

О. М. Бялік, В. С. Черненко,
В. М. Писаренко, Ю. Н. Москаленко

МЕТАЛОЗНАВСТВО

Допущено Міністерством освіти і науки України як
підручник для студентів вищих навчальних закладів

Київ
"Політехніка"
2001

УДК 669.017
ББК 34.2
М 54

Рецензенти: *В. Я. Прохоренко*, д-р фіз.-мат. наук, проф. Національного університету "Львівська політехніка"; *О. В. Білоцький*, д-р техн. наук, проф. Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"

В авторській редакції

Бялік О. М. та ін.
М54 Металознавство: Підручник. – К.: ІВЦ "Політехніка", 2001. – 375 с.: іл.

ISBN 966-622-053-9

Наведено основні питання щодо металів і сплавів: їх атомно-кристалічну будову, кристалізацію, пластичну деформацію та рекристалізацію, структуру і властивості основних груп металевих матеріалів. Особливу увагу приділено діаграмам стану подвійних і потрійних систем. Розглянуто також термічну обробку металевих сплавів.

Для студентів матеріалознавчих і металургійних спеціальностей вищих навчальних закладів II – IV рівнів акредитації. Може бути корисним студентам машинобудівних і споріднених спеціальностей, а також аспірантам, викладачам та фахівцям згаданих спеціальностей.

Гриф надано Міністерством освіти і науки України
(лист № 1/11-2291 від 08.05.2001)

ББК 34.2

ISBN 966-622-053-9

© О. М. Бялік, В. С. Черненко,
В. М. Писаренко, Ю. Н. Москаленко, 2001
© ІВЦ "Політехніка", 2001

Пам'яті декана інженерно-фізичного факультету
Національного технічного університету України
"Київський політехнічний інститут"
проф. СЬОМИКА Аркадія Павловича



ЗМІСТ

Передмова	11
Розділ 1. Атомно-кристалічна будова металів	13
1.1. Основні уявлення	13
1.2. Природа сил міжатомного зв'язку	15
1.2.1. Іонний зв'язок	15
1.2.2. Ковалентний зв'язок	16
1.2.3. Ван-дер-ваальсів зв'язок	17
1.2.4. Металевий зв'язок	18
1.3. Атомно-кристалічна будова металів	18
1.3.1. Характеристики кубічної та гексагональної систем	20
1.4. Анізотропія кристалів	23
1.5. Поліморфізм металів	24
1.6. Дефекти кристалічної будови	27
1.6.1. Точкові дефекти	27
1.6.2. Дислокації	29
1.6.3. Поверхневі дефекти	33
1.6.4. Об'ємні дефекти	34
Розділ 2. Кристалізація металів	35
2.1. Характеристика рідкого металу	35
2.2. Термодинаміка та кінетика кристалізації	38
2.2.1. Термодинамічні умови кристалізації	38
2.2.2. Кінетичні умови кристалізації	43
2.3. Гетерогенне (недовільне) зародкоутворення	44
2.4. Ріст кристалів	47
2.5. Форма і розміри кристалів	49
2.6. Будова металевих зливок	52
2.7. Ліквіація	55
2.8. Усадка при кристалізації	56
2.9. Газу та газові пухирці	57
2.10. Неметалеві включення	58
2.11. Вторинні переплавні процеси та неоднорідність литого металу	59

Розділ 3. Пластична деформація та рекристалізація	60
3.1. Пружна та пластична деформація	60
3.2. Дотичні напруження у кристалі	61
3.3. Системи ковзання у кристалах	62
3.4. Дислокаційний механізм ковзання	64
3.5. Джерела Франка-Ріда	65
3.6. Наклеп металів	67
3.7. Двійниковання	68
3.8. Пластична деформація полікристалічних тіл	70
3.9. Зміни структури та властивостей металу при пластичній деформації ..	71
3.10. Вплив нагрівання на структуру та властивості деформованого металу. Повернення та рекристалізація	72
3.10.1. Повернення у деформованому металі	73
3.10.1.1. Відпочинок	73
3.10.1.2. Полігонізація	74
3.10.2. Рекристалізація	76
3.10.2.1. Первинна рекристалізація	77
3.10.2.2. Збиральна рекристалізація	81
3.10.2.3. Вторинна рекристалізація	82
3.10.3. Холодна, тепла та гаряча обробка тиском	83
Розділ 4. Металеві сплави	85
4.1. Загальні положення	85
4.2. Хімічні сполуки	86
4.3. Тверді розчини	88
4.3.1. Тверді розчини заміщення	89
4.3.2. Тверді розчини проникнення	90
4.3.3. Тверді розчини вилучення	90
4.3.4. Упорядковані тверді розчини	91
4.4. Проміжні фази	93
4.4.1. Електронні фази	95
4.4.2. Фази нікель-арсенідного типу	96
4.4.3. Сигма-фази	97
4.4.4. Фази проникнення	97
4.4.5. Фази Лавеса	98
4.5. Резюме	99

Розділ 5. Діаграми стану подвійних систем	101
5.1. Основні уявлення	101
5.2. Діаграми стану системи, компоненти якої утворюють неперервний ряд рідких і твердих розчинів	103
5.2.1. Механізм кристалізації сплавів, що мають структуру необмеженого твердого розчину	107
5.2.2. Діаграми стану з екстремальними точками на лініях ліквідусу і солідусу	109
5.2.3. Діаграма стану з бінодальною кривою	110
5.2.4. Діаграми стану систем з упорядкованими твердими розчинами	111
5.3. Діаграма стану системи з відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані	112
5.3.1. Механізм евтектичної кристалізації	114
5.4. Діаграми стану систем з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані	116
5.4.1. Діаграма стану системи з евтектичним перетворенням	116
5.4.1.1. Трикутник Таммана	119
5.4.2. Діаграма стану системи з перитектичним перетворенням	120
5.4.2.1. Механізм перитектичного перетворення	123
5.5. Діаграми стану систем з хімічними сполуками та проміжними фазами	126
5.5.1. Діаграми стану систем зі стійкими проміжними фазами	126
5.5.2. Діаграми стану систем з нестійкими проміжними фазами	128
5.5.3. Діаграми стану систем з проміжними фазами, які утворюються без участі рідкої фази	130
5.5.4. Діаграми стану систем з упорядкованими проміжними фазами	131
5.6. Діаграми стану систем з повною нерозчинністю або обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані	132
5.6.1. Діаграма стану системи з повною нерозчинністю компонентів у рідкому і твердому станах	132
5.6.2. Діаграма стану систем з обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані	134
5.6.2.1. Обмежена розчинність в усьому інтервалі концентрацій	134
5.6.2.2. Обмежена розчинність у певному інтервалі концентрацій	134
5.6.2.3. Обмежена розчинність компонентів у твердому стані	136
5.6.3. Діаграма стану системи з синтектичним перетворенням	138

5.7. Діаграми стану систем з поліморфними компонентами і проміжними фазами	139
5.7.1. Діаграма стану системи, один з компонентів якої має 2 поліморфні модифікації, другий – мономорфний і розчинності у твердому стані немає	140
5.7.2. Діаграма стану системи, мономорфний компонент якої є ізоморфним низькотемпературній модифікації другого компонента	140
5.7.3. Діаграма стану системи, мономорфний компонент якої є ізоморфним високотемпературній модифікації другого компонента	142
5.7.4. Діаграма стану системи, високотемпературні модифікації компонентів якої ізоморфні одна одній, а низькотемпературні – неізоморфні	142
5.7.5. Діаграма стану системи з поліморфною проміжною фазою	143
5.7.6. Діаграма стану системи з монотектоїдним перетворенням	144
5.7.7. Діаграма стану системи з метатектичним перетворенням	145
5.8. Загальні закономірності будови подвійних систем та їх діаграм стану	146
5.8.1. Зображення фазових рівноваг	146
5.8.2. Загальні закономірності, яким підпорядковуються подвійні системи	147
5.9. Зв'язок між діаграмами стану різних типів	147
5.10. Зв'язок між типом діаграми стану і властивостями сплавів (правила Курнакова)	148
Розділ 6. Діаграми стану потрійних систем	150
6.1. Геометричні основи діаграм стану потрійних систем	150
6.2. Основні закономірності будови потрійних систем та їх діаграм стану	153
6.2.1. Правило фаз Гіббса	153
6.2.2. Правило відрізків (важеля)	154
6.2.3. Правило Мазінга	155
6.2.4. Правило метастабільних продовжень	155
6.2.5. Інші закономірності, загальні для подвійних і потрійних систем	155
6.2.6. Правило центру маси кодового трикутника	155
6.3. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах	156
6.3.1. Загальний опис діаграми	156
6.3.2. Кристалізація потрійних сплавів	157

6.3.3. Ізотермічні розрізи	159
6.3.4. Політермічні розрізи	161
6.4. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані та відсутністю розчинності у твердому стані	163
6.4.1. Кристалізація типових сплавів	165
6.4.2. Ізотермічні розрізи	167
6.4.3. Політермічні розрізи	169
6.5. Діаграми стану систем з проміжними фазами	171
6.5.1. Діаграма стану системи з однією подвійною проміжною фазою	171
6.5.1.1. Загальний опис	171
6.5.1.2. Кристалізація типових сплавів	173
6.5.1.3. Ізотермічні (горизонтальні) розрізи	175
6.5.1.4. Політермічні (вертикальні) розрізи	176
6.5.1.5. Квазібінарні розрізи	177
6.5.2. Діаграми стану систем з декількома проміжними фазами	179
6.5.2.1. Метод виключення розрізу	179
6.5.2.2. Сингулярна триангуляція систем з декількома проміжними фазами	180
6.6. Діаграми стану систем, компоненти яких обмежено розчиняються один в одному у твердому стані	181
6.6.1. Діаграми стану системи з обмеженою постійною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані	182
6.6.1.1. Кристалізація типових сплавів	185
6.6.1.2. Вертикальні (політермічні) розрізи	187
6.6.2. Діаграма стану системи з обмеженою змінною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані	190
6.6.2.1. Загальний опис діаграми	190
6.6.2.2. Кристалізація типових сплавів	193
6.6.2.3. Вертикальні розрізи	195
Розділ 7. Залізо та його сплави	198
7.1. Основні властивості заліза	198
7.2. Діаграми стану залізо-вуглець	200
7.3. Формування структур залізовуглецевих сплавів	206
7.4. Вуглецеві сталі	211
7.5. Вплив вуглецю на властивості сталі	211
7.6. Вплив постійних домішок на властивості сталі	213

7.7. Класифікація вуглецевих сталей	215
7.8. Чавуни	217
7.9. Основні принципи термічної обробки сплавів	224
7.9.1. Відпал 1-го роду	225
7.9.2. Відпал 2-го роду	227
7.9.3. Гартування із поліморфним перетворенням і відпуск сталі	234
7.9.4. Гартування без поліморфного перетворення та старіння сплавів	236
7.9.5. Особливості термічної обробки чавунів	238
Розділ 8. Мідь та сплави на її основі	241
8.1. Мідь, її властивості	241
8.2. Класифікація сплавів на основі міді	242
8.3. Латуні	243
8.4. Олов'яні бронзи	246
8.5. Алюмінієві бронзи	249
8.6. Берилієві бронзи	252
8.7. Кремнієві бронзи	253
8.8. Марганцеві бронзи	254
8.9. Свинцеві бронзи	254
8.10. Мідно-нікелеві сплави	256
8.11. Спеціальні мідні сплави	257
Розділ 9. Алюміній та алюмінієві сплави	259
9.1. Алюміній. Основні властивості	259
9.2. Взаємодія алюмінію з легуючими елементами і домішками	260
9.3. Будова алюмінієвих сплавів у литому стані	262
9.4. Будова алюмінієвих сплавів після гарячої і холодної обробки тиском	264
9.5. Принципи вибору режимів термічної обробки алюмінієвих сплавів	268
9.5.1. Відпал	268
9.5.2. Гомогенізація	269
9.5.3. Рекристалізаційний відпал	271
9.5.4. Відпал термічно зміцнених сплавів з метою їх знеміцнення	272
9.5.5. Відпал для зняття залишкових напружень (низький відпал)	272
9.5.6. Гартування	273
9.5.7. Старіння	274
9.5.8. Повернення при старінні	278

9.5.9. Структурне знеміцнення алюмінієвих сплавів	278
9.6. Класифікація алюмінієвих сплавів	279
9.6.1. Термічно незміцнювані сплави, що деформуються	280
9.7. Деформівні алюмінієві сплави, що зміцнюються термообробкою ..	285
9.8. Ливарні алюмінієві сплави	291
9.8.1. Вплив умов плавки й обробки алюмінієвих ливарних сплавів на їхню структуру і властивості	297
9.8.2. Рафінування ливарних алюмінієвих сплавів	298
9.8.3. Модифікування алюмінієвих сплавів	301
9.9. Особливості плавки сплавів різних систем	304
9.10. Спеціальні алюмінієві сплави	312
Розділ 10. Магній і сплави на його основі	316
10.1. Магній, його властивості	316
10.2. Взаємодія магнію з легуючими елементами і домішками	317
10.3. Класифікація магнієвих сплавів	322
Розділ 11. Титан і сплави на його основі	330
11.1. Титан, його властивості	330
11.2. Вплив домішок та властивості титану	333
11.3. Структура і властивості легованого титану	338
11.4. Класифікація і характеристика конструкційних і ливарних сплавів на основі титану	345
11.5. Фазові перетворення, термічна обробка і властивості титанових сплавів	350
Розділ 12. Підшипникові сплави	361
12.1. Основні підшипникові сплави, їх стисла характеристика	362
12.2. Антифрикційні чавуни	362
12.3. Бабіти	363
12.4. Цинкові підшипникові сплави	368
12.5. Алюмінієві підшипникові сплави	368
Розділ 13. Нікель, його сплави	370
13.1. Нікель, його властивості	370
13.2. Сплави системи нікель-мідь	370
13.3. Сплави системи нікель-хром	371
13.4. Сплави нікелю з залізом	372
Список літератури	374

Передмова

Цей підручник створений для часткового заповнення суттєвої прогалини у сучасній вищій технічній освіті України – недостатнього забезпечення її навчальною літературою. Зокрема, для напряму освіти "Інженерне матеріалознавство" така література, яка б відповідала сучасному стану науки й техніки і була б написана на високому науково-методичному рівні та державною мовою, на сьогодні практично відсутня. Саме цими міркуваннями керувалися автори цього видання.

Зміст підручника відповідає освітньо-професійній програмі підготовки фахівців за напрямом "Інженерне матеріалознавство", затвердженій Міністерством освіти і науки України; він необхідний майбутнім спеціалістам і магістрам, а також аспірантам і тим, хто хоче підвищити свою кваліфікацію, набути раніше. Автори плекають надію, що створений ними підручник буде корисним також для студентів машинобудівних і металургійних спеціальностей при вивченні ними матеріалознавчих дисциплін.

Підручник охоплює комплекс питань, що стосуються металів і сплавів, починаючи з їх атомної та кристалічної будови і закінчуючи розгорнутою характеристикою основних груп металевих матеріалів, з урахуванням чинних державних стандартів України та узагальненням тих наукових доробок вчених Національної академії наук, котрі можуть бути включені до підручника. Значну увагу приділено також тим підвалинам, на які спираються усі матеріали, – діаграмам стану подвійних і потрійних систем.

Розділи I та II написані доц. Ю. Н. Москаленком; III–VI (частково) та XII – доц. В. С. Черненком; VI (частково), VII, VIII, XIII – доц. В. М. Писаренком; IX, X, XI – проф. О. М. Бяліком.

Автори висловлюють подяку викладачам і співробітникам кафедри металознавства та термічної обробки Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут", а також вченим Національної академії наук України за допомогу у підготовці підручника.

Автори будуть вдячні колегам і всім бажаючим за зауваження та пропозиції щодо поліпшення цього видання.

Розділ 1

АТОМНО-КРИСТАЛІЧНА БУДОВА МЕТАЛІВ

1.1. Основні уявлення

Серед 107 відомих хімічних елементів близько 80 є металами, решта – неметалами (металоїдами). Останні розташовані у правій частині періодичної системи елементів. До них відносять усі інертні гази (гелій, неон, аргон, криптон, ксенон, радон), галогени (фтор, хлор, бром, йод), а також водень, бор, вуглець, азот, кисень, фосфор, сірку тощо (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Періодична система елементів Д.І. Менделєєва

Періоди	Групи															
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
	Метали										Металоїди					
	Перехідні метали															
1																H ¹ He ²
2	Li ³												Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷ O ⁸ F ⁹ Ne ¹⁰
3	Na ¹¹												Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵ S ¹⁶ Cl ¹⁷ Ar ¹⁸
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴ Br ³⁵ Kr ³⁶
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵² I ⁵³ Xe ⁵⁴
6	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷⁻⁷¹	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴ At ⁸⁵ Rn ⁸⁶
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹⁻¹⁰³	Rf ¹⁰⁴												

*Лантаноїди (рідкоземельні). **Актиноїди.

Однак чіткої межі між металами та неметалами немає, бо деякі елементи, такі як кремній, германій, арсен, олово, селен, телур, можуть виявляти і металічні, і неметалічні властивості.

В атомі електрони розподілені по енергетичних рівнях. У порядку зростання енергії ці рівні позначають так: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (3d, 4s), 4p, (4d, 5s), 5p, (5d, 4f), 6s, (6d, 5f), 7s. Заповнення енергетичних рівнів відбувається саме у такій послідовності. Енергія рівнів, зазначених у дужках, майже однакова; їх послідовність може змінюватися в різних елементах.

Значну частину металів становлять перехідні (у табл. 1.1 вони обведені темною лінією). *Перехідні метали* характеризуються непослі-

довним заповненням електронами енергетичних рівнів в ізолюваних атомах. Так, у 4-му періоді в елементах від скандію до нікелю $3d$ підоболонка не завершена, тоді як $4s$ підоболонка вже містить 1...2 електрони. У 5-му періоді у металах від ітрію до паладію незавершеним є $4d$ рівень. У 6-му періоді в елементах від лантану до платини непослідовно заповнюються $4f$ і $5d$ підоболонки.

Метали, атоми яких мають повністю заповнені або повністю незаповнені електронами d і f оболонки, називають *простими*.

Здатність того чи іншого елемента поводити себе як метал кількісно характеризують роботою, яку необхідно виконати для видалення з ізолюваного атома електрона зовнішньої оболонки, тобто *іонізаційним потенціалом* елемента. Чим меншою буде ця робота, тим сильніші металічні властивості елементів. Іонізаційний потенціал зростає зі збільшенням атомного номера в кожному періоді системи елементів. Найбільші його значення характерні для інертних газів.

Отже, атоми металів досить легко віддають свої *валентні*, найбільш віддалені від ядра електрони, тоді як неметали міцно їх утримують.

Уявлення про існування вільних електронів, не зв'язаних з тими чи іншими іонами або атомами, які належать кристалу в цілому, покладено в основу поняття металевих зв'язку і пояснює такі характерні ознаки металів, як металічний блиск, високі пластичність, електро- і теплопровідність.

Температурна залежність електроопору, його збільшення з ростом температури, також є характерною ознакою металічного стану. *Металами* слід вважати елементи з електронною провідністю, що зростає зі зниженням температури.

Нижче за певну температуру, звичайно розташовану на декілька градусів вище від абсолютного нуля температур, електроопір близько 30 металів стрибком зменшується до нуля. Це явище називається *надпровідністю*. Найвищу температуру переходу у надпровідний стан (9,17 K) має ніобій.

Магнітні властивості металів також зумовлені їх електронною будовою. За магнітною сприйнятливості метали поділяють на *діамагнетики*, *парамагнетики* та *ферромагнетики*.

Діамагнетизм пов'язаний з намагнічуванням, протилежним зовнішньому полю, і, отже, з його ослабленням, характерний для всіх металів і неметалів. Під впливом зовнішнього поля орбітальні електрони змінюють свою швидкість, що призводить до виникнення магнітного моменту. Сильними діамагнетиками є вісмут, сурма, берилій, цирконій.

Більшість перехідних металів належать до парамагнетиків, що досить слабо намагнічуються зовнішнім полем. У їх атомах, через незаповненість $3d$ і $4f$ оболонок, існують електрони із некомпенсованими магнітними моментами.

Поряд із цим, існує невелика група металів (залізо, кобальт, нікель, гадоліній), намагніченість яких виявляється і за відсутності зовнішнього поля. Їх феромагнетизм є наслідком обмінної взаємодії електронів недобудованих оболонок сусідніх атомів. При утворенні кристалів ці оболонки перекриваються.

1.2. Природа сил міжатомного зв'язку

Фізика твердого тіла допускає спрощене уявлення про атоми як про сферичні частинки, пов'язані між собою дією міжатомних сил. Хімічна спорідненість між атомами передбачає наявність між ними сил притягання і відштовхування. Їх рівнодійна обертається на нуль при певній рівноважній відстані r між атомами, якій відповідає мінімум потенціальної енергії U .

Слід враховувати також вплив температури та тиску на сили міжатомного зв'язку. Цей зв'язок порушується, коли енергія теплових коливань перевершує потенціальну енергію U (глибину "*потенціальної ями*"). Чим міцнішими будуть міжатомні зв'язки, тим вищою повинна бути температура, щоб їх зруйнувати. Саме тому високі температури плавлення та випаровування відповідають міцним міжатомним і міжмолекулярним зв'язкам у рідкому та твердому станах.

1.2.1. Іонний зв'язок

Такий зв'язок базується на взаємному притяганні протилежно заряджених іонів. При утворенні таких сполук, як NaCl, MgS, KCl, KF тощо, атоми втрачають чи набувають електрони, що, у свою чергу, пов'язано з тенденцією до побудови найбільш стійких електронних конфігурацій – *дублетів* та *октетів*. Так, у випадку NaCl натрій втрачає слабо пов'язаний з ядром $3s$ електрон і перетворюється на позитивно заряджений іон Na^+ з електронною конфігурацією, подібною до неону. Атом хлору, приєднуючи цей один електрон, утворює негативно заряджений іон Cl^- з електронною структурою атома аргону. Отже, в обох випадках утворюється конфігурація сталого октету.

Характерною ознакою іонного зв'язку є відсутність будь-якої переважної спрямованості його в просторі. Тому кожен іон намагається оточити себе найбільшою кількістю іонів протилежного

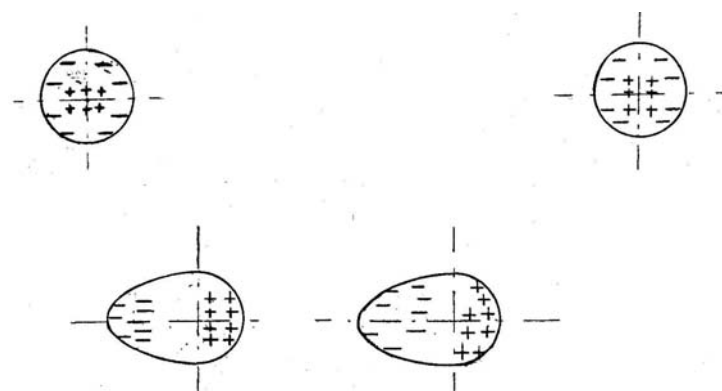


Рис. 1.3. Схема виникнення сил Ван-дер-Ваальса на прикладі утворення диполів атомів аргону

1.2.4. Металевий зв'язок

Кристал типового металу можна розглядати як колектив позитивних іонів, що знаходяться в середовищі майже вільних, *колективізованих* електронів. При зближенні атомів металу їх валентні електрони розташовуються не на зовнішніх орбітах, а усі разом займають досить широкий енергетичний рівень і можуть досить легко переміщуватися всередині металу. Цим пояснюється висока електро- і теплопровідність металів.

Наявність великої кількості колективізованих електронів (електронного газу) визначає не жорсткий, не спрямований характер металевого зв'язку, завдяки чому іони металу можуть легко зміщуватися зі своїх місць під дією зовнішньої сили. Цим зумовлюється висока пластичність металів.

Перехідні метали мають і металевий, і ковалентний зв'язки, причому переважає металевий. Перший з них реалізується вільними *s*-електронами, а другий – некомпенсованими *d*- чи *f*-електронами.

1.3. Атомно-кристалічна будова металів

Кристали – тверді тіла з дискретним та упорядкованим розташуванням атомів, які утворюють просторову *кристалічну ґратку*. Експериментально доведено, що в кристалічних твердих тілах атоми знаходяться у вузлах кристалічної ґратки. Про це свідчать результати аналізу дифракції рентгенівського випромінювання та пучка прискорених електронів на цій ґратці.

Кристалічну ґратку можна побудувати, якщо подумки провести ряд систем паралельних площин, що перерізаються у просторі, і в кожній точці перерізу (вузлі) розмістити по атому (рис. 1.4). Будь-яку кристалічну ґратку можна охарактеризувати її *елементарною коміркою* – мінімальною сукупністю атомів, трансляція якої в усіх трьох вимірах відтворює всю кристалічну ґратку. На рис. 1.4, а елементарну комірку виділено потовщеними лініями.

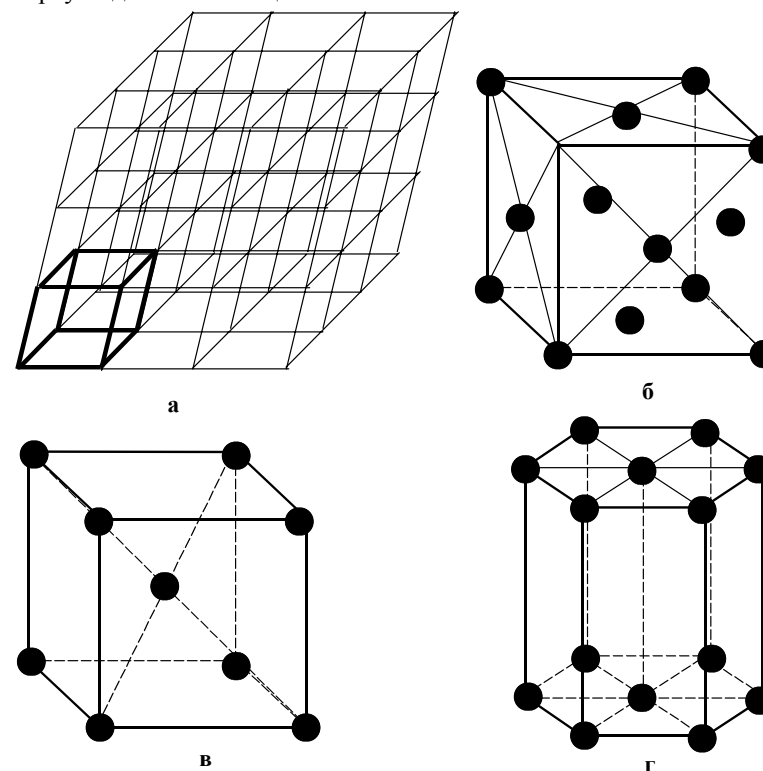


Рис. 1.4. Просторова кристалічна ґратка (а), елементарні комірки кубічної (б, в) та гексагональної (г) систем

Б. Федоров у 1889 році дав повний математичний розрахунок 230 видів можливих просторових груп, що складаються з 32 класів, об'єднаних у 7 систем (*сингоній*), характеристики яких наведені у табл. 1.2. Ця класифікація базується на використанні шести величин – *параметрів ґратки*: трьох відрізків, що показують відстані до найближчих атомів (іонів) уздовж координатних осей; їх називають *періодами ґратки* та позначають літерами *a*, *b*, *c*; і трьох кутів між цими

відрізками, які позначають першими літерами грецької абетки α , β та γ .

Співвідношення цих параметрів визначає тип кристалічної ґратки і, отже, форму елементарної комірки.

Таблиця 1.2. Характеристики кристалічних систем

Системи	Ребра	Кути
Триклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Ромбічна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбодрична	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Тетрагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

1.3.1. Характеристики кубічної та гексагональної систем

Більшість кристалічних ґраток металів належать до кубічної та гексагональної систем. Кубічна система, у свою чергу, може бути простою чи складною. Остання утворюється тоді, коли іони розміщуються не лише у вершинах куба, а й у його центрі – *об'ємно-центрична кубічна (ОЦК)* – або в центрах його граней – *гранецентрична кубічна (ГЦК)*.

ОЦК-ґратку мають важкотопкі (ванадій, ніобій, тантал, хром, молібден, вольфрам), лужні (літій, натрій, калій, рубідій, цезій) та інші метали, а також α -залізо, β -титан, β -цирконій.

ГЦК-ґратка притаманна міді, сріблу, золоту, алюмінію, свинцю, платині тощо, а також γ -залізу, β -кобальту.

Гексагональна ґратка може бути простою, коли іони розташовуються у вершинах шестигранної призми та в центрах її базисів, та компактною, якщо до них додаються ще три іони у серединній площині призми. При співвідношенні періодів

$$c/a = 1,633 \quad (1.1)$$

пакування буде ідеальним. Гексагональну компактну (ГК) ґратку мають такі метали, як берилій, магній, цинк, кадмій, гафній тощо, а також α -кобальт, α -титан, α -цирконій.

Ступінь складності будови кристалічної ґратки можна оцінити за допомогою її *щільності пакування* – кількості іонів, що припадають на елементарну комірку. У простій кубічної ґратки щільність пакування дорівнює 1, оскільки кожен з 8 іонів, розташованих у вершинах куба, належить водночас 8 коміркам, отже, $1/8 \times 8 = 1$. В ОЦК-ґратці до них

додається ще 1 іон, розташований у центрі куба, і щільність пакування збільшується до 2, а в ГЦК – до 4: $1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$, бо іони в центрі кожної з 6 граней куба належать водночас 2 коміркам. В ідеальній ГК-ґратці 12 іонів, розташованих у вершинах призми, належать кожен 6 коміркам; 2 іони в центрах базисів – 2 коміркам, отже, щільність пакування становитиме: $1/6 \times 12 + 1/2 \times 2 + 3 = 6$.

Ще однією важливою характеристикою будь-якої кристалічної ґратки є її *координаційне число* – кількість найближчих рівновіддалених сусідів у кожній частинки. У ГЦК-ґратці найменша відстань між центрами іонів дорівнює: $a\sqrt{2}/2 \approx 0,707a$, де a відповідає довжині ребра куба, тобто є періодом ґратки. На цій відстані від кожного іона розташовано 12 сусідів (рис. 1.5, а). Отже, координаційне число для ГЦК-ґратки становить 12, тому її позначають ще *K12* (кубічна ґратка з координаційним числом 12). Така структура відповідає найщільнішому пакуванню іонів у просторі.

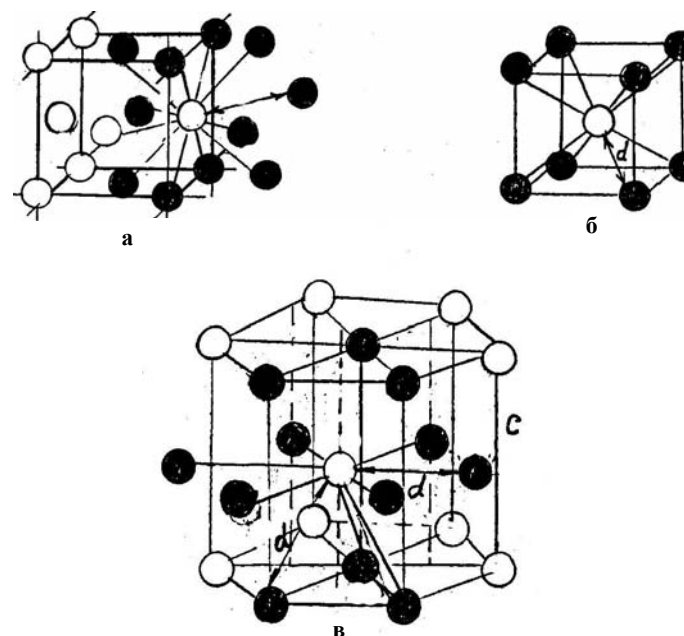


Рис. 1.5. Схема визначення координаційного числа:
а – ГЦК-; б – ОЦК-; в – ГК-ґраток

ОЦК-ґратка є менш компактною, ніж попередня. Кожен з її іонів має тільки 8 сусідів (рис. 1.5, б) та ще й на більшій відстані, яка дорівнює $a\sqrt{3}/2 \approx 0,866a$. Отже, її координаційне число становить 8, а ґратку позначають ще $K8$.

В ідеальній ГК-ґратці кожен іон має 12 найближчих сусідів, розташованих на відстані a (рис. 1.5, в), тобто її координаційне число становить 12, а ґратку позначають як $\Gamma 12$.

У багатьох процесах, що відбуваються у металах і сплавах, важливу роль відіграють порожнини між іонами у кристалічній ґратці. Вони можуть бути утворені 6 іонами, розташованими у вершинах правильного октаедра (*октаедричні порожнини*), або 4 іонами, що розташовані у вершинах правильного тетраедра (*тетраедричні порожнини*).

У ГЦК-ґратці октаедричні порожнини (рис. 1.6, а) розташовані у

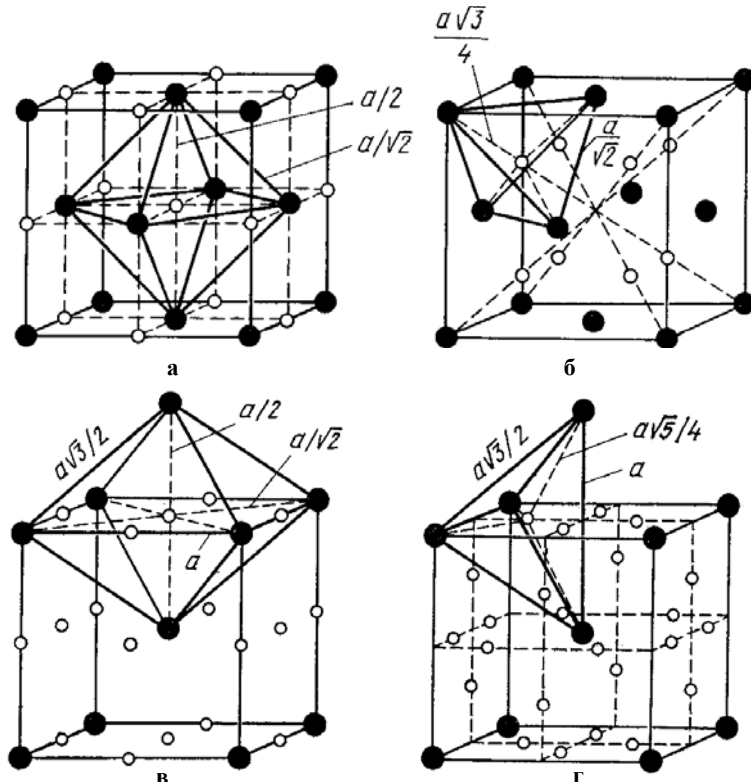


Рис. 1.6. Октаедричні (а, в) та тетраедричні (б, г) порожнини: а, б – ГЦК-ґратки; в, г – ОЦК-ґратки

центрі куба та посередині його граней. Якщо припустити, що у вузлах ґратки знаходяться жорсткі кулі радіусом r (атомний радіус металу), які безпосередньо дотикаються одна до одної, розмір октаедричної порожнини становитиме $0,41r$. Тетраедричні порожнини розташовані на просторових діагоналях куба, на $1/4$ їх довжини, і мають розмір $0,225r$.

ОЦК-ґратка, як показано вище, є менш компактною, ніж ГЦК, але й порожнини в ній меншого розміру. Так октаедричні порожнини, які розташовані в центрах граней та посередині ребер куба (рис. 1.6, в), мають розмір усього $0,154r$. Дещо більшими ($0,291r$) є тут тетраедричні порожнини (рис. 1.6, г), котрі знаходяться на гранях куба, на $1/4$ їх медіан.

Розміри порожнини в ГК-ґратці точно такі, як і в ГЦК. Октаедричні порожнини знаходяться всередині призми і мають розмір $0,41r$, а тетраедричні (на ребрах і всередині призми) – $0,225r$.

Збіг двох характеристик ГЦК- і ГК-ґраток – їх координаційних чисел і розмірів порожнин – не випадковий. Він свідчить, що ці ґратки, попри начебто суттєву відмінність між ними, насправді близькі одна до одної.

1.4. Анізотропія кристалів

Анізотропія – різниця властивостей кристалічних тіл у різних напрямках. Вона зумовлена різними відстанями і, отже, різними значеннями сил зв'язку між іонами в різних напрямках у кристалі (рис. 1.7).

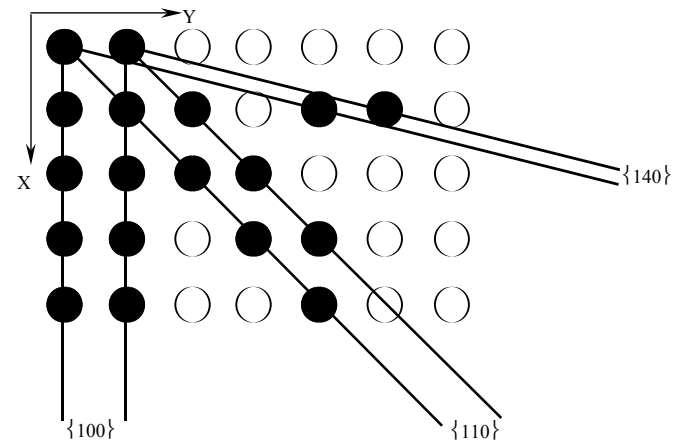


Рис. 1.7. Сліди площин $\{100\}$, $\{110\}$, $\{140\}$ на площині X-Y простої кубічної ґратки

Чим більше елементів симетрії має кристалічна ґратка, тим меншою буде її анізотропність. Анізотропія зменшується також при переході від спрямованого ковалентного до неспрямованого металевих зв'язку. Аморфні матеріали зазвичай ізотропні, а полікристалічні тіла, що складаються з великої кількості дезорієнтованих кристалів, – квазіізотропні, тобто мають однакові властивості у різних напрямках.

Анізотропія металів має велике практичне значення. Наприклад, у кристалі чистої міді, що має ГЦК-ґратку, границя міцності при розтягненні у напрямку [100] становить 146 МПа, тоді як у напрямку [110] ця характеристика сягає 350 МПа.

