением магнитных моментов. В крупных кристаллах под влиянием магнитного поля происходит перестройка доменной структуры (перемещение границ доменов), поэтому отклик материала на изменение внешнего поля обладает гистерезисом. При уменьшении размера кристаллитов, когда он становится сопоставимым с размером доменов, характер поведения материала изменяется.

В качестве примера на рис. 28 приведена зависимость коэрцитивной силы H_c от размера зёрен в ряде магнитомягких сплавов. До тех пор, пока размер кристаллитов D существенно превышает ширину доменной стенки ξ (40...70 нм), границы зёрен являются препятствиями для движения стенок при перемагничивании, и теория предсказывает повышение коэрцитивной силы по закону $H_c \sim 1/D$. Однако в области $D < \xi$ существенную роль в процессах перемагничивания начинает играть обменное взаимодействие между нанозёрнами, и зависимость должна измениться на $H_c \sim D^6$. В области $D \approx \xi$, где размер кристаллитов сопоставим с междоменными промежутками, коэрцитивная сила должна быть максимальной. При очень малом размере кристаллитов ферромагнетик может перейти в суперпарамагнитное состояние, когда магнитный порядок «размывается» тепловыми колебаниями. Как видно из рис. 28, такой немонотонный характер зависимости $H_c(D)$ подтверждается экспериментально.

В то же время коэрцитивная сила зависит не только от размеров, но и от природы выделяющейся нанокристаллической фазы. Например, в аморфном сплаве Fe₅Co₇₀Si₁₅B₁₀ уменьшение размера выделяющейся при кристаллизации нанофазы с 200 до 25 нм приводит не к уменьшению, а к увеличению H_c с 0,4 до 1,4 А/м.

Характеристики магнитотвёрдых материалов, применяемых в качестве постоянных магнитов, также существенно зависят от размера кристаллитов в наноструктурной области. Так, при измельчении зёрен до 20 нм в сплавах Fe–Nd–В остаточная индукция и максимальная магнитная энергия существенно возрастают.

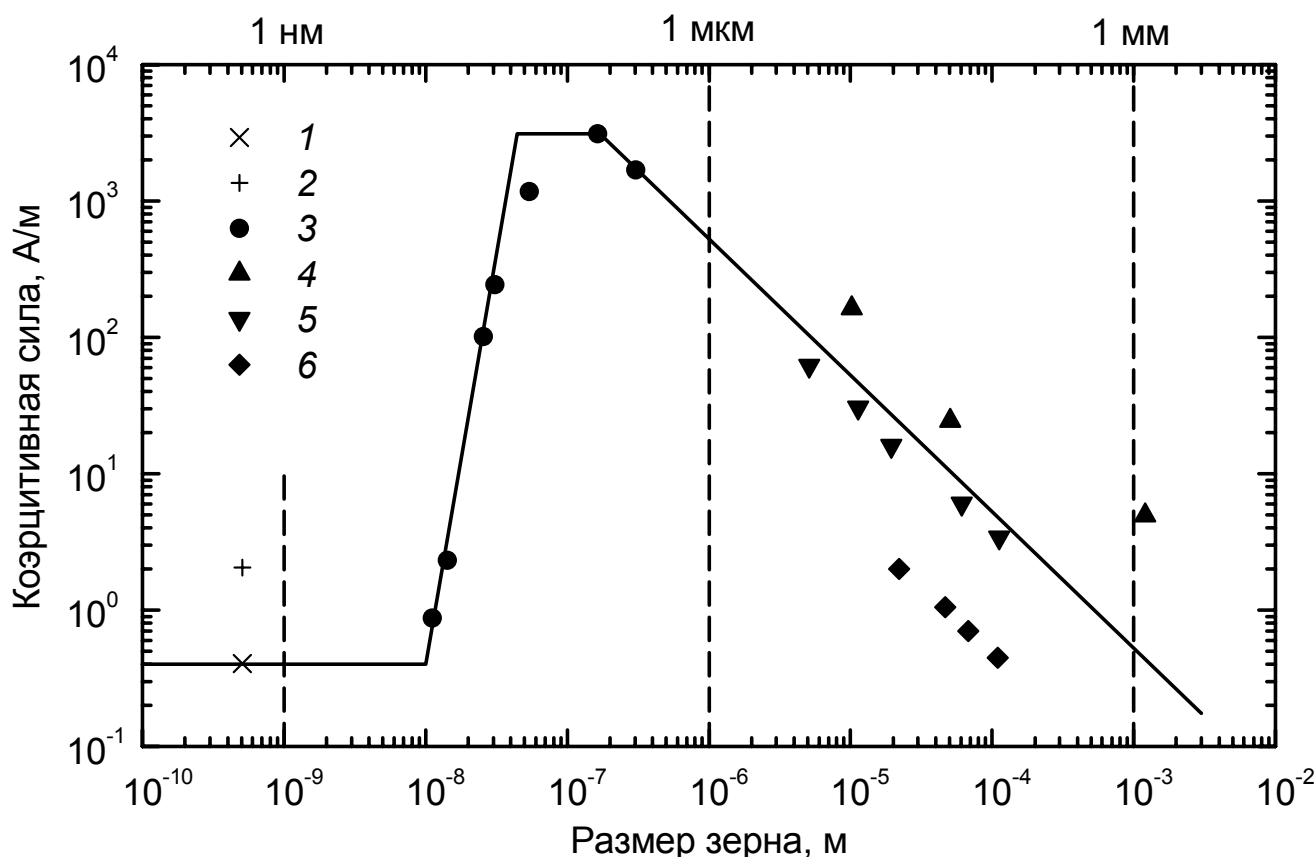


Рис. 28. Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна в магнитомягких сплавах (1, 2 — аморфные сплавы на основе кобальта и железа; 3 — нанокристаллический сплав «файнмет» (Fe–Cu–Nb–Si–B); 4 — Fe–6,5%Si; 5 — Fe–50%Ni; 6 — пермаллой) [20, 22]

Ещё один интересный эффект, правда, наблюдаемый в основном в мультислоях из чередующихся ферромагнитного и неферромагнитного материала (например, Fe/Cr, Co/Cu), заключается в том, что электросопротивление таких структур сильно уменьшается при наложении внешнего магнитного поля. Этот эффект, называемый гигантским магнитосопротивлением, широко используется в современных устройствах для записи информации. За его открытие была присуждена Нобелевская премия по физике 2007 г.

2.3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Нanomатериалы являются ещё новым типом структурного состояния, и в большей мере являются пока предметом интенсивных исследований, чем широкого промышленного применения. Но тем не менее уже сейчас область их реального использования постоянно расширяется. Приведём некоторые примеры.

1. Конструкционные материалы. Применение наноструктурных материалов в качестве конструкционных в основном обусловлено их более высокой прочно-

стью — как статической, так и усталостной — по сравнению с обычными. Однако оно значительно сдерживается малыми размерами получаемых изделий, низкой пластичностью (хотя в ряде случаев — например, для интерметаллидов, — она может быть даже выше, чем в крупнокристаллическом состоянии), невысокой стабильностью структуры при нагреве. Для тех материалов, в которых нанокристаллическое состояние удаётся получить в достаточно массивных изделиях (например, путём РКУ-прессования), прочность всё же уступает уровню обычных высокопрочных сталей. Поэтому их имеет смысл применять в тех сферах, где помимо прочности требуются какие-то дополнительные свойства — малый удельный вес, коррозионная стойкость, эффект памяти формы и т.п.