У деяких випадках бажано мати анізотропні полікристалічні тіла, коли ґратки більшості кристалів мають певну орієнтацію в просторі – так звану *текстуру*. Останню можна одержати при значній пластичній деформації, кристалізації, електролізі тощо. Наприклад, у сталевих листах, з яких комплектують осердя трансформаторів, втрати енергії при перемагнічуванні будуть мінімальними, якщо вісь [100] кристалічної ґратки збігатиметься з напрямком прокатування, а площа куба {110} знаходитиметься в площині прокатування.

1.5. Поліморфізм металів

Поліморфізм називається наявність у багатьох металів і деяких неметалів різних кристалічних ґраток, стійких у певних інтервалах температури чи тиску. Відповідно розрізняють *термічний* та *баричний* поліморфізм. Різні кристалічні структури одного і того самого елемента називаються його *поліморфними модифікаціями* і позначаються початковими літерами грецької абетки, починаючи із низьких температур.

Перехід однієї модифікації в іншу називається *поліморфним перетворенням*. У чистих металах ці перетворення відбуваються при постійній та завжди однаковій температурі і, отже, є ще однією характеристикою даного металу. Приклади поліморфізму у практично важливих металах наведені в табл. 1.3.

На рис. 1.8 показані температурна залежність вільної енергії та діаграма стану *поліморфного металу*, що має 2 модифікації – α і β . Лінія *KL* відповідає стану, коли термодинамічні умови існування різних модифікацій металу однакові, тобто можливе рівноважне співіснування кристалів α і β . При тиску p_1 цьому відповідає температура T_0 . При вищих температурах буде стабільна β -модифікація, при нижчих – α .

Таблиця 1.3. Поліморфізм деяких металів

Метал	Модифікація	Інтервал існування, °C	Ґратка
Залізо	α	Нижче 910	ОЦК (A2)
	γ	910...1401	ГЦК (A1)
	$\delta(\alpha)$	1401...1534	ОЦК (A2)
Кобальт	α	Нижче 450	ГК (A3)
	β	450...1493	ГЦК (A1)
Марганець	α	Нижче 710	Складна ОЦК (A12)
	β	710...1079	Складна кубічна (A13)
	γ	1079...1143	ГЦК (A1)
	δ	1143...1244	ОЦК (A2)
Олово	α	Нижче 13,2	Типу алмаза
	β	13,2...232	Тетрагональна
Титан	α	Нижче 882	ГК (A3)
	β	882...1668	ОЦК (A2)
Цирконій	α	Нижче 862	ГК (A3)
	β	862...1855	ОЦК (A2)

У реальних умовах, при нагріванні чи охолодженні з кінцевою швидкістю, перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ відбувається при перегріванні або переохолодженні, при цьому ступінь перегрівання завжди менший, ніж переохолодження. Завдяки цим обставинам рівноважна температура T_0 не лише зміщується вгору або вниз, але й розтягується на певний інтервал температур (рис. 1.8, в).

Перекристалізація при поліморфному перетворенні, як і кристалізація рідини, відбувається шляхом утворення зародків нової фази та подальшого їх зростання. При нагріванні це перетворення супроводжується поглинанням теплової енергії, а при охолодженні – її виділенням.

Крім теплового ефекту, поліморфне перетворення супроводжується також об'ємним ефектом, інколи – досить значним. Так, при перетворенні білого β -олова на сіру α -модифікацію об'єм збільшується на 25%, що призводить до виникнення значних внутрішніх напружень у деталях, виготовлених з цього металу.

При поліморфному перетворенні різко (стрибком) змінюється чимало властивостей металів і сплавів: питомий об'єм, теплоємність, теплопровідність, електропровідність, магнітні, механічні, хімічні тощо.

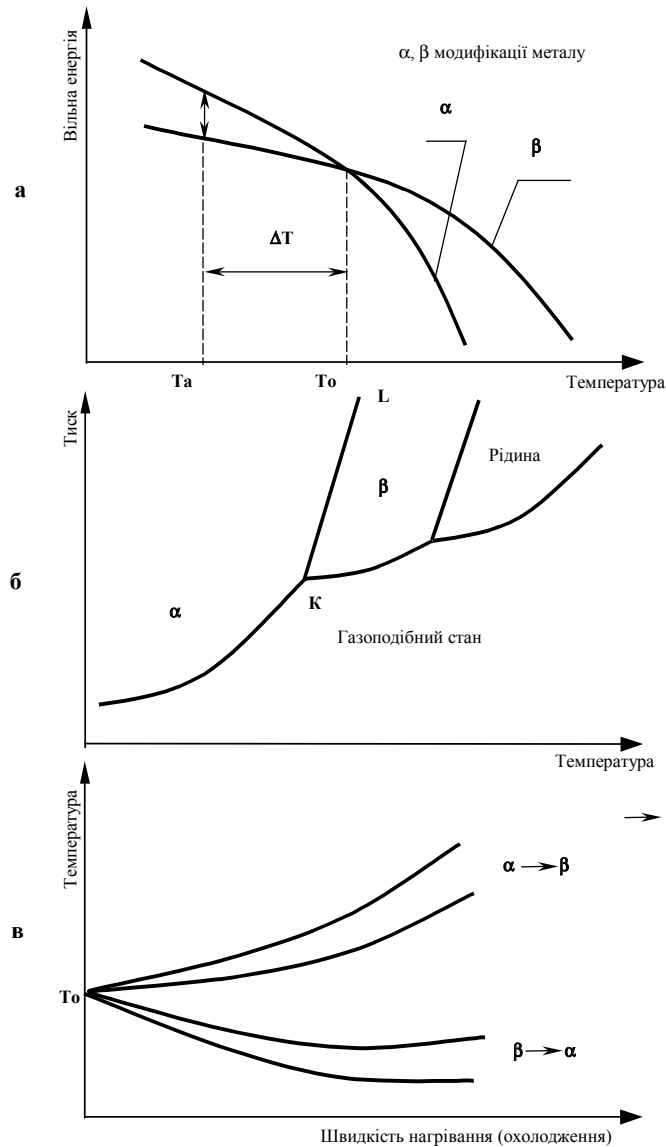


Рис. 1.8. Залежність вільної енергії від температури (а), діаграма фазової рівноваги (б) поліморфного металу, положення температури поліморфного перетворення T_0 залежно від швидкості нагрівання й охолодження (в)

1.6. Дефекти кристалічної будови

Кристалічна будова реальних металів і сплавів не є ідеальною, тобто періодичність розташування атомів (іонів) у кристалічній ґратці порушується численними *дефектами* – недосконалостями її будови. До них належать *точкові*, *лінійні* та *поверхневі мікродофекти*. Існують також об'ємні макродефекти.

1.6.1. Точкові дефекти

Ці дефекти мають невеликі розміри в усіх трьох вимірах – не більше кількох діаметрів атомів. До точкових дефектів належать *вакансії*, *міжвузлові* та *домішкові атоми* та їхні комплекси.

Вакансія – це не зайняте атомом місце у вузлі кристалічної ґратки. За моделлю Я. Френкеля, виникнення вакансій може відбуватися внаслідок флуктуаційних процесів переходу атомів кристала з вузла ґратки у міжвузлове положення, при цьому виникає *парний дефект Френкеля*, що складається з вакансії та міжвузлового атома (рис. 1.9, а). За моделлю Шотткі, вакансії можуть утворюватися при переході атома з вузла ґратки на поверхню кристала чи шляхом його повного випаровування з поверхні (рис. 1.9, б). У вільний вузол ґратки може переміщуватися інший атом, залишаючи нове вакантне місце, тобто відбуватиметься *міграція вакансій*. Цей процес відіграє важливу роль при дифузії та самодифузії, при повзучості металу тощо.

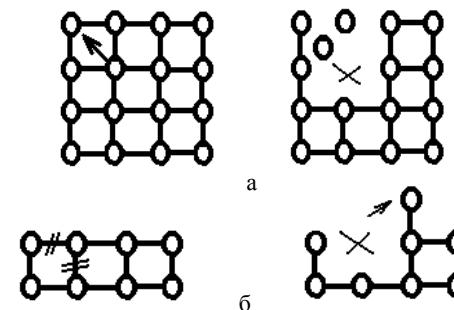


Рис. 1.9. Схема утворення вакансій: а – Френкеля; б – Шотткі

Навколо незайнятого вузла, міжвузлового чи домішкового атома кристалічна ґратка викривляється, тому точковий дефект розглядають як центр стиснення чи розширення в пружному середовищі (рис. 1.10).

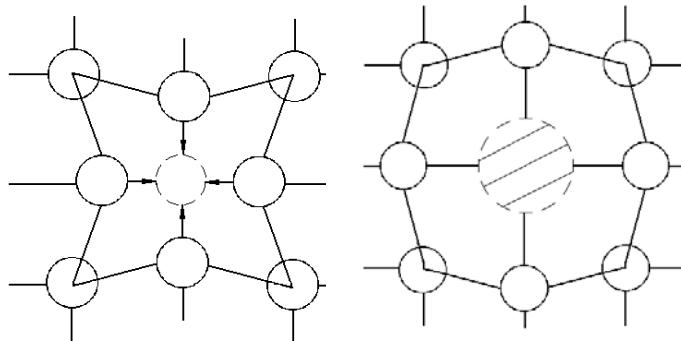


Рис. 1.10. Викривлення кристалічної ґратки навколо точкових дефектів

Завдяки тепловим коливанням атомів у ґратці вакансії та міжвузлові атоми наявні у кристалах при будь-якій температурі, що вище від абсолютного нуля. Такі вакансії називають тепловими, на відміну від тих, що можуть утворитися під впливом пластичного деформування, бомбардування поверхні кристала частинками високої енергії чи опромінювання жорстким випромінюванням.

Кожній температурі T відповідає рівноважна концентрація вакансій, яку можна визначити за формулою

$$n/N = e^{-E/kT}, \quad (1.2)$$

де n – кількість вакансій у кристалі з N атомами; k – константа Больцмана; E – енергія утворення однієї вакансії.

Звідси виходить, що співвідношення n/N , яке відповідає рівноважній концентрації вакансій, експоненційно залежить від температури. Наприклад, якщо для енергії утворення вакансій у міді взяти значення 1,1 еВ, рівноважна концентрація вакансій буде змінюватися від 10^{-19} при 300 К до 10^{-4} при 1350 К.

Незаповненість атомами певної частини вузлів кристалічної ґратки при будь-яких температурах, вищих від абсолютного нуля, покладено в основу *вакансійного механізму дифузії*. Домішкові атоми можуть переміщуватися в ці вакантні вузли. Встановлено, що при русі атомів домішкових елементів у твердих розчинах заміщення найбільш ймовірно реалізується саме вакансійний механізм, тоді як атоми домішок проникнення (вуглець, азот) мігрують при дифузії по меживузлях, тобто реалізується *меживузлевий механізм дифузії*.

Швидке охолодження від високих температур фіксує вакансії при кімнатній температурі, і метал ними пересичується. При нагріванні ці надлишкові вакансії мігрують до стоків – меж зерен і блоків, інших

дефектів. У результаті концентрація вакансій наближається до рівноважної. Як наслідок концентрації надлишкових вакансій, можливе утворення *дифузійної пористості* і, зрештою, *мікропористості*.

При взаємодії точкових дефектів можливе утворення не лише пари вакансія – міжвузловий атом, але й пари вакансія – вакансія (дивакансія). Енергетично вигідним є також комплекс з чотирьох вакансій, які в ГЦК-ґратці можуть утворювати тетраедричну конфігурацію. До інших комплексів точкових дефектів належать: пара вакансія – атом домішки, пара міжвузлових атомів (*гантель*), ланцюжок основних атомів з підвищеною густиною у певному напрямку кристалічної ґратки (*краудіон*).

1.6.2. Дислокації

Лінійні мікронефекти мають малі розміри у двох вимірах і велику протяжність у третьому. Такі недосконалості кристалічної будови називають *дислокаціями*. Це особливий вид розташування атомів, коли порушено його періодичність. Розрізняють крайові (лінійні) та гвинтові дислокації.

Уявлення про крайову дислокацію пов'язане із зайвою атомною площиною – екстраплощиною, яка не має продовження всередині кристала (рис. 1.11, а). Така дислокація може виникнути, наприклад, у процесі кристалізації при зрощуванні кристалів з різною орієнтацією просторових ґраток, при пластичному деформуванні.

Якщо верхню частину кристала (рис. 1.12) зсунути щодо нижньої на одну міжатомну відстань і зафіксувати положення, коли зсув охопив не всю площину ковзання, а лише її частину, то межа AB між ділянкою, де ковзання вже відбулося, та іншою частиною цієї площини, де його ще не було, і буде крайовою дислокацією. AB – лінія крайової дислокації, яка пронизує кристал перпендикулярно вектору зсуву τ .

Поблизу краю екстраплощини виникають зміщення атомів щодо їх нормальних положень, причому найбільш зміщені ті атоми, які розташовані біля краю екстраплощини. Проте вже на відстані кількох атомів ці зміщення стають незначними. Викривлену площину навколо дислокації називають її *ядром*. Його розміри становлять $\approx 10^{-9}$ м, а довжина екстраплощини може сягати $\approx 10^{-2}$ м. У ядрі крайової дислокації знаходяться області пружно стиснутого та пружно розтягнутого металу (рис. 1.11, б). саме там енергетично вигідним є розташування атомів домішок, що утворюють так звані *атмосфери Котрелла*.

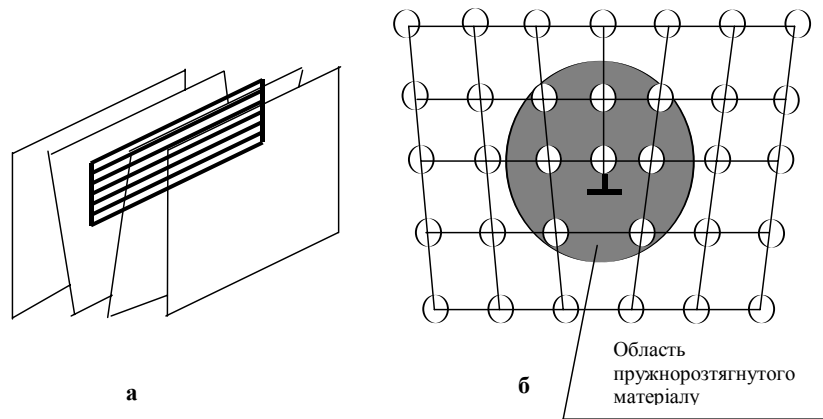


Рис. 1.11. Схема крайової дислокації (а) та її ядра (б)

Порушення порядку розташування атомів може утворити інший вид лінійного дефекту – ‘винтову дислокацію. Зсув однієї частини кристала щодо іншої можна реалізувати не тільки за схемою, показаною на рис. 1.12, але й так, як на рис. 1.13. Якщо надрізати кристал до середини по площині $ABCD$ і зсунути його праву частину вниз на один період ґратки, то на верхній грані кристала утвориться сходинка, що закінчується в точці B . При цьому зміщення правої частини кристала щодо лівої зменшується у напрямку від A до B . Якщо до зсуву кристал складався з паралельних атомних площин, то після зсуву навколо осі EF (рис. 1.13, в) атомні площини розташовуються у вигляді гвинтової сходинки. Вузька область викривленої ґратки навколо лінії EF відокремлює ту частину кристала, де зсув у процесі ковзання відбувся, від тієї, де його не було.

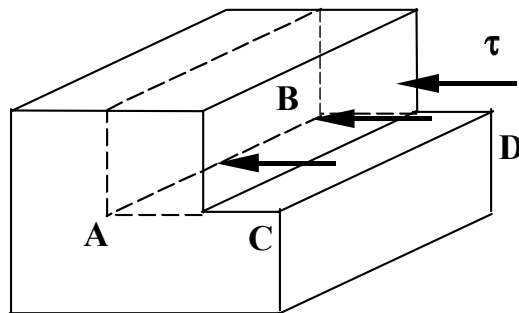
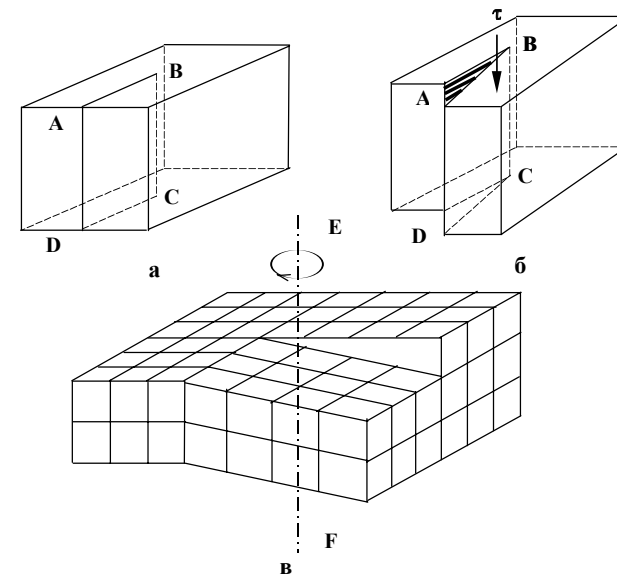
Рис. 1.12. Схема зсуву під дією напруження τ 

Рис. 1.13. Схема зсуву при утворенні ‘винтової дислокації (а, б), кристал із ‘винтовою дислокацією (в)

Якщо вісь крайової дислокації і вектор зсуву взаємно перпендикулярні, то для гвинтової дислокації вони паралельні одне одному. Гвинтова дислокація, як і крайова, є рухомих утворенням у кристалі. Досить невеликих зовнішніх навантажень для їх переходу у нові положення.

Механізм утворення ‘винтової дислокації при кристалізації повністю не з’ясовано. Виникнення сходинки, можливо, зумовлене домішками. За аналогією з розглянутою нижче схемою приєднання атомів при зростанні у процесі кристалізації двовимірного зародка, атоми з більшою ймовірністю будуть приєднуватися до зростаючого кристала в області сходинки, а не до плоскої поверхні. У результаті цього сходинка буде обертатися навколо лінії EF . З цієї причини на поверхні багатьох кристалів можна спостерігати *спіралі зростання*, які підтверджують запропонований механізм утворення кристала за участю ‘винтової дислокації.

Правдоподібною є модель виникнення дислокацій у кристалі, запропонована Ф. Франком і В. Рідом, зі спеціальних джерел, на їхню честь названих *джерелами Франка–Ріда*.

На відміну від точкових дефектів, концентрація яких є рівно важною для даної температури, дислокації при будь-яких температурах підвищують вільну енергію кристала внаслідок викривлення ґратки при їх утворенні і тому є термодинамічно нерівноважними дефектами.

Критерієм викривлення кристалічної ґратки є вектор зсуву (*вектор Бюргерса*) b . Для його визначення у випадку крайової дислокації навколо неї будують контур $ABCDE$ (рис. 1.14), для цього від точки A послідовно відраховують однакову кількість міжатомних відстаней проти годинникової стрілки, тобто у напрямках AB , BC , CD , і замикають контур на ділянці DA . Порівнянням із контуром ідеального кристала, що не містить дислокації, знаходять їх різницю – відрізок AE , який і визначає величину вектора Бюргерса. Аналогічну побудову виконують і для ґвинтової дислокації. У кристалі з крайовою дислокацією вектор Бюргерса розташований перпендикулярно до її осі, у кристалі з ґвинтовою дислокацією – паралельно.

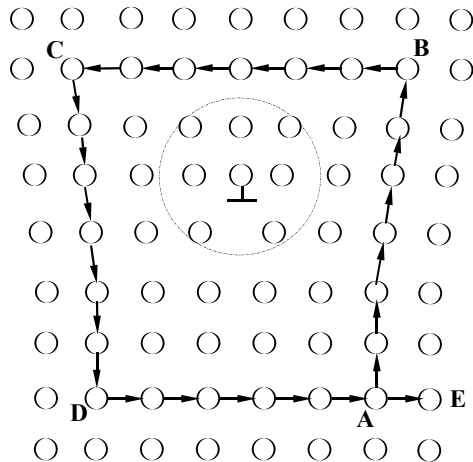


Рис. 1.14. Визначення вектора Бюргерса у кристалі з крайовою дислокацією

Енергія дислокації E_D залежить від вектора Бюргерса, що характеризує ступінь викривлення ґратки, та модуля зсуву G , який визначається силами міжатомного зв'язку. Енергія дислокації, що припадає на одиницю її довжини дорівнює

$$E_D = \alpha G b^2, \quad (1.3)$$

де α – константа, яка залежить від типу дислокації, її відстані від сусідніх дислокацій та поверхні кристала, інших факторів. Звичайно $\alpha = 0,5 \dots 1$.

Густина дислокацій ρ – це сумарна їх довжина ΣL , у см, що припадає на одиницю об'єму V , см³:

$$\rho = \Sigma L / V. \quad (1.4)$$

У реальних кристалах міститься близько $10^6 \dots 10^8$ см⁻² дислокацій. Вони мають високу рухливість і здатність множитися під впливом зовнішніх сил, прикладених до кристала. Значна пластична деформація металу суттєво збільшує густину дислокацій – до $10^6 \dots 10^{12}$ см⁻². Густина дислокацій та їх розташування значно впливають на властивості металу.

До лінійних дефектів, крім дислокацій, відносять також ланцюжки вакансій та міжвузлових атомів.

1.6.3. Поверхневі дефекти

Вони мають малі розміри тільки в одному вимірі. До них відносять межі зерен і структурних елементів, з яких складаються зерна.

Полікристалічні тіла складаються з великої кількості дрібних ($10^{-1} \dots 10^{-5}$ см), по різному зорієнтованих щодо своїх сусідів, кристалів, які, в свою чергу, поділяються на фрагменти, що розорієнтовані на декілька градусів. Фрагменти також складаються із *субзерен* (блоків мозаїки) розміром приблизно $10^{-5} \dots 10^{-6}$ см, чия кристалічна ґратка за своєю будовою наближається до відносно правильної.

Межею зерен вважають перехідну зону між зернами завширшки до 10 міжатомних відстаней, її називають *висококутовою*, тоді як кути розорієнтації сусідніх зерен становлять декілька десятків градусів. Межу блоків зерен називають *малокутовою*, адже кути розорієнтування становлять тут декілька кутових мінут або декілька десятків кутових секунд.

Межі зерен і блоків мають підвищену хімічну активність, містять скупчення дислокацій та домішкових атомів, правильність розташування атомів тут порушена. Під впливом напружень, а особливо при підвищенні температури, межі можуть переміщуватися (мігрувати), що призводить до укрупнення зерен. Дифузія по межах зерен потребує меншої енергетичної активації порівняно з об'ємною дифузією.

До поверхневих відносять також *дефекти пакування*, пов'язані з відхиленням від регулярності в розташуванні шарів атомів. Так, нормальна послідовність площин $\{111\}$ в ГЦК-ґратці повинна бути такою – $ABCABC$. Ця послідовність порушується при існуванні дефектів пакування типу *вилучення*, коли не вистачає одного щільноупакованого шару, і їх послідовність стає такою – $ABCBCABC$. Існує також

дефект пакування типу *проникнення*, коли додано один зайвий щільноупакований шар. Трапляються також *двійникові* дефекти пакування із симетричним (дзеркальним) зсувом атомних шарів.

Поверхневі дефекти значно впливають на властивості кристалічних тіл, особливо на їхню міцність, ударну в'язкість тощо.

1.6.4. Об'ємні дефекти

До таких дефектів належать скупчення точкових дефектів, які утворюють *пори*, а також *включення* іншої фази. Пористість утворюється на різних стадіях виготовлення металевих виробів: так, при литті вона може виникнути у процесі кристалізації за рахунок усадки металу (*усадочна пористість*). Пористість є характерною ознакою матеріалів, виготовлених методами порошкової металургії.

Розділ 2

КРИСТАЛІЗАЦІЯ МЕТАЛІВ

2.1. Характеристика рідкого металу

Багато дослідників відзначають наявність зв'язку між властивостями рідких металів і сплавів та механічними, технологічними й іншими характеристиками твердого металу, що утворюється із рідини.

Рідини, залежно від їх внутрішньої будови, відрізняються між собою в'язкістю, текучістю, температурами кристалізації та кипіння, здатністю розчинювати інші речовини тощо.

Класифікація рідин враховує характер взаємодії частинок, з яких вони складаються.

Вода, спирти, органічні кислоти належать до групи рідин з так званим водневим зв'язком. Бензол, толуол, розплавлені парафіни становлять групу *молекулярних рідин*, вони складаються із слабо пов'язаних між собою молекул. Широкий клас неорганічних речовин, а саме: водні розчини кислот, лугів, солей – належить до *рідин з іонним зв'язком*. Розплавлені метали та сплави утворюють окрему *групу металічних рідин*, зв'язок між частинками яких виникає внаслідок взаємодії позитивних іонів з вільними електронами.

Як відомо, рідина за своїми характеристиками знаходиться поміж газоподібним та кристалічним станами.

Умови існування того чи іншого агрегатного стану металу можна визначити за допомогою діаграми фазової рівноваги (рис. 2.1). При температурах і тисках, нижчих від лінії *АВГ*, метал буде стійким у газоподібному стані. Рідкий стан буде стійким в області *ВВГ*, кристалічний – в області *АВВ*. Лінії *АВ*, *ВВ* і *ВГ* відповідають умовам двофазної рівноваги, а точка *В* – трифазної. Так, при температурах і тисках, що відповідають лінії *ВГ*, можливе співіснування рідкого та газоподібного металів, а по лінії *ВВ* – рівноважне існування рідини та кристалів.

Модель будови ідеального газу передбачає відсутність міжмолекулярної взаємодії, тому розташування та рух молекул ідеального газу характеризується повною хаотичністю та неупорядкованістю. Навпаки, модель будови ідеального кристала дозволяє розглядати його як "суцільну молекулу" з повною упорядкованістю, тобто з далеким порядком розташування іонів.

Складність модельних уявлень про будову рідини пов'язана з існуванням, з одного боку, взаємодії частинок і відносно міцним їх зчеп-

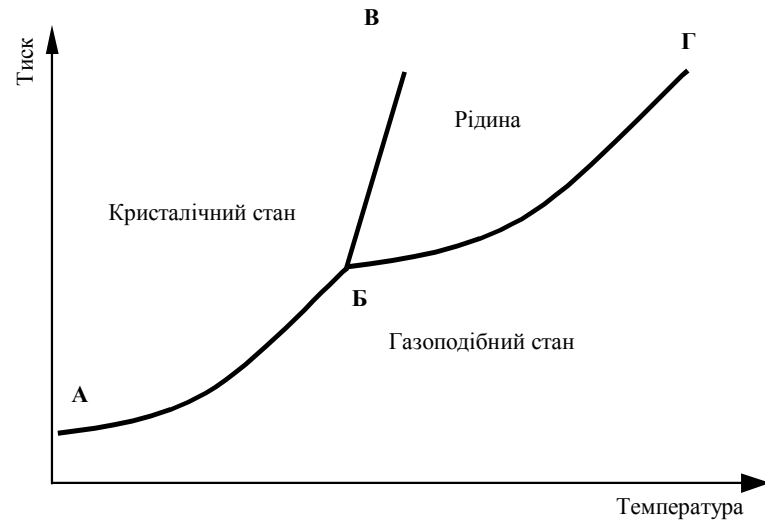


Рис. 2.1. Діаграма фазової рівноваги

ленням, а з другого – підвищеною їх рухомістю та неупорядкованістю в розташуванні.

Однак за своїми будовою і властивостями рідина більш подібна до твердого тіла, ніж до газу, особливо при температурах, близьких до температури кристалізації. Експериментальні докази цього твердження були узагальнені Я.Френкелем і зводяться до такого:

1. При плавленні твердих тіл відносно збільшення об'єму становить не більше 10 %, тоді як при випаровуванні середні відстані між частинками речовини збільшуються в десятки і сотні разів.

2. Прихована теплота плавлення є набагато меншою за теплоту випаровування, тобто сили взаємодії між частинками при плавленні твердого тіла ослабляються відносно мало, порівняно з їхньою зміною при випаровуванні.

3. Теплоємність кристалів майже не змінюється при плавленні, тобто в рідині зберігається характер теплового руху частинок, які коливаються навколо тимчасових положень рівноваги.

4. За даними рент'єноструктурного аналізу, при температурах, що не набагато перевищують температуру плавлення, розташування частинок у рідині досить подібне до їх розташування у твердому стані. Про це свідчить подібність рент'єнограм рідини та мікрокристалічних твердих тіл, що складаються з кристаликів розмірами близько 10^{-7} см і довільною орієнтацією у просторі.

Однак, на відміну від кристалічних тіл, що мають *далекий порядок*, основною характеристикою рідини є *близький порядок*. В останньому випадку сталість міжатомних відстаней і кутових співвідношень зберігається лише на малих відстанях. У міру віддалення від будь-якого атома, обраного за початок відліку, відхилення від близького порядку поступово зростають. На достатньо великих відстанях періодичність у розташуванні частинок зникає.

Для фізичного опису будови рідини використовують так звану *сиботаксичну модель*, основні положення якої базуються на роботах Г. Стюарта, В. Данилова, Я. Френкеля.

Сиботаксисами (від грецьк. – *ковчег*) Г. Стюарт назвав області рідини з певним типом просторової упорядкованості розташування частинок. Пізніше почали використовувати терміни *кластер* (від англ. – *гроно*), або *комплекс* чи *мікроугруповання*.

Сиботаксиси внаслідок безперервного теплового руху частинок не мають певних меж. Розташування частинок у середині їх безперервно змінюється. Отже, сиботаксичні угруповання не є стійкими. Час їхнього існування залежить від складу рідини, її температури і, значною мірою, – від енергії міжатомного зв'язку, характерної для цих угруповань.

За Я.Френкелем, час існування атома у даному оточенні

$$\tau = \tau_0 e^{-U/kT}, \quad (2.1)$$

де τ_0 – період коливання атома біля центру рівноваги; U – енергія активації, тобто робота, яку необхідно здійснити для переходу атома з одного положення рівноваги в інше; k – константа Больцмана; T – температура.

Сиботаксис, як зауважив Б. Баум, не слід ототожнювати з поняттям флуктуації. *Флуктуації* – це випадкові відхилення статистичних величин (енергії, густини, концентрації тощо) від їх середніх значень. Сиботаксиси ж характеризують більш тривале існування упорядкованості порівняно з випадковими флуктуаціями.

Не слід також вважати сиботаксиси новою фазою. Вони не мають межі, що розділяє фази. На відміну від фазового переходу, зміни в розташуванні атомів при переході від сиботаксису до іншого розташування відбуваються поступово, мають безперервний характер.

Отже, враховуючи існування сиботаксисів, слід вважати, що рідина за своєю фізичною природою має мікронеоднорідну будову. Це особливо стосується рідких металевих сплавів при температурах, близьких до температур їх кристалізації.

При переохолодженні рідини нижче від цієї температури угруповання близького порядку фіксуються і за певних умов можуть, за теорією гомогенного зародкоутворення, стати зародками нової фази.

2.2. Термодинаміка та кінетика кристалізації

2.2.1. Термодинамічні умови кристалізації

Для пояснення причин переходу рідини у твердий стан використовують термодинамічну теорію фазових переходів Дж. У. Гіббса. Для ізольованої системи припускають відсутність теплообміну між системою, що кристалізується, та зовнішнім середовищем, а енергію на межі поділу *кристал–рідина* вважають ізотропною.

Рівноважною температурою кристалізації вважається та, при якій енергії Гіббса рідкої і твердої фаз дорівнюють одна одній:

$$G_p = G_t. \quad (2.2)$$

Кристалізація металу супроводжується виділенням прихованої теплоти, оскільки рідкий метал з притаманним йому близьким порядком та негармонічними коливаннями атомів характеризується більшою внутрішньою енергією, ніж твердий, де існує далекий порядок.

Між теплотою кристалізації Q і рівноважною температурою кристалізації T_S є певний зв'язок. Враховуючи тотожність термодинамічних потенціалів рідкого і твердого станів при рівноважній температурі, за умовою, що визначає енергію Гіббса:

$$H_p - T_K S_p = H_t - T_S S_t, \quad (2.3)$$

де H_p і H_t , S_p і S_t – відповідно ентальпія й ентропія рідкого і твердого станів.

Теплота кристалізації Q , що виділяється під час переходу із рідкого у твердий стан, дорівнює:

$$Q = H_p - H_t = T_S \Delta S, \quad (2.4)$$

де ΔS – зміна ентропії при переході з рідкого у твердий стан.

Зміна її під час кристалізації різних металів досить невелика і становить 2...5 кал/г·атом °С. Це свідчить про те, що величина ΔS при кристалізації є відносно незалежна від структури твердого тіла.

Співвідношення $\Delta S = Q/T_S$ є мірою зміни упорядкованості в розташуванні атомів при кристалізації.

Теплота кристалізації для різних металів змінюється від 500 кал/моль для металів із слабким міжатомним зв'язком, наприклад, для лужних металів, до 5000 кал/моль для металів із значною енергією міжатомного зв'язку, наприклад для вольфраму й інших важкотопких

металів. Отже, чим більшою є енергія міжатомного зв'язку, тим більше енергії треба витратити для плавлення металу.

Кристалізація відбувається у тому випадку, якщо термодинамічний потенціал речовини у твердому стані стає меншим за термодинамічний її потенціал у рідкому стані. Отже, кристалізація відбувається при переохолодженні металу до температури, що нижча за рівноважну.

Переохолодження має місце внаслідок того, що температура рідини безперервно знижується, а утворення кристалів при рівноважній температурі кристалізації T_S не починається. Отже, існує якась реальна температура кристалізації T_K , а різницю температур ΔT

$$\Delta T = T_S - T_K \quad (2.5)$$

називають *ступенем переохолодження*. Він залежить від чистоти металу, умов охолодження та інших факторів. Ступінь переохолодження зростає з підвищенням чистоти металу, зі збільшенням швидкості охолодження і в звичайних умовах охолодження становить 10...30 °С.

Максимальне ж переохолодження рідких металів, одержане методом дрібних крапель, досягає для Pb – 80, Bi – 90, Sn – 118, Au – 230, Cu – 236, Fe – 295, Pt – 370 °С.

Для визначення температури металу під час його кристалізації (плавлення) використовують *термічний аналіз*. Цей метод базується на фіксуванні теплового ефекту перетворення. Схема його виконання наведена на рис. 2.2, а.

Під час кристалізації чистого металу відведення тепла, що відбувається внаслідок охолодження, компенсується прихованою теплотою кристалізації. У зв'язку із цим на *кривій охолодження*, побудованій у координатах *час–температура* (рис. 2.2, б), фіксується горизонтальна площадка, яка відповідає кристалізації чистого металу. При великому об'ємі рідкого металу внаслідок виділення теплоти кристалізації відбувається підвищення його температури практично до рівноважної T_S (крива 1 на рис. 2.2, б). При малому ж об'ємі теплоти виділяється недостатньо, у результаті чого кристалізація йде з переохолодженням щодо рівноважної температури T_S (крива 2).

З підвищенням температури термодинамічний потенціал речовини і її вільна енергія як у твердому, так і в рідкому станах знижуються (рис. 2.3). Чим нижчою є реальна температура кристалізації T_K , тобто чим більшим буде ступінь переохолодження $\Delta T = T_S - T_K$, тим більшою стає питома зміна вільної енергії Δf_V речовини, що кристалізується:

$$\Delta f_V = (F_p - F_t)/V, \quad (2.6)$$

де індекси P та T стосуються відповідно рідкого та твердого станів

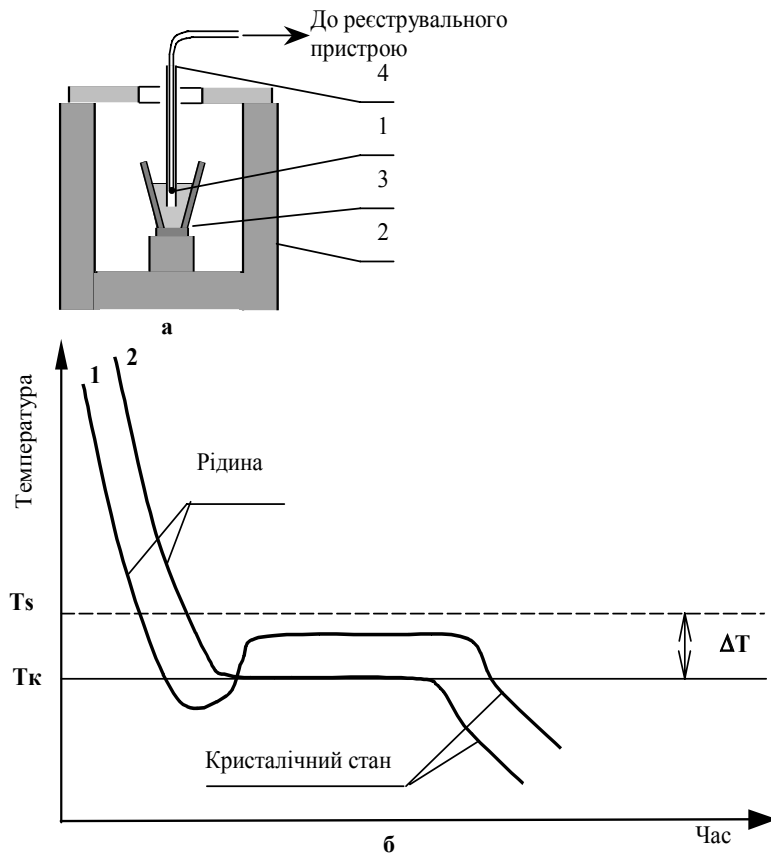


Рис. 2.2. Схема проведення термічного аналізу (а), криві охолодження чистого металу (б)

металу, а V – його об'єм. Термодинамічний фактор $\Delta f_V V$ є рушійною силою процесу кристалізації і вимірюється у джоулях.

Утворення зародків – центрів кристалізації змінює термодинамічний потенціал системи. З одного боку, при переході рідини у кристалічний стан термодинамічний потенціал зменшується на $\Delta f_V V$. З іншого боку, він зростає внаслідок виникнення поверхні поділу між рідиною та кристалічним зародком. Міжфазна поверхня, яка виникає при утворенні зародку, характеризується надлишковою енергією, що призводить до збільшення термодинамічного потенціалу системи.