Помимо прямого применения для изготовления изделий, наноматериалы используют и в различных производственных процессах. Например, нанопорошки используют в качестве добавки в шихту при производстве изделий методами порошковой металлургии — это уменьшает пористость и повышает комплекс механических свойств, а также уменьшает их разброс. Проявление у некоторых наноструктурных сплавов алюминия и титана сверхпластичности при пониженных температурах и повышенных скоростях деформации (скорость сверхпластического течения возрастает приблизительно как D^{-2}) позволяет использовать их при изготовлении изделий сложной формы.

Благодаря высокой твёрдости наноструктурные материалы, а особенно покрытия применяются также в качестве инструментальных, износостойких и антифрикционных. Например, плёнки TiC, TiN, TiB₂ и т.п. позволяют в несколько раз повысить стойкость режущего инструмента. Делаются попытки создания наноструктурных твёрдых сплавов. Введение нанопорошков в зоны трения машин и механизмов существенно снижает скорость износа и способствует восстановлению трущихся поверхностей. В ряде случаев наноструктурные покрытия используют также для защиты поверхности материалов благодаря их водо- и маслоотталкивающим свойствам.

2. Магнитные и электротехнические материалы. Это одна из наиболее широких областей применения наноматериалов. Они используются в качестве магнитомягких и магнитотвёрдых, проводников, полупроводников, диэлектриков и т.д.

В частности, широко применяются магнитомягкие сплавы типа «файнмет» («Finemet»), впервые разработанные ещё в 1988 г. Это нанокристаллические сплавы системы Fe–Si–B с добавками Cu и Nb (или других тугоплавких металлов). Типичный состав, например, Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉. Сплавы получают путём частичной кристаллизации аморфного состояния. Их структура состоит из ферромагнитных кристаллитов размером 10...30 нм и даже менее, распределённых в аморфной матрице (которая составляет 20...40% объёма). Медь способствует сохранению малых размеров нанокристаллитов, так как образует вокруг них атмосферы, препятствующие дальнейшему росту. Сплавы «файнмет» обладают очень низкой коэрцитивной силой (см. рис. 28), высокой магнитной проницаемостью и намагниченностью, малыми потерями на перемагничивание, превосходя по своим характеристикам другие магнитомягкие сплавы, в том числе и аморфные. Анало-

гичными свойствами обладают и сплавы некоторых других систем — например, Fe–Zr–B.

Всё шире применяются также магнитотвёрдые нанокристаллические сплавы типа Fe–Nd–B, Fe–Sm–N, получаемые путём механохимического синтеза.

Наноструктурные материалы — например, многослойные наноструктурные плёнки с гигантским магниторезистивным эффектом (см. раздел 2.2.3), — находят широкое применение в устройствах записи информации.

Поскольку многие магнитные материалы хрупки (Fe–Si, Fe–Nd–B), то уменьшение величины зерна не только улучшает их магнитные характеристики, но и повышает пластичность.

3. Химическая и ядерная промышленность. Благодаря высокой удельной поверхности нанопорошки и нанопористые материалы применяют в качестве катализаторов и фильтрующих материалов, в аккумуляторных батареях для улучшения их характеристик и т.п. Нанопорошки Zn, Ti, TiO₂ и др. применяют в лакокрасочной промышленности и для антикоррозионной защиты. Кроме того, некоторые наноструктурные материалы обладают малой склонностью к радиационному набуханию и поэтому могут применяться в оболочечных и топливных элементах ядерных реакторов. Наноматериалы используются для повышения эффективности систем поглощения высокочастотного, рентгеновского и радиоактивного излучения.

4. Медицина. Использование наноматериалов и нанотехнологий в современной биологии, медицине и фармакологии крайне широко и разнообразно. Мы, однако, остановимся лишь на одном аспекте — применении металлических материалов с нанокристаллической структурой в хирургии, травматологии и стоматологии в качестве имплантатов: эндопротезов суставов, пластин, спиц и винтов для костного сращения и т.п., а также инструмента.

С точки зрения совместимости с тканями человеческого организма наилучшим металлическим материалом является титан — даже у сплавов на титановой основе она заметно ниже. Однако в настоящее время имплантаты в основном изготавливают из нержавеющей стали и сплавов на основе кобальта, обладающих более высокой прочностью. Наноструктурирование чистого титана путём интенсивной пластической деформации позволяет значительно увеличить его прочность, в том числе усталостную, при сохранении достаточной пластичности (см. табл. 2), поэтому из наноструктурного титана уже сейчас изготавливают самые разнообразные хирургические изделия.

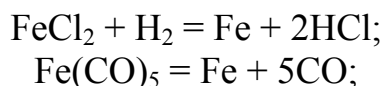
Сплавы с памятью формы на основе никелида титана в нанокристаллическом состоянии значительно улучшают как характеристики памяти формы, так и механические свойства. Поэтому их тоже начинают применять в качестве функциональных материалов в медицине (при проведении малотравмирующих операций) и технике.

2.4. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ УСЫ

В заключение ещё раз кратко остановимся на особенностях строения и свойств металлических усов, которые можно в определённом смысле считать «предтечей» нанокристаллических материалов (см. с. 17 выше).

Многие природные минералы могут кристаллизоваться не только в виде крупных огранённых кристаллов, но и в виде тонких игл или волокон; для ряда минералов (например, асбеста) такая форма даже является наиболее типичной. Известны и природные нитевидные кристаллы металлов (олова, меди, серебра, золота). Такие кристаллы в форме тончайших нитей диаметром несколько микрон могут возникать и на поверхностях технических изделий, покрытых слоем олова, цинка и др. Нитевидные кристаллы называют также металлическими усами. В 1952 г. была впервые измерена прочность оловянных усов, оказавшаяся близкой к теоретической прочности олова. После этого методам выращивания нитевидных кристаллов, исследованию их структуры и свойств, а также техническому применению стали уделять значительное внимание.

В лабораторных и промышленных условиях усы обычно получают путём разложения галогенидов или карбониллов металлов при температурах 600...800 °С по реакциям типа



если в реактор поместить специально подготовленную металлическую подложку, то на ней вырастут усы металла диаметром от 1 до 10 мкм и длиной до 0,1...10 мм и более. Сходным образом получают и неметаллические усы — кремния, сапфира, графита и др. Механизм роста усов выяснен не до конца. Присоединение атомов к кончику растущего кристалла происходит либо прямо из газовой фазы, либо через посредство небольшой капельки жидкости, а иногда и более сложным путём. Рост происходит обычно в две стадии: вначале быстро образуется тонкий кристалл, который затем постепенно утолщается за счёт присоединения атомов к его боковой поверхности.

Причина исключительно высокой прочности усов (табл. 3) заключается в том, что они совершенно не содержат дислокаций. Впрочем, это относится лишь к самым тонким нитевидным кристаллам, диаметр которых составляет около 1 мкм. Когда нитевидный кристалл начинает расти в толщину, в нём появляются дислокации — в усах диаметром около 5 мкм их может содержаться от нескольких десятков до нескольких сотен. Из-за этого прочность усов начинает быстро снижаться (обратно пропорционально их диаметру), приближаясь к прочности обычных макроскопических образцов (рис. 29). Иногда в центре нитевидного кристалла имеется одна винтовая дислокация (по-видимому, обеспечивающая его рост).