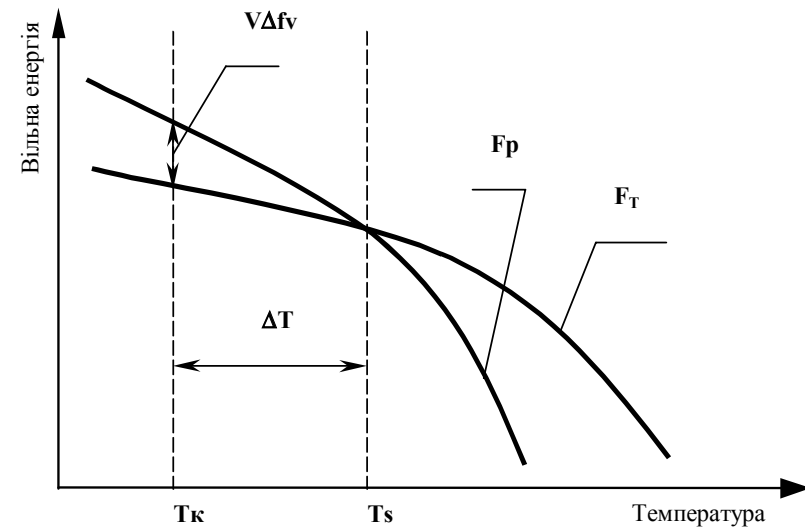


Рис. 2.3. Зміна вільної енергії металу у рідкому F_P та твердому F_T станах залежно від температури

Якщо позначити через s питому поверхневу енергію на межі кристал–рідина, що вимірюється у Дж/см², а через S (у см²) – сумарну поверхню кристалічного зародка, то добуток σS характеризуватиме зазначене підвищення термодинамічного потенціалу.

Загальна зміна вільної енергії у цьому випадку становитиме:

$$\Delta F = -V \Delta f_v + \sigma S. \quad (2.7)$$

Перший член цього рівняння характеризує зміну об'ємної енергії (її зменшення), а другий – поверхневої (її збільшення). Зародок може зберігатися і в подальшому зростати тільки за умови зниження загальної вільної енергії.

Це означає, що повинен існувати певний критичний розмір зародка, нижче якого співвідношення поверхні і об'єму для малих частинок досить велике, щоб могла виконуватися наведена вище умова. Коли ж зародок досягає критичного розміру, його об'ємна енергія за абсолютною величиною буде переважати поверхневу. Подальше зростання зародка приводить до зменшення загальної вільної енергії системи (рис. 2.4).

Якщо припустити, що зародок має сферичну форму (це припущення довільне і не принципове, але зручне для подальших

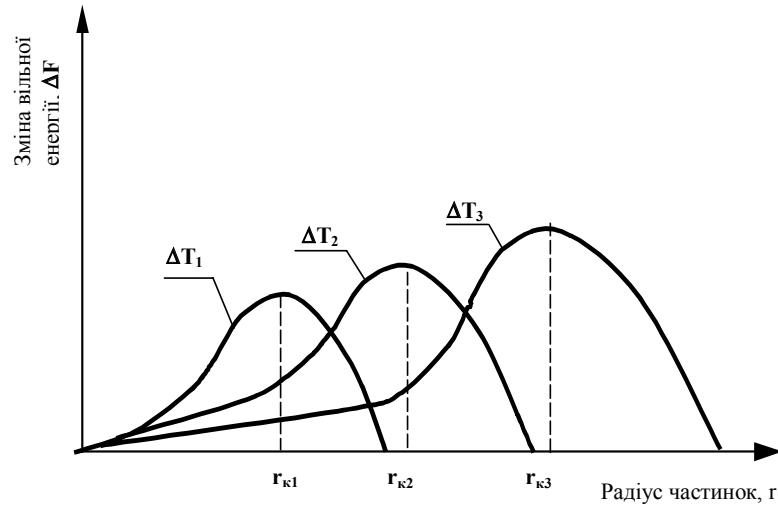


Рис. 2.4. Зміна вільної енергії ΔF металу залежно від радіуса r частинок для різних ступенів переохолодження ΔT (обчислень), рівняння (2.7) набуває вигляду:

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_V + 4\pi r^2 \sigma, \quad (2.8)$$

де r – радіус зародка.

Перша складова цього рівняння пропорційна r^3 , а друга – r^2 . При невеликому значенні r величина ΔF зростає, бо переважає збільшення поверхневої енергії. При великому r ΔF зменшується внаслідок зростання абсолютного значення першої складової.

Дослідження рівняння (2.8) на екстремум показує, що при критичному значенні радіуса зародка r_k приріст вільної енергії досягає максимуму, а перша похідна вільної енергії за радіусом частинки повинна дорівнювати нулю. Останнє дозволяє розрахувати r_k та відповідне значення приросту вільної енергії системи при утворенні зародка критичного розміру ΔF_k :

$$d(\Delta F)/dr = -4\pi r^2 \Delta f_V + 8\pi r \sigma. \quad (2.9)$$

Прирівнюючи до нуля це співвідношення для $r=r_k$, знайдемо критичний радіус зародка:

$$r_k = 2\sigma / \Delta f_V. \quad (2.10)$$

Підставляючи значення критичного радіуса зародка у рівняння (2.8), одержимо:

$$\Delta F_k = -\frac{32}{3}\pi \sigma^3 / \Delta f_V^2 + 16\pi \sigma^3 / \Delta f_V^2 = \frac{16}{3}\pi \sigma^3 / \Delta f_V^2. \quad (2.11)$$

Таким чином, ΔF_k становить $1/3$ поверхневої енергії утворення зародка критичного розміру:

$$\Delta F_k = \frac{1}{3} \sigma S. \quad (2.12)$$

Тоді загальна зміна вільної енергії при виникненні критичного зародка дорівнює $1/3$ роботи утворення його поверхні, тобто системі не вистачає саме цієї кількості енергії. Вказаний дефіцит перекривається енергетичними флуктуаціями. Це означає, що флуктуації енергії є неодмінною передумовою самодовільної кристалізації.

Із збільшенням ступеня переохолодження зменшується критичний радіус зародка (рис. 2.4) та знижується приріст вільної енергії при його утворенні.

2.2.2. Кінетичні умови кристалізації

Термодинаміка кристалізації зумовлює її кінетику. Під час перетворення рідини на тверде тіло в ізотермічних умовах на макроскопічному рівні визначальне значення має швидкість кристалізації. Остання ж, у свою чергу, залежить від параметрів кристалізації на мікроскопічному рівні.

Д.Чернов показав, що на цьому рівні кристалізація складається з двох етапів: *утворення зародків* (центрів кристалізації) та *росту кристалів* з цих центрів. Обидва етапи характеризуються власними швидкостями, які й становлять основні параметри кристалізації.

Швидкість утворення зародків n визначається кількістю зародків, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу і має розмірність $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Лінійна швидкість росту кристалів s визначає зміну їх лінійних розмірів за одиницю часу і має розмірність см/с .

З достатньою мірою наближення можна вважати, що в ізотермічних умовах обидві мікроскопічні швидкості кристалізації залишаються незмінними, але повинні суттєво змінюватися при зміні ступеня переохолодження рідини, тобто температури кристалізації.

Як показано вище, збільшення ступеня переохолодження приводить до зменшення r_k та ΔF_k , отже, до полегшення утворення зародків і досягнення ними критичних розмірів, тобто до збільшення швидкості утворення зародків n . Але водночас при збільшенні ступеня переохолодження рухомість атомів, яка характеризується в'язкістю середовища чи коефіцієнтом самодифузії, зменшується і це перешкоджає виникненню нових зародкових центрів, тобто швидкість утворення зародків має зменшуватися.

Таким чином, має місце суперпозиція двох факторів, що діють у протилежних напрямках, внаслідок чого швидкість утворення зародків залежно від ступеня переохолодження рідини має виразний максимум (рис. 2.5).

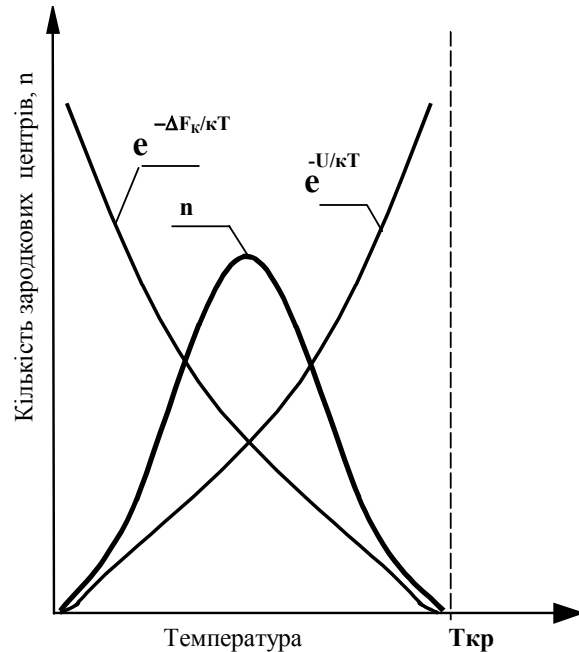


Рис. 2.5. Залежність кількості зародкових центрів від температури

За статистичними уявленнями теорії ймовірностей ця швидкість дорівнює:

$$n = K e^{-\Delta F_k / kT} e^{-U / kT}, \quad (2.13)$$

або

$$n = K e^{-(\Delta F + U) / kT}, \quad (2.14)$$

де K – коефіцієнт пропорційності; ΔF_k – величина флуктуації енергії, необхідної для утворення зародка критичного розміру; U – енергія активації, що потрібна для переходу атома з рідкої фази у тверду; k – константа Больцмана; T – температура, при якій відбувається кристалізація.

Перший співмножник рівняння (2.13) враховує зміну флуктуації енергії, що необхідна для утворення зародка критичного розміру, другий – зміну в'язкості середовища.

При зростанні ступеня переохолодження (зниженні температури) потрібні флуктуації енергії зменшуються, і перший співмножник монотонно зростає, тоді як другий невпинно зменшується завдяки збільшенню в'язкості рідини (рис. 2.5). Коли показник степеня у формулі (2.14) стане мінімальним, крива швидкості утворення зародків досягне максимуму.

Подібні криві були одержані й експериментально Г. Тамманом та іншими дослідниками при вивченні кристалізації хімічних сполук, головним чином – органічних.

На відміну від них метали кристалізуються з великою швидкістю завдяки простій будові своїх кристалічних ґраток та великій рухливості частинок, що входять до складу металу. З цих причин для металів реалізується лише початкова частина кривої, показаної на рис. 2.5, що відповідає малим ступеням переохолодження. Якщо ж переохолодити рідкий метал сильніше, кристалізація відбувається бурхливо, з виділенням значної кількості прихованої енергії, внаслідок чого метал розігрівається, і ступінь переохолодження знову зменшується.

Але охолодження рідкого металу з надвисокими швидкостями ($10^{-5} \dots 10^{-7} \text{C/c}$) дозволяє повністю пригнітити процес кристалізації, як це має місце, наприклад, у звичайному склі, і одержати так звані *аморфні метали* чи *металеві стекла*, багато властивостей яких переважають характеристики тих же металів з кристалічною структурою.

2.3. Гетерогенне (недовільне) зародкоутворення

Утворення зародків на поверхні будь-якого твердого тіла, що межує з рідиною, на відміну від розглянутого вище *гомогенного (вільного)* процесу називається *гетерогенним (недовільним)* зародкоутворенням. Воно відбувається при значно меншому переохолодженні рідини.

Полегшення зародкоутворення за наявності твердої фази має місце тоді, коли поверхневий натяг σ_2 на межі між зародком і твердою фазою менший, ніж на межі *зародок–рідина* (σ_1), тобто:

$$\sigma_2 < \sigma_1. \quad (2.15)$$

Чим менший поверхневий натяг на межі двох фаз, тим меншою буде флуктуація енергії, що потрібна для утворення зародка, отже, тим більше зародків зможе утворитися і досягти критичного розміру. Саме цим і пояснюється те, що гетерогенне зародкоутворення відбувається при меншому переохолодженні рідини.

Потрібні для цього сторонні тверді частинки – неметалеві включення, інтерметалічні сполуки тощо майже завжди наявні у рідкому металі. Крім того, роль підкладки для гетерогенного утворення зародків можуть відігравати стінки виливниці або ливарної форми.

Поверхневий натяг на межі між підкладкою і зародком тим менший, чим більш схожою є їх кристалічна структура. Будова підкладки повинна відповідати щодо металу, який кристалізується, принципу структурної та розмірної відповідності, сформульованому П. Данковим і С. Конобеєвським:

Перетворення на поверхні твердого тіла відбувається так, щоб конфігурація атомів вихідної твердої фази зберігалася (або майже зберігалася) і в новій твердій фазі. Гратки старої і нової фаз при цьому спрягаються подібними кристалічними площинами, параметри яких відрізняються мінімально.

Відповідно до цього принципу, зародок кристалографічно орієнтується щодо частинки підкладки. Наприклад, домішки титану в алюмінії (менше 0,15 % Ti) сприяють утворенню дрібних частинок $TiAl_3$, рівномірно розподілених у розплаві. Ці частинки поліпшують зародкоутворення, оскільки їх тетрагональна ґратка добре спрягається з ГЦК-ґраткою алюмінію за площинами $\{001\}$.

Тріщини та мікропори на поверхні частинки-підкладки також поліпшують гетерогенне утворення зародків.

Якщо ж кристалічні будови підкладки та зародка значною мірою відрізняються одна від одної, поверхневий натяг між ними буде великим, і у випадку, коли $\sigma_2 > \sigma_1$, частинка домішки не відіграватиме роль підкладки.

Кількість зародків, що недовільно виникають, залежить не лише від кількості та природи частинок домішок, але й від температури рідкого металу. Його перегрівання знижує швидкість гетерогенного зародкоутворення як за рахунок часткового розчинення (розплавлення) цих частинок, так і завдяки їх дезактивації. Під останньою розуміють зміну природи сторонніх включень, складу та стану їхньої поверхні і, як результат, їх активності.

Викладене вище свідчить, що процесом зародкоутворення як гомогенним, так і гетерогенним можна керувати, свідомо збільшуючи чи зменшуючи його швидкість. У першому випадку закристалізований метал буде дрібнозернистим, у другому – крупнозернистим. Бажаним є перший варіант, оскільки у дрібнозернистого металу більшість властивостей виявляються вищими.

Керування процесом кристалізації називається *модифікуванням*. Існує декілька його варіантів. Так, при введенні у рідкий метал поверхнево-активних речовин, що знижують поверхневий натяг на межі *рідина–зародок*, полегшується гомогенне (довільне) зародкоутворення. В іншому випадку у рідкий метал вводять нерозчинні тверді

частинки з відповідною кристалічною структурою для полегшення гетерогенного (недовільного) утворення зародків. Також рідкий метал можна перегрівати для дезактивації сторонніх частинок, унеможливаючи гетерогенне зародкоутворення, підвищена ж внаслідок перегрівання швидкість охолодження призводить до більшого переохолодження рідини і, отже, до збільшення швидкості гомогенного утворення зародків.

Модифікування дозволяє змінити не лише розміри зерен металу, але й їх форму – так одержують, наприклад, чавун з кулястим графітом. Модифікування силумінів докорінно змінює їх фазовий склад і структуру, а отже, і властивості.

2.4. Ріст кристалів

При зниженні температури рідкого металу нижче за T_s у ньому утворюються зародки кристалів, які ростуть шляхом приєднання атомів з рідини. Атому 1 на рис. 2.6, а, на відміну від атомів 2 і 3, важко втриматися на грані, що росте. Дійсно, при приєднанні атома 2 збільшення поверхні кристала удвічі менше, ніж для атома 1, що визначає менші енергетичні витрати. Приєднання ж атома 3 є найбільш вигідним, бо тут майже не потрібно утворення додаткової міжфазної поверхні поділу і виникнення енергетичної флуктуації.

З цих причин до гладенької поверхні грані, що росте (рис. 2.6, б), з рідини приєднуються не поодинокі атоми, а цілі їх угруповання у вигляді так званого двовимірного зародка. Такий зародок буде стійким, якщо його розміри перевищуватимуть критичні.

Нехай двовимірний зародок у плані має форму квадрата зі стороною a і товщиною b в один атомний шар. Тоді зміна при цьому вільної енергії системи становитиме:

$$\Delta F = -a^2 b \Delta f_v + 4ab\sigma. \quad (2.16)$$

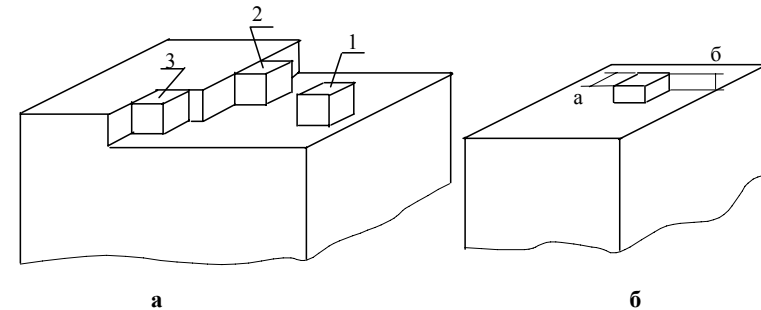


Рис. 2.6. Схема приєднання до грані зростаючого кристала окремих атомів (а) та двовимірного зародка (б)

Слід зазначити, що при обчисленні площі міжфазної поверхні поділу враховуються лише площі чотирьох бокових граней двовимірного зародка ($4ab$), а площі обох його торцевих граней не враховуються, оскільки не збільшують уже існуючу поверхню поділу фаз.

$\Delta F=0$, якщо $a=0$. Із збільшенням a перша складова цього рівняння, яка відповідає зменшенню вільної енергії системи за рахунок фазового переходу, зростає пропорційно a^2 . Друга ж складова, що характеризує збільшення вільної енергії за рахунок роботи утворення додаткової поверхні поділу фаз, зростає пропорційно a . Отже, характер зміни функції $\Delta F=f(a)$ буде подібним до відповідного графіка (рис. 2.4) для тривимірного зародка.

Дослідження цієї функції на екстремум дозволяє знайти критичний розмір двовимірного зародка:

$$\alpha_k = 2\sigma/\Delta f_v. \quad (2.17)$$

Підставляючи це значення α_k у формулу (2.16), знайдемо максимальне збільшення вільної енергії системи у момент досягнення двовимірним зародком критичного розміру:

$$\Delta F_k = -4\sigma b/\Delta f_v + 8\sigma b/\Delta f_v = 4\sigma b/\Delta f_v, \quad (2.18)$$

або

$$\Delta F_k = 1/2 \sigma S_{K_0}. \quad (2.19)$$

Отже, дефіцит енергії системи при утворенні двовимірного зародка начебто більший, ніж при утворенні тривимірного, де системі не вистачає третини роботи утворення зародка критичного розміру (див. формулу (2.12)). Насправді ж, усе якраз навпаки, оскільки у формулу (2.19) входить лише невелика частина загальної поверхні двовимірного зародка, а в (2.12) – вся ця поверхня. Це, у свою чергу, означає, що для досягнення критичного розміру двовимірним зародком потрібна значно менша флуктуація енергії, ніж для тривимірного зародка, і менший ступінь переохолодження рідини.

Наведені вище міркування щодо залежності швидкості зародкоутворення n від ступеня переохолодження ΔT залишаються справедливими і для лінійної швидкості росту кристалів c . Крива функції $c=f(\Delta T)$, подана на рис. 2.7, має той самий вигляд, що й для швидкості зародкоутворення (рис. 2.5). Але у першому випадку максимум c , як впливає з викладеного вище, досягається при менших значеннях ступеня переохолодження ΔT .

За теоретичними розрахунками А. Колмогорова, в ізотермічних умовах кристалізації (при сталих значеннях ΔT і T_S) рідини об'ємом V_0 між її кількістю V та, що закристалізувалася за час τ , і параметрами кристалізації n і c є певний зв'язок:

$$V\phi = V_0 1 - \exp_{-pn^3\phi^{4/3}} \quad (2.20)$$

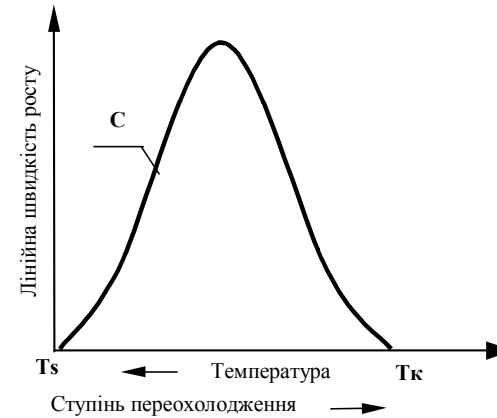


Рис. 2.7. Залежність лінійної швидкості росту від температури кристалізації

а макроскопічна швидкість кристалізації $dV/d\tau$, як виходить з цього рівняння, становитиме:

$$dv/d\phi = 4/3 \text{ пнс } \phi^3 V_0 \exp_{-1/3 \text{ пнс } \phi^4} \quad (2.21)$$

Оскільки макроскопічна (об'ємна) швидкість кристалізації $dV/d\tau$ пропорційна пнс^3 , вона так же залежить від ступеня переохолодження, як n і c .

Якщо замість швидкості кристалізації $dV/d\tau$ скористатися як параметром кристалізації її тривалістю τ залежно від температури перетворення, одержимо так звану *C-подібну криву* (рис. 2.8). Вона характеризує цей фазовий перехід, що відбувається в ізотермічних умовах при різних температурах.

Як зазначено вище, висока кристалізаційна здатність металів не дозволяє досягти їх значного переохолодження у звичайних умовах кристалізації. Тому для них, на відміну від органічних та інших сполук, реалізуються лише ліві, початкові частини кривих залежності n і c від ΔT , а на діаграмі кінетики кристалізації – тільки її верхня частина.

2.5. Форма і розміри кристалів

На форму і розміри кристалів впливають умови кристалізації, а саме: ступінь перегрівання і переохолодження, напрямок тепловідведення, наявність домішок, окислення металу, тертя його об стінки форми, а також природа самого металу.

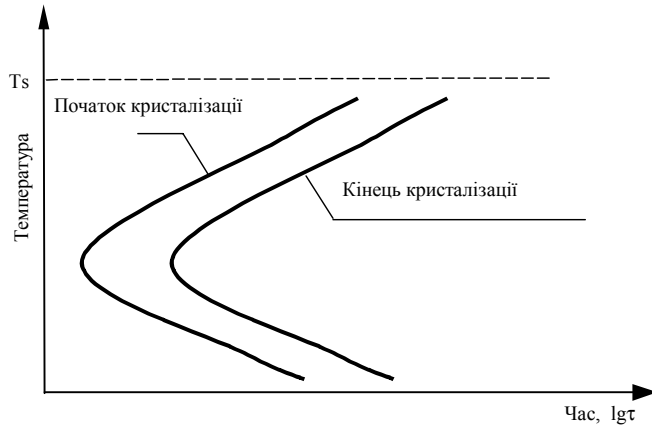


Рис. 2.8. С-подібна діаграма кінетики кристалізації

Складність урахування дії цих факторів посилюється неоднорідністю рідини, нерівномірністю її температури. Остання обставина зумовлює концентраційні та конвекційні потоки в рідині, які теж ускладнюють умови кристалізації.

Головним же фактором, що впливає на процес кристалізації, слід вважати ступінь переохолодження, який визначається швидкістю охолодження рідкого металу: чим більша остання, тим більший ступінь переохолодження.

Г. Тамман вивчав вплив ступеня переохолодження на параметри n і c кристалізації деяких органічних речовин. При переохолодженні до температури T_1 (рис. 2.9) швидкість утворення зародків невисока, тоді як швидкість росту кристалів є значною. У цих умовах з невеликої кількості зародків досить швидко виростуть великі кристали, тобто утвориться крупнозерниста структура. Навпаки, при температурі T_2 , де n велика, а c мала, із багатьох зародків відносно повільно ростимуть численні кристали. Але два сусідні кристали ростуть доти, поки вони не зіткнуться один з одним, після чого ріст обох припиняється. Зрозуміло, що в таких умовах утвориться дрібнозерниста структура.

За теорією Таммана, кількість зерен N пропорційна швидкості утворення центрів кристалізації n і обернено пропорційна швидкості росту c :

$$N = kn/c, \quad (2.22)$$

де k – сталий коефіцієнт.

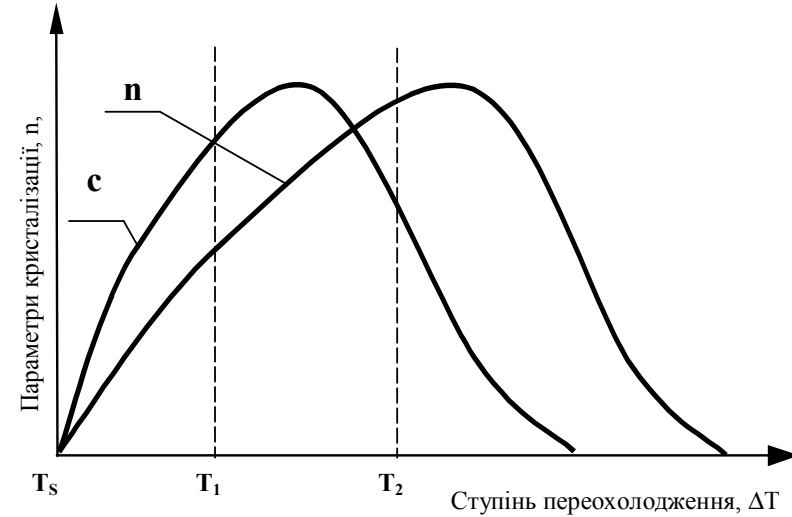


Рис. 2.9. Параметри кристалізації залежно від ступеня переохолодження

Для металів розмір їх зерна значною мірою впливає на механічні та інші їх властивості. Так, дрібнозернистий метал характеризується більш високими в'язкістю та пластичністю, ніж крупнозернистий.

Форма кристалів визначається *принципом Гіббса–Кюрі–Вульфа* (законом Вульфа–Кюрі):

Мінімум поверхневої енергії при заданому об'ємі багатогранника досягається при такому взаємному розташуванні його граней, коли вони віддалені від однієї й тієї ж точки на відстані, пропорційні їх питомим поверхневим енергіям.

Згідно з цим принципом, поверхнева енергія кристала, що росте, $\sum \sigma_i S_i$ повинна бути мінімальною, а для цього має виконуватися співвідношення:

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \sigma_3/h_3 = \dots = \sigma_i/h_i, \quad (2.23)$$

де σ_i – питома поверхнева енергія i -ї грані, що чисельно збігається з поверхневим натягом на ній; h_i – відстань i -ї грані від центру кристала.

Звідси випливає, що грані з більшим поверхневим натягом при рості кристала повинні переміщуватися швидше, ніж інші, і у процесі росту мають зменшувати свою площу і навіть зовсім зникати (заростати).

Кристал, що вільно росте у рідині, без перешкод з боку своїх сусі-

дів, зберігає правильну геометричну форму, ограничену гранями з найменшим поверхневим натягом. Це означає, наприклад, що метали з ГЦК-раткою матимуть форму не куба, а октаедра, оскільки саме на площинах октаедра $\{111\}$ поверхневий натяг найменший, бо ці площини є найбільш щільноупакованими і їх відповідні характеристики переважають ті самі показники для площин куба $\{100\}$.

Отже, рівноважною формою кристала, яка формується в умовах повільного охолодження, є поліедрична. За умов прискореного охолодження, нарівні з щільноупакованими, виникають грані з менш щільним пакуванням і більшим поверхневим натягом, що сприяє утворенню дендритних, пластинчатих, голчастих та інших кристалів, але найчастіше – *дендритних*.

Дендритна форма кристалів є наслідком анізотропії їх росту, коли головні та бічні осі дендритів ростуть у певних кристалографічних напрямках. Так, для металів з ГЦК-раткою на перших етапах їх росту виникають шість паростків у трьох взаємно перпендикулярних напрямках (рис. 2.10, а, б). Ці паростки згодом перетворюються на головні осі дендрита – осі першого порядку. Водночас з їх подовженням, перпендикулярно до них відростають осі другого порядку, на яких, у свою чергу, утворюються *осі (гілки) третього порядку* (рис. 2.10, в).

Напрямок розвитку дендритних кристалів або, як їх ще називають, *дендритних колоній*, визначається не лише анізотропією швидкості росту, а й напрямком тепловідведення. Дендрити ростуть у напрямку, протилежному останньому або, під невеликим кутом до нього.

При подальшій кристалізації, коли рідини залишається уже небагато, проміжки між осями дендритів заповнюються дрібними кристалами іншої форми, особливо при уповільненні охолодження металу, що кристалізується. Але навіть невеликої кількості домішок, абсорбованих гілками дендритів, досить, щоб дендритна структура була виявлена при мікроскопічному дослідженні, а часто – й неозброєним оком.

При будь-якому виді обробки тиском крупні, розгалужені дендритні кристали ламаються, і дендритна структура зникає. Зберегтися вона може лише в литому металі, який не зазнавав обробки тиском. Отже, *дендритна структура є характерною ознакою литого металу*, чий властивості, як відомо, поступаются властивостям деформованого металу.

2.6. Будова металевго зливка

Металевий зливко найчастіше складається з трьох зон: дрібних

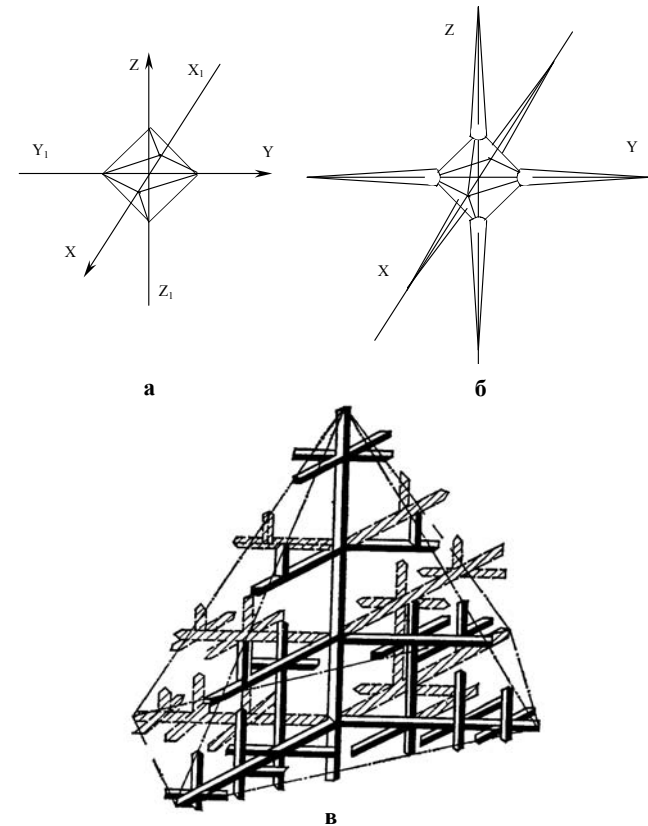
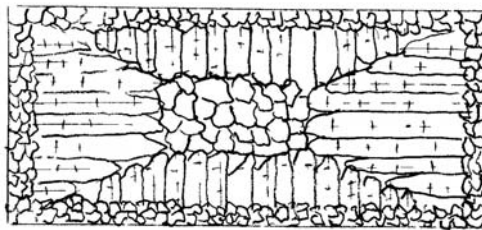


Рис. 2.10. Схема утворення дендритного кристала (за К. Буніним)

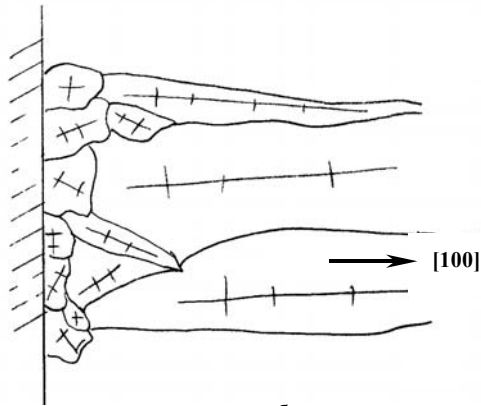
кристалів на поверхні, крупних стовпчастих кристалів та рівновісних зерен у середині зливка (рис. 2.11, а).

Дрібнозерниста поверхнева зона товщиною у декілька міліметрів виникає при швидкому твердненні дуже переохолодженої рідини біля поверхні холодної виливниці (ливарної форми). В умовах тертя металу об стінки форми і високого ступеня переохолодження виникає багато зародків, які ростуть відносно повільно. До того ж ріст цих кристалів і взагалі усієї першої зони досить швидко припиняється завдяки виділенню великої кількості прихованої теплоти кристалізації.

Зона стовпчастих кристалів складається із зерен, які дуже витягнені у напрямку центру зливка. Довжина цих зерен (дендритів) може змінюватися у досить широких межах – від 1 до 10 см. Їх



а



б

Рис. 2.11. Класичні зони кристалів у зливку (а),
формування стовпчастих кристалів (б)

утворенню сприяє висока швидкість охолодження та спрямоване відведення тепла при ще досить високому ступені переохолодження. Оскільки тепловідведення тепер уже чітко спрямоване перпендикулярно стінці виливниці, переважно ростуть ті кристали, у яких максимальна швидкість росту за напрямком збігається з напрямком відведення тепла або близька до нього (рис. 2.11, б). Для металів з кубічними ґратками, у тому числі для сталі, стовпчасті кристали ростуть переважно у напрямку [100].

При швидкому охолодженні невеликих за поперечним перерізом зливків та виливків спостерігається *транскристалізація* – проростання стовпчастих кристалів до самого центру зливка. Третя зона кристалів тут відсутня.

У більш загальному випадку в середині зливка формується зона рівновісних дезорієнтованих зерен полігональної форми, розміром від 1 до 10 мм. Ця зона утворюється в умовах малої швидкості охолод-

ження і малого ступеня переохолодження за відсутності спрямованого відведення тепла.

Розміри кожної з трьох зон, як і розміри кристалів у них, залежать від форми і розмірів зливка, конструкції та матеріалу виливниці, температури та хімічного складу сплаву, що кристалізується, тощо. Наприклад, зона стовпчастих кристалів майже завжди наявна у сталевих зливках, відлитої у чавунні виливниці, адже теплопровідність чавуну набагато вища, ніж формувального піску. Товстостінна холодна виливниця значно підвищує температурний градієнт розплаву, що сприяє утворенню товстого шару стовпчастих кристалів.

Напрямок росту стовпчастих кристалів залежить ще й від форми та глибини ванни рідкого металу. Чим меншою буде глибина рідкої ванни застигаючого металу і чим більш плоскою буде її нижня поверхня, тим більшою буде осьова орієнтація стовпчастих кристалів. Це характерне для вторинних переплавних процесів – електрошлакового, плазмово-дугового тощо.

При наступній гарячій обробці тиском зливків з великою зоною стовпчастих кристалів у місцях їх зіткнення можуть виникати тріщини. Тому для малопластичних матеріалів запобігають виникненню зони стовпчастих кристалів. Підбираючи товщину стінки виливниці та її температуру, можна одержати зливки без стовпчастих кристалів. Цьому сприяє також одночасне утворення великої кількості центрів кристалізації: відцентрова відливка, струшування металу, додавання відповідних домішок тощо.

2.7. Ліквіація

Ліквіацією називається неоднорідність хімічного складу. Якщо ліквіація має місце у межах одного або декількох зерен (дендритів), її називають *мікроскопічною*. Розрізняють *внутрішню*- та *міжзеренну* мікроскопічну ліквіацію. Перша зумовлена тим, що внутрішні об'єми зерен, які утворюються на початку їх росту, збагачені більш важкотопкими компонентами порівняно з їх периферійними шарами. Міжзеренна (міждендритна) ліквіація своїм походженням зобов'язана, власне, тому самому явищу, але у межах декількох дендритів: їх осі містять у собі менше легкотопких домішок, ніж міжосьові проміжки.

Макроскопічна ліквіація охоплює увесь зливки чи виливок. Вона може бути *зональною* та за *густиною*. У першому випадку вміст домішок у різних зонах зливка виявляється неоднаковим. Найчистішою

є поверхнева (кіркова) зона зливка, більш забрудненою – його серцевина, оскільки легкотопкі домішки поступово накопичуються в рідині, що ще не закристалізувалася. Така зональна ліквідація називається *прямою*. Найбільше забруднення спостерігається на межі другої і третьої зон зливка, а оскільки ця межа проходить по твірній деякого конуса і нагадує вуса, що звисають донизу, це явище називають *конічною сегрегацією, або вусами*.

Зворотною зональною ліквідацією називається збагачення поверхневих зон зливка легкоплавкими компонентами сплаву та домішками. Вона може мати місце при великому інтервалі кристалізації сплаву у процесі швидкого охолодження. Ступінь її тим більший, чим більші розміри зливка та перегрівання рідкого металу. Найчастіше зворотна зональна ліквідація спостерігається в олов'янистих бронзах та алюмінієво-мідних сплавах. Її причинами можуть бути, по-перше, видавлювання рідини по мікропорах між дендритами назовні зливка внаслідок виділення газів, стиснення кірки тощо; по-друге, більший ступінь переохолодження поверхневих шарів зливка.

Окремим видом є газова ліквідація – засмоктування збагаченої домішками рідини у газові бульбашки внаслідок утворення там розрідження у процесі охолодження.

Ліквідація за густиною, як зрозуміло із самої її назви, зумовлена різною густиною фаз, що кристалізуються у сплавах. Її можна запобігти або зменшити, підвищуючи швидкість охолодження сплаву, струшуючи його у процесі кристалізації або додаючи відповідні легуючі елементи.

2.8. Усадка при кристалізації

Рідкий метал має більший об'єм, ніж твердий, тому кристалізація супроводжується зменшенням об'єму, яке називається *усадкою*. Якщо виливниця заповнена рідким металом доверху, то при кристалізації у тій її частині, де твердіння відбувається в останню чергу, утворюється порожнина – так звана *усадочна раковина*. Навколо неї звичайно концентруються домішки, мікро- та макropорожнини, газові бульбашки.

Форма, розміри та розташування усадочної раковини визначаються температурою рідкого металу, способом його заливання, формою виливниці, умовами охолодження металу при кристалізації. Її розміри будуть тим більшими, чим вища температура рідкого металу та чим швидше відбувається його заливання.

Для того, щоб сконцентрувати усадочну раковину у верхній (го-

ловній) частині зливка, доводиться відрізати та відправляти на переплавлення меншу його частину – так забезпечують більш швидке охолодження його нижньої частини. З цією метою стінки виливниці поступово потовщують донизу, а на верхню її частину ставлять спеціальну надставку, стінки якої футеровані теплоізолювальною вогнетривкою цеглою.

В осевій частині зливка розташовується також *усадочна пористість*. Більшість цих пор при наступній прокатці заварюється, але неметалеві включення на поверхні пор перешкоджають цьому, що може призвести до розшарування прокату. Протяжність ділянки осевої пористості зменшується при зменшенні співвідношення висоти зливка та його середнього діаметра, а також при збільшенні маси надставки на виливниці.

2.9. Гази та газові бульбашки

Рідкий метал містить значну кількість розчинених газів. Вони поглинаються металом з пічної атмосфери та повітря; утворюються при хімічних реакціях у процесі плавлення; можуть бути механічно захоплені струменем рідкого металу під час розливання; нарешті, утворюються при взаємодії рідкого металу з обмазкою виливниці. У рідкій сталі та сталевих зливках найчастіше наявні такі газы, як CO, H₂, N₂, CO₂, CH₄.

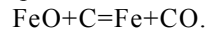
Оскільки розчинність газів зменшується при зниженні температури, вони виділяються під час кристалізації. Однак частина розчинених газів залишається і у твердому металі – в порах та бульбашках.

Частина цих пор і бульбашок розташовується недалеко від поверхні зливка – в зоні стовпчастих кристалів, решта – у середній його частині. Пояснюється це тим, що утворення та ріст стовпчастих кристалів відбувається повільніше, ніж поверхневої, кіркової зони, і газы тут встигають виділитися. Водночас стовпчасті кристали, що ростуть, перешкоджають газовим бульбашкам вийти на поверхню зливка, тому в нижній частині зливка бульбашок більше, ніж у середній чи верхній.

Кількість газових бульбашок збільшується з підвищенням температури рідкого металу та його газонасиченості.

Інтенсивне утворення газових бульбашок відбувається при кристалізації сплавів на основі тих металів, оксиди яких можуть відновлюватися яким-небудь з компонентів сплаву з утворенням газоподібних сполук. Типовим прикладом такого газовиділення є так зване кипіння сталі: у киплячій сталі, що не розкислена до розливання яким-небудь

сильним відновлювачем (кремнієм, алюмінієм, титаном), відбувається інтенсивне виділення газів за реакцією:



Кипляча сталь майже не має усадочної раковини, при її кристалізації не потрібна надставка на виливницю. Але при прокатці її на поверхню виходять газові бульбашки, багато з яких мають окислену поверхню. Це призводить до утворення великої кількості розкраних плівок та так званих *волосовин*. Через це киплячу сталь використовують для дешевих, масових виробів. Для виробів відповідального призначення використовують добре розкислену спокійну сталь. Остання має добре розвинену усадочну раковину при невеликій кількості пор і газових бульбашок.

Отже, існують як усадочні пори, так і пори газового походження, але у всіх них містяться гази. При накопиченні газів та їх переході з атомарного у молекулярний стан розвивається високий тиск. Це призводить до швидкого зростання пор і утворення внутрішніх тріщин – так званих *флоків*. Останні є непоправним браком металу.

Сучасна техніка фасонного лиття дозволяє впливати на характер пор і бульбашок і керувати розподілом пористості у відливці. Для цього проводять рафінування металу від газів або запобігають їх виділенню за допомогою швидкого охолодження чи кристалізації під тиском.

2.10. Неметалеві включення

До дефектів, що порушують суцільність сталі, належать також неметалеві включення. Вони можуть бути різного походження, відрізняються за своїм складом і розмірами.

Неметалеві включення виникають при кристалізації сталі внаслідок заплутування у металі частинок шлаку та продуктів розкислення, роз'їдання металом футеровки печі, жолоба і ковша та як продукти реакцій (переважно оксиди та нітриди).

За хімічним складом розрізняють такі включення: оксиди заліза й алюмінію (FeO , Al_2O_3), нітриди (AlN , TiN), сірчані сполуки (MnS , FeS) і шлаки ($\text{mFeO} \cdot \text{nSiO}_2$ та інші).

Деякі включення у рідкій сталі відіграють роль підкладки при недовільній кристалізації.

Шкідливо впливають на механічні властивості тверді та крихкі включення, що розташовуються по межах зерен. Вони можуть бути також місцями зародження тріщин.

Для підвищення чистоти металу по неметалевих включеннях

можна використати їх розплавлення, ретельне розкислення, підвищення рідкотекучості металу та шлаку, достатню витримку металу в печі та ковші перед його розливанням.

Використання вторинних переплавних процесів (вакуумно-дугового, електрошлакового, плазово-дугового) дозволяє одержати метал, майже не забруднений неметалевими включеннями.

2.11. Вторинні переплавні процеси та неоднорідність литого металу

Протягом останніх років у зв'язку з необхідністю одержання сталі підвищеної якості набули поширення такі процеси, як електрошлаковий, вакуумно-дуговий переплав, вакуумно-дуговий переплав у змінних фізичних полях, електронно-променевий та плазово-променевий переплав, а також процеси позапічної обробки рідкого металу синтетичними шлаками, вакуумуванням, продуванням інертними газами, вібрацією тощо.

Унаслідок додаткового теплового, хімічного, електромагнітного та іншого впливу на рідку сталь змінюються її властивості. Підвищуються її кінематична в'язкість, густина, поверхневий натяг. Водночас зростає рідкотекучість, що дозволяє розливати сталь при нижчих, ніж звичайно, температурах. Відповідно підвищується пластичність та інші службові характеристики металу.

Така зміна властивостей, як зауважує Б.Баум, пов'язана не тільки зі зниженням вмісту газів, шкідливих домішок, неметалевих включень. Використання переплавних процесів і позапічних методів впливає на фізичну природу рідкого металу, приводить до стабілізації його структури, наближає локальний порядок у розташуванні атомів-компонентів до рівноважного.

Після переплавних процесів метал як в осях дендритів, так і в міжвісних ділянках характеризується підвищеною густиною, більш рівномірним розподілом та меншою густиною точкових і лінійних дефектів. Отже, поліпшується його макро- і мікроструктура.

Розділ 3

ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ ТА
РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ

3.1. Пружна та пластична деформація

Під дією прикладених ззовні сил метал, як і будь-яке тверде тіло, змінює свою форму та розміри. Їх зміна називається *деформацією*.

При малих ступенях деформації діє відомий закон Гука:

$$\sigma = \varepsilon E, \quad (3.1)$$

де σ – напруження; ε – відносна деформація; E – модуль пружності.

Метал при цьому деформується пружно: атоми зміщуються з положень рівноваги у кристалічній ґратці (рис. 3.1), відстані між ними змінюються, в результаті чого порушується баланс сил притягання a та електростатичного відштовхування b і виникає рівнодіюча сила c , яка намагається повернути атом у положення рівноваги n . Сума вказаних сил, які діють на усі зміщені атоми, розташовані на одиниці площі поперечного перерізу металу, називається *напруженням*:

$$\sigma = P/S, \quad (3.2)$$

де σ – напруження; P – зовнішнє навантаження; S – площа поперечного перерізу.

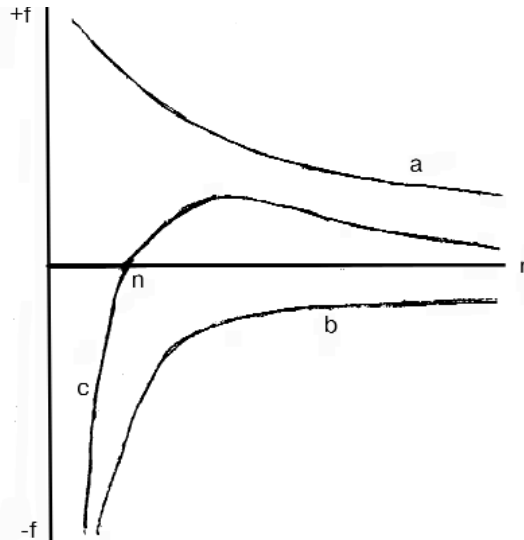


Рис. 3.1. Сили, що діють на два атоми

Поки не перевищена *границя пружності* $\sigma_{\text{пруж}}$, після зняття зовнішнього навантаження кожен атом повертається у положення рівноваги, а пружні деформації та напруження обертаються на нуль. Структура металу при цьому не змінюється.

Слід зауважити, що визначення границі пружності $\sigma_{\text{пруж}}$ досить тривале і трудомістке, тому на практиці замість неї визначають або границю пропорційності $\sigma_{\text{пр}}$ або границю текучості, фізичну σ_m чи умовну $\sigma_{0.2}$. Але $\sigma_{\text{пруж}}$ менша від усіх них.

Коли напруження в металі перевищать границю пружності, закон Гука стає непридатним, виникає *необоротна*, або *залишкова деформація*, яка зростає зі збільшенням навантаження аж до руйнування металу. Пружна деформація при цьому зберігається і навіть збільшується. Процес, який спричиняє залишкові зміни у металі, називається *пластичною деформацією*.

Ні чисте всебічне розтягання, ні стиснення не дають залишкової деформації. Єдиним типом навантаження, здатним спричинити залишкове зміщення атомів щодо один одного без порушення зв'язку між ними, є навантаження зсуву. *Зсувна деформація* полягає у організованому переміщенні окремих частин кристала (*ковзання*) або групи його атомних площин (*двійникування*), в результаті якого кристал і все тіло витягається уздовж напрямку дії зовнішньої сили при відповідному зменшенні поперечних розмірів.

3.2. Дотичні напруження у кристалі

Не варто думати, що залишкова деформація може бути викликана виключно зсувними навантаженнями, а не розтягувальними або стискувальними. Але в цих випадках ефективною є лише та частина зовнішнього навантаження, та її складова, що відповідає силам зсуву і створює у кристалі *дотичні напруження*.

Будь-яке зовнішнє навантаження P може бути розкладено (рис. 3.2) на дві складові: нормальну N та дотичну K . Складова N перпендикулярна площині ковзання, вона створює нормальні напруження і спричинює пружну деформацію. Складова K лежить у площині ковзання і є силою зсуву, яка створює дотичні напруження та спричинює пластичну деформацію.

Якщо позначити через A площу поперечного перерізу кристала, то площа площини ковзання S :

$$S = A / \cos \theta, \quad (3.3)$$

де θ – кут між напрямком зовнішнього навантаження та нормаллю до площини ковзання.

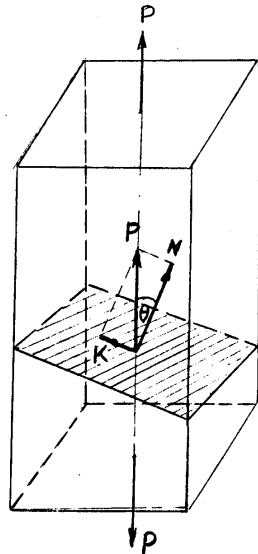


Рис. 3.2. Розкладення сили у кристалі

Водночас складова K сили P:

$$K = P \sin \theta. \quad (3.4)$$

Тоді дотичне напруження σ :

$$\sigma = K/S = P/A \sin \theta \cos \theta = P/2A \sin 2\theta. \quad (3.5)$$

Звідси випливає, що дотичне напруження $\sigma=0$, коли $\sin 2\theta=0$, тобто при $\theta=0^\circ$ або $\theta=90^\circ$.

Максимальне ж дотичне напруження становитиме:

$$\sigma_{\max} = P/2A = 0,5 \sigma_{\text{розтягн}} (\sigma_{\text{стисн}}). \quad (3.6)$$

Воно досягає свого максимуму при $\sin 2\theta=1$, тобто коли $\theta=45^\circ$.

Отже, при розтяганні та стисненні дотичні напруження дорівнюють нулю у площинах, паралельних та перпендикулярних осі розтягання (стиснення), та досягають максимуму, що дорівнює половині величини напружень розтягання чи стиснення у площинах, розташованих під кутом 45° до осі розтягання (стиснення). Такі площини називаються *площинами найлегшого зсуву*.

3.3. Системи ковзання у кристалах

Унаслідок сильної анізотропії властивостей кристалів ковзання в них можливе лише уздовж деяких кристалографічних площин, які визначаються виключно геометрією кристалічної ґратки, та в деяких певних напрямках, що лежать у цих площинах.

У будь-якому кристалі є одна або декілька систем площин, у яких атоми упаковані щільніше, ніж у будь-яких інших. У цих площинах є також певні напрямки, уздовж котрих відстані між атомами мінімальні. Там, де ці відстані мінімальні, тяжіння між атомами буде максимальним. Отже, у кристалі є *площини та напрямки максимальної міцності*.

Ковзання звичайно відбувається паралельно цим площинам та напрямкам, оскільки при цьому досягається мінімальне порушення правильності у розташуванні атомів, причому незалежно від виду макроскопічної деформації.

Взагалі, можливі площини ковзання лише випадково можуть бути орієнтовані паралельно площині, де дотичні напруження максимальні. Тому площини, по яких відбувається ковзання в металі, що підданий розтяганню чи стисненню, рідко розташовуються під кутом 45° до осі напружень. Але вони належать до системи міцних площин, у яких дотичні напруження випадково досягають максимуму. Кути ж із віссю напружень при цьому можуть бути у межах від 0 до 90° .

У гексагональній компактній (ГК) ґратці, або інакше – ґратці типу A_3 , найщільніше упакованими є площини базису $\{001\}$ та напрямки $\langle 100 \rangle$ у цих площинах. Отже, тут існує 1 система площин і 3 напрямки (без зворотних), а разом 3 системи ковзання. Це накладає певні обмеження на здатність металів з ГК-ґраткою пластично деформуватися перед настанням руйнування. Наприклад, деформація цинку можлива лише, якщо площина (001) утворює з віссю розтягання кути, більші за $10...20^\circ$, але менші за $70...80^\circ$.

ГЦК-ґратка (або ґратка типу A_1) має 12 систем ковзання, до складу яких входять 4 системи площин октаедра $\{111\}$ та 3 сім'ї діагоналей граней куба $\langle 110 \rangle$. Метал з ГЦК-ґраткою неможливо орієнтувати у просторі так, щоб у всіх площинах октаедра дотичні напруження дорівнювали нулю. Ковзання в таких металах розпочинається по площинах, які з віссю напружень утворюють кут, найближчий до 45° , потім переходить у наступну систему площин і т.д. Тому руйнуванню ГЦК-кристала завжди передують значна пластична деформація. Серед інших такі метали (алюміній, мідь, свинець, золото, срібло, платина та ін.) виділяються своєю високою пластичністю.

У ОЦК-ґратки (або ґратки типу A_2) відносно щільно упаковані площини $\{110\}$ мало відрізняються за цією характеристикою від інших, наприклад від площин систем $\{112\}$ та $\{123\}$ в α -залізі. Тут фактично можна говорити лише про напрямки щільного пакування, якими є 4 просторові діагоналі куба $\langle 111 \rangle$. У таких металів ковзання, напевно,

завжди відбувається у напрямках $\langle 111 \rangle$. Отже, ці метали мають 4 системи ковзання і за своєю пластичністю розташовуються між металами з ГЦК- та ГК-ґратками.

У інших, некомпактно упакованих, металів пластичність залежить від складності їх кристалічної будови. Так, β -олово з досить простою об'ємноцентричною ґраткою має високу пластичність, а α -марганець зі складною кубічною ґраткою типу A_{12} дуже крихкий. Метали та сполуки з іонними та ковалентними зв'язками (сурма, арсен, вісмут, α -олово, кремній, селен, телур та ін.) абсолютно крихкі.

3.4. Дислокаційний механізм ковзання

Раніше вважалося, що під дією дотичних напружень одна половина кристала водночас і одразу зміщується щодо іншої його половини на одну або інше ціле число міжплощинних відстаней. Коли ж підраховували потрібні для цього зусилля, або, інакше кажучи, теоретичну міцність, виявилось, що остання на декілька порядків величини більша за експериментально визначену міцність того ж самого металу. Наприклад, теоретична міцність заліза становить 11000, а експериментальна – усього 29 МПа.

Для усунення цього протиріччя Д. Тейлор, Е. Орован і М. Поляні запропонували скористатися теорією дислокацій. На їхню думку, ковзання є результатом утворення та переміщення дислокацій. Спрощена схема цього процесу подана на рис. 3.3.

Під дією зовнішнього навантаження півплощина 1 починає рухатися вправо і врешті-решт виходить зі зчеплення з півплощиною 1'. При подальшому русі півплощина 1 входить у зчеплення з півплощиною 2', а верхня частина останньої перетворюється на екстраплощину, тобто утворюється *позитивна лінійна дислокація*. Далі ця дислокація, подібно до естафетної палички, переходить з однієї атомної площини в сусідню, поки не вийде на межу зерна, де й зникає. Результатом її утворення та руху є зсув однієї половини кристала щодо іншої на одну міжплощинну відстань, як це передбачалося і класичною теорією ковзання. Але для утворення і руху дислокації потрібні зовсім невеликі зовнішні навантаження та створені ними напруження, які дорівнюють експериментальній міцності матеріалу.

Слід зауважити, що *дислокації є єдиним типом дефектів кристалічної будови, здатним утворюватися та множитися у процесі ковзання*.

Дислокації виникають у кристалі тоді, коли дотичні напруження

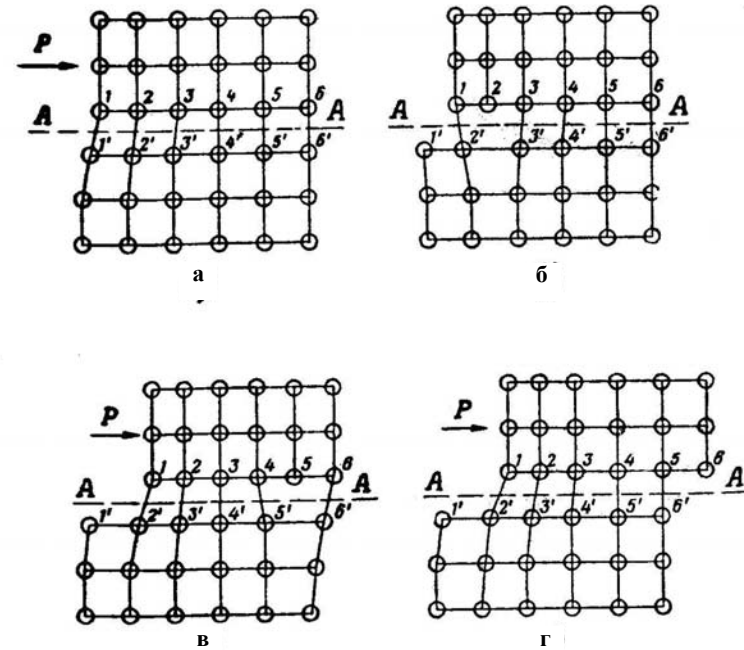


Рис. 3.3. Дислокаційна схема пластичного зсуву

перевищують границю міцності матеріалу. Вони утворюються у місцях концентрації цих напружень, якими можуть бути межі зерен та блоків, скупчення вакансій чи сторонніх атомів, порожнини та мікротріщини тощо. Але в металах є й спеціальні джерела виникнення дислокацій, на честь першовідкривачів названі *джерелами Франка–Ріда*.

3.5. Джерела Франка–Ріда

Джерело Франка–Ріда являє собою дислокацію, один або обидва кінці якої закріплені іншими, нерухомими дислокаціями, розташованими у площинах, де ковзання неможливе, наприклад, у площинах з великими кристалографічними індексами. Така дислокація здатна переміщуватися за рахунок зміни положення її іншого кінця або центральної частини. У результаті цього вона може рухатися уздовж площини ковзання під дією зовнішнього навантаження.

При збільшенні останнього дислокація DD' , закріплена на обох кінцях (рис. 3.4), спочатку вигинається у своїй центральній частині,

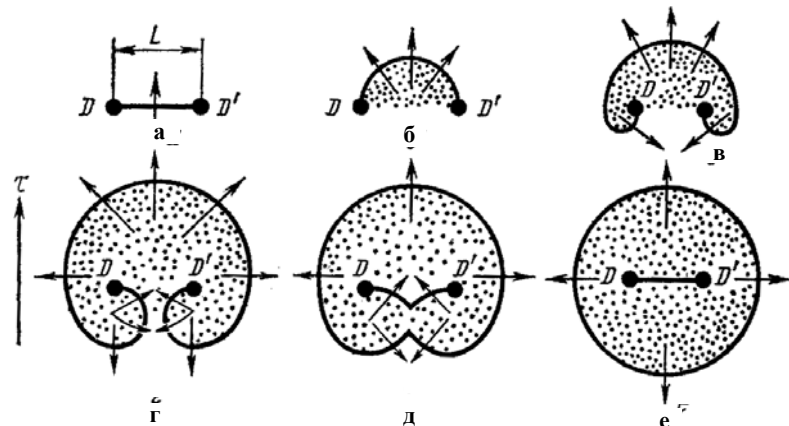


Рис. 3.4. Схема дії джерела Франка-Ріда

потім перетворюється на дві з'єднані півспіралі. При їх зближенні відбувається анігіляція, оскільки ці частини півспіралей є дислокаціями протилежних знаків. У результаті утворюється замкнений дислокаційний контур, всередині якого відтворюється первісна дислокація. Якщо зовнішнє навантаження продовжує зростати, джерело Франка – Ріда генерує другий дислокаційний контур, потім – третій, четвертий і т.д., подібно до утворення мильних бульок на кінці трубки.

Замкнений криволінійний дислокаційний контур можна розкласти на компоненти – *лінійні та гвинтові дислокації* обох знаків (рис. 3.5). Під дією зростаючого навантаження цей замкнений контур буде

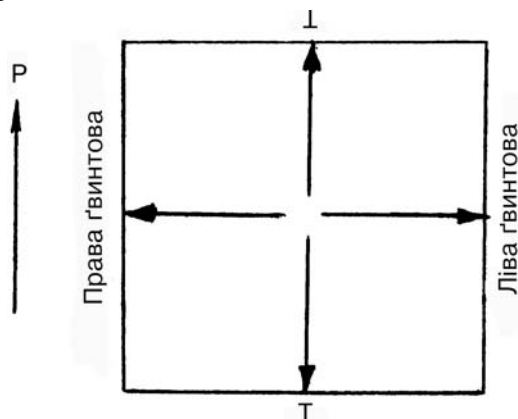


Рис. 3.5. Апроксимація дислокаційного контуру

розширюватися, його межі будуть розходитися в усі боки. Просування контуру крізь кристал призведе до зсуву на одну міжплощинну відстань, але лише у напрямку дії навантаження. Хоча сторони квадрата розходяться на всі боки, зсув, спричинений їх рухом, відбувається лише уздовж лінії дії вектора навантаження.

3.6. Наклеп металів

Пластична деформація здійснюється шляхом естафетного переміщення дислокацій. У ньому беруть участь як дислокації, що уже були в металі раніше, так і ті, які виникли у процесі пластичної деформації. Тому їх густина збільшується з $10^5 \dots 10^8$ до $10^{10} \dots 10^{12}$ на 1 см^2 . З цим пов'язане зміцнення металу у процесі пластичної деформації, яке називається *наклепом*.

Наклеп є наслідком того, що просування дислокації у площині ковзання поступово утруднюється в результаті взаємодії з іншими дислокаціями, що рухаються у площинах, які перерізають цю площину. Виникає так звана *ратка дислокацій* та поля локальних напружень, які оточують дислокації.

Для подальшого росту деформації потрібно збільшувати зовнішнє навантаження та створені ним дотичні напруження. Отже, метал у процесі пластичної деформації стає міцнішим – це і є наклеп. Характерно, що зміцнюються не лише уже діючі площини ковзання, а й паралельні їм на певній відстані від діючої, тобто в остаточному підсумку – увесь кристал.

У процесі пластичної деформації дислокації також застрягають біля різних перешкод (вакансій, меж зерен тощо), що призводить до утворення (рис. 3.6) їх горизонтальних угруповань (стінок). Однорізні дислокації, як відомо, відштовхуються одна від одної, утворюючи поле напружень. При певній його величині джерело Франка-Ріда перестає працювати, і деформація припиняється. При збільшенні зовнішнього навантаження знову починає діяти джерело Франка-Ріда,

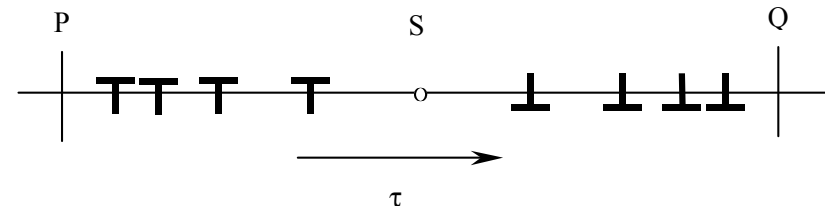


Рис. 3.6. Скупчення дислокацій у перешкоди

деформація поновлюється і т.д. до насичення або руйнування металу.

Отже, залежність міцності металу від густини дислокацій у ньому має досить складний характер (рис. 3.7). Максимальну або теоретичну міцність мають абсолютно бездефектні кристали. Такі кристали можуть бути одержані й на практиці шляхом спрямованої кристалізації на відповідно підібраній підкладці. За своїм розташуванням на ній ці кристали одержали назву *вусів*. На жаль, їх розміри (діаметр 2...10 мкм, довжина декілька міліметрів) виключають їх практичне застосування.

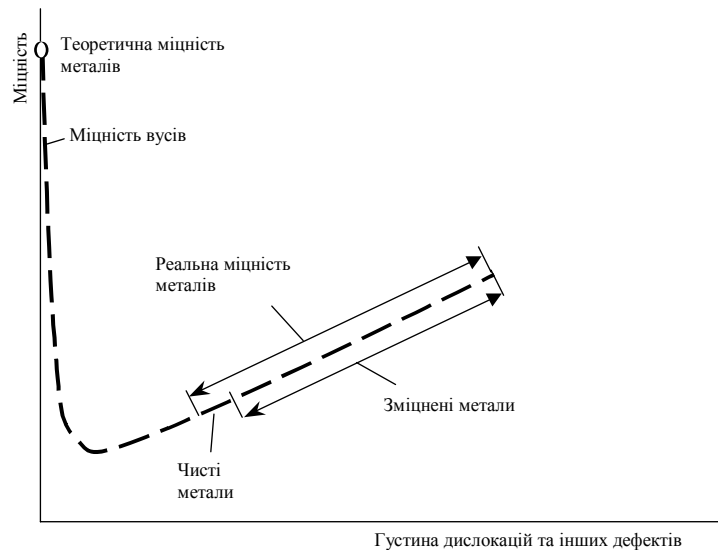


Рис. 3.7. Міцність кристала залежно від викривлень ґратки (за І. Одіном)

З появою дислокацій та збільшенням їх густини міцність металу швидко зменшується і досягає мінімуму, що дорівнює експериментальним її значенням для металів технічної чистоти, де густина дислокацій становить $10^7 \dots 10^8$ на 1 см^2 .

Подальше збільшення густини дислокацій приводить до суттєвого, у декілька разів, збільшення міцності металу. Крім наклепу, цього можна досягти за допомогою термічної обробки та легування металу.

3.7. Двійникування

Вище було розглянуто найпоширеніший механізм пластичної деформації – ковзання, іншим її механізмом є двійникування. Це – своєрідна систематична форма ковзання, яка приводить до зміни

орієнтації частини кристала (двійникової області) щодо решти об'єму того ж кристала. Розташування атомів у двійниковій області (рис. 3.8) є дзеркальним відображенням (щодо площини двійникування) структури, яка існує в іншій частині цього кристала. Фізично такий поворот, звичайно, неможливий, тобто двійникування є своєрідною видозміною ковзання.

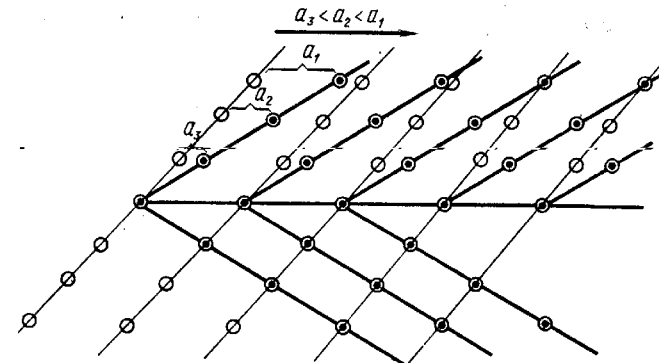


Рис. 3.8. Переміщення атомів при двійникуванні

Але при ковзанні сусідні атомні площини зміщуються на відстані, що кратні цілому числу міжатомних відстаней d , а при двійникуванні – часткам цієї відстані, які збільшуються при віддаленні від площини двійникування ($x_1 < x_2 < x_3 < \dots$).

У мікроструктурі деформованого металу двійник обмежений прямими лініями, має іншу травимість, ніж решта кристала, і не перетинає межу зерна. На нетравленому мікрошліфі двійників не видно, проте видно смуги ковзання. Полірування мікрошліфа усуває смуги ковзання, а двійники залишаються.

Смугою (пачкою) ковзання називається лінія мікроскопічних розмірів, розташована на вільній поверхні металу. Вона є слідом перерізу активної площини ковзання (або групи таких площин) з вільною поверхнею металу (площиною мікрошліфа). Г. Хайденрайх довів, що товщина смуги ковзання становить близько 100 міжплощинних відстаней. Це означає, що навіть при дуже великій деформації активізується та використовується не більше 1 % можливих площин ковзання. У кожній системі площин активні площини відокремлені відстанями, не меншими ніж 100 міжатомних. Саме такі відстані відокремлюють сусідні джерела Франка-Ріда.

Смуги ковзання у металах з ГЦК- та ГК-ратками дійсно є прямими лініями, тоді як у металах з ОЦК-раткою (α -залізо та ін.) вони часто хвилясті, оскільки тут ковзання може легко переходити з однієї системи площин у іншу.

Двійникування відбувається дуже швидко, окремими ривками, навіть супроводжується (в олові, кадмії) тріском. В α -залізі двійникування спостерігається і при ударних навантаженнях.

Двійникування може бути також при відпалі (α -латунь), рості зерна і навіть у центрі виливків. У м'яких металах двійники виникають навіть при поліруванні. Механічні двійники зазвичай вузькі, тоді як двійники відпаду значно ширші.

Відбувається двійникування при значно більших дотичних напруженнях, ніж ковзання, і не дає значної залишкової деформації (наприклад, в цинку до 7,39 %). Воно полегшує ковзання і має місце навіть у валентних кристалах, де ковзання взагалі неможливе.

Щодо механізму двійникування слід зазначити, що у цьому процесі бере участь кожна площина, а не одна зі 100, як при ковзанні. Утворюється своєрідна "лавина" ковзання, яка переходить з однієї площини на сусідню і т.д. Можливо, що поле напружень, пов'язане з рухом позитивної лінійної дислокації, зменшує сили зсуву, необхідні для утворення негативної дислокації в сусідній площині.

3.8. Пластична деформація полікристалічних тіл

Звичайні метали, як відомо, є не моно-, а полікристалами. Механізм пружної та пластичної деформації у загальних рисах однаковий як для окремого кристала, так і для кристала всередині певного агрегату. Але на ступінь ковзання та двійникування та їх розподіл всередині кожного кристала впливають сусідні зерна, по-різному орієнтовані та відокремлені від даного зерна межами. Цей вплив особливо суттєвий у гетерогенних сплавах, де кристали відрізняються своєю структурою та властивостями.

У звичайних металах орієнтація сусідніх зерен є випадковою або майже випадковою. Деякі з них зорієнтовані відносно будь-якої певної осі напружень так, що вони деформуються при відносно малому зовнішньому навантаженні. Інші, у яких дотичні напруження уздовж можливих систем ковзання менші, повинні зазнавати пластичної деформації при значно більшому зовнішньому навантаженні. Але в однорідних металах і сплавах усі зерна в даній області деформуються водночас і подібним способом. Незважаючи на їх різну орієнтацію, зчеплення на межах таких зерен зберігається доти, доки не станеться руйнування.

Причина цього полягає у наступному. Межа зерна чинить великий опір руху дислокації і не пропускає її з одного зерна до іншого. Тому деформація усередині зерна більша, ніж біля його меж (так званий ефект бамбука), а дрібнозернистий метал, де протяжність меж більша, міцніший за крупнозернистий.

При нагромадженні дислокацій з одного боку межі зерна вони можуть проникнути у цю межу і розійтися там у вигляді вакансій, зміщених атомів тощо. Енергія межі при цьому зростає настільки, що це спричинить зародження дислокації у сусідньому зерні, навіть якщо його ратка досконала, тобто не має ніяких дефектів. У результаті в сусідньому зерні, менш сприятливо орієнтованому щодо зовнішнього навантаження, теж відбудеться ковзання.

3.9. Зміни структури та властивостей металу при пластичній деформації

У першому наближенні мікроструктурні зміни при пластичній деформації можуть бути поділені на три рівні залежно від ступеня деформації.

При *малих ступенях деформації* (орієнтовно 5...10 %) в окремих, сприятливо для цього орієнтованих зернах з'являються смуги ковзання. Ні розмір зерен, ні їхня форма й орієнтація тут ще не змінюються.

Середні ступені деформації (близько 30...50 %) спричиняють ковзання практично в усіх зернах, як про це йшлося вище, результатом чого є розвинена система смуг ковзання у кожному з них. Форма зерен починає змінюватися з вихідної рівновісної до дещо витягнутої у напрямку дії зовнішньої сили.

Нарешті, *великі ступені деформації* (більше 70...80 %) призводять до подрібнення зерен через ковзання, яке відбулося на значні відстані. Крім того, усі зерна повертаються так, щоб їх осі максимальної міцності збігалися з напрямком дії зовнішньої сили або були близькими до нього. Отже, усі зерна дуже деформованого металу набувають спільної орієнтації.

Така орієнтована структура, що складається з витягнутих у певному напрямку зерен, називається *текстурою*. Вона може утворюватися не лише під час деформації металу, але й при рекристалізації, осадженні з розчинів і розплавів тощо, тому у назві текстури обов'язково вказується її походження. Отже, зараз іде мова про *текстуру деформації*. Будь-яка текстура робить полікристалічний квазіізотропний метал макроанізотропним, і це обов'язково враховується при використанні такого металу.

Більшість властивостей металу – механічних, фізичних, хімічних – є *структурно чутливими* і суттєво змінюються при пластичній деформації (рис. 3.9).

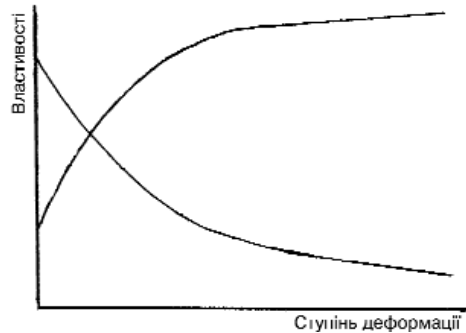


Рис. 3.9. Схема змін властивостей металу при пластичній деформації

Одні з них – такі як границя текучості, границя міцності, твердість, коерцитивна сила, питомий електроопір, травимість тощо – у процесі деформації збільшуються, поки не відбудеться насичення.

Інші – відносні подовження та звуження, ударна в'язкість, густина, магнітна проникність, теплопровідність тощо, – навпаки, зменшуються внаслідок пластичної деформації.

До *структурно нечутливих* властивостей металу, які не залежать від ступеня його деформації, належать валентність, періоди ратки, температура плавлення, модуль пружності, інтенсивність намагнічування, теплоємність та деякі інші.

Отже, пластична деформація металу призводить до суттєвих і глибоких змін в його структурі та властивостях.

3.10. Вплив нагрівання на структуру та властивості деформованого металу. Повернення та рекристалізація

При деформації металу витрачається значна енергія. Лише невелика частина її (не більше 7...8 %) перетворюється на теплоту і розсіюється у довкіллі. Внаслідок цього деформований метал характеризується значно більшою енергією, ніж недеформований і, отже, перебуває у незрівноваженому стані. Виділення цієї надлишкової енергії є необхідною умовою повернення до стабільного, рівноважного стану. Такий процес значно інтенсифікується при нагріванні деформованого металу і супроводжується змінами його структури та властивостей. Ці зміни покладено в основу так званих *повернення* та *рекристалізації*.

Відновні процеси у деформованому металі при його нагріванні, перш за все полягають у зменшенні кількості дефектів та їх перерозподілі з утворенням більш рівноважних конфігурацій. І перше і друге відбувається шляхом переміщення атомів, що визначає вирішальну роль температури металу у процесах повернення та рекристалізації.

3.10.1. Повернення у деформованому металі

Після нагрівання при порівняно низьких гомологічних температурах (для технічних металів нижчих за приблизно 0,3 Тпл) оптичний мікроструктурний аналіз не фіксує будь-яких змін форми та розміру деформованих зерен. Нові зерна не з'являються. Деякі ж властивості деформованого металу при цьому помітно змінюються, що може бути наслідком лише певних змін на субмікроскопічному рівні.

Сукупність будь-яких довільних процесів зміни густини та розподілу дефектів у деформованих кристалах до початку рекристалізації називається *поверненням*.

Якщо повернення відбувається без утворення та міграції субмеж всередині деформованих зерен, воно називається *поверненням першого роду*, або *відпочинком*. Якщо ж у деформованих зернах утворюються та мігрують малокутові межі, такий процес називається *поверненням другого роду*, або *полігонізацією*.

3.10.1.1. Відпочинок

Це найбільш низькотемпературний процес серед усіх, які відбуваються у деформованих металах. Так, у міді та золоті уже при температурі мінус 196 °С фіксується зниження питомого електроопору, тобто відбувається процес відпочинку.

На цій стадії відновних процесів відбувається, переважно, перерозподіл точкових дефектів і зменшення їх концентрації, надлишкової, порівнянно з рівноважною, для даної температури, а саме: міжвузлові атоми анігілюють на дислокаціях та при зустрічі з вакансіями. Вакансії, у свою чергу, мігрують до дислокацій та меж зерен і там анігілюють.