Усы железа обычно разрушаются хрупко после упругой деформации до 5%. Усы же большинства остальных металлов разрушаются вязко: после достижения максимального напряжения σ_{max} начинается зарождение и движение дислокаций, и в дальнейшем протекает пластическая деформация, заканчивающаяся образова-

Прочность нитевидных кристаллов и волокон

Материал	$\sigma_B (\sigma_{\max})$, МПа	$\sigma_B/E (\sigma_{\max}/E)$
Нитевидные кристаллы (усы):		
железа	13 400	0,065
меди	3 600	0,028
олова	1 250	0,025
графита	24 500	0,035
Al_2O_3	27 400	0,056
Композиты, армированные усами:		
серебро (матрица)	200	0,002
серебро + 7% усов Al_2O_3	400	—
серебро + 31% усов Al_2O_3	1 100	—

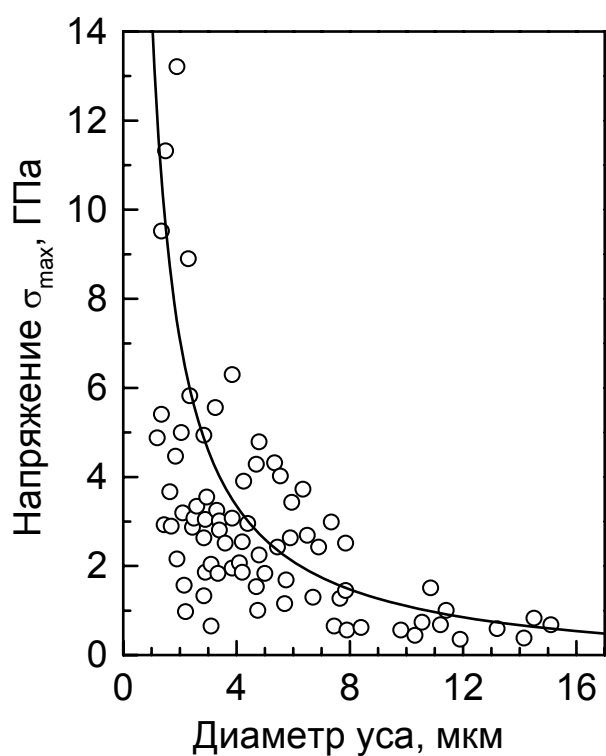
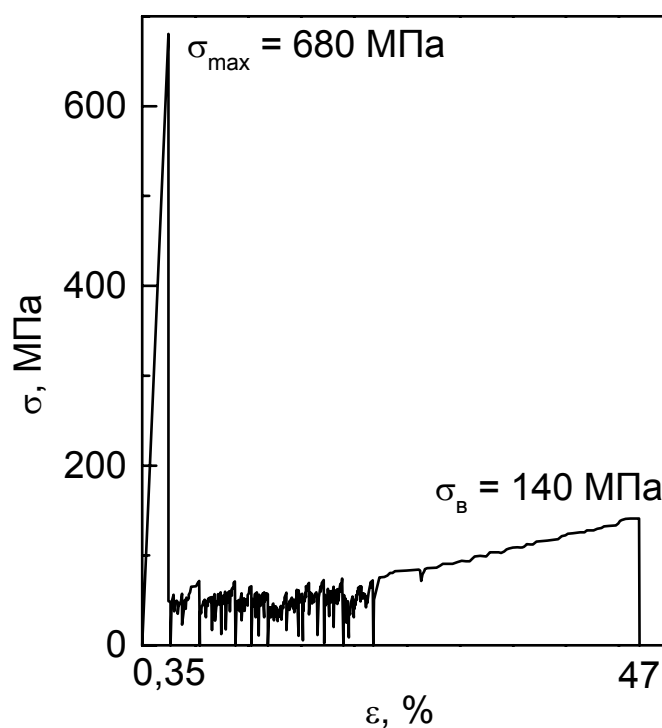


Рис. 29. Зависимость прочности железных усов от их диаметра

Рис. 30. Диаграмма растяжения нитевидного кристалла меди. При напряжении $\sigma_{\max}$ зарождаются дислокации и начинается пластическая деформация. Скачки на кривой связаны с зарождением отдельных линий скольжения. Разрушение происходит после образования шейки при напряжении σ_B

нием шейки и разрушением при напряжении $\sigma_{\text{в}} \ll \sigma_{\text{max}}$ (рис. 30). Поэтому прочность усов определяется не пределом прочности $\sigma_{\text{в}}$, а высотой «зуба текучести» σ_{max} (см. рис. 30). Зарождение дислокаций (или трещин при хрупком разрушении) происходит на различного рода дефектах поверхности кристалла (например, ступеньках роста), служащих концентраторами напряжений.

Несмотря на исключительно высокую прочность усов, непосредственно использовать их довольно трудно из-за малых размеров. Их применяют, например, в тензодатчиках и других точных приборах. Гораздо чаще усы используют в качестве армирующего компонента композиционных материалов. Это позволяет получать композиции с очень высокой прочностью при комнатной и повышенных температурах (см. табл. 3).

Глава II. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДУГОВЫХ ПЕЧАХ

Возможность концентрированного ввода большого количества тепловой энергии в сочетании с простотой регулирования подводимой мощности является неоспоримым преимуществом дуговой сталеплавильной печи по сравнению с другими агрегатами для производства стали.

На каждом этапе истории развития техники и технологии дуговой электроплавки целесообразность концептуальных решений была продиктована, прежде всего, сложившейся экономической ситуацией.

С середины 80-х годов XX века развитие черной металлургии происходит в условиях энергетического кризиса и сопровождается снижением темпов роста, заметными колебаниями потребности мирового рынка металлопродукции и ужесточением требований к качеству в условиях снижения себестоимости. Поэтому практика работы металлургических мини-заводов ставит на передний план совершенствование тех элементов техники и технологии электроплавки, которые в наибольшей степени определяют эффективность работы технологического модуля в целом. Для современной дуговой электропечи, работающей в составе мини-завода, характерны следующие отличительные особенности:

- плавильный агрегат, работая в дискретном режиме с максимально возможной производительностью, должен обеспечивать заданный квазинепрерывный процесс разливки стали на УНРС, часовая производительность печи становится основной ее характеристикой и для печей емкостью 100...200 т достигает 180 т/ч; при этом удельная мощность печного трансформатора иногда превышает 1 МВ·А/т;

- применение широкого спектра технических и технологических приемов ведения плавки для получения расплава стабильного химического состава и температуры, позволяющих обеспечить высокую ценовую конкурентоспособность готовой продукции и быструю адаптацию к изменяющимся условиям;

- конструктивное оформление агрегата и технология электроплавки должны обеспечивать экологическую безопасность в условиях непрерывного ужесточения требований к защите окружающей среды.

Наблюдающаяся в последние годы жесточайшая конкуренция на рынке металлургической техники и технологии породила разнообразие коммерческих названий процессов и плавильных агрегатов. Естественно, что все они отражают стремление дальнейшего повышения ценовой конкурентоспособности металлопродукции. На современном этапе развития электропечестроения можно выделить следующие основные направления совершенствования конструкции дуговых печей: адаптация конструкции агрегата к сложившимся условиям работы; разделение рабочего пространства печи на зоны; предварительный нагрев шихты в системе газохода; создание многокорпусных печей.