Відбувається також переугруповання дислокацій та їх взаємна анігіляція. Але усі переміщення дислокацій на цій стадії мають локальний характер. Здійснюється лише невеликий перерозподіл дислокацій, а їхня густина суттєво не зменшується.

Отже, основним процесом при відпочинку є зменшення надлишкової концентрації вакансій.

3.10.1.2. Полігонізація

Ще 1932 року С. Конобєєвський та С. Мірер виявили довільний поділ деформованого кристала NaCl під час повернення на трохи розорієнтовані фрагменти (блоки), всередині яких кристалографічні площини спрямлені.

Р. Кан (1949 р.) встановив, що зігнутий монокристал цинку при відпалі ділиться на блоки, причому його криволінійна вісь розподіляється на прямі відрізки – сторони багатокутників або полігонів. Звідси походить термін *полігонізація*.

Механізм полігонізації полягає у наступному. Залишковий вигин кристала зумовлений надлишком у ньому позитивних чи негативних лінійних дислокацій. Їх екстраплощини, що виходять на поверхню кристала (рис. 3.10), діють як клини, які вигинають кристал. При відпалі дислокації перерозподіляються у вертикальні стінки. При цьому під областю розтягнення однієї дислокації опиняється область стиснення іншої, і їхні поля пружних напружень значною мірою компенсуються, що призводить до зменшення вільної енергії металу.

Отже, полігонізація енергетично вигідна і може бути довільною, але потребує вищої термічної активації, ніж відпочинок.

У результаті утворення вертикальних стінок дислокацій виникають малокутові межі, які відокремлюють сусідні субзерна.

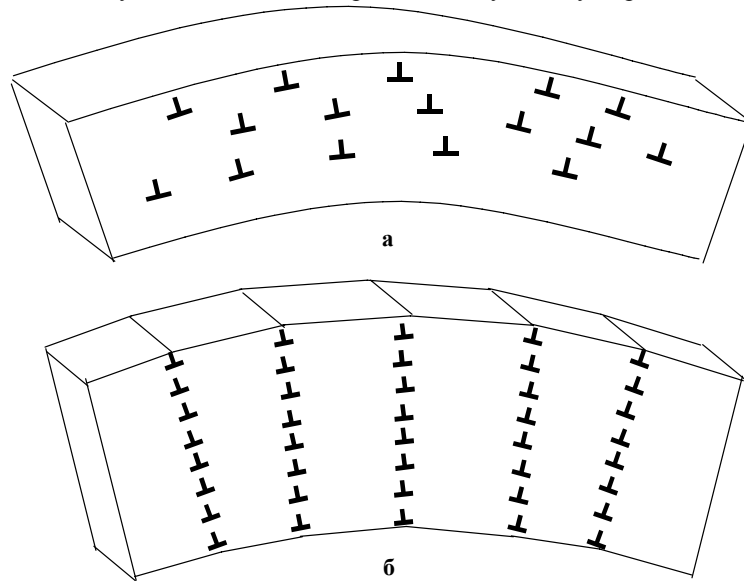


Рис. 3.10. Схема полігонізації

Останні, зі збільшенням температури та тривалості відпалу, намагаються збільшитися, укрупнитися, оскільки це теж приводить до зменшення вільної енергії металу. Процес укрупнення зерен може відбуватися за двома механізмами.

У першому випадку відбувається *міграція субмеж* (рис. 3.11): дві близько розташовані стінки дислокацій *В* і *С* зростаються, подовжуючи стінку *А*. У результаті субзерна *I* і *III* ростуть за рахунок їх сусіда – субзерна *II*.

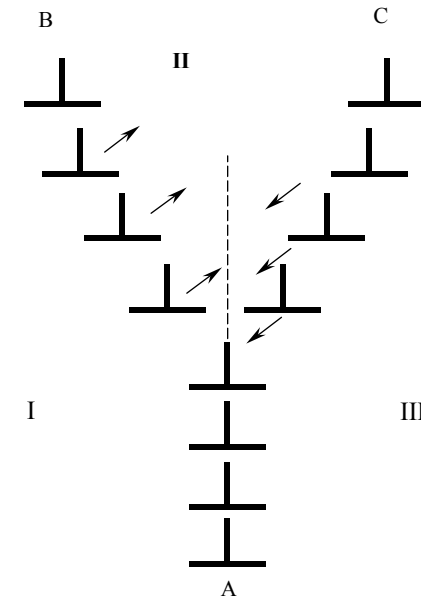


Рис. 3.11. Міграція субмеж при полігонізації

Другий механізм укрупнення субзерен при полігонізації полягає в їх *коалесценції* (рис. 3.12). Одне із сусідніх субзерен спочатку трохи повертається – так, щоб його орієнтація збігалася із сусідньою (рис. 3.12, б). Унаслідок цього стінка дислокацій, яка є межею між ними, розсипається, і обидва субзерна об'єднуються в одне, що призводить до зменшення вільної енергії. Але це нове субзерно має ще досить складний, розвинутий периметр (рис. 3.12, в) і через це підвищений рівень вільної енергії. Тому далі відбувається спрямлення меж цього нового субзерна (рис. 3.12, г), що й забезпечує мінімальний рівень вільної енергії.

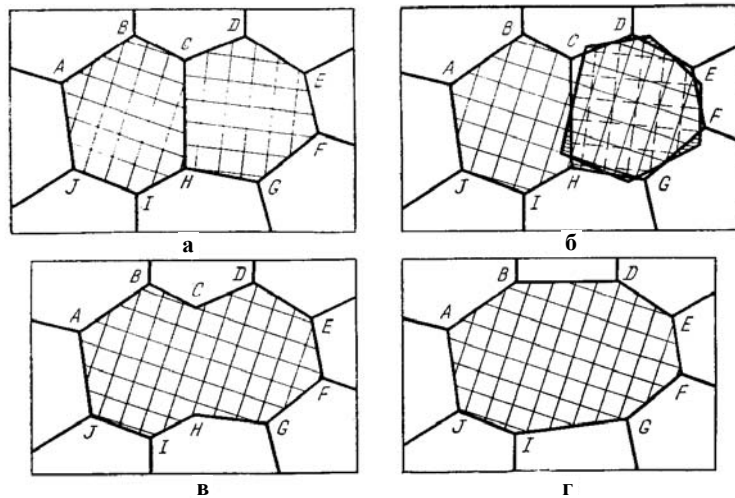


Рис. 3.12. Стадії коалесценції двох субзерен

Зі збільшенням температури і тривалості полігонізації субзерна можуть вирости навіть до гігантських розмірів (близько 10 мкм), але орієнтація вихідних зерен при цьому зберігається. Така полігонізація, що далеко зайшла, називається *рекристалізацією на місці (in situ)*. Але це не рекристалізація, оскільки нові зерна із висококутовими межами не виникли, а полігонізація.

3.10.2. Рекристалізація

Рекристалізація розпочинається вище від деякої температури. Але, на відміну від температури плавлення, температура початку рекристалізації не є фізичною константою металу, бо вона залежить від ряду факторів. Такими є:

1. Тривалість відпалу. З її збільшенням температура початку рекристалізації знижується, поки не буде постійною десь за 1...2 години.
2. Ступінь деформації при обробці тиском (рис. 3.13). Зі збільшенням ступеня деформації зростає густина дислокацій та величина енергії, нагромадженої у металі при деформації, тобто збільшується термодинамічний стимул рекристалізації, що призводить до зниження температури початку рекристалізації. Оскільки ж з ростом ступеня деформації ріст густини дислокацій та нагромадженої енергії поступово затухає, відповідно стабілізується при ступенях деформації, більших за 60...70 %, і положення цієї температури.

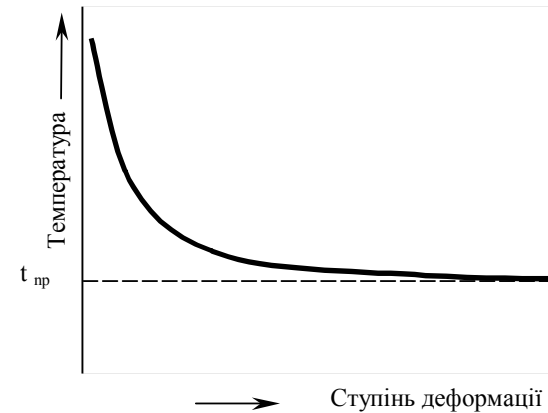


Рис. 3.13. Вплив ступеня деформації на температуру початку рекристалізації

Мінімальна температура початку рекристалізації, що відповідає ступеням деформації, більшим за 60...70 %, та тривалості відпалу 1...2 год, може бути константою матеріалу і називається *порогом рекристалізації $t_{пр}$* .

Зі збільшенням чистоти матеріалу поріг рекристалізації знижується. Наприклад, для алюмінію (табл. 3.1):

Таблиця 3.1. Залежність порогу рекристалізації від чистоти металу

Вміст Al, %	99,7	99,9	99,99	99,9992
$t_{пр}, ^\circ\text{C}$	240	200	100	- 45

А. Бочвар показав, що поріг рекристалізації залежить ще й від температури плавлення $t_{пл}$, і запропонував формули для орієнтовного визначення порогу рекристалізації залежно від двох останніх факторів.

Для металів технічної чистоти:

$$T_{пр} = (0,3 \dots 0,4) T_{пл} \quad (3.7)$$

Для особливо чистих металів:

$$T_{пр} = (0,25 \dots 0,3) T_{пл} \quad (3.8)$$

3.10.2.1. Первинна рекристалізація

Нові рівновісні зерна, що утворюються при рекристалізації, відрізняються від старих витягнутих не лише формою, а й різко зниженою густиною дислокацій ($10^5 \dots 10^8$ замість $10^{11} \dots 10^{12}$ на 1 см^2). Вони відокремлені від деформованої матриці висококутовими межами.

Утворення і ріст зерен із досконалою структурою, оточених висококутовими межами, за рахунок вихідних деформованих зерен тієї ж фази, називається *первинною рекристалізацією*, або *рекристалізацією оброблення*.

Деякий час нові зерна структурно не виявляються, тобто при первинній рекристалізації має місце інкубаційний період. Із збільшенням температури і ступеня деформації інкубаційний період зменшується (рис. 3.14).

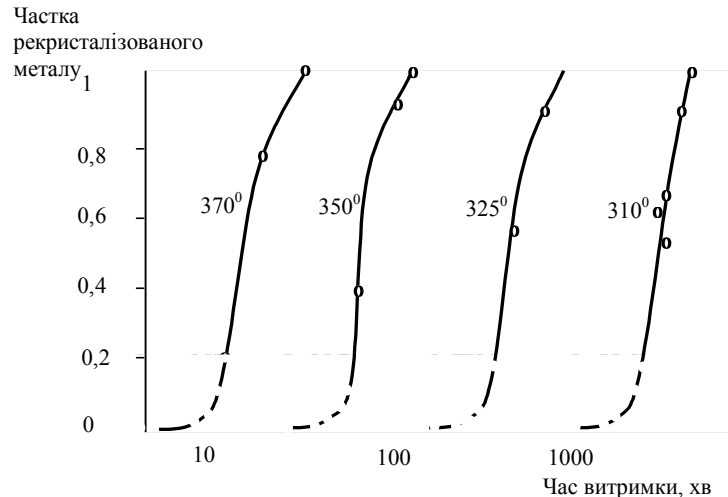


Рис. 3.14. Розвиток первинної рекристалізації при різних температурах

Кінетика полігонізації та первинної рекристалізації істотно відрізняються. Полігонізація не має інкубаційного періоду, її швидкість спочатку максимальна, а потім безперервно зменшується. Рекристалізація ж починається після інкубаційного періоду, її швидкість зростає з нуля до максимуму, а потім зменшується.

Термодинамічним стимулом первинної рекристалізації є нагромаджена при пластичній деформації енергія, пов'язана з дислокаціями. Зниження густини дислокацій приводить до її зменшення, настільки значного, що це перекидає навіть збільшення поверхневої енергії завдяки малим розмірам рекристалізованих зерен.

Отже, загальна формула для зміни вільної енергії повинна бути поповнена новим доданком – пружною енергією:

$$\Delta F = V \Delta f_v + S \sigma - VZ, \quad (3.9)$$

де ΔF – зміна вільної енергії системи; V – об'єм зародка; Δf_v – питома зміна вільної енергії; S – площа поверхні зародку; σ – поверхневий натяг на ній; Z – питома пружна енергія.

Оскільки при рекристалізації, на відміну від кристалізації, нова фаза

не з'являється, $\Delta f_v = 0$ і перший доданок у формулі (3.9) зникає. У цьому випадку критичний радіус зародка r_k буде визначатися таким виразом:

$$r_k = 2\sigma/Z. \quad (3.10)$$

Аналіз цього виразу показує, що зі збільшенням ступеня деформації ε зростає питома пружна енергія Z , а це призводить до зменшення критичного радіуса зародка r_k . Останнє ж означає збільшення швидкості зародкоутворення n , і хоча при цьому збільшується також швидкість росту s , розмір рекристалізованих зерен D зменшується.

Однак графік $D = f(\varepsilon)$ має складніший характер (рис. 3.15). Ступінь деформації, після якого при рекристалізації утворюються зерна максимального розміру, називається *критичним* $\varepsilon_{кр}$. Для більшості металів $\varepsilon_{кр} = 3 \dots 10 \%$. При обробці тиском таких ступенів деформації уникають, щоб не одержати крупнозернисту структуру, яка за комплексом своїх властивостей поступається дрібнозернистій.

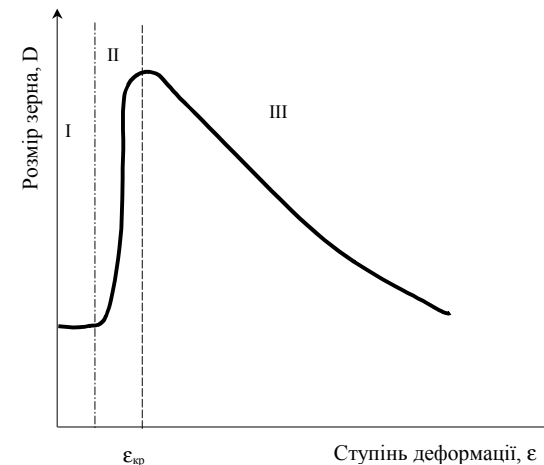


Рис. 3.15. Вплив ступеня деформації на розмір зерна після рекристалізації

Критичний ступінь деформації і відповідний йому максимум величини зерна дозволяють поділити криву $D = f(\varepsilon)$ на три ділянки: докритичну, критичну та закритичну. Цей поділ не є формальним, бо для кожної ділянки діє окремий механізм утворення зерна.

На докритичній ділянці величина зерна залишається незмінною, тобто зміни у металі відбуваються на субмікроскопічному рівні. Це означає, що тут відбувається не рекристалізація, а полігонізація.

Критичний ступінь деформації створює у металі дуже диференційовану за розмірами зерна структуру, де поряд із крупними вихідними,

недеформованими зернами утворилися дрібніші деформовані. Така структура, як буде показано далі, здатна до швидкого укрупнення за рахунок збиральної рекристалізації. Саме цей механізм і діє на критичній ділянці кривої, що розглядається.

Нарешті, на закритичній ділянці діє розглянутий вище звичайний кристалізаційний механізм первинної рекристалізації, тобто утворення зародків і росту з них нових зерен. Зрозуміло, що тут, як показано вище, зі збільшенням ступеня деформації при рекристалізації утворюється більш дрібне зерно.

Розмір (зерна) рекристалізованого металу залежить також від температури рекристалізації (рис. 3.16) та тривалості кристалізаційного відпалу (рис. 3.17). Оскільки рекристалізація, як і більшість фазових і структурних перетворень у металах і сплавах, відбувається дифузійним шляхом, а залежність коефіцієнта дифузії від температури є експоненціальною, а від часу – квадратичною, перша з цих кривих є експонентною, а друга – параболою.

Отже, в результаті первинної рекристалізації структура металу повністю оновлюється, але при цьому може виникнути нова текстура –

Розмір зерна, мкм

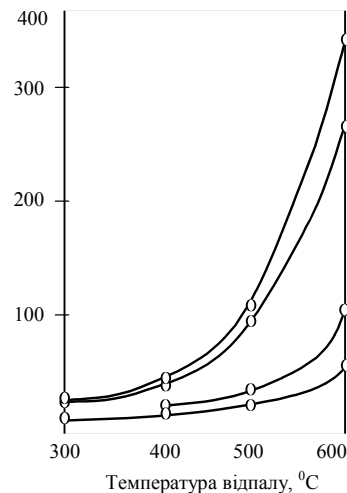


Рис. 3.16. Розмір рекристалізованого зерна залежно від температури відпалу

Розмір зерна, мкм

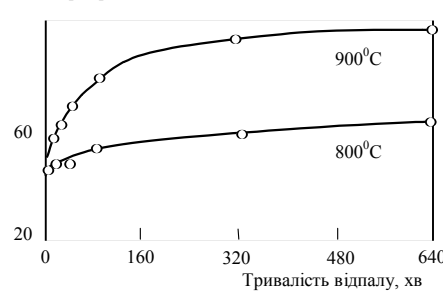


Рис. 3.17. Вплив тривалості відпалу на розмір рекристалізованого зерна

текстура рекристалізації. Обидві текстури – деформації та рекристалізації – у металах з ГК-раткою, як правило, збігаються, у металах з ОЦК-раткою не збігаються, а у металах з ГЦК-раткою можливий будь-який з цих варіантів.

3.10.2.2. Збиральна рекристалізація

Після первинної рекристалізації, коли зникають деформовані зерна, вільна енергія металу дуже знижується, але структура залишається ще нестабільною через розвинену поверхню меж рекристалізованих зерен і незрівноваженість поверхневого натягу на них.

Розглянемо найбільш поширений варіант – стик трьох зерен (рис. 3.18). Умовою стабільності структури з такими потрійними стиками є зрівноваженість сил поверхневого натягу:

$$\gamma_{A-B} = \gamma_{B-B} = \gamma_{A-B} \quad (3.11)$$

Очевидно, що

$$\gamma_{B-B} = \gamma_{A-B} \cos \theta/2 + \gamma_{A-B} \cos \theta/2 = 2\gamma \cos \theta/2, \quad (3.12)$$

або

$$\cos \theta/2 = 1/2, \quad (3.13)$$

тобто

$$\theta/2 = 60^\circ, \text{ а } \theta = 120^\circ. \quad (3.14)$$

Отже, рівноважним є потрійний стик з контактними кутами 120° .

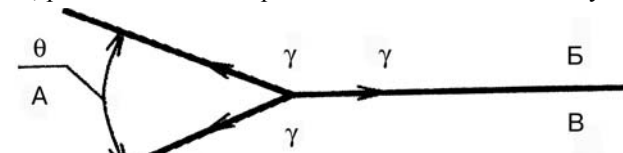


Рис. 3.18. Схема потрійного стику зерен

В іншому випадку (рис. 3.19) у кожен одиницю часу із зерен I і III до зерна II переходить більше атомів, ніж у зворотних напрямках, оскільки атоми в куті кристала мають тим менший взаємний зв'язок, чим менший цей кут. У результаті зерно II росте за рахунок I і III зерен.

Кожне крупне зерно, оточене дрібнішими зернами, росте за їх рахунок, бо у нього контактні кути більші.

Ріст одних рекристалізованих зерен за рахунок сусідніх рекристалізованих зерен міграцією висококутових меж називається *збиральною рекристалізацією*. Її термодинамічним стимулом є висока енергія меж зерен, а обов'язковою умовою – незрівноваженість поверхневого натягу, який намагається спрямити викривлені межі і створити рівноважну конфігурацію.

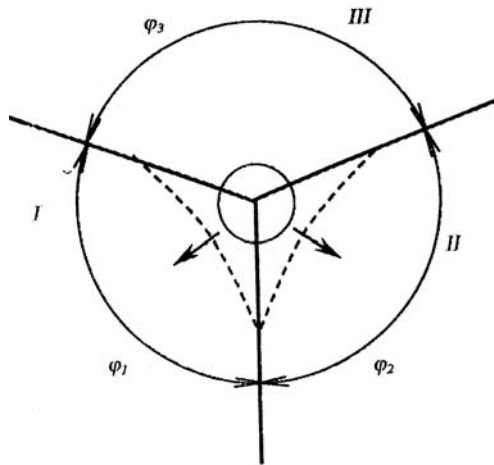


Рис. 3.19. Міграція меж зерен при збиральній рекристалізації

На відміну від первинної, збиральній рекристалізації не обов'язково повинна передувати пластична деформація. Вона може відбуватися при відпалі литих металів і однофазних сплавів, при електролітичному осадженні, напиленні у вакуумі тощо. Тому в англійській літературі збиральна рекристалізація називається *grain growth*, тобто ріст зерна.

3.10.2.3. Вторинна рекристалізація

Вторинною рекристалізацією називається нерівномірний ріст зерна, коли більшість зерен росте повільно або взагалі не росте, а окремі зерна виростають до великих розмірів, "з'їдаючи" дрібних сусідів.

Отже, збиральна рекристалізація полягає у рівномірному і поступовому рості багатьох зерен, а вторинна – у переважному і швидкому рості деяких зерен.

Максимальний розмір зерна досягається (рис. 3.20) при температурі $t_{вр}$, а при подальшому збільшенні температури, завдяки збільшенню кількості центрів вторинної рекристалізації, розмір зерна зменшується. Водночас посилюється нормальний ріст зерен, і при досить високих температурах збиральна та вторинна рекристалізації стають конкуруючими процесами, внаслідок чого обидві криві зливаються в одну спільну.

Таким чином, вторинна рекристалізація розвивається у певному інтервалі температур, де нормальний ріст зерен йде відносно повільно.

Обов'язковою умовою вторинної рекристалізації є так звана

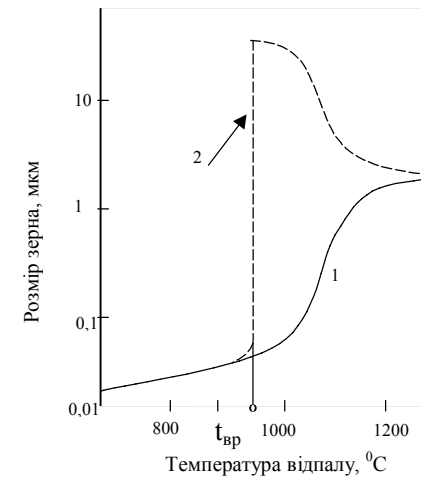


Рис. 3.20. Ріст зерен при вторинній рекристалізації

стабілізація матриці, тобто значне гальмування росту більшості зерен, які утворилися при первинній рекристалізації, чиї межі заблоковані дисперсними частинками іншої фази. Окремі ж, більш крупні після первинної рекристалізації, зерна мають менш заблоковані межі. Їх більший, ніж у сусідів, розмір зумовлює рушійну силу швидкого росту за рахунок дрібніших сусідів. Але таких зерен дуже мало – одне з $10^5 \dots 10^6$.

3.10.3. Холодна, тепла та гаряча обробка тиском

Донедавна існували два види обробки тиском – *холодна* та *гаряча*. Межею між ними був поріг рекристалізації, про який йшлося вище. Вважалося, що при обробці тиском нижче від цієї температури в результаті пластичної деформації метал наклепується, і цей наклеп зберігається і надалі. Отже, такий метал має підвищені міцність і твердість, знижені пластичність і в'язкість і характеризується виразною анізотропією властивостей. Тому при виготовленні виробів з такого холоднодеформованого металу ці обставини слід враховувати.

Якщо ж обробка тиском проводиться вище за поріг рекристалізації і триває певний час, поряд зі зміцненням металу завдяки пластичній деформації відбувається його знеміцнення через рекристалізацію. Такий гарячедеформований метал не зберігає ні наклеп, ні анізотропію своїх властивостей. Це також, безумовно, потрібно враховувати при виготовленні виробів з нього.

Згодом до цих видів обробки тиском приєднався третій, відомий тепер як *тепла обробка*. На відміну від холодної обробки, яка проводиться або при кімнатній температурі, або трохи вище від неї, тепла обробка тиском відбувається при температурах, що становлять 0,15...0,25 від температури плавлення. При таких температурах водночас з пластичною деформацією проходять процеси повернення, внаслідок чого такий метал поступається міцністю холоднодеформованому, але суттєво переважає за цим показником гарячедеформований. За пластичністю і в'язкістю він також займає проміжне положення між двома іншими. Таке поєднання властивостей часто є оптимальним, що й забезпечує теплій обробці тиском право на існування.

Розділ 4

МЕТАЛЕВІ СПЛАВИ

4.1. Загальні положення

Металевими сплавами називаються матеріали, які мають усі характерні властивості металів, але не є хімічно чистими, тобто містять у собі атоми принаймні двох компонентів. Для того, щоб сплав був металевим, його основним компонентом повинен бути метал, а переважним типом зв'язку – металевий. Інші компоненти металевих сплавів також зазвичай є металами, але не завжди. Так, другим компонентом найважливіших промислових сплавів – залізовуглецевих – є неметал вуглець.

Абсолютно чистих металів не існує, тому будь-який з них можна було б вважати за сплав, оскільки він містить у собі атоми інших хімічних елементів, не повністю видалених у процесі виробництва металу або випадково занесених туди. Але сплавом називають лише такий матеріал, куди інші, так звані легуючі елементи, додано умисне для зміни структури та властивостей його у бажаному напрямку. В іншому випадку мова йде про *технічно чистий* або просто *чистий метал*.

Сплави, як правило, одержують сплавленням компонентів між собою. Усі інші матеріали з металічними властивостями, одержані спіканням, електролізом, сублімацією, називають *псевдосплавами*.

Будь-який сплав складається з однієї або декількох фаз. Ними можуть бути: 1) чисті компоненти; 2) хімічні сполуки; 3) тверді розчини; 4) проміжні фази.

Кожна з фаз у складі сплаву зберігає свою кристалічну структуру та властивості, а властивості сплаву у цілому визначаються їх суперпозицією.

Але знання *фазового складу* сплаву звичайно не досить. Більший масив інформації містить у собі *структурний склад* його, тобто наявність у ньому певних структурних складових – окремих елементів мікроструктури, які відрізняються від інших. Пояснюється це тим, що кількість структурних складових металевої системи часто переважає кількість фаз, оскільки містить усі фази цієї системи, а також їхні суміші, що кристалізуються водночас і разом (евтектика, евтектоїд). Крім того, структурний склад сплаву повніше відображає його "біографію", особливо етапи вторинної, третинної і т.д. кристалізації. З цієї причини на діаграмах стану наводять не фазовий, а структурний склад для кожної їх області.

4.2. Хімічні сполуки

За пропозицією М.Курнакова такі сполуки часто називають *металічними* або *інтерметалічними сполуками* (скорочено – інтерметалідами), щоб підкреслити одну з суттєвих їх особливостей – недотримання нормальної хімічної валентності при утворенні цих сполук у металевих сплавах, наприклад YB_{104} .

Винятком є група так званих валентних сполук, здебільшого магнію з елементами *IVB*, *VB*, *VIB* підгруп періодичної таблиці елементів Менделєєва (табл. 4.1):

Таблиця 4.1. Валентні сполуки у металевих сплавах

Підгрупа	<i>IV B</i>	<i>VB</i>	<i>VI B</i>
Стехіометричні формули	Mg_2Si	Mg_3P_2	MgS
	Mg_2Ge	Mg_3As_2	$MgSe$
	Mg_2Sn	Mg_3Sb_2	$MgTe$
	Mg_2Pb	Mg_3Bi_2	

У цих сполуках поряд з металевим діє ще один сильний вид зв'язку – іонний. Це значною мірою визначає властивості таких фаз, зокрема їх підвищену крихкість.

Усі хімічні сполуки в металевих сплавах мають ряд спільних рис:

1. Певне, постійне співвідношення атомів компонентів, яке може бути виражене простою стехіометричною формулою A_mB_n . Це є наслідком суворо упорядкованого розташування атомів усіх компонентів у кристалічній ґратці хімічної сполуки. Наприклад, в ОЦК-ґратці сполуки AgMg атоми срібла розташовані у вершинах куба, а магнію – у його центрі. На одну елементарну комірку, отже, припадає $1/8 \cdot 8 = 1$ атом срібла та стільки ж атомів магнію, що й дає найпростішу стехіометричну формулу сполуки AgMg.

2. Наявність у хімічної сполуки власної, специфічної кристалічної ґратки, відмінної від ґраток компонентів, які утворили цю сполуку. Так, мідь має ГЦК-ґратку, цинк – ГК-ґратку, а їхні сполуки CuZn та Cu_5Zn_8 – ОЦК та складну кубічну типу α -Mn відповідно.

3. Оскільки хімічні сполуки утворюються за допомогою жорстких зв'язків (іонних, ковалентних), вони звичайно мають високу твердість і крихкість, які переважають відповідні властивості вихідних хімічних елементів. Наприклад, чисте залізо має твердість $HV=800$ МПа, відносне подовження $\delta=50$ %, тобто є м'яким і пластичним матеріалом, а сполука Fe_3C – відповідно 8000 МПа та 0 % і, отже, дуже тверда й абсолютно крихка.

4. З тієї ж причини температура плавлення хімічної сполуки теж звичайно вища, ніж у вихідних елементів. Наприклад, у нікелю вона становить 1453, алюмінію – 660, а у сполуки NiAl – 1638 °C.

5. З пп. 3 та 4 випливає, що на кривих *склад-властивість* хімічній сполуці відповідає особлива, *сингулярна точка* (рис. 4.1).

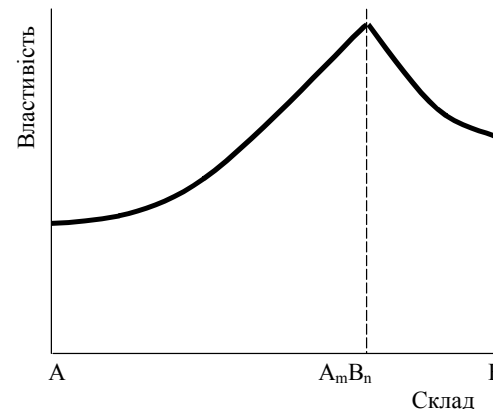


Рис. 4.1. Діаграма *склад-властивість* системи з дальтонідом

Усе це повністю стосується *дальтонідів*, названих так М. Курнаковим тому, що вони підпорядковуються стехіометричним законам Дальтона. На основі хімічних сполук-дальтонідів часто утворюються тверді розчини, тобто фази змінного складу. Але сингулярна точка зберігається і у цих випадках.

Велика кількість металевих фаз не має таких сингулярних точок. Фази змінного складу, які мають особливі кристалічні ґратки, що відрізняються від ґраток компонентів, котрі їх утворили, у яких відсутні сингулярні точки, за пропозицією М. Курнакова, називаються *бертолідами* – на честь французького хіміка XVIII ст. К. Бертоле, який вважав, що склад хімічних сполук є змінним і залежить від умов, за яких відбувається взаємодія компонентів, тобто утворення їх.

На відміну від дальтонідів, розташування атомів у кристалічній ґратці бертоліду є лише частково упорядкованим. Ступінь упорядкованості змінюється у межах області гомогенності бертоліду залежно від складу, але ніколи не сягає максимуму, можливого за теоретичними розрахунками. На підставі цього, а також з урахуванням відсутності сингулярної точки (рис. 4.2), бертоліди можна вважати твердими розчинами на основі уявних (неіснуючих у чистому вигляді) хімічних сполук певного складу.

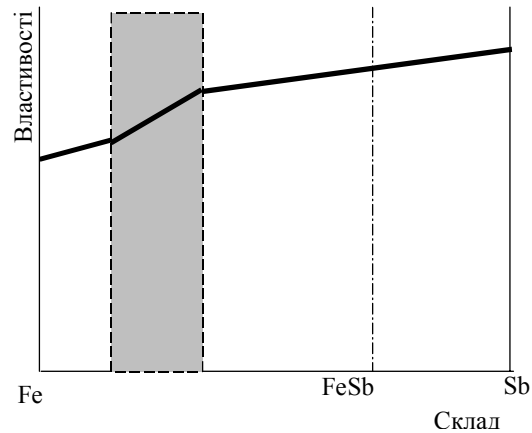


Рис. 4.2. Діаграма склад–властивість системи з бертолідом

4.3. Тверді розчини

Вони утворюються тоді, коли атоми різних елементів, змішуючись у різних пропорціях, здатні створити загальну кристалічну ґратку. Усі метали і сполуки виявляють певну розчинність у твердому стані, але дуже різну: 0,02 % C в α -Fe, 39 % Zn в Cu, 100 % – в системі Cu-Ni.

Тверді розчини можуть бути утворені як на основі компонентів сплаву, так і хімічних сполук дальтонідів і, в обов'язковому порядку, бертолідів. Це має велике практичне значення, оскільки такі сплави навіть при порівняно простій кристалічній структурі відзначаються своїми більш високими механічними і фізичними властивостями, ніж чисті метали.

Отже, *твердими* розчинами називаються фази, в яких атоми розчиненого компонента або заміщують атоми розчинника в його кристалічній ґратці, або розташовуються між ними, або утворюють особливий тип розчину з дефектною кристалічною ґраткою. Відповідно розрізняють *тверді розчини заміщення, проникнення та вилучення*.

Але незалежно від їх типу тверді розчини мають ряд загальних ознак:

1. Кристалічна ґратка твердого розчину, як правило, побудована за типом кількісно переважаючого компонента (розчинника).
2. Тверді розчини не мають будь-яких стехіометричних чи інших пропорційних постійних співвідношень компонентів, а звичайно дають неперервний ряд розчинів з концентрацією, що поступово змінюється.
3. З цієї причини властивості твердого розчину змінюються не стрибком, а поступово, відповідно до плавної зміни їх концентрації.

4. Положення атомів як розчиненого металу, так і розчинника в кристалічній ґратці твердого розчину не фіксовані, а підпорядковуються законам статистики.

4.3.1. Тверді розчини заміщення

Такі розчини утворюються на основі як компонентів сплаву, так і хімічних сполук. Можуть бути як необмеженими, так і обмеженими.

У. Юм-Розері сформулював деякі загальні правила щодо розчинності у твердому стані:

1. Якщо атомні радіуси компонентів відрізняються більш ніж на 14...15 %, розчинність може бути лише обмеженою (*розмірний фактор*).
2. Область обмежених твердих розчинів звужується при утворенні стійких проміжних фаз. Ймовірність цього визначається хімічною спорідненістю компонентів сплаву і тим більша, чим більш електронегативним є один із компонентів сплаву та електропозитивним другий (*ефект електронегативної валентності*).

3. Взаємна розчинність двох елементів пов'язана з їх валентністю, причому розчинність в елементі з меншою валентністю виявляється завжди більшою, ніж в елементі з більшою валентністю (*ефект відносної валентності*).

4. Такою ж необхідною, але недостатньою умовою необмеженої взаємної розчинності, є ізоморфність ґраток. Прикладом можуть бути системи мідь–золото та мідь–срібло. У першій з них розчинність необмежена, у другій – не перевищує 9 %, хоч у обох випадках $\Delta r = 12,5$ %, і усі ґратки ГЦК.

При утворенні твердих розчинів заміщення, зрозуміло, зберігається кристалічна ґратка розчинника. Але незважаючи на малу Δr , в ній створюються викривлення, які призводять до деформації – в результаті стиснення або розтягнення ґратки (рис. 4.3). При цьому змінюються не лише міжатомні та міжплощинні відстані, а й періоди ґратки.

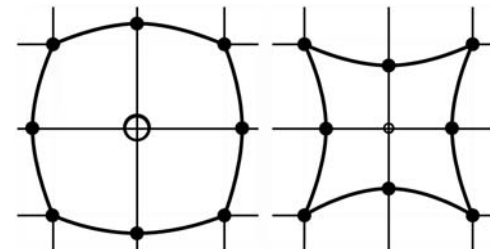


Рис. 4.3. Деформація кристалічної ґратки при утворенні твердих розчинів заміщення

4.3.2. Тверді розчини проникнення

Утворюються при розміщенні атомів розчиненого компонента у вільних проміжках між атомами розчинника. Отже, тут завжди зберігається кристалічна ґратка розчинника, розчинність лише обмежена, періоди ґратки завжди збільшуються. Тверді розчини проникнення утворюються, головним чином, на основі компонентів сплаву, хоча зустрічаються розчини на основі хімічних сполук, наприклад Ni в NiSb.

Г. Хегг встановив, що тверді розчини проникнення утворюються при $r_B/r_A \leq 0,59$. (4.1)

Тому їх утворюють водень, азот, вуглець та бор (атомні радіуси відповідно 0,46; 0,71; 0,77 та 0,97Å) з перехідними металами.

Отже, тверді розчини заміщення утворюються при $r_B/r_A > 0,85$, проникнення – менше або дорівнює 0,59, а інтервал 0,59...0,85 є несприятливим для утворення твердих розчинів.

Тверді розчини проникнення утворюються переважно в компактних ґратках (ГЦК, ГК) з великими порожнинами, тому в α -Fe (ОЦК-ґратка) розчиняється не більше 0,02, а в γ -Fe (ГЦК) – до 2,06 % вуглецю. Саме ці тверді розчини відіграють визначальну роль у сталях та чавунах. У складних сплавах можуть бути комбіновані тверді розчини заміщення і проникнення водночас, наприклад, у сталі 110Г13 марганець із залізом утворює твердий розчин заміщення, а вуглець – проникнення.

4.3.3. Тверді розчини вилучення

Вони утворюються лише на основі хімічних сполук і характеризуються наявністю вакантних вузлів у кристалічній ґратці, через що там існують значні викривлення, які створюють напруження розтягнення. Це призводить, у свою чергу, до зменшення періодів ґратки.

Уперше тверді розчини вилучення були виявлені при дослідженні окислення заліза та його сплавів. Швидкість цього процесу, як відомо, дуже зростає при температурах, вищих за 570 °С, коли починається утворення оксиду заліза FeO. З'ясувалося, що останній має значну кількість вакантних вузлів ґратки, які мали б займати атоми заліза. Детальні дослідження показали, що формулу цієї фази треба записувати як Fe_{0,92...0,96}O_{1,00}, тобто вона якраз і є *твердим розчином вилучення кисню у сполуці FeO з дефіцитом заліза*.

Інша популярна сполука CuAl₂ повинна описуватися формулою Cu_{1,00}Al_{2,06}, оскільки вона містить у собі не 54,1 % Cu, а 53,3...53,9 % міді. У сполуках TiC, NbC, ZrC, VC існує дефіцит атомів вуглецю.

Отже, вакантними у таких фазах залишаються деякі вузли, які повинні бути зайняті меншими за розмірами атомами.

4.3.4. Упорядковані тверді розчини

Як уже зазначено, при утворенні твердих розчинів заміщення атоми другого компонента можуть замішувати будь-які з атомів розчинника, розташовуючись у вузлах ґратки цілком довільно. Такі тверді розчини називаються *неупорядкованими (статистичними)*.

Але у ряді металевих систем у результаті повільного охолодження або тривалого відпалу при певних температурах розташування атомів компонентів у кристалічній ґратці твердого розчину заміщення стає закономірним – *упорядкований твердий розчин* або *надструктура* (на рентгенограмах таких сплавів з'являються додаткові інтерференційні максимуми).

Упорядковані тверді розчини відкрили М. Курнаков, С. Жемчужний і М. Засідателев (1914 р.) при дослідженні сплавів міді із золотом. З'ясувалося, що сплави з 25 та 50 % (ат.) Au після відпалу зменшують свій питомий електроопір у 2...3 рази (рис. 4.4). При температурах 900...400 °С сплави є неупорядкованими. Гартування їх з температур, що перевищують 400 °С, зберігає неупорядкованість і при кімнатних температурах.

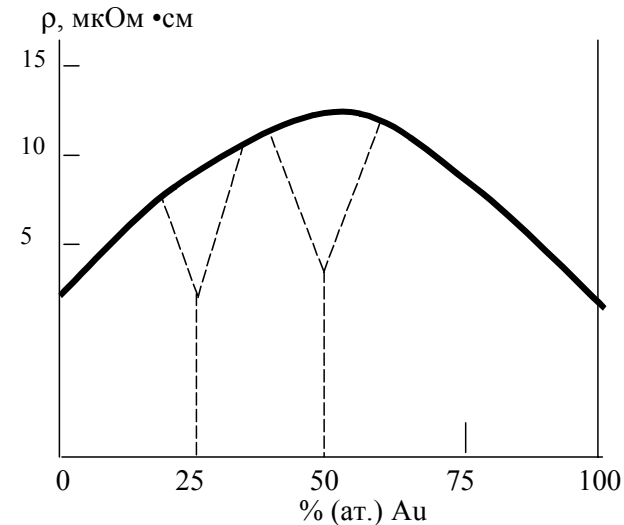


Рис. 4.4. Питомий електроопір сплавів мідь-золото

Сплави з 25 та 50 % Au при повільному охолодженні зазнають атомного переугруповання, пов'язаного з упорядкуванням у розташуванні атомів обох компонентів. У першому з них атоми золота (рис. 4.5) знаходяться у вершинах куба, тоді як атоми міді розташовуються у центрі кожної грані. На 1 комірку, отже, припадає $1/8 \cdot 8 = 1$ атом золота і $1/2 \cdot 6 = 3$ атоми міді, що можна подати стехіометричною формулою Cu_3Au . Такий сплав зберігає гранецентричну кубічну ґратку – як і у його компонентів.

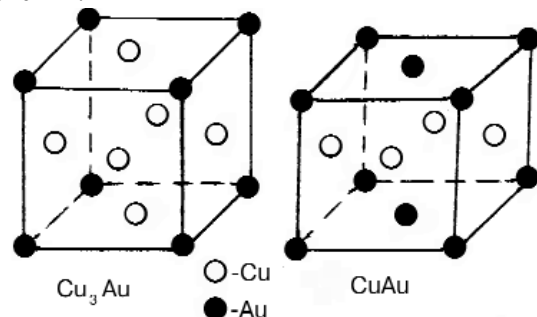


Рис. 4.5. Кристалічна структура упорядкованих сплавів міді із золотом

Упорядкування сплаву з 50 % Au приводить до суттєвих змін його кристалічної структури: атоми міді тут розташовані лише в центрах бічних граней куба, а центри верхньої та нижньої граней займають атоми золота. Отже, у кристалічній ґратці цього твердого розчину між двома шарами атомів золота розташований шар атомів міді, чий атомний радіус на 12,5 % менший. Внаслідок цього кристалічна ґратка перетворюється з кубічної на тетрагональну зі ступенем тетрагональності $c/a = 0,935$. На одну елементарну комірку тепер припадає $1/2 \cdot 4 = 2$ атоми міді та $1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 2 = 2$ атоми золота. Таке постійне співвідношення атомів компонентів можна подати стехіометричною формулою CuAu .

У ряді сплавів упорядкування потребує надзвичайно тривалого відпаду, але і в цьому випадку звичайно не досягається повний порядок. З огляду на це введено спеціальну характеристику – ступінь упорядкованості, або параметр далекого порядку S :

$$S = (r - w) / (r + w), \quad (4.2)$$

де r – ймовірність перебування атома у "правильному" (*right*) положенні; w – те ж для "неправильного" (*wrong*) його положення.

Зрозуміло, що завжди

$$r + w = 1. \quad (4.3)$$

При повному порядку $w=0$, $r=1$ і $S=1$. Повне розупорядкування буде, коли $r=w$ і $S=0$. S можна визначити за співвідношенням структурних та надструктурних інтерференційних максимумів на рентгенограмах.

Якщо при абсолютному нулі температур $S=1$, тобто усі атоми знаходяться в "правильних" положеннях, то із збільшенням температури їх теплові коливання викликають повільне порушення порядку, деякі атоми починають займати "неправильні" положення і S зменшується. При подальшому підвищенні температури процес розупорядкування прогресує, і при певній температурі $S=0$. Це – так звана *критична температура упорядкування (точка Курнакова)*. Вище неї теплова енергія надто велика для збереження порядку в об'ємі, більшому за елементарну комірку, хоч близький порядок ще може зберегтися.

Тому всі упорядковані тверді розчини стійкі лише при порівняно низьких температурах. При нагріванні до більш високих температур вони або перетворюються на неупорядковані, або розпадаються на суміш двох фаз.

М. Агеев запропонував *діаграми упорядкування* (рис. 4.6). На них T_S – теоретична температура кристалізації; T_C – точка Курнакова; T_D – критична температура дифузії, нижче від якої вона практично не проходить.

Можливі такі варіанти:

а) $T_C > T_S > T_D$ – сплав кристалізується з уже упорядкованим розташуванням атомів, наприклад, AgMg , AuZn , Cu_3S ;

б) $T_S > T_C > T_D$ – упорядкованість з'являється уже в твердому стані. До них, крім уже згаданих Cu_3Au і CuAu , належать також Fe_3Al , FeAl , сплав Гейслера Cu_2AlMg та інші;

в) $T_S > T_D > T_C$ – утворення упорядкованого твердого розчину неможливе, бо дифузія припиниться раніше, ніж буде досягнута T_C .

Процес упорядкування твердих розчинів значною мірою впливає на властивості сплавів. Поряд з електроопором зменшується також пластичність сплавів, а їх твердість та міцність зростають. Мікроструктура при упорядкуванні часто набуває голчастого характеру.

4.4. Проміжні фази

Єдиного визначення для таких фаз не існує. Найчастіше використовуються такі:

1. *Проміжними фазами* називаються ті, що займають проміжне

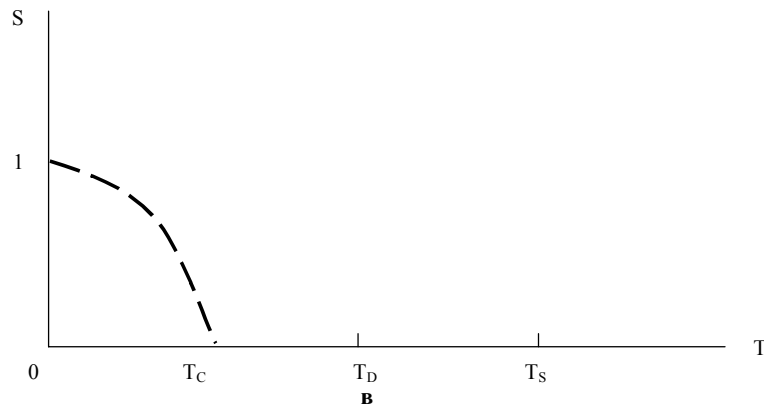
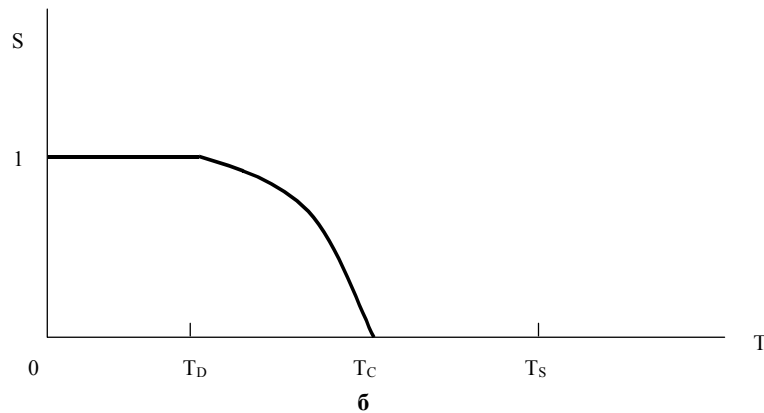
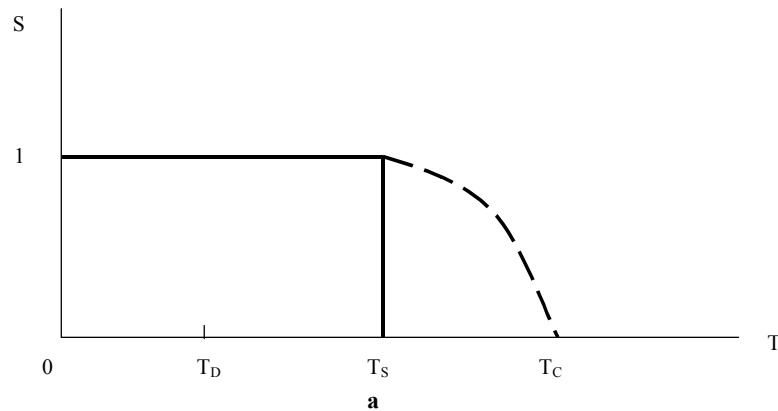


Рис. 4.6. Діаграми упорядкування (за М. Агеєвим)

становище між твердими розчинами та хімічними сполуками. Подібно до перших, проміжні фази існують у певному інтервалі концентрацій, але як і останні, характеризуються стехіометричним співвідношенням атомів компонентів.

2. *Проміжними фазами* називаються усі нові фази, що утворюються у багатокомпонентних системах, кристалічна структура котрих відрізняється від структури компонентів, які їх утворили, або твердих розчинів на їх основі.

4.4.1. Електронні фази

Ці фази виявлені та детально досліджені У.Юм–Розері, звідси їх друга назва – *фази Юм–Розері*.

Електронні фази утворюють два метали, один з яких є одновалентним (Cu, Ag, Au) або перехідним (Fe, Co, Ni, Pt, Mn, Pd, Rh), а другий – простим металом з валентністю від 2 до 5 (Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb).

Електронні фази характеризуються певним співвідношенням кількості валентних електронів e і кількості атомів a (табл. 4.2). При цьому перехідним металам у різних випадках приписується не властива їм валентність від 0 до 2.

Таблиця 4.2. Основні характеристики електронних фаз

e/a	3/2 (1,50)			21/13 (1,62)	7/4 (1,75)
Фаза	β	μ	ξ	γ	ϵ
Формула	CuZn	Cu ₅ Si	Au ₅ Sn	Cu ₅ Zn ₈	Cu ₃ Zn
Гратка	A ₂	A ₁₃	A ₃	A ₁₂	A ₃

Є три типи електронних фаз з e/a , що дорівнює 3/2, 21/13 та 7/4. Уперше такі фази були виявлені у системі мідь–цинк, їх основні назви – β , γ і ϵ – походять саме з цієї системи.

Кожна електронна фаза має певну кристалічну ґратку, відмінну від ґраток компонентів. Але при електронній концентрації 3/2 є три їх типи: β – типу A₂ (ОЦК), μ – типу A₁₃ (складна кубічна з 20 атомами на комірку, подібна до ґратки β -Mn) та ξ – типу A₃ (ГК з $e/a=1,633$). Усі γ -фази мають ґратку типу A₁₂ (складну кубічну з 58 атомами на елементарну комірку, подібну до ґратки α -Mn). Нарешті, усі ϵ -фази теж мають ґратку типу A₃ (ГК), але з $e/a=1,57$.

β - ξ і γ -фази звичайно упорядковані – аж до T_C або навіть T_S (упорядковані фази позначають додатковим штрихом: β' , ξ' чи γ'). μ - і ϵ -фази – неупорядковані.

У сплавах міді, срібла та золота при електронній концентрації $3/2$ збільшення валентності компонента В сприяє утворенню μ -, ζ - та ζ' -фаз за рахунок β - та β' .

e/a дає теоретичний, максимальний вміст другого компонента (з більшою валентністю), оскільки ці значення є гранично припустимими. Але на практиці електронні фази існують у діапазоні концентрацій по обидва боки від стехіометричного складу. На діаграмах стану у цих випадках існують *області гомогенності* твердих розчинів на базі електронних фаз – тим вужчі, чим більша різниця атомних радіусів компонентів.

Отже, електронні фази характеризуються хімічною формулою, що підлягає стехіометрії (без урахування інколи нормальної хімічної валентності). Це певною мірою зближує їх з хімічними сполуками, на користь чого свідчить також наявність у них власної, специфічної кристалічної ґратки. Але електронні фази формуються без достатньо жорсткої фіксації розташування атомів у ґратці, що ставить їх до одного ряду з твердими розчинами заміщення. Крім того, ступінь упорядкованості електронних фаз залежить від температури, тобто вони не є дальтонідами.

4.4.2. Фази нікель-арсенідного типу

Компонентом А в них є ті ж метали, що й в електронних фазах (Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Pt, Rh, Pd), а компонентом В – прості метали з валентністю 4...6 (Sn, Sb, As, Se, Te, Bi) та неметали з підгруп *IVB...VIB* (S).

Відомо, що елементи підгруп *IVB...VIB* за своїм характером і типом утворюваних ними зв'язків є електронегативними. Тому вони займають проміжне становище між металами і неметалами, серед них є як провідники, так і напівпровідники. З цієї причини фази нікель-арсенідного типу теж є проміжними між металевими та неметалевими фазами.

Склад фаз *нікель-арсенідного* типу відповідає формулі АВ, але звичайно в обидва боки є область гомогенності, оскільки металеві атоми можуть бути у надлишку за рахунок тригональних порожнин у ґратці компонента В.

Назва цієї групи фаз походить від типового її представника – арсеніду нікелю NiAs. Усі вони мають однакову кристалічну ґратку, таку ж, як і в NiAs: *гексагональну компактну*, утворену більшими за розмірами атомами компонента В, в октаедричних порожнинах якої розташовані меншого розміру атоми компонента А, які у свою чергу утворюють просту гексагональну ґратку з удвічі меншим періодом c .

4.4.3. Сигма-фази

Таку назву їм дали Е.Бейн і А.Гріфітс (1927 р.), які вивчали систему *залізо-хром* і виявили підвищену крихкість сплавів, склад котрих близький до еквіатомного.

Сигма-фази утворюють два перехідних метали: компонент А – з *VA* або *VIA* підгруп періодичної системи (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), а компонент В – з *VIIA* підгрупи (Mn) або *VIII* групи (Fe, Co, Ni) цієї системи.

Для утворення сигма-фази необхідно, щоб:

1. Різниця атомних радіусів компонентів не перевищувала 8%.

2. Один з компонентів мав кристалічну ґратку типу A_2 (ОЦК), а у другого принаймні одна з поліморфних модифікацій повинна бути типу A_1 (ГЦК). Обидві ці умови виконуються для перелічених вище металів. Якщо ж $\Delta r > 10\%$ (MoFe, WFe, WCo), сигма-фаза є стійкою при високих температурах, а із зниженням температури розпадається.

Усі сигма-фази описуються однаковою стехіометричною формулою АВ. Для багатьох з них характерні широкі області гомогенності, наприклад, VFe може містити у собі від 43 до 63 % (ат.) Fe.

Однаковою для усіх сигма-фаз є й кристалічна ґратка – типу A_b , тобто складна тетрагональна з 30 атомами в елементарній комірці, подібна до ґратки β -урану. Це, між іншим, свідчить про типово металічний характер сигма-фаз, на що вказує також їх тип провідності тощо.

Сигма-фази зустрічаються у хромонікелевих нержавіючих та жароміцних сталях, де їх утворення спричинює підвищення крихкості.

4.4.4. Фази проникнення

Як і тверді розчини проникнення, *фази проникнення* утворюються при взаємодії елементів, які дуже відрізняються атомними радіусами: перехідних металів та водню, азоту, вуглецю та бору. При цьому металеві атоми утворюють ту або іншу кристалічну ґратку, а в її порожнинах розташовуються неметалеві атоми.

Отже, фази проникнення є гідридами, нітридами, карбідами або боридами перехідних металів. Якщо $r_B/r_A < 0,59$, утворюється *типова* фаза проникнення з простою кристалічною ґраткою, простою стехіометричною формулою, яка важко розчиняється в аустеніті при нагріванні сталі під гартування. Якщо ж $r_B/r_A > 0,59$, усе якраз навпаки (*нетипові* фази проникнення). До останніх належать усі бориди перехідних металів, а також карбіди таких важливих з практичного погляду

металів, як залізо, марганець, хром. Оскільки їх атомні радіуси дорівнюють $r_{Fe}=1,27\text{\AA}$; $r_{Mn}=1,30\text{\AA}$; $r_{Cr}=1,28\text{\AA}$, то для їх карбідів r_B/r_A становить відповідно 0,605; 0,593; 0,60, що й визначає нетиповий характер цих фаз.

При $r_B/r_A > 0,41$ атоми неметалу розташовуються в октаедричних порожнинах, у протилежному випадку – в тетраедричних.

Типові фази проникнення можуть мати одну з 4 стехіометричних формул, кожній з яких відповідає певна кристалічна ґратка (табл. 4.3).

Таблиця 4.3. Основні характеристики фаз проникнення

Формула	Кристалічна ґратка	Координаційне число	Приклад
A_4B	A_1 (ГЦК)	K12,6	Fe_4N
A_2B	A_3 (ГК)	Г12,6	W_2C
AB	A_1 (ГЦК)	K12,6	TaC
	A_2 (ОЦК)	K8,6	TaH
	A_9	Г6,6	WC
AB_2	A_6		ZrH_2

Кристалічні ґратки A_2 і A_9 (проста гексагональна, подібна до ґратки графіту) зустрічаються у фаз проникнення досить рідко. Ґратка типу A_6 – гранецентрична тетрагональна із ступенем тетрагональності $c/a < 1$, подібна до ґратки індію. Атоми водню та вуглецю проникають у таку ґратку, як правило, парами.

Більшість фаз проникнення має змінний склад, області їх гомогенності інколи надзвичайно широкі, наприклад, Fe_2N містить 17...33 % (ат.) N, UC_2 – 26...65 % (ат.) C, тобто це тверді розчини вилучення з дефіцитом неметалевих атомів.

Фази проникнення, хоча і містять інколи до 50...60 % неметалевих атомів, мають явно виражені металічні властивості: високу електропровідність, металічний блиск, надпровідність тощо. Карбіди і нітриди з числа фаз проникнення є дуже твердими (7...9 за шкалою Мооса) та важкотопкими (наприклад, TaC плавиться при $4150\text{ }^\circ\text{C}$, ZrN – при $3000\text{ }^\circ\text{C}$), переважаючи за температурою плавлення чисті метали, які самі є важкотопкими (Ta має температуру плавлення $3000\text{ }^\circ\text{C}$, Zr – $1852\text{ }^\circ\text{C}$).

4.4.5. Фази Лавеса

Фази Лавеса є типовими представниками проміжних фаз постійного складу.

Вони мають склад, який описується однією й тією ж формулою AB_2 , і кристалічну структуру трьох типів: C_{15} (складна кубічна, як у

$MgCu_2$), C_{14} (складна гексагональна, як у $MgZn_2$), C_{36} (теж складна гексагональна, але інша, як у $MgNi_2$).

Основна умова утворення цих фаз полягає у тому, щоб співвідношення атомних радіусів компонентів теоретично становило

$$r_A/r_B = 1,225 \quad (4.4)$$

або було близьким до цього (1,1...1,3). З цього випливає відсутність у фаз Лавеса помітної області гомогенності.

Атоми компонента A (Mg) утворюють ґратку з координаційним числом 4, компонента B (Cu, Zn, Ni, ...) – з координаційним числом 6. Кожен атом A оточений 12 атомами B , а вони – 6 атомами A .

Фази Лавеса утворюються при взаємодії двох металів, розташованих практично у будь-якому місці періодичної системи елементів, у тому числі, і в одній її групі ($NaAu_2$). При цьому один і той же метал може виступати і в ролі A , і в ролі B ($FeBe_2$ і $MoFe_2$, $BiAu_2$ і KBi_2).

Фази Лавеса мають металічний характер, про що свідчать тип їх провідності та інші властивості. Вони зустрічаються як зміцнювальні фази в жароміцних сплавах.

4.5. Резюме

Враховуючи вищесказане, можна зробити висновок, що хімічна взаємодія компонентів при утворенні фаз у металевих сплавах посилюється у такій послідовності: звичайний (статистичний) твердий розчин, упорядкований твердий розчин, проміжні фази змінного складу (електронні, нікель-арсенідного типу, сигма-фази, фази проникнення), хімічні сполуки (валентні та фази Лавеса).

У цьому ряду при переході від твердого розчину до хімічної сполуки послаблюється металічний зв'язок, який здійснюється вільними електронами, і посилюється ковалентний (спрямований) зв'язок, який здійснюється спареними електронами.

У більшості металевих фаз є зв'язки обох видів, і залежно від їх співвідношення утворюється та або інша фаза. Посилення ковалентного, спрямованого зв'язку приводить до упорядкованого розташування атомів. У хімічних сполуках воно зберігається аж до температури плавлення. Посилення ж металевого, неспрямованого зв'язку робить атоми обох компонентів рівноцінними у структурному розумінні, і вони можуть посідати будь-які місця в ґратці твердого розчину чи проміжної фази при будь-якій температурі або хоча б вище точки Курнакова.

Для полегшення ідентифікації проміжних фаз за їх складом корисною може бути зведена таблиця (табл. 4.4), де знаком "+" позначені можливі варіанти стехіометричного складу тих чи інших фаз.

Таблиця 4.4. Можливі стехіометричні формули проміжних фаз

Фаза	A ₅ B	A ₄ B	A ₃₁ B ₈	A ₃ B	A ₉ B ₄	A ₂ B	A ₅ B ₃	A ₃ B ₂	AB	A ₅ B ₈	AB ₂	AB ₃
Валентна						+		+	+			
Електронна	+		+	+	+		+		+	+		+
NiAs-типу									+			
Сигма-									+			
Проникнен-ня									+		+	
Лавеса		+				+					+	

Розділ 5

ДІАГРАМИ СТАНУ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ

5.1. Основні уявлення

Поняття *система* надзвичайно широке та різнопланове і використовується в багатьох галузях знання та діяльності. Щодо металознавства важливими є такі його аспекти:

Матеріальна система – частина простору, заповнена речовиною, яку виділяють для будь-якого дослідження. Решта навколишнього простору називається *зовнішнім середовищем*, або *довкіллям*.

Термодинамічна система – матеріальна система, між окремими частинами якої можливий обмін енергією.

Фізико-хімічна система – матеріальна система, між частинами якої можливий обмін не лише енергією, а й речовиною.

У металознавстві фізико-хімічними системами є *чисті метали* і *металеві сплави*.

Залежно від характеру зв'язку системи із зовнішнім середовищем розрізняють системи ізольовані, закриті та відкриті.

Ізольовані системи не обмінюються із навколишнім середовищем ні енергією, ні речовиною; закриті системи обмінюються лише енергією; відкриті – і тим, й іншим.

У металознавстві зустрічаються закриті системи, наприклад метал у відкачаній і запаяній ампулі, але здебільшого металознавці мають справу з відкритими системами.

Фізико-хімічною системою є не лише окремий сплав, але й уся сукупність нескінченно великої кількості сплавів, утворених даними компонентами.

Компонентами називаються індивідуальні речовини, здатні існувати в ізольованому вигляді, мінімальної кількості яких достатньо для утворення усіх фаз системи. Кількість компонентів не обов'язково повинна дорівнювати кількості індивідуальних речовин, здатних утворити систему, а може бути меншою. Наприклад, сплав алюмінію і 5 % Mg₂Si при кімнатній температурі має дві рівноважні фази – твердий розчин магнію і кремнію в алюмінії та хімічну сполуку Mg₂Si. Але компонентів у нього не 4 (Al, Mg, Si, Mg₂Si), а лише 2 (Al і Mg₂Si).

Отже, компонентами є не усі, а лише незалежні індивідуальні речовини системи, кількість яких може бути не більше від загальної кількості речовин, що утворюють систему. Якщо в системі не

Для полегшення ідентифікації проміжних фаз за їх складом корисною може бути зведена таблиця (табл. 4.4), де знаком "+" позначені можливі варіанти стехіометричного складу тих чи інших фаз.

Таблиця 4.4. Можливі стехіометричні формули проміжних фаз

Фаза	A ₅ B	A ₄ B	A ₃₁ B ₈	A ₃ B	A ₉ B ₄	A ₂ B	A ₅ B ₃	A ₃ B ₂	AB	A ₅ B ₈	AB ₂	AB ₃
Валентна						+		+	+			
Електронна	+		+	+	+		+		+	+		+
NiAs-типу									+			
Сигма-									+			
Проникнення									+		+	
Лавеса		+				+					+	

Розділ 5

ДІАГРАМИ СТАНУ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ

5.1. Основні уявлення

Поняття *система* надзвичайно широке та різнопланове і використовується в багатьох галузях знання та діяльності. Щодо металознавства важливими є такі його аспекти:

Матеріальна система – частина простору, заповнена речовиною, яку виділяють для будь-якого дослідження. Решта навколишнього простору називається *зовнішнім середовищем*, або *довкіллям*.

Термодинамічна система – матеріальна система, між окремими частинами якої можливий обмін енергією.

Фізико-хімічна система – матеріальна система, між частинами якої можливий обмін не лише енергією, а й речовиною.

У металознавстві фізико-хімічними системами є *чисті метали* і *металеві сплави*.

Залежно від характеру зв'язку системи із зовнішнім середовищем розрізняють системи ізольовані, закриті та відкриті.

Ізольовані системи не обмінюються із навколишнім середовищем ні енергією, ні речовиною; закриті системи обмінюються лише енергією; відкриті – і тим, й іншим.

У металознавстві зустрічаються закриті системи, наприклад метал у відкачаній і запаяній ампулі, але здебільшого металознавці мають справу з відкритими системами.

Фізико-хімічною системою є не лише окремий сплав, але й уся сукупність нескінченно великої кількості сплавів, утворених даними компонентами.

Компонентами називаються індивідуальні речовини, здатні існувати в ізольованому вигляді, мінімальної кількості яких достатньо для утворення усіх фаз системи. Кількість компонентів не обов'язково повинна дорівнювати кількості індивідуальних речовин, здатних утворити систему, а може бути меншою. Наприклад, сплав алюмінію і 5 % Mg₂Si при кімнатній температурі має дві рівноважні фази – твердий розчин магнію і кремнію в алюмінії та хімічну сполуку Mg₂Si. Але компонентів у нього не 4 (Al, Mg, Si, Mg₂Si), а лише 2 (Al і Mg₂Si).

Отже, компонентами є не усі, а лише незалежні індивідуальні речовини системи, кількість яких може бути не більше від загальної кількості речовин, що утворюють систему. Якщо в системі не

відбуваються хімічні реакції, то ці величини збігаються; якщо ж відбуваються, то компонентів менше на кількість цих реакцій.

Залежно від різних факторів рівноваги (температура, тиск, концентрація) фізико-хімічні системи можуть бути у різному стані. Розрізняють такі їх стани:

Стаціонарний – стан, що не змінюється у часі. Але температура, тиск, концентрація у різних точках системи різні. Якщо стаціонарну систему ізолювати від навколишнього середовища, то її стан порушиться, бо почнуться перетворення, які приведуть до вирівнювання температури, тиску та концентрації.

Рівноважний стан є окремим випадком стаціонарного, тобто теж незмінний у часі. Але тут температура, тиск, концентрація не лише постійні, а й однакові в усіх точках системи. Тому рівноважна система має скінченну кількість факторів рівноваги (температура, тиск, концентрація), які не змінюються у часі й однакові в усіх її точках.

Діаграми стану описують саме рівноважні стани систем. Останні ж, залежно від кількості компонентів, можуть бути одинарними, подвійними, потрійними тощо.

Враховуючи, що вплив тиску у металознавстві звичайно не розглядається, координатами, в яких будується діаграма стану і які, до речі, є окремим випадком координат хімічних діаграм *фактор рівноваги* – властивість, є температура і концентрація кожного з компонентів системи.

Для подвійної системи досить зазначати концентрацію одного з її компонентів. Тому діаграма стану такої системи є плоским кресленням, побудованим у координатах *концентрація компонента В – температура*. При цьому вертикальна (температурна) вісь цього креслення водночас є діаграмою стану компонента *А*. Тому виникає необхідність доповнити креслення другою температурною віссю, яка буде діаграмою стану компонента *В*. Кожна точка у межах цього креслення зображує стан сплаву певного хімічного складу при певній температурі і називається *фігуративною*.

Діаграми стану металевих систем мають важливе значення не лише для металознавців, а й для фахівців багатьох суміжних напрямів (термістів, металофізиків, матеріалознавців, ливарників, зварювальників, фахівців з обробки металів різанням і тиском, з порошкової металургії тощо). Саме діаграми стану дають можливість наукового прогнозу створення матеріалів з потрібними властивостями. З іншого боку, вони дозволяють розробити раціональні режими різних видів обробки матеріалів і реалізувати їх на практиці.

Найпростіші діаграми стану можуть бути побудовані за теоретич-

ними розрахунками з використанням *методу геометричної термодинаміки*. Але більшість діаграм стану реальних систем побудована експериментально з використанням різних методів дослідження, перше місце серед яких належить, безумовно, термічному аналізу. Дійсно, одержання кривих охолодження будь-якої кількості типових сплавів досліджуваної системи не потребує ні унікального обладнання, ні приголомшливої техніки. Результати термічного аналізу не вимагають надскладної інтерпретації, навпаки, можуть відразу бути використані для побудови діаграми стану.

Конкретний вигляд діаграми стану визначається природою її компонентів та характером їх взаємодії як у рідкому, так, зрозуміло, і в твердому стані і є досить різноманітним.

5.2. Діаграма стану системи, компоненти якої утворюють неперервний ряд рідких і твердих розчинів

Зрозуміло, що у цьому випадку мова може йти лише про *тверді розчини заміщення*, оскільки ні тверді розчини проникнення, ні тверді розчини вилучення не можуть утворювати неперервний ряд. Отже, для таких систем повинні виконуватися відомі правила Юм–Розері, викладені у розд. 4.3.1.

У цьому випадку додавання компонента *В* до компонента *А* знижує температури кристалізації сплавів і, навпаки, додавання *А* до *В* підвищує ці температури.

Відомо, що пружності парів, які насичують простір над кристалами будь-якої речовини і над його рідкою фазою, дорівнюють одна одній у точці плавлення (рис. 5.1), тобто при температурі t_1 відповідні криві перетинаються, а обидві фази перебувають тут у стані рівноваги. Подібна ситуація характерна і для розчинів – рідких і твердих. У цьому випадку пружність пари нижча, ніж для чистого компонента, але нижча по-різному. Першому випадку (додаванню *В* до *А*) відповідає крива 4. Її перетин з кривою 3, що зображує пружність пари над рідким розчином, відбувається при температурі t_2 , причому $t_2 < t_1$. Другому випадку (додаванню *А* до *В*) відповідає крива 5. З рис. 5.1 видно, що точка перетину її з кривою 3 лежить при температурі t_3 , і $t_3 > t_1$.

Діаграма стану, про яку йде мова, є однією з найпростіших. Вона містить у собі всього дві лінії (рис. 5.2). Верхня з них *CFD* є лінією початку кристалізації будь-якого сплаву цієї системи і називається *лінією ліквідусу*. Нижня лінія *CHD* є лінією кінця кристалізації усіх сплавів і називається *лінією солідусу*.

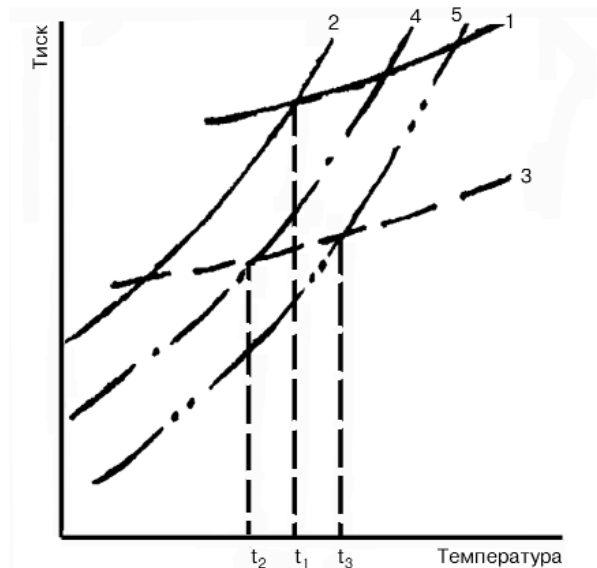


Рис. 5.1. Пружність парів над різними фазами

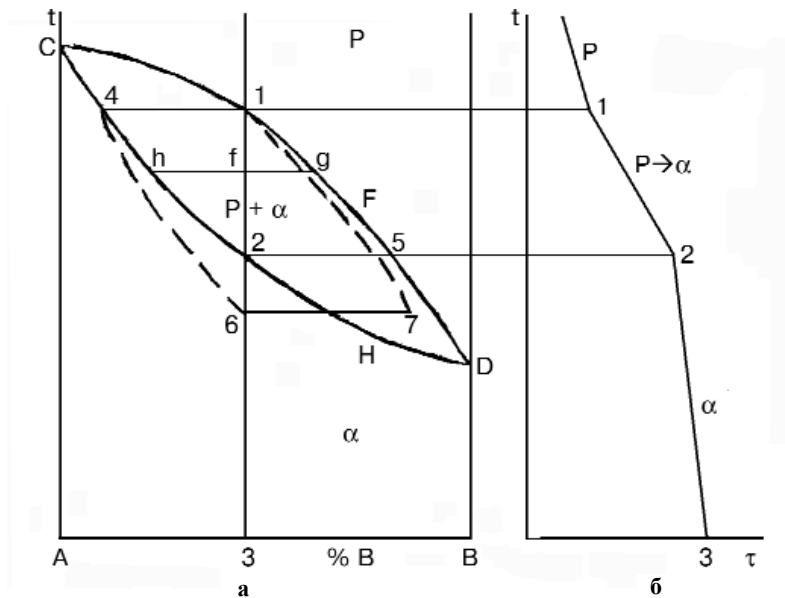


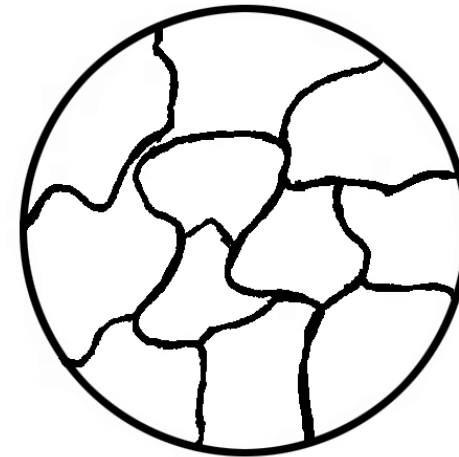
Рис. 5.2. Діаграма стану системи, компоненти якої утворюють неперервний ряд рідких і твердих розчинів (а) та крива охолодження типового сплаву (б)

Лінії ліквідусу і солідусу поділяють усю площу діаграми на 3 області: вище від лінії ліквідусу розташована однофазна область рідкого розчину, ще одна однофазна область гомогенності α -твердого розчину лежить нижче від лінії солідусу. Між цими лініями у так званому *інтервалі кристалізації* розташована двофазна область, де співіснують обидва розчини. Таке взаємне розташування областей діаграми, крім здорового глузду, визначається ще й *правилом Мазінга* про кількість фаз в областях, що стикаються:

Безпосередньо межувати одна з одною по лініях діаграми можуть лише такі області, кількість фаз у яких відрізняється на одиницю.

Вивчення будь-якої діаграми стану подвійної системи складається з двох етапів: 1) її загального опису; 2) аналізу процесу кристалізації типових сплавів. У системі, що розглядається, будь-який сплав є типовим, оскільки процеси кристалізації різних сплавів мають лише кількісні відмінності. Доцільно поруч з діаграмою стану зображувати криві охолодження сплавів, які аналізуються. Якщо масштаб по температурних осях на обох рисунках зробити однаковим, з'являється можливість переносити критичні точки сплавів з одного рисунка на інший.

Проаналізуємо процес кристалізації сплаву *I*. Крива охолодження цього сплаву складається з 3 ділянок: 0-1 відповідає охолодженню рідкого розчину, 1-2 – його кристалізації, 2-3 – охолодженню сплаву, що вже закристалізувався. Його остаточна структура (рис. 5.3) складається із зерен α -твердого розчину.

Рис. 5.3. Мікроструктура сплаву *I* (схема)

Для більш детального аналізу процесу кристалізації цього сплаву треба скористатися правилом відрізків (важеля):

Для визначення хімічного складу фаз, що перебувають у рівновазі одна з одною, через фігуративну точку сплаву проводять горизонтальну лінію до перетину з лініями діаграми, які обмежують дану область діаграми; проекції точок перетину на вісь концентрацій показують склад фаз.

Точки перетину, про які йде мова, називаються *нодами*, а пряма, що їх з'єднує, – *конодою*.

Але правило відрізків дозволяє визначити не лише хімічний склад фаз, а й їхню відносну й абсолютну кількість:

Для визначення кількості кожної фази через фігуративну точку сплаву проводять коноду; її відрізки обернено пропорційні кількості кожної з фаз.