1. Адаптация конструкции агрегата к сложившимся устойчивым условиям работы, которые, как правило, отличаются от типовых, выражается в изменении пропорций и параметров рабочего пространства печи.

Адаптация конструкции печи при использовании легковесного лома сводится к существенному увеличению объема рабочего пространства путем увеличения высоты стен. Так, конструкция 110-т дуговой сталеплавильной печи постоянного тока (ДППТ) компании «SMS Demag» на заводе Seilzgitte Stahl AG (Германия) адаптирована к применению легковесного скрапа с целью устранения потерь тепла, которые были вызваны большим количеством подвалок шихты, путем увеличения отношения высоты стен к диаметру кожуха до 1,97. Показатели работы этой печи во многом обусловлены возможностью загрузки шихты без подвалок и характеризуются низким уровнем потребления электроэнергии (менее 350 кВт·ч/т), а также высокой производительностью — 1,1 млн т в год при 36 плавках ежедневно (максимальный показатель — 41 плавка). Аналогичную конструкцию и показатели имеет ДСП Danarc Plus компании Danieli.

Для плавления шихты с высоким содержанием прямовосстановленного железа (DRI или HBI) применяют, например, печи постоянного тока со спаренными электродами, которые позволяют создать стабильную горячую зону плавления. Основные параметры такой печи компании Danieli, установленной на заводе Hylsa (Мексика), следующие: емкость печи — 200 т; масса стали в ковше — 135 т; электрическая мощность — 4,52 МВ·А; максимальная сила тока дуги — 190 кА; номинальная продолжительность плавки — 55 мин; диаметр кожуха — 7300 мм; диаметр графитированных электродов — 711 мм.

Печь имеет высокие стены из-за образования в ходе плавки большого количества вспененного шлака и позволяет работать с жидким остатком массой до 65 т. Расположение отверстий для шихтовых материалов в своде печи обеспечивает их подачу в область между электродами.

На заводах с полным металлургическим циклом электропечи адаптируют к применению жидкого чугуна в шихте, так как электродуговые печи традиционной конструкции могут работать экономически эффективно при наличии в шихте около 30% жидкого чугуна. Конструкция агрегата должна обеспечить удобство заливки чугуна, удаление большого количества печного шлака, дополнительные методы обезуглероживания, предотвращение негативных последствий бурной реакции окисления углерода и т. п.

Известны следующие технологические варианты заливки чугуна:

— заливка чугуна с последующей завалкой лома позволяет существенно увеличить степень использования объема ванны и производительность агрегата, так как электропечь работает с полным выпуском плавки;

— порционная заливка сверху после проплавления центральной части шихты и образования жидкой ванны (технология позволяет быстро заливать весь жидкий чугун, но при этом усиленно изнашивается футеровка подины печи, а в случае протекания бурной реакции — даже водоохлаждаемые панели);

— заливка чугуна через рабочее окно с помощью переносного желоба требует дополнительного кранового времени (эту технологию невозможно использовать на ранних стадиях плавки, так как рабочее окно должно быть свободным);

— технология заливки чугуна в период работы печи с использованием стационарного бокового желоба, установленного в кожухе ДСП (чугун в желоб подают из ковша, помещенного на стационарный опрокидыватель или на наклоняемый чугуновоз).

Высокая производительность электропечи, работающей с применением жидкого чугуна, может быть достигнута при обеспечении высокой скорости нагрева и обезуглероживания расплава, а также своевременном удалении шлака.

Электропечь мини-завода Huta Częstochowa (Польша) емкостью 100 т с трансформатором мощностью 65/78 МВ·А заключена в герметичную камеру, предотвращающую выделение пыли и значительно снижающую уровень шума. Плавку ведут с применением до 40% жидкого чугуна. Кислород для ускорения процесса подается через две фурмы, размещенные на манипуляторах, и фурмы в подине со стороны рабочего окна. Периодически через газокислородные горелки вводится кислород для дожигания оксида углерода в рабочем пространстве печи.

Суммарный расход кислорода достигает 40,0 м³/т стали, природного газа 4,5 м³/т. Приход тепла составляет: в виде электроэнергии — 35%, от химических реакций — 28%, с жидким чугуном — 22%, от сгорания природного газа — 15%; расход электроэнергии — 210...220 кВт·ч/т. Продолжительность плавки (45 мин) позволяет вести разливку непрерывным способом — плавка на плавку.

На заводе Nucor Steel (США) установлены две 150-т ДППТ Unarc мощностью 2·80 МВ·А конструкции SMS Demag. Форма рабочего пространства рассчитана на технологию выплавки стали с применением от 25 до 100% жидкого чугуна. Печи имеют большой объем корпуса и купольный свод, то есть увеличенный объем рабочего пространства. Высокие стены обеспечивают глубокий слой шихты, необходимый для эффективного подогрева; при этом сохраняется достаточно пространства для интенсивного догорания СО.

Горелочно-фурменная система состоит из восьми кислородных горелок общей мощностью 38 МВт, кислородной фурмы и кислородно-углеродной фурмы (общий расход кислорода 13 тыс. м³/ч), а также дополнительной углеродной фурмы для вспенивания шлака. Продолжительность плавки не более 42 мин.

Печь «Conarc» компании SMS Demag обеспечивает высокую степень технологической гибкости процесса и позволяет оперативно изменять состав шихты во всем диапазоне технологий — от чисто электропечной со 100% загружаемого скрапа до чисто конвертерной. В электропечах, как правило, выплавляют сталь для производства длинномерной продукции (плоского проката), к химическому составу которой предъявляют более жесткие требования, некоторые из них, например по содержанию остаточных цветных металлов, при переплаве стального лома практически невыполнимы. Замена скрапа жидким чугуном не только вводит новый источник первичной энергии, но и снижает концентрацию случайных элементов до максимально допустимого уровня, который задан техническими, технологическими и экономическими требованиями к качеству продукции.

Комбинация конвертера и дуговой печи в одном агрегате дает следующие преимущества по сравнению с обычной дуговой печью: широкий выбор металлошихты; высокая производительность; низкий расход электроэнергии в результате использования химической энергии окисления примесей металлошихты; уменьшение требуемой электрической мощности; снижение удельного расхода электродов; уменьшение фликер-эффекта и возможность работы при маломощных электросетях; снижение затрат на электрооборудование.

С целью экономии энергоресурсов весьма заманчивым представляется технологическое использование тепла отходящих печных газов, которые составляют существенную часть теплового баланса электропечи (более 19%). Более подробное описание данного процесса представлено ниже (см. раздел 1.2).

Адаптация конструкции электропечи к условиям технологической утилизации тепла отходящих газов заключается в увеличении ее объема и изменении формы рабочего пространства. При этом расположение шихтовых материалов в рабочем пространстве и движение печных газов должно быть организовано таким образом, чтобы обеспечивались максимальные продолжительность пребывания и длина пути потока отходящего газа в непосредственном контакте с загруженным ломом.

Шахтные печи конструкции фирмы VAI «Fuchs» были разработаны на базе обычной дуговой печи, объем которой увеличили с помощью, так называемой шахты, устанавливаемой над сводом печи. Шахта, через которую загружают в печь до 60% шихты, может отводиться в сторону для обычной завалки бадьей. Поперечное сечение шахты ограничено, поэтому крупногабаритный лом, пакеты и стружка не предназначены для подогрева и загружаются первой бадьей в ванну печи. Последующими бадьями среднегабаритный лом и продукцию шредерной установки загружают через шахту. Лом подогревается в шахте печи за счет теплоты отходящих газов и с помощью газокислородных горелок, расположенных в нижней части шахты.