Наприклад, у точці *f* у рівновазі знаходяться рідина складу точки *g* і α -фаза концентрації точки *h*. При цьому

$$\%a / \%p = fg / fh. \quad (5.1)$$

Якщо скористатися цим правилом при аналізі процесу кристалізації сплаву *I*, то виявляється, що з рідини концентрації точки 1 виділяються кристали α -фази концентрації точки 4, тобто зовсім іншого хімічного складу. У цьому виявляється дія ще одного правила – *правила Коновалова*:

Твердий розчин відносно рідини завжди збагачений тим компонентом, який підвищує температури кристалізації сплавів.

У нашому випадку таким компонентом є *A*, отже, за будь-якої температури α -фаза щодо рідкого розчину збагачена саме ним. При зниженні температури склад рідини змінюється уздовж лінії ліквідусу від точки 1 до точки 5, а склад α -фази – по лінії солідусу від точки 4 до точки 2.

Отже, навіть у цьому, чи не найпростішому, випадку кристалізація є комплексом складних проміжних процесів диференціації та вирівнювання складів рідкої і твердої фаз.

Вирівнювання концентрації відбувається за рахунок дифузії як всередині кристалів, так і між рідиною та кристалами. Зрозуміло, що чим більшого розміру кристали, тим довші відстані для дифузії і тим триваліші ці процеси. У рідкому розчині це відбувається за рахунок не лише дифузії, а й конвекції, отже, швидше, але не миттєво. Тому при більш-менш швидкому охолодженні сплаву, що кристалізується, склад рідини не буде встигати змінюватися відповідно до діаграми стану, тим більше це стосується складу кристалів.

На практиці процеси дифузії завжди відстають від процесів кристалізації, тому за будь-якої температури склад твердого розчину лежить дещо зліва від лінії солідусу, на лінії 4–6, а склад рідини – лівіше від лінії ліквідусу, але ближче до неї, на лінії 1–7. Зі збільшенням швидкості охолодження ці лінії зміщуються у напрямку низьких температур.

Отже, кристалізація сплаву *I* закінчиться не в точці 2, а лише в точці 6, і склад α -фази буде неоднорідним. Оскільки багато кристалів α -твердого розчину ростуть в усьому інтервалі кристалізації, буде спостерігатися *внутрішньокристалічна ліквіація*, тобто периферійні її частини будуть збагачені більш легкоплавким компонентом *B* щодо центральних частин. Зрозуміло, що зі збільшенням інтервалу кристалізації ступінь ліквіації теж збільшується (рис. 5.4).

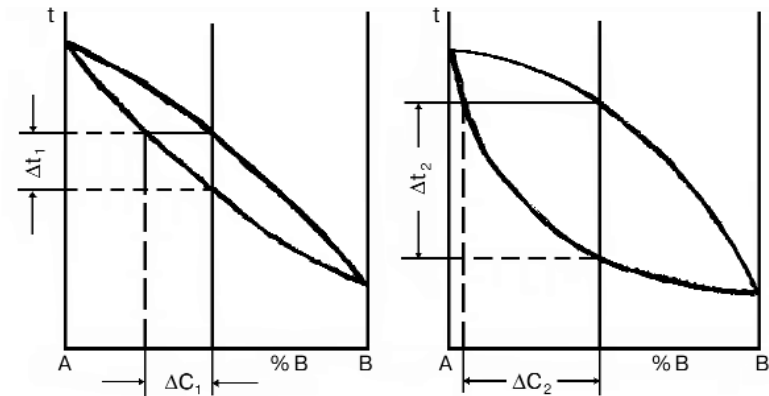


Рис. 5.4. Зв'язок між величиною інтервалу кристалізації Δt і ступенем ліквіації Δc

Будь-яка ліквіація є небажаною, оскільки неоднорідність складу визначає і неоднорідність властивостей. Для усунення внутрішньокристалічної ліквіації литі сплави піддають *дифузійному відпалу (гомогенізації)*, який полягає у тривалій витримці сплаву при якомога вищій температурі (майже при температурі солідусу) з повільним охолодженням до кімнатної.

5.2.1. Механізм кристалізації сплавів, що мають структуру необмеженого твердого розчину

Для початку кристалізації сплаву *I* (рис. 5.5) його потрібно переохолодити нижче від точки ліквідусу *I*, наприклад, до точки 2.

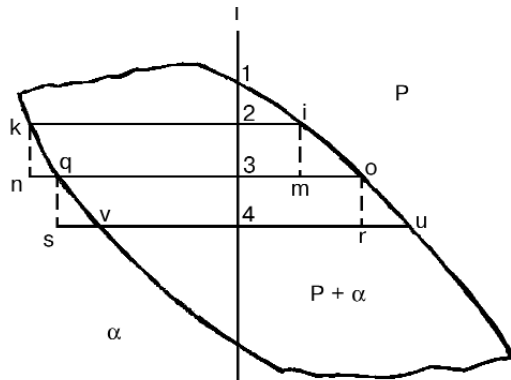


Рис. 5.5. Центральна частина діаграми з рис. 5.2

У процесі ізотермічного витримування при цій температурі утвориться певна кількість зародків, з яких виросте деяка кількість кристалів. Але кристалізація при цій температурі не може пройти повністю, бо раніше чи пізніше встановиться рівновага між рідиною концентрації точки i та кристалами α -фази концентрації точки k : $p_i + \alpha_k$.

Щоб кристалізація продовжилася, сплав потрібно переохолодити до нижчої температури, наприклад, до точки 3. Відразу після переохолодження склади обох фаз залишаються незмінними, тобто p_m і α_n . Але рівноважними для цієї температури є інші їх концентрації: $p_o + \alpha_q$. Отже, в рідкому розчині (як, між іншим, і у твердій фазі) виникає градієнт концентрації обох компонентів (рис. 5.6). Оскільки температура ще досить висока, відбудеться дифузія атомів компонента B у напрямку, вказаному стрілкою (і атомів компонента A у протилежному напрямку).

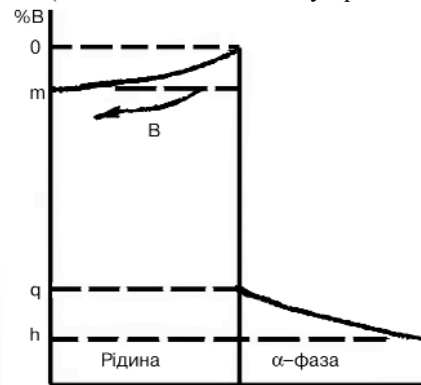


Рис. 5.6. Концентраційна діаграма для кристалізації твердого розчину

Дифузія усуне градієнт концентрації в рідині, але остання при цьому стане пересиченою компонентом A , і рівновага на міжфазній межі порушиться. Для її відновлення потрібно видалити з рідини надлишок компонента A . З урахуванням правила Коновалова стає зрозумілим, що для цього частина рідини повинна закристалізуватися. Кристалізація йтиме доти, поки по всьому об'єму рідини не встановиться рівноважна концентрація точки o . Після цього кристалізація при даній температурі стане неможливою.

Для поновлення кристалізації сплав треба знову переохолодити до нижчої температури, наприклад, до точки 4, де усі описані вище процеси повторяться. Далі – нове переохолодження і т. д. до повного зникнення рідини.

5.2.2. Діаграми стану з екстремальними точками на лініях ліквідусу і солідусу

Точка мінімуму на цих лініях (рис. 5.7, а) зустрічається досить часто в реальних подвійних системах. З погляду термодинаміки можлива і точка максимуму (рис. 5.7, б), але реально вона зустрічається в інших подвійних системах – з проміжними фазами або обмеженими твердими розчинами, що плавляться конгруентно.

У точках мінімуму і максимуму криві ліквідусу і солідусу обов'язково повинні торкатися одна одної і мати спільну дотичну. У

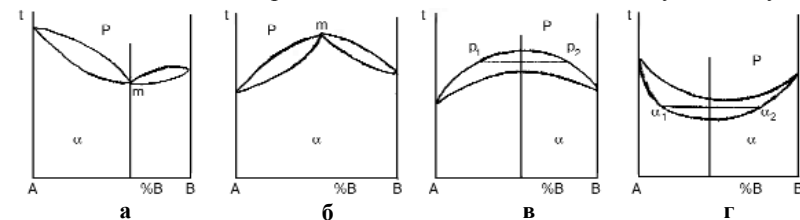


Рис. 5.7. Діаграми стану з екстремальними точками на лініях ліквідусу і солідусу

протилежному разі (рис. 5.7, в, г) сплави в інтервалі кристалізації склалися б або з 2 рідких розчинів (без α -фази), або з 2 різних за концентрацією α -фаз (але без рідини), що неможливо.

Отже, сплав m має нульовий інтервал кристалізації та однакові склади рідкої і твердї фази при температурі t_m , тобто у точці m система не має ступенів свободи, є *нонваріантною*. Це начебто суперечить *правилу фаз Гіббса*:

$$c = k - f + 1, \quad (5.2)$$

згідно з яким вона повинна бути моноваріантною:

$$c = 2 - 2 + 1 = 1. \quad (5.3)$$

Але ця суперечність розв'язується за допомогою доповнення Ван-дер-Ваальса до правила фаз Гіббса:

Будь-яка двофазна система, незалежно від кількості її компонентів, при ідентичності складів рівноважних фаз поводить себе як однокомпонентна.

5.2.3. Діаграма стану з бінодальною кривою

Інколи в подвійних системах спостерігається розрив необмеженої розчинності у твердому стані. У цьому випадку на діаграмі стану (рис. 5.8) з'являється *бінодаль* – лінія обмеженої розчинності (лінія розшарування) pk . Вище від неї існує необмежений твердий розчин α компонентів A і B , який на бінодалі стає гранично насиченим одним із них. Нижче від цієї лінії α -фаза розширюється на дві: α' – обмежений твердий розчин на базі компонента A та α'' – те ж на базі компонента B . α' - і α'' -тверді розчини мають однакову кристалічну ґратку, але різний хімічний склад.

Отже, гілка бінодалі pk є границею розчинності компонента B у компоненті A , нижче від неї з α' -фази виділяється α'' . Інша гілка kr показує граничну розчинність компонента A в компоненті B , і нижче від неї з α'' -твердого розчину виділяється α' . Максимальна точка бінодалі – точка k – називається критичною. У цій точці α -фаза розширюється водночас на α' і α'' .

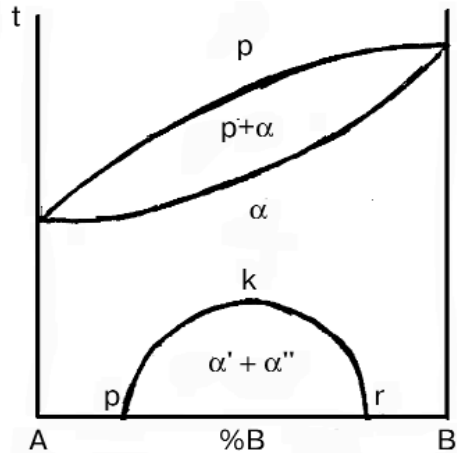


Рис. 5.8. Діаграма стану з бінодальною кривою

Бінодаль завжди розташована нижче від лінії солідусу і не може її перетинати. У противному разі в рівновазі з α' - і α'' -твердими розчинами буде рідина, тобто відбуватиметься евтектичне або перитектичне перетворення.

5.2.4. Діаграми стану систем з упорядкованими твердими розчинами

Упорядкування твердого розчину відбувається в процесі повільного охолодження, тобто в умовах, досить близьких до рівноважних, і, отже, повинно мати відображення на діаграмах стану відповідних систем (рис. 5.9).

Якщо упорядкування відбувається як фазовий перехід першого роду, який підлягає правилу фаз Гіббса, на діаграмі стану (рис. 5.9, а) з'являються так звані *лінії ордусу* початку ekf і кінця gkh упорядкування. Ці лінії, як було показано вище, обов'язково повинні мати спільну точку k , в якій діє доповнення Ван-дер-Ваальса.

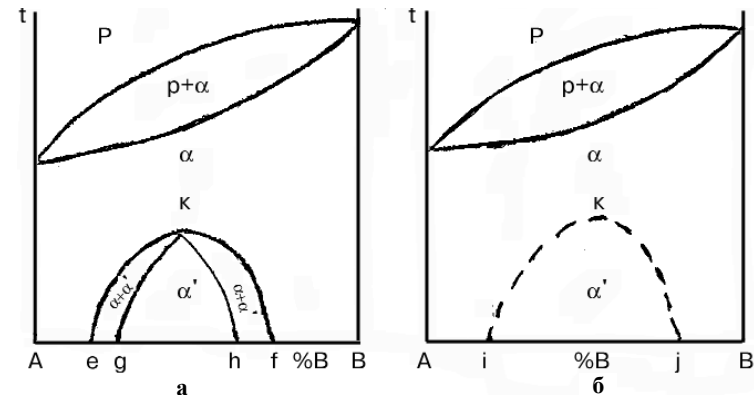


Рис. 5.9. Діаграми стану систем з упорядкованими твердими розчинами

Але упорядкування може відбуватися і як фазовий перехід другого роду, без додержання правила фаз Гіббса. У цьому випадку на діаграмі стану (рис. 5.9, б) ліній ордусу не буде. Пунктирна лінія ikj показує зміну положення точки Курнакова залежно від хімічного складу твердого розчину і не є, власне кажучи, лінією діаграми. Нижче від неї неупорядкована α -фаза поступово переходить в упорядкований α' -твердий розчин. Зрозуміло, що у цьому випадку не можна користуватися ні правилом відрізків, ні правилом Мазінга.

5.3. Діаграма стану системи з відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані

Теоретично таке неможливо, але на практиці в деяких подвійних системах (*свинець–сурма, олово–цинк, мідь–фосфор* тощо), розчинність настільки незначна, що нею можна знехтувати.

У цьому випадку додавання як компонента *B* до компонента *A*, так і навпаки компонента *A* до *B*, спричинює зниження температур кристалізації сплавів. Це стає зрозумілим з рис. 5.10, де крива 1 показує пружність пари над твердим компонентом, крива 2 – над рідким компонентом, а крива 3 – над рідким розчином. 1 і 3 криві, незалежно від того, про який компонент йде мова, перетинаються при більш низькій температурі, ніж дві перші криві.

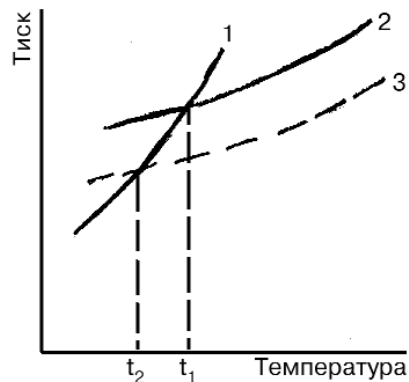


Рис. 5.10. Пружність парів у системі з відсутністю розчинності компонентів у твердому стані

З цієї причини лінія ліквідусу такої системи (рис. 5.11) опускається донизу з точок *C* і *D* кристалізації обох компонентів. Зрозуміло, що обидві гілки її повинні перетнутися у певній точці *E*. Кожну з цих гілок можна розглядати не лише як лінію початку кристалізації того або іншого компонента, а і як лінію граничного насичення рідкого розчину відповідним компонентом. Отже, на лінії *CE* рідина гранично насичена компонентом *A*, і при подальшому зниженні температури відбувається його кристалізація; на лінії *ED* – компонентом *B*, який теж буде кристалізуватися при подальшому охолодженні. Точка *E* є спільною для обох кривих, отже, рідина такого складу гранично насичена обома компонентами, вони й будуть кристалізуватися водночас і вкупі:

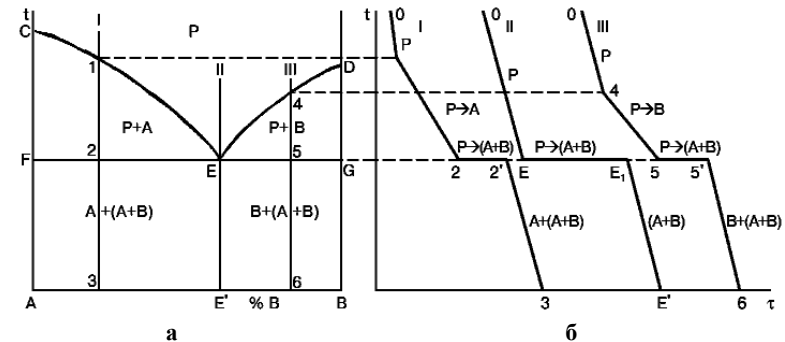
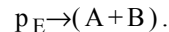


Рис. 5.11. Діаграма стану (а) і криві охолодження типових сплавів (б) системи з відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані

Суміш двох (або більше) твердих фаз, які кристалізуються водночас і вкупі з рідини певного складу, називається *евтектикою* (від грецьк. *легкотопкий*).

У кристалізації евтектики беруть участь 3 фази, отже, згідно з правилом фаз, система в цей час є нонваріантною. Це означає, що не лише склад рідини, але й усіх твердих фаз повинен бути постійним, а й кристалізація евтектики має йти при постійній температурі.

При кристалізації будь-якого сплаву цієї системи склад рідини змінюється уздовж лінії ліквідусу до евтектичної точки *E*, тобто кристалізація усіх сплавів закінчується утворенням евтектики. Оскільки це відбувається при постійній і однаковій для всіх температурі, то лінія солідусу даної системи є горизонтальною прямою *FEG*, яка називається *лінією евтектичного перетворення*.

Евтектична точка E відіграє важливу класифікаційну роль: вона ділить усі сплави системи на *доевтектичні* (на діаграмі розташовані зліва від точки *E*) та *зевтектичні* (справа від неї). В окрему групу повинен бути виділений *евтектичний сплав*.

Розглянемо процеси кристалізації типових сплавів. Доевтектичний сплав *I* кристалізується у 2 етапи. На першому з них, в інтервалі температур *I–2* з рідини, склад якої змінюється уздовж ліквідусу від точки *I* до евтектичної точки *E*, кристалізуються первинні кристали компонента *A*; потім у точці 2 рідина, що залишилася, закристалізується у вигляді евтектики. Отже, остаточна структура цього сплаву має 2 складові: первинні кристали *A* та ділянки евтектики (рис. 5.12). Таку ж в якісному розумінні структуру має будь-який доевтектичний сплав, але зі збільшенням у ньому компонента *B* кількість евтектичної складової зростає за рахунок первинних кристалів *A*. Таким чином, в

області діаграми CEF співіснують рідкий розчин і кристали компонента A , в області $FEE'A$ – ті ж кристали й евтектика.

Евтектичний сплав II має всього 1 етап кристалізації – утворення евтектики – і, відповідно, 1 структурну складову – евтектику (рис. 5.12).

Завтектичний сплав III кристалізується подібно до доевтектичного, але на 1 етапі з рідини виділяються кристали компонента B . Отже, його остаточна структура (рис. 5.12) складається з цих кристалів і ділянок евтектики. Зі збільшенням вмісту компонента B у цих сплавах

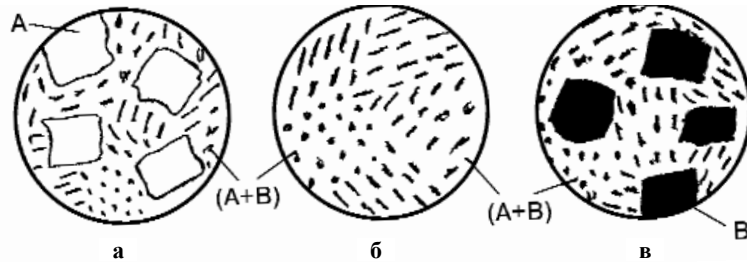


Рис. 5.12. Мікроструктура доевтектичного (а), евтектичного (б) та завтектичного (в) сплавів (схема)

кількість його первинних кристалів зростає за рахунок евтектичної структурної складової. Таким чином, в області DEG діаграми співіснують кристали B і рідина, а в області $EGBE'$ – ті ж кристали й евтектика.

5.3.1. Механізм евтектичної кристалізації

До початку власне евтектичної кристалізації одна з фаз, що входить до її складу (провідна фаза), довільно зароджується в рідині евтектичного складу при переохолодженні її до певної температури, наприклад, t_1 (рис. 5.13). Якщо це будуть, скажімо, кристали компонента A , їх зародження і ріст призводить до збіднення навколишніх об'ємів рідини на цей компонент, що полегшує зародження другої фази – складової евтектики, – тобто кристалів компонента B . З цього моменту починається *евтектична кристалізація*.

Утворення кристалів компонентів A і B спричинює місцеву неоднорідність рідкого розчину. Його концентрацію у рівновазі з кристалами обох твердих фаз можна визначити за допомогою метастабільних продовжень ділянок лінії ліквідусу (на рис. 5.13 показані пунктирними лініями): у рівновазі з кристалами компонента A рідина матиме концентрацію точки s , з кристалами B – точки r .

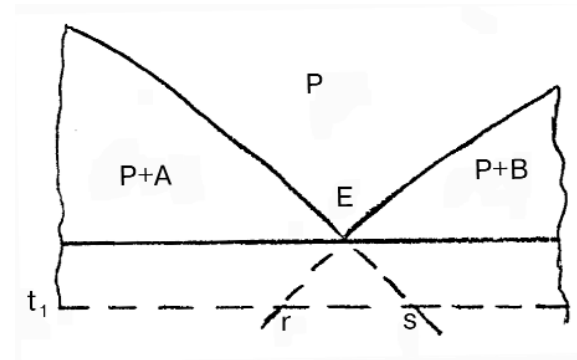


Рис. 5.13. Центральна частина діаграми з рис. 5.11

Визначення цих точок дає можливість побудувати концентраційну діаграму (рис. 5.14). З неї видно, що в рідині існує градієнт концентрації. Це спричинить дифузію атомів компонента B у напрямку, вказаному стрілкою, і, звичайно, атомів A у протилежному напрямку. Через певний час дифузія усуне градієнт концентрації в рідині. Але при цьому порушиться рівновага на обох міжфазних межах, а саме: на межі з кристалом A рідина збіднюється на компонент B , тобто збагачується (пересичується) компонентом A . Для відновлення порушеної рівноваги з рідини потрібно видалити надлишок компонента A , що й відбувається шляхом подальшого росту кристалів цієї фази.

На іншій межі – з кристалом компонента B – рідкий розчин у результаті дифузії, навпаки, збагачується (перенасичується) саме цим компонентом. Відновлення порушеної рівноваги тут можливе за рахунок подальшого росту кристала компонента B .

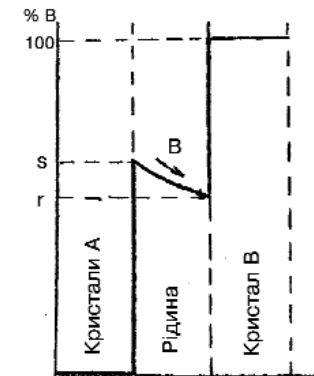


Рис. 5.14. Концентраційна діаграма для евтектичної кристалізації

Отже, через певний час рівновага відновиться, але поновиться й градієнт концентрації в рідині. Знову піде дифузія і т.д. до повного вичерпання вихідної фази – рідкого розчину.

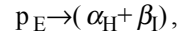
Остаточна структура евтектики залежить від ступеня переохолодження рідини: зі збільшенням останнього зростає, як відомо, швидкість утворення зародків, в результаті чого дисперсність складових евтектики теж збільшується.

5.4. Діаграми стану систем з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Необмежена взаємна розчинність компонентів у твердому стані, а тим більше – повна її відсутність у подвійних системах, зустрічаються не дуже часто. Найчастіше компоненти таких систем один в одному у твердому стані розчиняються обмежено. При цьому в системі можуть відбуватися різні перетворення (реакції), що проходять у нонваріантних умовах: евтектичне, перитектичне, евтектоїдне, монотектоїдне тощо. Їх наявність суттєво відбивається на вигляді діаграми. З цієї причини доцільно кожен варіант таких діаграм розглядати окремо.

5.4.1. Діаграма стану системи з евтектичним перетворенням

Насамперед треба зазначити, що при переході від системи з відсутністю розчинності компонентів у твердому стані (рис. 5.11) до системи з їх обмеженою розчинністю (рис. 5.15) ліквідус не змінюється і зображується лінією CED . Водночас солідус системи ускладнюється і складається з 3 ділянок: двох криволінійних похилих CH та ID і горизонтальної лінії HEI , на якій відбувається евтектичне перетворення:



де α і β – обмежені тверді розчини компонента B у компоненті A (α) і компонента A в компоненті B (β).

Крім цих, уже зазначених ліній, на діаграмі є й 2 нові – лінії сольвусу, тобто обмеженої розчинності у твердому стані – HK і IL . Перша з них показує границю розчинності компонента B в компоненті A або, інакше кажучи, граничний вміст компонента B в α -твердому розчині. Відповідно, лінія IL є границею розчинності компонента A у компоненті B або граничним вмістом компонента A в β -твердому розчині.

Як правило, зі зниженням температури взаємна розчинність компонентів зменшується, як це й показано на рис. 5.15, 5.16, а. Дуже

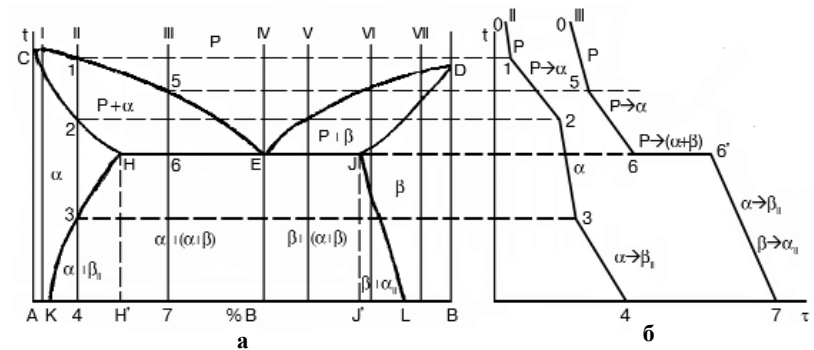


Рис. 5.15. Діаграма стану (а) і криві охолодження сплавів (б) системи з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

рідко це відбувається навпаки – збільшення взаємної розчинності при зниженні температури (рис. 5.16, б) і ще рідше – коли розчинність з температурою не змінюється (рис. 5.16, в). Але у всіх випадках повинно виконуватися правило *метастабільних продовжень* ліній діаграми:

Метастабільні продовження ліній діаграми за точку їх перетину повинні знаходитися в областях діаграми з однаковою кількістю фаз.

Тому випадок, зображений на рис. 5.16, г, що суперечить геометричній термодинаміці взагалі і цьому правилу зокрема, є неможливим.

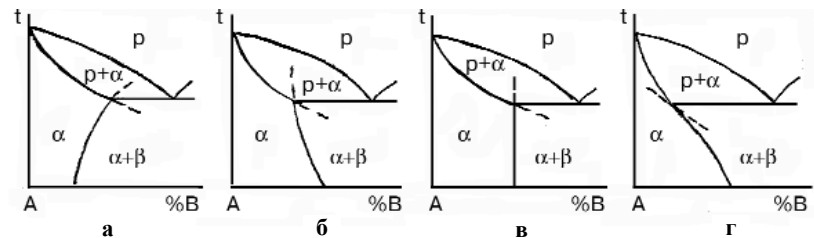


Рис. 5.16. Різні варіанти зміни розчинності B в A з температурою

Помічено, що найчастіше максимальна розчинність у більш важкотопкому компоненті менша, ніж у легкотопкому, хоча з цього правила є й винятки.

Отже, лінії діаграми ділять її площу на 3 однофазні та 3 двофазні області. До перших належать область рідкого розчину, розташована вище від лінії ліквідусу CED ; область $CHKA$ гомогенності α -фази; подібна ж область $DILB$ гомогенності β -фази.

Двофазними є області CEH і DEI кристалізації первинних кристалів α - і β -твердих розчинів, а також значна за розмірами $\alpha+\beta$ область $KHEIL$, де відбувається вторинна кристалізація. Від первинної вона відрізняється тим, що у ній не бере участі рідкий розчин.

У цій системі можна виділити 7 типових сплавів, які відрізняються один від одного процесом кристалізації. Але мова піде лише про 2 з них, чий процеси кристалізації мають принципово важливі особливості, а саме сплави II і III .

Первинна кристалізація сплаву II відбувається в інтервалі температур $1-2$, де вся рідина закристалізується у вигляді α -твердого розчину. До точки 3 , яка знаходиться на лінії сольвусу HK , цей розчин є ненасиченим компонентом B , у точці 3 він стає гранично насиченим, а нижче від неї – пересиченим. Оскільки стан пересиченого твердого розчину є незрівноваженим, починається його розпад із виділенням надлишку компонента B у вигляді якоїсь фази, багатой цим компонентом. Зрозуміло, що такою фазою може бути лише β -твердий розчин (це, до речі, можна легко встановити за допомогою правила відрізків). Отже, в інтервалі температур $3-4$ з пересиченого α -твердого розчину виділяються вторинні кристали β -фази. Найчастіше це відбувається на межах зерен α -твердого розчину у вигляді окремих дисперсних частинок (рис. 5.17, а), рідше – у вигляді суцільних прошарків (плівок). Таку остаточну структуру мають усі сплави в області HKN' -діаграми.

Оскільки температури вторинної кристалізації невисокі і дифузія йде досить повільно, описаний процес встигає відбутися досить повно лише в умовах дуже повільного охолодження або при тривалому ізотермічному витриманні. У реальних же умовах кристалізації завжди зберігається певне пересичення.

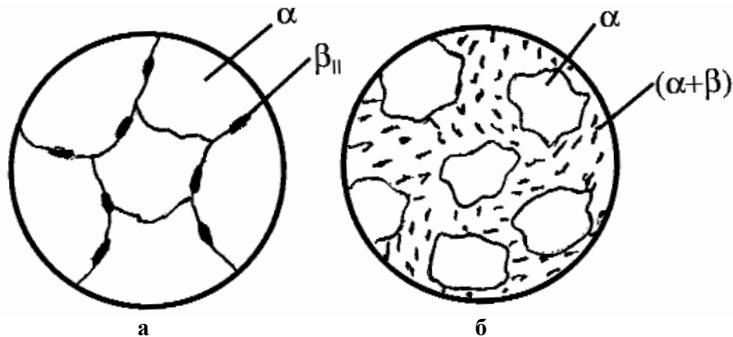


Рис. 5.17. Мікроструктури сплавів II (а) і III (б) з системи, діаграму стану якої наведено на рис. 5.15 (схема)

Але пересичений твердий розчин є нестійким і в подальшому довільно розпадається, що супроводжується суттєвою зміною властивостей сплаву, перш за все – механічних: його твердість і міцність значно збільшуються, правда, при одночасному зменшенні пластичності і в'язкості.

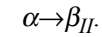
На використанні цього явища – *старіння пересиченого твердого розчину* – базується один із двох шляхів термічного зміцнення сплавів, так зване *дисперсійне твердіння*, або *старіння*, яке широко використовується при термічній обробці сплавів кольорових металів.

Кристалізація сплаву III відбувається у 3 етапи.

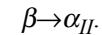
На першому з них, в інтервалі температур $5-6$, з рідини виділяються первинні кристали α -фази. Склад рідини при цьому змінюється уздовж лінії ліквідусу від точки 5 до евтектичної точки E , а склад α -фази – по лінії солідусу від точки 8 до точки H .

Другим етапом є евтектична кристалізація, яка відбувається у точці 6 .

Нижче від неї до кімнатної температури проходить вторинна кристалізація – розпад пересиченого α -розчину з виділенням вторинних кристалів β :



Водночас відбувається розпад β -твердого розчину, що входить до складу евтектики ($\alpha+\beta$):



Але ні α_{II} , ні β_{II} не утворюють нових, окремих структурних складових, а згідно з принципом структурної і розмірної відповідності (принципом Данкова–Конобєєвського) вони кристалізуються на вже існуючих ділянках тих же фаз у складі евтектики. Тому остаточна структура сплаву III , як і будь-якого іншого доевтектичного сплаву, має всього 2 складові: первинні кристали α -фази та ділянки евтектики ($\alpha+\beta$), як показано на рис. 5.17, б.

Оскільки діаграма стану (рис. 5.15) є симетричною, кристалізація сплавів V і VI відбувається аналогічно, лише α - і β -фази міняються місцями.

5.4.1.1. Трикутник Таммана

Г. Тамман запропонував простий і швидкий спосіб визначення концентрації компонентів в евтектиці і максимальної розчинності одного компонента в іншому (при евтектичній температурі).

Для цього проводять термічний аналіз певної кількості сплавів досліджуваної системи в ідентичних умовах (маса сплавів, швидкість охолодження і т. д.). З одержаних кривих охолодження чітко визнача-

ється евтектична температура, якій на кожній з кривих відповідає горизонтальна площадка. Довжина цих площадок визначається кількістю евтектичної структурної складової у тому або іншому сплаві.

Якщо тепер на майбутню діаграму стану нанести положення евтектичної лінії і вниз (або вгору) від неї відкласти у певному масштабі відрізки, пропорційні довжині горизонтальних площадок (рис. 5.18), а потім їх кінці з'єднати прямими лініями kl і lm , утвориться так званий *трикутник Таммана*.

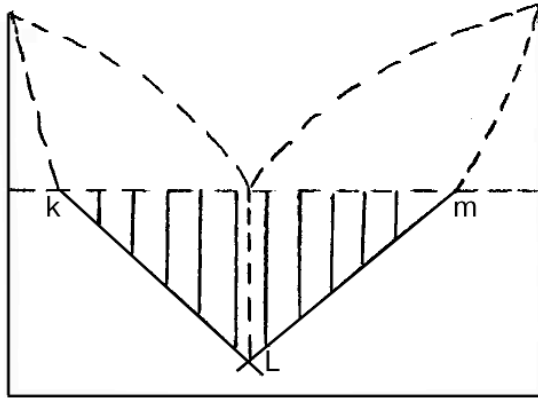


Рис. 5.18. Трикутник Таммана

Його вершина L з досить великою точністю визначить положення евтектичної точки E , а 2 інші вершини – k і m – покажуть максимальну розчинність одного компонента в іншому. На жаль, точність визначення цих точок буде дещо гіршою, але достатньою для першого знайомства з досліджуваною системою.

5.4.2. Діаграма стану системи з перитектичним перетворенням

Цей варіант діаграми (рис. 5.19) реалізується тоді, коли температури кристалізації компонентів дуже відрізняються, наприклад, у системі *срібло–платина* (961 і 1769 °C відповідно).

Лінією ліквідусу системи є CPD , солідусу – $CMND$, сольвусу – MQ і NR .

Отже, від попередньої ця діаграма має такі відмінності:

1. Температура початку кристалізації сплавів неперервно збільшується при переході від одного компонента до другого.
2. Точка P , що зображує склад рідини, яка знаходиться у рівновазі з α - і β -твердими розчинами, є крайньою на лінії PMN .

Діаграма має у своєму складі 3 однофазні області: рідкого розчину

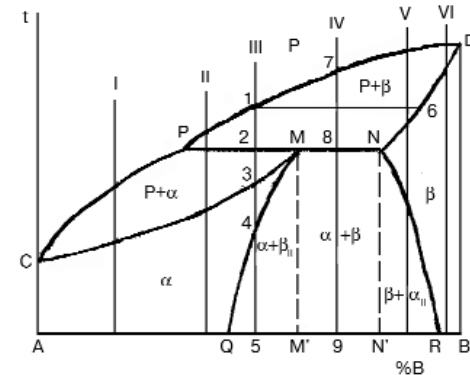
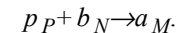


Рис. 5.19. Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю у твердому стані і перитектичним перетворенням

(вище від лінії ліквідусу), α -фази ($CMQA$), β -фази ($RNDB$), та 3 двофазні – рідини і кристалів α (CPM), рідини і кристалів β ($PDNM$), кристалів α - і β -твердих розчинів ($QMNR$). У структурному розумінні в останній можна виділити окремо області QMM' ($\alpha+\beta_{II}$) і NRN' ($\beta+\alpha_{II}$).

На лінії PMN відбувається *перитектичне перетворення*:

рідина та кристали, що раніше виділилися з неї, у взаємодії між собою утворюють нову тверду фазу проміжного складу:



Обидві вихідні фази будуть повністю використані для утворення нової фази за умови певного їх співвідношення, згідно з правилом відрізків:

$$\%p/\%b_N = MN/PM. \quad (5.4)$$

При будь-якому іншому їх співвідношенні одна з вихідних фаз є у надлишку, і частина її залишається після закінчення перитектичного перетворення.

Отже, перитектичне перетворення має принаймні 3 відмінності від евтектичного:

1. З рідини виділяється лише 1 тверда фаза, а не 2, як при евтектичному перетворенні; в її утворенні бере участь тверда фаза, яка виділилася раніше.
2. Перитектичне перетворення не для всіх сплавів є кінцем первинної кристалізації.
3. Не існує структурної складової *перитектика*.
- 3 6 типових сплавів, які можна виділити в цій системі, розглянемо кристалізацію лише двох – III і IV.

Кристалізація сплаву III складається з 4 етапів. На першому з них,

в інтервалі температур 1–2, з рідини виділяються кристали β -твердого розчину, склад яких змінюється уздовж лінії солідусу від точки 6 до точки N . Водночас рідина змінює свій склад уздовж лінії ліквідусу від точки 1 до точки P .

Фази такого складу на 2-му етапі кристалізації (в точці 2) взаємодіють одна з одною за перитектичною реакцією з утворенням α -фази. Але співвідношення вихідних фаз тут трохи інше:

$$\%p / \% \beta = 2N / P2. \quad (5.5)$$

Порівняння виразів (5.4) і (5.5) показує, що у даному сплаві є надлишок рідини.

На наступному, 3-му етапі ця рідина закристалізується в інтервалі температур 2–3, але тут з неї утворюється уже α -твердий розчин. Отже, після закінчення усіх 3 етапів первинної кристалізації сплав набуває однорідної і та однофазної структури α -твердого розчину.

Далі в інтервалі температур 3–4 ніяких змін у сплаві не відбувається, – як кажуть, йде просте фізичне охолодження.