После загрузки первой корзины в шахту начинается процесс плавления шихты и подогрев лома в шахте отходящими газами и горелками. Продолжительность плавки составляет 50...55 мин (35...40 мин под током). Опыт работы шахтных печей в Дании (1988 г.) и Англии (1992 г.) показал, что шихта перед плавкой может нагреваться до 800 °С. Подогрев лома до 800...1000 °С в шахтных печах позволяет достичь экономии электроэнергии около 100...200 кВт·ч/т. В мире насчитывалось восемь шахтных печей, но начиная с 1996 г., печи такого типа не строят. Агрегаты новых конструкций оснащены системой разделения рабочего пространства (шахтная ДСП с удерживающими пальцами и другие).

Наряду с подогревом лома широкое распространение получают *способы утилизации тепла воды, охлаждающей элементы рабочей поверхности электропечей*. Тепло, уносимое охлаждающей средой, составляет около 10% расходной части теплового баланса. Однако в случае применения традиционной системы водяного охлаждения с нагревом воды до 40...50 °С процесс утилизации тепла недостаточно эффективен и имеет ограниченное применение.

В перспективе наибольший интерес представляет утилизация тепла охлаждающей среды в случае применения испарительного охлаждения.

Систему испарительного охлаждения для охлаждения элементов мартеновских и электрических печей успешно применяли в СССР и за рубежом, начиная с 1950 г. Имеются сведения о том, что система испарительного охлаждения с начала 80-х годов прошлого века успешно используется при исключительно высоких тепловых нагрузках в рабочем пространстве дуговых печей на заводах в Оберхаузене и Бохуме (Германия). При производительности дуговой печи около 70 т/ч количество энергии, получаемой в результате использования тепла системы испарительного охлаждения, составляло 39 кВт·ч/т.

Пароохлаждаемые панели печи работают под высоким давлением и, естественно, к ним предъявляют более жесткие требования, что повышает их стоимость.

2. *Разделение рабочего пространства печи на зоны*, в одной из которых происходит процесс плавления шихты, а в другой (или других) — нагрев стального лома с последующей утилизацией его тепла. Способ требует принципиально новых подходов в части увязки продолжительности и режимов технологических операций в ванне печи с процессом нагрева шихтовых материалов. Организация зоны предварительного нагрева требует дополнительного пространства. При этом возрастает масса электропечи, ее габариты, растет сопротивление газоотводящего тракта и, как следствие, цена печного оборудования и даже здания цеха, возрастают затраты на организацию тщательной подготовки лома, эксплуатацию газоочистных сооружений. Основная причина ограниченного применения данного способа в развитых странах — ужесточение экологических нормативов и возрастающий риск запрета эксплуатации плавильного агрегата.

Порционный нагрев лома в рабочем пространстве электропечи с последующей его передачей в ванну решает проблему «грязной» завалки. В агрегатах такой конструкции камера подогрева отделена от ванны специальными устройствами: толкателями, удерживающими пальцами и т. п., которые пропускают печные газы и позволяют регулировать подачу шихты в зону плавления.

Компаниями ИНИ (Япония) и АВВ (Швеция) разработана шахтная печь с толкателями шихты. Первая такая печь введена в эксплуатацию на заводе Tokyo Steel (Япония) в 1996 г. и имеет емкость 250 т (мощность трансформатора 100 МВ·А, производительность 0,8 млн т/год). Рабочее пространство печи состоит из двух основных элементов — овальной ванны и шахтного подогревателя. Последний имеет криволинейную форму и загрузочное устройство с двумя толкателями, расположенными на разных уровнях. Лом нагревается в шахте технологическими газами до температуры примерно 800 °С. Для обеспечения постоянства технологических параметров по ходу плавки печь работает с очень большой массой жидкого остатка (110 т при массе выпускаемой стали 140 т).

Преимущества такой печи заключаются в следующем: расход электроэнергии 260 кВт·ч/т при расходе вдуваемого углерода 25 кг/т и кислорода 33 м³/т; уменьшение уровня шума (на 15...20 дБ по сравнению с обычной дуговой печью постоянного тока); снижение уровня фликера на 50...60% по сравнению с одноэлектродной дуговой печью постоянного тока; уменьшение пылевыведения и т. п.

Шахтная дуговая печь с удерживающими пальцами устраняет один из недостатков шахтных печей компании VAI «Fuchs» — загрузку первой порции шихты в

ванну в холодном состоянии. Для этого шахта электропечи в нижней части оборудована специальным фиксатором (водоохлаждаемыми пальцами), который удерживает лом в зоне подогрева шихты. После выпуска плавки пальцы «открываются» и нагретый лом загружается в остаток жидкого металла, после чего в шахту загружается вторая порция лома.

Экономия от применения печей такой конструкции достигается снижением расхода электрической энергии и повышением производительности.

На действующих установках нагрева лома используют две схемы эвакуации печных газов: по первой схеме дымовые газы после установки нагрева лома отводятся непосредственно на газоочистку (система без рециркуляции газов); по второй схеме газы после установки возвращаются в камеру дожигания (система с рециркуляцией газов).

При использовании тепла всего потока отходящих газов система предварительного нагрева лома без рециркуляции отличается более высокой тепловой эффективностью и меньшими энергетическими затратами. Однако эти системы имеют принципиальный недостаток, ограничивающий их применение, — они могут быть использованы только для нагрева чистого лома, не содержащего масел, пластмасс и других веществ. В противном случае, печные газы не только отравляют атмосферу цеха, но и, поступая в газоотводящий тракт без дожигания, могут создать взрывоопасную ситуацию. Наличие в отходящих газах масел и других примесей ухудшает также эффективность работы газоочистных устройств.

Вместе с тем следует отметить, что в процессе нагрева лома до 300...1000 °С в печных газах наблюдается появление токсичных летучих органических соединений — диоксинов и фуранов. Так, например, в продуктах шреддерной обработки корпусов автомобилей (после снятия сидений и шин) содержится до 2% углеводородов. При нагреве их в сочетании с поливинилхлоридными материалами образуются токсичные соединения, которые отрицательно воздействуют на иммунную систему человека и вызывают ряд серьезных заболеваний.

Необходимо подчеркнуть, что законодательство об охране окружающей среды стран Европы ограничивает концентрацию диоксинов и фуранов величиной, равной 0,5 нг/м³. В Люксембурге эта норма еще жестче, что привело к отказу некоторых заводов от агрегатов с подогревом лома. В современном оборудовании ДСП для термического разложения диоксинов и фуранов в системе газоотвода при нагреве лома отходящими газами устанавливают блок газокислородных горелок, а затем камеру быстрого охлаждения газов, при котором подавляется синтез диоксинов и фуранов.

Для очистки технологических газов от диоксинов и фуранов применяют дорогостоящее оборудование, обеспечивающее дожигание и очистку печного газа от аэрозолей и пыли, на которых адсорбируются диоксины, например, в скрубберах типа «Airfine». Один из самых дорогих способов очистки заключается во вдувании адсорбента в технологические газы, что обеспечивает снижение содержания диоксинов в печных газах до уровня менее 0,1 нг/м³.

Известны различные варианты подачи печных газов: сверху или снизу шахты, различные варианты конструкций подачи нагретой шихты в дуговую печь (толка-

телями, по транспортной трубе, пальцевыми захватами и т. п.). Несмотря на проблемы, связанные с подготовкой и загрузкой шихты через шахту, усложнение конструкции печи, в мире работают более 40 шахтных печей.

Электродуговая печь с одинарным (SSP) и многоразовым (MSP) подогревом скрапа является результатом развития идеи разделения рабочего пространства печи. Такие печи построены компанией Daido по лицензии SMS Demag и успешно работают в Японии на заводах Ямато (130-т ДППТ) и Одзи (110-т ДППТ). Для системы MSP при 100%-ной загрузке печи скрапом расход электроэнергии составил 290 кВт·ч/т, кислорода — 30 м³/т, природного газа — 3 м³/т.

Необходимо отметить, что печи с шахтными подогревателями лома сложны в эксплуатации и требуют специальной подготовки лома.

Общие технологические недостатки концепции предварительного нагрева лома: дисбаланс термической нагрузки в объеме рабочего пространства печи и повышенные потери тепла при асимметричной или овальной форме ванны; повышенное окисление лома и уменьшение выхода годного; тяжелые термические условия работы разделительных устройств; вероятность взрыва газа в зоне дожигания.

3. Предварительный нагрев шихтовых материалов в системе газохода электропечи отходящими газами принципиально не меняет конструкцию рабочего пространства электропечи, но отличается сложностью технической и технологической реализации, что, как правило, приводит к снижению темпов плавки.

В настоящее время известны два способа такого нагрева лома.

Порционный нагрев лома в загрузочных бадьях известен с начала 80-х годов. В период энергетического кризиса разработали технику и технологию использования тепла отходящих из дуговой печи газов и, например, в Японии построили около 50 таких установок. Реализация способа позволила уменьшить потери тепла с отходящими газами и в определенной степени способствовала энергосбережению (удельный расход электроэнергии снизился на 20...40 кВт·ч/т). Однако подогретый лом во время загрузки в печь выделял дым, загрязняя атмосферу в цехе, а выделение дыма на выходе из системы газоочистки создавало проблему загрязнения окружающей среды. Экономичное решение этой проблемы найдено не было, и большую часть установок подогрева лома перестали эксплуатировать.

В известных современных технических решениях применяют загрузочные бадьи из жаропрочной коррозионно-стойкой стали без существенных изменений их конструкции. Надежные уплотнители на входе горячих газов в загрузочную бадью должны обеспечить проход газов только через слой лома и предотвратить обходное их движение по стенам камеры нагрева. Для улучшения прохода дымовых газов и удаления собирающихся на дне масел и других жидких продуктов, образующихся при нагреве лома, бадьи в нижней части имеют отверстия. Установки оснащены средствами измерения и контроля параметров газов. Регулирование расхода дымовых газов осуществляется автоматически в зависимости от их температуры на выходе из камеры нагрева. Регулирующие и отсечные клапаны на установках работают в условиях большой запыленности газов при температуре до 800...850 °С.

При подогреве лома в специальной бадье 45% тепла отходящих газов расходуется на нагрев лома и бадьи, 37% теряется с водой охлаждаемых элементов и 18% — с удаленным газом.

Нагревают лом обычно до среднемассовой температуры 250...350 °С при температуре газа на входе в установку 400...800 °С.

В табл. 4 приведены показатели работы электропечи Danarc Plus с подогревателем лома в бадье (металлургический завод компании ABS).

Таблица 4

Показатели работы электропечи Danarc Plus на холодном ломе (А) и нагретом (Б)

Показатель	А	Б
Емкость печи, т	100	100
Масса плавки, т	90	90
Расход электроэнергии, кВт·ч/т	330	260
Расход кислорода, м ³ /т	41,6	35
Расход природного газа, м ³ /т	8	7
Вдуваемые материалы, кг/т:		
углеродистый порошок	9	9,8
известь	33	32
Удельный расход электродов, кг/т	1,1*	0,9*
Продолжительность плавки, мин	42	39
Продолжительность работы печи под током, мин	36	30
Производительность печи, т/ч	127	138

* При работе на постоянном токе.

Нагрев лома с непрерывной подачей его в ванну печи через систему газохода получил техническое воплощение в процессе Consteel. Дуговая печь Consteel с непрерывной загрузкой металлошихты, подогретой в тоннельной печи отходящими газами, впервые была введена в эксплуатацию в 1990 г. на заводе фирмы «Florida Steel» (США) и представляет разработку компании Intersteel Technology Inc., в настоящее время входящей в консорциум Techint Group.

Преимуществами печи Consteel являются снижение шумовыделения до 75...85 дБ, выбросов пыли на 40 %, полное дожигание монооксида углерода и значительное снижение издержек производства. К недостаткам этой печи следует отнести необходимость тщательной подготовки металлошихты к загрузке по размерам кусков и большую протяженность эстакады для загрузочного конвейера, техническая реализация которого требует значительных площадей.

Дуговые печи, работающие с подогревом лома, характеризуются меньшим выделением пыли с технологическими газами, что связано в основном с фильтрующим действием подогреваемого лома. На печах типа Consteel завода фирмы «Florida Steel» выделение пыли уменьшилось на 30 %. Более высокие результаты получены при проходе газов через слой лома, как это реализовано на печи Consteel компании Nippon Steel Plai and Machinery Division (Япония), а не при пропускании газов над ломом, как в первых печах этого типа.

4. *Агрегаты параллельной обработки шихты в нескольких объемах рабочего пространства* представлены, прежде всего, двухкорпусными электросталеплавильными печами, хотя известно применение для производства стали и трехкорпусных электродуговых печей.

Практика показала, что двухкорпусные агрегаты при средней длительности плавки от выпуска до выпуска около 40 мин гармонично вписываются в технологическую линию высокой производительности типа «конвертер — слябовая УНРС».

Двухкорпусная печь позволяет повысить продолжительность включения печного трансформатора до 92 % (около 72 % на обычной печи).

Такая печь по сравнению с двумя печами той же емкости обеспечивает экономию 35 % капитальных затрат без учета расходов на сооружение подстанции, а также сокращение продолжительности плавки на 30% и расхода электроэнергии на 40...60 кВт·ч/т.

Впервые концепцию двухкорпусной дуговой печи предложила компания SKF (печь имела емкость 2×60 т и производительность 30 т/ч). Две ванны печи были оборудованы одним источником питания и короткой сетью. Во время плавления металлошихты дугой в одном из корпусов печи в другом проводили рафинирование, выпуск плавки и загружали шихту. Двухкорпусная печь с одним источником питания может иметь два комплекта токоподвода и электродов отдельно для каждого из корпусов, что позволяет еще более сокращать бестоковое время работы печи.

Момент начала и продолжительность всех технологических операций при ведении плавки в двухкорпусном агрегате должны быть строго регламентированы, сдвинуты во времени и жестко увязаны между собой. Незапланированные изменения в работе шихтового участка или УНРС, как правило, приводят к «двойным» потерям. Основные технико-экономические показатели работы 100-т электропечей обычной (А) и двухкорпусной (Б) представлены в табл. 5.

Существует также группа двухкорпусных электропечей комбинированной конструкции.

Таблица 5

Технико-экономические показатели работы 100-тонной электропечи

Характеристика	А	Б
Активная мощность, МВт	60	60
Производительность, тыс. т/год	660	950
Расход электроэнергии, кВт·ч/т	420	400

Технологический вариант Conarc в двухкорпусном агрегате, разработанный компанией SMS Demag, объединяет технологию плавки стали в электродуговой печи с традиционным конвертерным процессом, то есть печь может работать с применением жидкого чугуна. Печь имеет один комплект электродов, которые соединены с трансформатором и могут быть развернуты к любому из двух корпусов. Кислород подают через водоохлаждаемую сводовую фурму, которая также может быть направлена к любой ванне.

Процесс можно разделить на две стадии: обезуглероживание жидкого чугуна при вдувании кислорода через сводовую фурму; плавление с помощью электрической дуги твердой части шихты (железо прямого восстановления DRI или скрап) и нагрев ванны до температуры выпуска.

Процесс начинается с заливки жидкого чугуна в небольшую часть предыдущего расплава, оставленного в печи. После перевода сводовой фурмы в рабочее положение начинается продувка кислородом. По завершении процесса обезуглероживания сводовую фурму отворачивают в сторону и в рабочее положение переводят электроды. Во время дуговой фазы в ванну загружают твердую шихту. Продолжительность плавки между выпусками, например, на заводе компании Saldanha Steel составляет менее 60 мин, расход электроэнергии не более 310 кВт·ч/т (при загрузке 50 % жидкого чугуна и 50 % DM).

Еще одну печь Conarc эксплуатирует компания Ispat Industries в Индии с использованием жидкого чугуна из доменной печи, DRI и скрапа.

Arcon-процесс, разработанный компанией Concast Standart AG, также сочетает преимущества конвертерной и электроплавки. Агрегат Arcon — двухкорпусный, состоящий из конвертера с верхней кислородной продувкой и одноэлектродной дуговой печи постоянного тока.

Известен опыт промышленного применения двухкорпусных печей с подогревом лома:

— первый способ заключается в подаче технологических газов с целью утилизации тепла из одного корпуса в другой;

— второй способ предусматривает поочередный подогрев лома с помощью топливно-кислородных горелок, установленных в корпусах.

При этом сглаживается влияние неравномерности выделения газа и его температуры в различные периоды плавки. Возможен также вариант, когда с подогревом лома проводят не все плавки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аморфные металлические сплавы / В.В.Немошкаленко и др. / отв. ред. В.В.Немошкаленко. — Киев: Наукова думка, 1987. — 248 с.
2. Аморфные металлические сплавы / под ред. Ф.Е.Люборского. — М.: Металлургия, 1987. — 584 с.
3. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В.Рагуля. — М.: ИЦ «Академия», 2005. — 192 с.
4. Быстрозакалённые металлы: сборник научных трудов / под ред. Б.Кантора. — М.: Металлургия, 1983. — 472 с.
5. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
6. Глезер, А.М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А.М. Глезер, Б.В. Молотиллов. — М.: Металлургия, 1992. — 208 с.
7. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. — М.: Физматлит, 2000. — 224 с.
8. Ковнеристый, Ю.К. Объёмно-аморфизиующиеся металлические сплавы / Ю.К. Ковнеристый. — М.: Наука, 1999. — 80 с.
9. Метастабильные и неравновесные сплавы / под ред. Ю.В.Ефимова. — М.: Металлургия, 1988. — 383 с.
10. Механическое легирование / Ю.В.Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серба, Б.М. Фрейдин; отв. ред. Е.Г. Поляков. — М.: Наука, 2005. — 213 с.
11. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника: Мировые достижения за 2005 г. / под ред. П.П. Мальцева. — М.: Техносфера, 2006. — 152 с.
12. Носкова, Н.И. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы / Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. — Екатеринбург: УрО РАН, 2003. — 279 с.
13. Пул-мл., Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. — М.: Техносфера, 2006. — 336 с.
14. Родионов, Д.П. Стальные монокристаллы / Д.П. Родионов, В.М. Счастливцев. — Екатеринбург: УрО РАН, 1996. — 276 с.
15. Структура и свойства нанокристаллических материалов: сборник научных трудов. — Екатеринбург: УрО РАН, 1999. — 403 с.
16. Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов: сборник научных трудов. — Екатеринбург: УрО РАН, 1997. — 159 с.
17. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото; под ред. Ц. Масумото. — М.: Металлургия, 1987. — 328 с.
18. Суздаев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с.
19. Сыркин, В.Г. Материалы будущего: О нитевидных кристаллах металлов / В.Г. Сыркин. — М.: Наука, 1990. — 192 с.

20. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы — состояние разработок и перспективы / Р.А. Андриевский // Перспективные материалы. — 2001. — № 6. — С. 5–11.
21. Андриевский, Р.А. Размерные эффекты в наноструктурных материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. — 1999. — Т. 88. — № 1. — С. 50–73.
22. Андриевский, Р.А. Размерные эффекты в наноструктурных материалах. II. Механические и физические свойства / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. — 2000. — Т. 89. — № 1. — С. 91–112.
23. Валиев, Р.З. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации / Р.З. Валиев // Российские нанотехнологии. — 2006. — Т. 1. — № 1–2. — С. 208–216.
24. Кан, Р.У. Сплавы, быстро закалённые из расплава / Р.У. Кан // Физическое металловедение. Изд. 3-е. В 3 тт. / Под ред. Р.У. Кана и П. Хаазена — Т. 2. — М.: Металлургия, 1987. — С. 406–469.
25. Колмаков, А.Г. Особенности свойств наноматериалов и основные направления их использования / А.Г. Колмаков, М.И. Алымов // Перспективные материалы. — 2006. — № 5. — С. 5–13.
26. Пушин, В.Г. Новые перспективные нанокристаллические материалы: технологии, структура, свойства / В.Г. Пушин // Фазовые и структурные превращения в сталях: сб. науч. трудов. Вып. 2. / Под ред. В.Н. Урцева. — Магнитогорск, 2002. — С. 121–156.
27. Терентьев, В.Ф. Сопротивление усталости сплавов титана и железа с субмикрокристаллической и наноструктурой. Обзор / В.Ф. Терентьев // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2007. — № 10. — С. 21–28.
28. Gleiter, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure / H. Gleiter // Acta Materialia. — 2000. — V. 48. — № 1. — P. 1–29.
29. Inoue, A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys / A. Inoue // Acta Materialia. — 2000. — V. 48. — № 1. — P. 279–306.
30. Ivanisenko, Yu. The Mechanism of Formation of Nanostructure and Dissolution of Cementite in a Pearlitic Steel During High Pressure Torsion / Yu. Ivanisenko, W. Lojkowski, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht // Acta Materialia. — 2003. — V. 51. — № 18. — P. 5555–5570.
31. Zhu, Y.T. The Fundamentals of Nanostructured Materials Processed by Severe Plastic Deformation / Y.T. Zhu, T.G. Langdon // JOM. — 2004. — № 10. — P. 58–63.
32. Zhu, Y.T. Performance and Applications of Nanostructured Materials Produced by Severe Plastic Deformation / Y.T. Zhu, T.C. Lowe, T.G. Langdon // Scripta Materialia. — 2004. — V. 51. — № 8. — P. 825–830.
33. Сайт ОАО «Ашинский металлургический завод»: <http://www.amet.ru>.
34. Рябов, А.В. Современные способы выплавки стали в дуговых печах: учебное пособие / А.В. Рябов, И.В. Чуманов, М.В. Шишимиров. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. — 188 с.

35. Рябов, А.В. Современные способы выплавки стали в дуговых печах: учебное пособие / А.В.Рябов, И.В.Чуманов, М.В.Шишимиров. — М.: Теплотехник, 2007. — 192 с.
36. Блаутцик, Х. Замена мартеновского производства в России электросталеплавильными комплексами фирмы «ФАИ Фукс» / Х.Блаутцик // Сталь. — 2006. — № 7. — С. 35–36.
37. Двухэлектродные дуговые сталеплавильные печи постоянного тока фирмы Danieli — новое поколение сверхмощных дуговых печей / Р.Гонзалес, М.А.Педроза, М.Херрера и др. // Электromеталлургия. — 2000. — № 4. — С. 2–14.
38. Дуговые печи постоянного тока в современном электросталеплавильном производстве / И.Ю.Зиннуров, Ю.А.Гудим, В.С.Галян, А.М.Шумаков // Электromеталлургия. — 2005. — № 10. — С. 3–12.
39. Еланский, Д.Г. Тенденции развития электросталеплавильного производства / Д.Г.Еланский // Электromеталлургия. — 2001. — № 5. — С. 3–18.
40. Еланский, Д.Г. Передовые технологии производства стали / Д.Г.Еланский // Электromеталлургия. — 2005. — № 10. — С. 42–48.
41. Инжекционные технологии и возможности их внедрения в производство / В.Некрасов, Р.Миловач, В.Сулягин и др. // Электromеталлургия. — 2002. — № 6. — С. 2–14.
42. Кнапп, Х. Перспективы производства стали в электропечах / Х.Кнапп // Сталь. — 2000. — № 12. — С. 22–24.
43. Киселев, А.Д. Сравнение энергоемкости стали различных методов выплавки / А.Д.Киселев, И.Ю.Зиннуров, В.С.Галян // Сталь. — 1999. — № 11. — С. 31.
44. Ломбарди, Э. Энерготехнологические преимущества работы ЭДП с системой Consteel / Э.Ломбарди, П.Арджента // Электromеталлургия. — 2004. — № 6. — С. 41–47.
45. Лопухов, Г.А. Передовые технологии электросталеплавильного производства / Г.А.Лопухов // Электromеталлургия. — 1999. — № 8. — С. 2–39.
46. Лопухов, Г.А. Дуговая сталеплавильная печь ECOARC / Г.А.Лопухов // Электromеталлургия. — 2002. — № 11. — С. 43.
47. Лопухов, Г.А. Новая система подогрева лома для дуговой сталеплавильной печи / Г.А.Лопухов // Электromеталлургия. — 2000. — № 2. — С. 43–44.
48. Лопухов, Г.А. Выплавка коррозионно-стойкой стали в печи CONARC / Г.А.Лопухов // Электromеталлургия. — 2005. — № 5. — С. 45–46.
49. Малиновский, В.С. Техничко-экономические и экологические аспекты альтернативных технологий плавки металла в дуговых печах / В.С.Малиновский, Ф.Е.Дубинская // Электromеталлургия. — 1999. — № 3. — С. 8–16.
50. Минарик, Ф. Дуговая сталеплавильная печь с шахтным подогревателем лома фирмы «Фукс Системтехник». Экологические аспекты / Ф.Минарик // Сталь. — 2000. — № 3. — С. 35.
51. Оборудование и технология для производства электростали в XXI веке / И.Ю.Зиннуров, С.В.Пашенко, В.С.Галян и др. // Сталь. — 2000. — № 8. — С. 27–28.

52. Повышение эффективности работы дуговых сталеплавильных печей / И.Ю. Зинуров, В.С. Галян, А.Д. Киселев и др. // Электromеталлургия. — 1998. — № 5–6. — С. 9–13.
53. Результаты эксплуатации термошахтной печи на заводе фирмы «Nervacero» / Л. Ласаро, Х. Гальдеано, М. Хайн и др. // Сталь. — 2003. — № 8. — С. 31–35.
54. Рушио, Э. Электродуговая печь с системой динамического автоматического регулирования фирмы Danieli / Э. Рушио, К. Бергман, С. Олунд // Электromеталлургия. — 2005. — № 8. — С. 42–48.
55. Савицки, А. О выборе рациональной конструкции ДСП постоянного тока / А. Савицки // Электromеталлургия. — 2000. — № 8. — С. 13–19.
56. Сафонов, В.М. Современная электродуговая печь: основные параметры и концептуальные решения / В.М. Сафонов, А.Н. Смирнов // Электromеталлургия. — 2005. — № 6. — С. 2–13.
57. Смоляренко, В.Д. Электросталеплавильное производство в первом десятилетии XXI века / В.Д. Смоляренко, Ф. Мюллер // Электromеталлургия. — 2004. — № 8. — С. 2–6.
58. Смоляренко, В.Д. Научно-технический семинар «Инновационное развитие электросталеплавильного производства» / В.Д. Смоляренко, А.Е. Семин, В.Ф. Нефедов // Электromеталлургия. — 2004. — № 7. — С. 45–46.
59. Смоляренко, В.Д. Новая комбинация металлургических процессов для дальнейшего развития сталеплавильного производства / В.Д. Смоляренко, Б.П. Черняховский // Электromеталлургия. — 2004. — № 2. — С. 41–47.
60. Смоляренко, В.Д. Интегрированный электromеталлургический мини-завод с загрузкой горячих окатышей в электродуговую печь / В.Д. Смоляренко // Электromеталлургия. — 2005. — № 9. — С. 43–45.
61. Смоляренко, В.Д., Мини-заводы нового поколения: развитие на основе инноваций / В.Д. Смоляренко, О.И. Шайнович, Ю.И. Уточкин // Электromеталлургия. — 2005. — № 5. — С. 45–47.
62. Смоляренко, В.Д. Мини-заводы нового поколения: развитие на основе инноваций / В.Д. Смоляренко, О.И. Шайнович, Ю.И. Уточкин // Сталь. — 2005. — № 3. — С. 44–45.
63. Стомахин, А.Я. Электросталеплавильное производство / А.Я. Стомахин // Электromеталлургия. — 2005. — № 3. — С. 35–37.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ГЛАВА I. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	
1. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ.....	4
1.1. Получение аморфного состояния	
1.1.1. Методы получения аморфных сплавов.....	4
1.1.2. Условия получения аморфного состояния	6
1.2. Строение и свойства аморфных сплавов	
1.2.1. Особенности структуры.....	9
1.2.2. Механические свойства	12
1.2.3. Физические свойства.....	15
1.3. Применение аморфных сплавов	16
2. МАТЕРИАЛЫ С СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ	17
2.1. Способы получения наноструктурных материалов.....	22
2.1.1. Компактирование порошков	22
2.1.2. Закалка из расплава и кристаллизация аморфного состояния.....	28
2.1.3. Интенсивная пластическая деформация	29
2.2. Особенности структуры и свойств нанокристаллических материалов	33
2.2.1. Особенности структуры.....	33
2.2.2. Механические свойства	38
2.2.3. Магнитные свойства	43
2.3. Области применения наноструктурных металлов и сплавов	44
2.4. Металлические усы	47
ГЛАВА II. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДУГОВЫХ ПЕЧАХ.....	50
Библиографический список.....	60