У точці 4 α -фаза гранично насичується компонентом B , і далі, в інтервалі температур 4–5, відбувається вторинна кристалізація – виділення β_{II} . Саме такою буде остаточна структура цього сплаву (рис. 5.20, а).

Кристалізація сплаву IV теж починається з утворення первинних кристалів β -твердого розчину (інтервал температур 7–8). Далі в точці 8 відбувається перитектичне перетворення, але, на відміну від попереднього сплаву, тут є надлишок кристалів β -фази, які зберігаються і в остаточній структурі сплаву (рис. 5.20, б).

Охолодження цього сплаву від перитектичної до кімнатної температури (інтервал 8–9) також супроводжується вторинною кристалізацією:

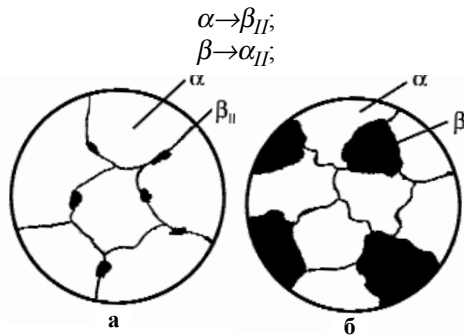


Рис. 5.20. Мікроструктура сплавів III (а) і IV (б) (схема)

але з причин, зазначених вище, нові структурні складові при цьому не утворюються. Отже, остаточна структура сплаву IV (рис. 5.20, б) складається з кристалів β -фази, що вціліли при перитектичному перетворенні, та α -фази, яка утворилася при цьому перетворенні.

5.4.2.1. Механізм перитектичного перетворення

Залежно від співвідношення поверхневих натягів на міжфазних межах перитектичне перетворення може здійснюватися двома різними способами:

1. Якщо поверхневий натяг на межі між старою і новою твердими фазами менший, ніж на межі останньої з рідиною, тобто $\sigma_2 < \sigma_1$, то α -фаза утворюється на кристалах β -твердого розчину (рис. 5.21, а), оточує їх суцільною оболонкою і повністю ізолює від рідини. Такий механізм називається *оболонковим*.

2. При зворотному співвідношенні поверхневих натягів на міжфазних межах, тобто коли $\sigma_2 > \sigma_1$, α -фаза зароджується і росте в рідині віддалік від кристалів β -фази (рис. 5.21, б). Цей механізм перитектичного перетворення називається *острівцевим*.

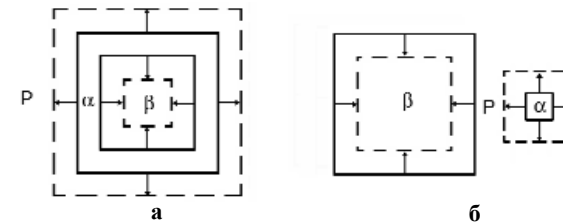


Рис. 5.21. Оболонковий (а) і острівцевий (б) механізми перитектичного перетворення

Розглянемо спочатку оболонковий механізм. У сплаві III (рис. 5.22) перитектичне перетворення відбувається, зрозуміло, не в точці 1, яка лежить на лінії PMN , а при певному переохолодженні, наприклад, до точки 2. Відразу після переохолодження обидві вихідні фази зберігають свої попередні концентрації, а саме p_a та β_b . Після утворення α -фази, яка ізолює ці фази одну від одної, рідина на межі α -фазою набуває нової концентрації – точки i . У свою чергу, β -фаза на межі з α -фазою набуває концентрації точки k (це легко визначити за допомогою правила відрізків). Концентрація ж α -фази у рівновазі з рідиною відповідає точці f , а в рівновазі з β -твердим розчином – точці g .

З концентраційної діаграми (рис. 5.23, а) видно, що всі фази мають градієнт концентрації, але суттєвим є лише той, що є в α -фазі. У ре-

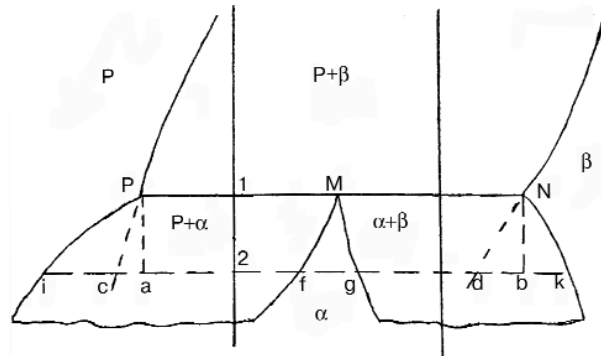


Рис. 5.22. Центральна частина діаграми з рис.5.19

зультаті дифузії цей градієнт буде усунуто, але при цьому порушиться рівновага на обох міжфазних межах.

На межі з рідиною α -фаза в результаті дифузії збіднюється на компонент A . Для поновлення рівноваги потрібне джерело атомів цього компонента. Ним, згідно з правилом Коновалова, є рідкий розчин, котрий при будь-якій температурі збагачений цим компонентом щодо твердих розчинів. Отже, для поновлення рівноваги на цій межі частина рідини повинна закристалізуватися у вигляді α -фази.

На іншій межі – з кристалами β -твердого розчину – α -фаза в результаті дифузії, навпаки, буде збагачена компонентом A , або інакше

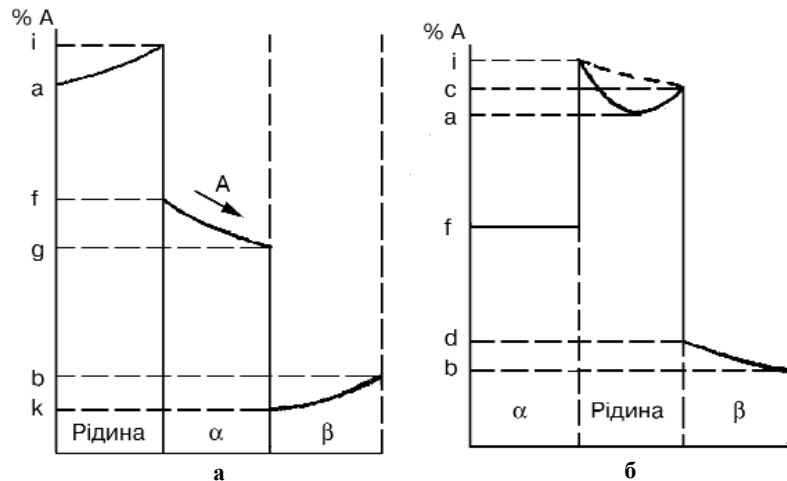


Рис. 5.23. Концентраційні діаграми для оболонкового (а) і острівцевого (б) механізмів

кажучи, збіднена на компонент B . Тут для поновлення рівноваги потрібне якесь джерело атомів компонента B , а це може бути лише β -фаза. Отже, для поновлення рівноваги на цій межі частина β -фази повинна перетворитися в α -твердий розчин.

Таким чином, оболонка α -фази виросте як у бік рідини, так і у бік β -фази.

Але одночасно з поновленням рівноваги відновиться і градієнт концентрації в α -фазі. Знову відбувається дифузія, порушиться рівновага і т.д. до повного вичерпання однієї з вихідних фаз. Для сплаву III це будуть кристали β -твердого розчину.

Розглянемо тепер острівцевий механізм перетворення. Тут у рівновазі з двома твердими розчинами перебуває рідина. На межі з α -фазою її концентрація, як уже показано раніше, буде визначатися точкою i . Для визначення її концентрації у рівновазі з β -твердим розчином, як, до речі, і концентрації останнього, треба провести метастабільні продовження ліній ліквідусу і солідусу (на рис. 5.22 показані пунктиром). Тоді концентрацію рідини визначатиме точка c , а β -фази – точка d . Нарешті, точка f , як і раніше, показує концентрацію α -фази в рівновазі з рідиною.

Концентраційна діаграма для цього варіанта механізму перетворення (рис. 5.23, б) теж фіксує градієнт концентрацій в обох вихідних фазах. Суттєвим є той, що існує у рідині, де, до речі, він має досить складний характер. Але цю криву можна без будь-якої шкоди для суті справи апроксимувати тією, що показана пунктирною лінією.

Дифузія атомів компонента A через рідину у напрямку, показаному стрілкою, приведе до збіднення її на межі з кристалами α -фази, тобто до пересичення компонентом B . Для поновлення рівноваги з рідини повинна викристалізуватися тверда фаза, у якій вміст компонента B вищий, ніж у рідині. Таких фаз у системі дві: α - і β -тверді розчини, причому в останньому вміст компонента B значно вищий. Але згідно з принципом структурної і розмірної відповідності буде кристалізуватися та фаза, структура якої найбільш подібна до структури α -фази, тобто саме вона.

На іншій межі, рідина – β -фаза, в результаті дифузії рідина пересичується компонентом A , тобто збіднюється на компонент B . Для поповнення його кристал β -фази повинен частково розчинитися у рідині.

Отже, кристал α -фази збільшить свої розміри, тоді як кристал β -фази зменшиться. Поновлення рівноваги на обох міжфазних межах відновить і градієнт концентрації в рідині. Знову відбувається дифузія і т.д. – до повного вичерпання β -фази.

У сплаві IV обидва механізми спрацьовують, зрозуміло, саме так, але там перетворення закінчується тоді, коли вичерпується рідина.

5.5. Діаграми стану систем з хімічними сполуками та проміжними фазами

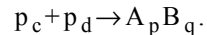
У подвійних системах можуть утворюватися як хімічні сполуки – валентні та фази Лавеса, – так і проміжні фази: електронні, нікель-арсенідного типу, фази проникнення, сигма-фази, а також упорядковані тверді розчини. Тому діаграми стану систем з хімічними сполуками та проміжними фазами вельми численні і різноманітні.

Хімічні сполуки та проміжні фази (надалі об'єднаємо їх загальною назвою *проміжна фаза*) у подвійних системах можуть утворюватися п'ятьма різними способами:

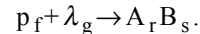
1. Безпосередньо з рідини, причому склади цієї фази і рідини збігаються



2. При взаємодії двох рідких розчинів різних складів, які відрізняються від складу проміжної фази, за так званою синтетичною реакцією



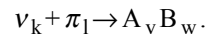
3. При взаємодії рідкої і твердої фаз різних складів, які відрізняються від складу проміжної фази, за перитектичною реакцією:



4. Безпосередньо з твердого розчину, причому склади обох фаз збігаються:



5. При взаємодії двох твердих фаз різних складів, які відрізняються від складу проміжної фази, за так званою перитектоїдною реакцією:



5.5.1. Діаграми стану систем зі стійкими проміжними фазами

Проміжні фази, які кристалізуються з рідини за схемою



називаються *стійкими*, або *фазами з відкритим максимумом*. При плавленні чи кристалізації стійкої проміжної фази хімічні склади рідкої і твердої фаз збігаються. Тому їх часто називають *фазами з конгруентним плавленням*.

Оскільки склад проміжної фази є постійним за будь-якої температури, на діаграмі стану така фаза зображується вертикальною лінією, перпендикулярною до осі концентрації у точці, що відповідає її

складу. Це дозволяє розглядати стійку проміжну фазу як додатковий, третій, компонент системи. На підставі цього систему з такими фазами можна поділити на підсистеми, компонентами яких є не тільки чисті метали або неметали, а й стійкі проміжні фази. Кожну з таких підсистем можна розглядати окремо, незалежно від інших. Тим самим значно полегшується вивчення і аналіз складних подвійних, потрійних та інших систем.

Як і завжди, конкретний вигляд діаграми визначається взаємодією її компонентів, перш за все розчинністю їх у твердому стані, а також наявністю тих чи інших перетворень. Деякі з можливих варіантів показані на рис. 5.24. Вважаючи недоцільним детальний їх аналіз, зробимо деякі принципово важливі зауваження.

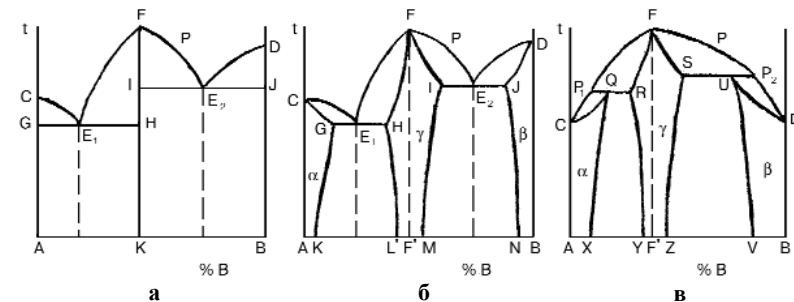


Рис. 5.24. Діаграми стану систем зі стійкими проміжними фазами

Перший з варіантів (рис. 5.24, а) відповідає системі, в якій розчинність компонентів у твердому стані відсутня. Стійка проміжна фаза тут зображується вертикаллю *FIHK*. У кожній з підсистем утворюється власна евтектика, до складу якої входять фази, що є компонентами даної підсистеми: евтектика $E_1(A + A_m B_n)$ у першій та інша евтектика $E_2(A_m B_n + B)$ у другій.

Для системи, діаграма стану якої показана на рис. 5.24, б, характерним є утворення обмежених твердих розчинів на основі як чистих компонентів, так і стійкої проміжної фази – α -, β - і γ -фаз відповідно. Слід ще раз підкреслити, що при переході від системи без розчинності компонентів у твердому стані до обмеженої розчинності ліквідусу системи (лінія *CEIFE2*) не змінюється.

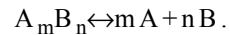
Від вертикальної лінії, що зображувала стійку проміжну фазу, тут залишилися лише точка відкритого максимуму *F* або так звана точка *дистектики* (від грецьк. *важкотопкий*). Пунктирна лінія *FF'* дозволяє поділити область гомогенності γ -фази: зліва від цієї лінії γ -фазу можна

вважати твердим розчином компонента A в проміжній фазі A_mB_n , а праворуч – твердим розчином компонента B у тій самій фазі.

Евтектики в цій системі складаються з кристалів твердих розчинів: $E_1(\alpha + \gamma)$, $E_2(\gamma + \beta)$.

Третій варіант (рис. 5.24, в) відрізняється від попередніх тим, що в обох підсистемах відбуваються перитектичні перетворення, причому вихідні фази в обох випадках однакові, а кінцеві різні: у першій підсистемі $p + \gamma \rightarrow \alpha$, у другій $p + \gamma \rightarrow \beta$.

М. Курнаков встановив, що характер відкритого максимуму залежить від стійкості проміжної фази, інакше кажучи, від ступеня її дисоціації за схемою:



Чим менше дисоціює фаза у рідкому і твердому станах, тим гострішим є максимум (рис. 5.25, а). Якщо проміжна фаза стійка в твердому стані, але помітно дисоціює у рідкому, максимум виглядає, як показано на рис. 5.25, б. Коли дисоціація відбувається і в рідкому, і у твердому станах, максимум буде згладжений (рис. 5.25, в). У першому випадку проміжна фаза є дальтонідом, у третьому – бертолідом, у другому – може бути як тим, так й іншим.

5.5.2. Діаграми стану систем з нестійкими проміжними фазами

Такі фази можуть утворюватися як за перитектичною, так і за синтектичною реакціями, але про останню мова йтиме дещо пізніше.

Оскільки в обох випадках склад проміжної фази не збігається зі складом рідкого розчину ні при кристалізації, ні при плавленні, вони називаються *проміжними фазами з інконгруентним плавленням*.

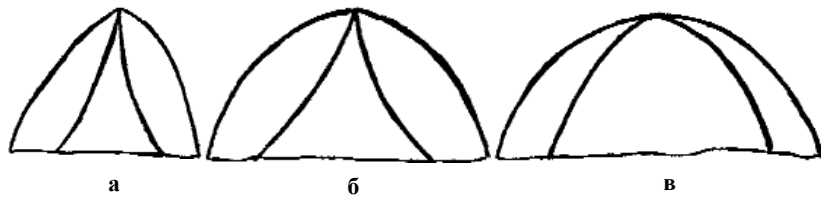
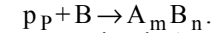


Рис. 5.25. Форма відкритого максимуму залежно від тривкості проміжної фази

На діаграмах стану таких систем (рис. 5.26 і 5.35) відкритий максимум відсутній. Нестійкій проміжній фазі відповідає прихований максимум – точка m , – положення якої можна визначити, якщо провести метастабільні продовження відповідної ділянки лінії ліквідусу EP та вертикалі HGL (рис. 5.26, а), що зображує нестійку проміжну фазу, до їх перетину.

Насправді ж ця фаза утворюється на лінії PHK у результаті перитектичного перетворення:



Крім того, в цій системі відбувається також евтектичне перетворення (лінія FEG діаграми), при якому теж утворюються кристали нестійкої проміжної фази:

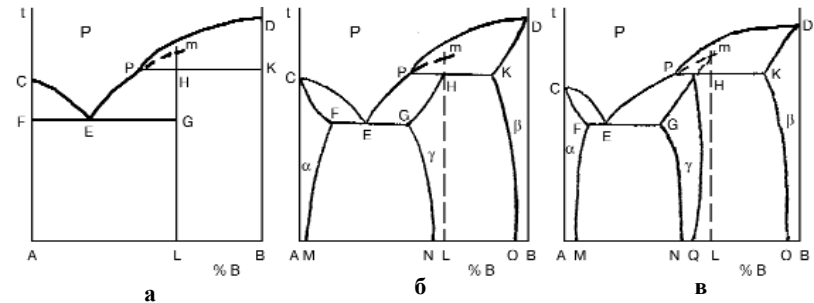
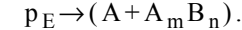


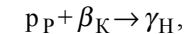
Рис. 5.26. Діаграми стану систем з нестійкими проміжними фазами

Нарешті, кристали цієї фази можуть утворюватися безпосередньо з рідини нижче ділянки EP лінії ліквідусу, тобто нижче від температури перитектичного перетворення.

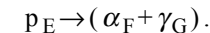
Два останні варіанти свідчать про те, що нижче від вказаної температури нестійку проміжну фазу можна також розглядати як додатковий компонент системи, але лише нижче від цієї температури.

Утворення обмежених твердих розчинів на основі компонентів системи та нестійкої проміжної фази, не змінюючи ліквідусу системи, суттєво ускладнює її солідус та призводить до появи ліній сольвусу FM , GN , KO (рис. 5.26, б), до яких на рис. 5.26, в додається ще одна – лінія RQ .

Перитектичне перетворення у цих випадках відбувається за схемою:



а евтектичне:



Точка m прихованого максимуму часто лежить за межами області гомогенності γ -фази (рис. 5.26, в), тобто ця фаза є бертолідом – твердим розчином на базі уявної, не існуючої у чистому вигляді сполуки. Навпаки, в системі, представлений на рис. 5.26, б, область гомогенності γ -фази містить в собі концентрацію, яка відповідає стехіометричному її складу (вертикаль HL), хоча і не продовжується праворуч від неї. Це означає, по-перше, що γ -фаза є дальтонідом і, по-друге, що вона є твердим розчином лише компонента A у проміжній фазі.

5.5.3. Діаграми стану систем з проміжними фазами, які утворюються без участі рідкої фази

Безпосередньо з твердого розчину. У цьому випадку компоненти системи можуть утворювати неперервний ряд твердих розчинів (рис. 5.27), з яких при повільному охолодженні нижче від певних температур (лінія *LKM* діаграми) починає виділятися нова тверда фаза – проміжна фаза змінного складу:



Згідно з правилом Мазінга про кількість фаз в областях, що стикаються, однофазні області ρ - і σ -фаз відділяються одна від одної двофазними областями *LKN* і *MKO*, де ці фази співіснують. Винятком є лише максимальна або критична точка *K*, де однофазні області межують безпосередньо. Але у цьому випадку, як показано раніше (розд. 5.2.2), діє доповнення Ван-дер-Ваальса, оскільки у точці *K* склади обох фаз збігаються.

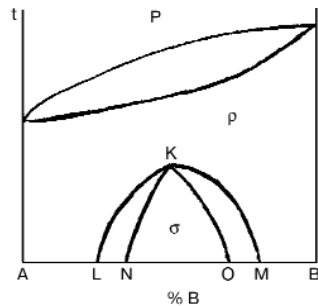
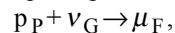


Рис. 5.27. Діаграма стану системи з проміжною фазою, що утворюється безпосередньо з твердого розчину

Слід зауважити, що ця діаграма графічно повністю збігається з діаграмою стану системи, в якій упорядкування твердого розчину відбувається як фазовий перехід першого роду (рис. 5.9, а).

За перитектоїдною реакцією. Ця реакція аналогічна перитектичній, але всі фази, що беруть у ній участь, є твердими. Отже, перитектоїдним називається перетворення, в якому дві тверді фази різних концентрацій у взаємодії одна з одною утворюють нову тверду фазу проміжного складу.

У системі, діаграму стану якої наведено на рис. 5.28, на лінії *PF* відбувається перитектичне перетворення:



а на лінії *HLM* – перитектоїдне:



5.5.4. Діаграми стану систем з упорядкованими проміжними фазами

Процес упорядкування має місце не лише в твердих розчинах на основі компонентів системи, але досить часто і в проміжних фазах. Їх упорядкування також може відбуватися як фазовий перехід першого або другого роду.

У першому випадку (рис. 5.29, а) області гомогенності упорядкованої γ і неупорядкованої γ' проміжних фаз, згідно з правилом Мазінга, відокремлені двофазною областю *KLPO*, де співіснують обидві ці фази і де вони безпосередньо переходять одна в одну.

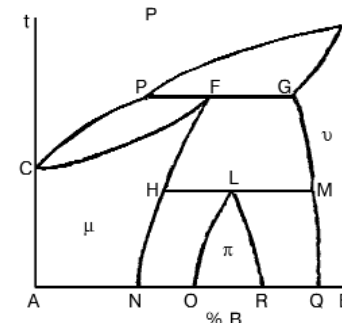
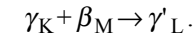
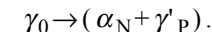


Рис. 5.28. Діаграма стану системи, в якій проміжна фаза утворюється за перитектоїдною реакцією

Але γ -фаза може утворитися й двома іншими способами. На лінії *KLM* відбувається перитектоїдне перетворення, продуктом якого є γ -фаза:



На лінії ж *NOP* відбувається інше перетворення, яке загалом подібне до евтектичного, але в ньому беруть участь лише тверді фази. Таке перетворення, при якому з твердої фази проміжного складу водночас і вкупі утворюється суміш двох інших твердих фаз, чия концентрація визначається крайніми точками нонваріантної горизонталі, називається *евтектоїдним*:



З діаграми цієї системи випливає, що зі збільшенням вмісту компонента В у сплавах точка Курнакова γ -фази підвищується.

Якщо ж упорядкування є фазовим переходом другого роду, тобто не підпорядковується правилу фаз Гіббса, то перехід $\gamma \rightarrow \gamma'$ йде в міру зниження температури поступово, без зміни хімічного складу γ (γ')-фази. Сплав увесь час залишається однофазним.

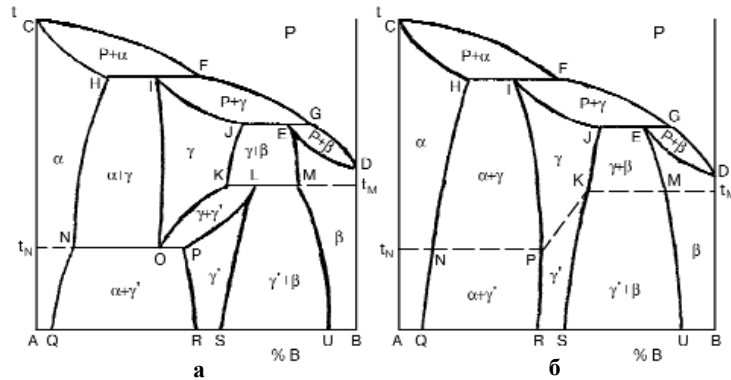


Рис. 5.29. Діаграми стану систем з упорядкованими проміжними фазами

Пунктирна лінія PK (рис. 5.29, б) показує залежність точки Курнакова від хімічного складу γ -фази. У двофазних областях $HIPRQN$ та $JEMUSK$ точка Курнакова залишається постійною, оскільки γ -фаза тут має постійну концентрацію, яка визначається точками P або K . Отже, лінії NP та KM – не нонваріантні горизонталі, а звичайні коноди, що характеризують двофазні рівноваги $\alpha_N + \gamma_P$ і $\gamma_K + \beta_M$ в момент початку упорядкування γ -фази.

5.6. Діаграми стану систем з повною нерозчинністю або обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані

Перший з цих варіантів зустрічається порівняно рідко, другий – частіше. Компоненти таких систем відрізняються за фізичними і хімічними властивостями. Особливе значення має значна відмінність атомних радіусів та температур плавлення.

При обмеженій розчинності компонентів у рідкому стані, а тим більше – за її відсутності, необмеженої розчинності у твердому стані взагалі не може бути, а обмежена якщо і є, то, як правило, у вузькому інтервалі концентрації.

5.6.1. Діаграма стану системи з повною нерозчинністю компонентів у рідкому і твердому станах

Ця діаграма (рис. 5.30) є однією з найпростіших, вона містить у собі всього дві горизонтальні лінії: PQ і RS . Вище від верхньої з них, яка править за лінію ліквідусу системи, обидва компоненти існують у рідкому стані, тобто тут співіснують p_A і p_B . Ці дві рідини можуть змішуватися між собою, утворюючи емульсію, але не завжди.

На лінії PQ відбувається кристалізація одного з компонентів, наприклад, A . При цьому наявність другого рідкого компонента на вказаний процес не впливає, тобто кристалізація йде при постійній температурі, що, до речі, не суперечить правилу фаз, адже система є трифазною:

$$c = k - \phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

і, отже, нонваріантною.

Між лініями ліквідусу та солідусу (за неї править лінія RS) в системі співіснують кристали компонента A та рідкий компонент B . На жаль, у цьому інтервалі температур часто розвивається ліквідація за густиною, особливо коли враховувати, що густини усіх металів мають різне абсолютне значення, а кристалізація супроводжується об'ємним ефектом і, отже, зміною густини.

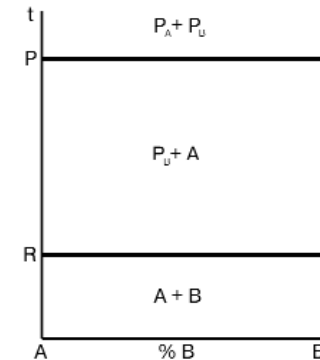


Рис. 5.30. Діаграма стану системи з повною відсутністю розчинності компонентів у рідкому і твердому станах

На лінії RS кристалізується компонент B – також у нонваріантних умовах, як показано вище для компонента A . Отже, остаточна структура будь-якого сплаву буде складатися із зерен компонентів A і B , що чергуються одне з одним (рис. 5.31).



Рис. 5.31. Мікроструктура типового сплаву системи, діаграму стану якого представлено на рис. 5.30

Але для одержання такої структури треба пригнітити можливу ліквідацію за густиною за рахунок прискореного охолодження в інтервалі кристалізації або за допомогою відцентрового заливання.

5.6.2. Діаграми стану систем з обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані

У цих випадках на діаграмах з'являється *бінодаль* – лінія обмеженої розчинності або лінія розшарування. Конкретний вигляд діаграм визначається інтервалом концентрацій, у якому існує ця обмежена розчинність, а також взаємною розчинністю компонентів у твердому стані. Остання найчастіше відсутня, але не завжди.

5.6.2.1. Обмежена розчинність в усьому інтервалі концентрацій

За відсутності розчинності у твердому стані діаграма має вигляд, показаний на рис. 5.32. Тут лінія *LKM* є бінодаллю, *NO* – лінією ліквідусу, *PR* – лінією солідусу.

Однорідний рідкий розчин на лінії *LKM* розшаровується на два: збагачений компонентом *A* розчин p_x та інший розчин p_y , збагачений компонентом *B*, склади яких змінюються згідно з гілками бінодали *LK* та *KM*. Індеси *x* і *y* показують неперервну зміну їх складів при зниженні температури.

$$p_x \leftrightarrow p_y.$$

Слід звернути увагу на одну обставину, яка, на жаль, не завжди знаходить відображення в підручниках з металознавства. Оскільки компоненти системи мають різні температури плавлення, бінодаль не може бути симетричною. Це означає, що її кінці – точки *L* та *M* – не можуть знаходитися при однаковій температурі. У свою чергу, звідси випливає, що власне розшарування відбувається лише в інтервалі температур $t_K - t_L$, тобто доти, поки розчин p_x не перетвориться у точці *L* на рідкий чистий компонент *A*. Далі в інтервалі температур $t_L - t_M$ з обмеженого рідкого розчину p_y виділяється рідкий компонент *A* – поки p_y не стане у точці *M* рідким чистим компонентом *B*. Нарешті, в інтервалі температур від t_M до ліквідусу системи (лінія *NO*) відбувається просте фізичне охолодження двох рідких компонентів p_A і p_B .

На лінії *NO* закристалізується один з них, наприклад, компонент *A*, а на лінії солідусу *PR* – другий (компонент *B*).

5.6.2.2. Обмежена розчинність у певному інтервалі концентрацій

У такому разі можливі різні варіанти діаграм стану. На рис. 5.33 подана діаграма стану системи, компоненти якої у твердому стані є

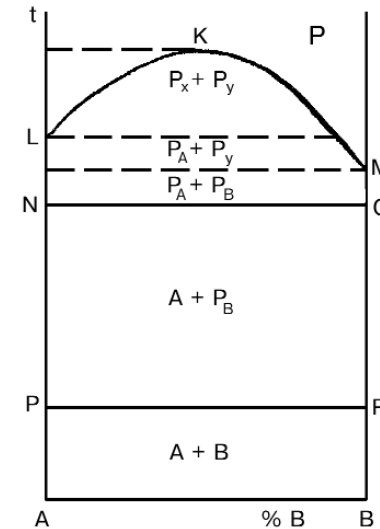


Рис. 5.32. Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані в усьому інтервалі концентрацій

нерозчинними один у одному. Бінодаль *FKG* тепер охоплює лише певний інтервал концентрацій. Своїми кінцями вона опирається на горизонтальну лінію *FGI*, де відбувається перетворення, яке досі не зустрічалося, – монотектичне.

Монотектичним називається перетворення, при якому з рідини проміжного складу виділяється інша рідина та тверда фаза, хімічні склади яких визначаються крайніми точками нонваріантної горизонталі:

$$p_G \rightarrow p_F + B.$$

Отже, це перетворення подібне до евтектичного, яке теж відбувається у даній системі на лінії *DEL*:

$$p_E \rightarrow (A + B),$$

але при монотектичному перетворенні кристалізується або плавиться лише одна тверда фаза, звідки й походить його назва (*моно* – один).

Таким чином, ліквідусом системи є лінія *CEFGH*, а солідусом усіх сплавів є евтектична горизонталь *DEL*.

Як приклад, розглянемо кристалізацію одного з типових сплавів – сплаву *I*. Вона відбувається у чотири етапи. На першому з них, в інтервалі температур 1–2, з рідкого розчину p_y , збагаченого компонентом *B*, виділяється рідкий розчин p_x , збагачений компонентом *A*,

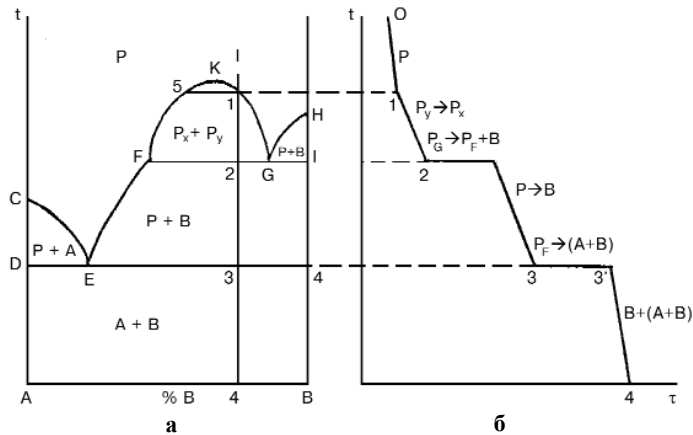


Рис. 5.33. Діаграма стану (а) системи з монотектичним перетворенням без розчинності у твердому стані та крива охолодження (б) типового сплаву

склад якого змінюється уздовж лівої гілки бінодалі від точки 5 до точки F . Одночасно з цим хімічний склад розчину p_y змінюється уздовж правої гілки бінодалі від точки I до точки G .

Другим етапом кристалізації цього сплаву є монотектичне перетворення, схема якого наведена вище. Відбувається воно у точці 2.

На третьому етапі, в інтервалі температур 2–3, з рідини, що залишилася після монотектичного перетворення, утворюється певна кількість кристалів компонента B , у результаті чого склад рідини змінюється уздовж лінії ліквідусу від точки F до точки E , тобто рідина врешті-решт набуває евтектичного складу.

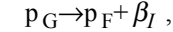
Четвертий етап кристалізації цього сплаву, що відбувається у точці 3, полягає в евтектичному перетворенні залишків рідини у суміш кристалів компонентів A та B . Далі, до кімнатної температури (точка 4) йде просте фізичне охолодження повністю закристалізованого сплаву.

Його остаточна структура буде складатися з кристалів компонента B , що утворилися при монотектичному перетворенні, а також виділилися безпосередньо з рідини на третьому етапі кристалізації, та ділянок евтектики ($A+B$).

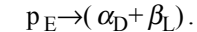
5.6.2.3. Обмежена розчинність компонентів у твердому стані

Як уже зазначалося раніше, при переході від системи без взаємної розчинності компонентів у твердому стані до системи з обмеженою розчинністю ліквідус системи змін не зазнає. Це твердження залишається справедливим і за наявності бінодалі FKG (рис. 5.34): ліквідусом системи тут є лінія $CEFGH$.

Солідус системи (лінія $CDELIH$) може бути різним. Якщо його ділянка IL розташована під лінією монотектичного перетворення FGI (рис. 5.34, а), він є звичайним; якщо ж за межами цієї лінії – ретроградним (рис. 5.34, б). В обох випадках на лінії FGI відбувається монотектичне перетворення за схемою:



а на лінії DEL – евтектичне:



До складу діаграми входять також лінії сольвусу DM і LN , які обмежують області гомогенності α - та β -твердих розчинів.

Суттєва відмінність між зазначеними варіантами найкраще виявляється під час аналізу процесу кристалізації типового сплаву I . У першому випадку його кристалізація відбувається в один етап, а саме – в інтервалі температур 1–2 уся рідина перетворюється на β -твердий розчин. Далі до кімнатної температури відбуватиметься його просте фізичне охолодження (рис. 5.34, а).

У другому варіанті (рис. 5.34, б) – кристалізація цього сплаву I значно ускладнюється і відбувається тепер у чотири етапи. Перший з

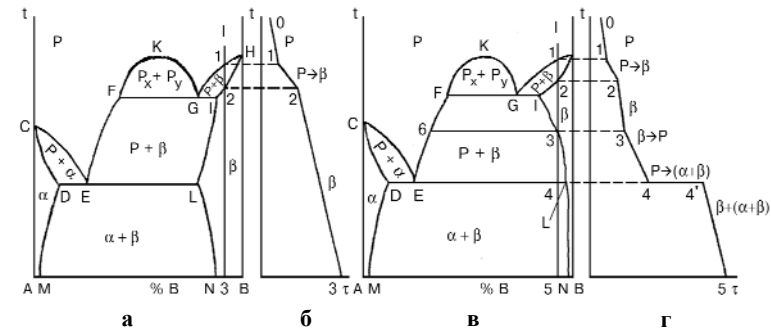


Рис. 5.34. Діаграми стану (а, в) систем з обмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах та криві охолодження (б, г) сплавів

них – в інтервалі температур 1–2 – такий самий, як і в попередньому випадку: $p \rightarrow \beta$. Далі в інтервалі температур 2–3 йде просте фізичне охолодження повністю закристалізованого сплаву.

Другий етап (інтервал температур 3–4) власне не є кристалізацією. Навпаки, тут відбувається часткове плавлення β -фази. Склад рідини, що утворилася, змінюється уздовж лінії ліквідусу від точки $б$ до евтектичної точки E у міру зниження температури.

Третій етап відбувається при постійній температурі (точка 4) і полягає в утворенні евтектики ($\alpha + \beta$). Нарешті, в інтервалі температур 4–5 відбувається заключний, четвертий етап – розпад пересичених α - і β -твердих розчинів з виділенням вторинних кристалів цих же фаз. Як показано раніше, ні α_{II} , ні β_{II} не утворюють окремих структурних складових, а кристалізуються на ділянках тих самих фаз, які вже були до початку вторинної кристалізації. Отже, остаточна структура сплаву I складається з первинних кристалів β -фази, що утворилися на першому етапі кристалізації, та ділянок евтектики ($\alpha + \beta$).

5.6.3. Діаграма стану системи з синтетичним перетворенням

Синтетичним називається перетворення, при якому дві рідкі фази різних складів у взаємодії одна з одною утворюють тверду фазу проміжного складу.

Отже, в такій системі обов'язково повинна бути обмежена розчинність компонентів у рідкому стані в певному інтервалі концентрацій, а на її діаграмі стану (рис. 5.35) – бінодаль DKF . На лінії DHF відбувається синтетичне перетворення:

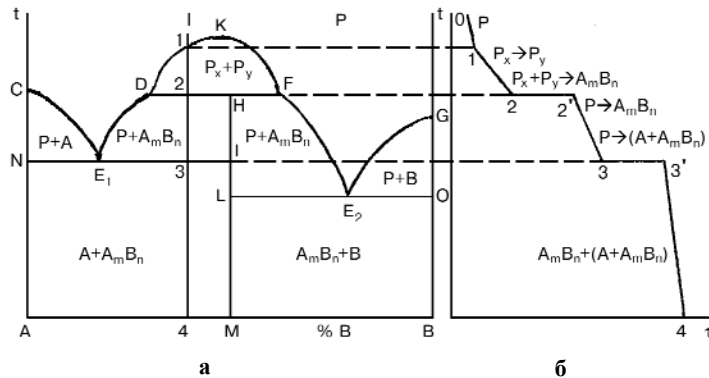
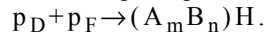
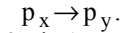


Рис. 5.35. Діаграма стану (а) системи з синтетичним перетворенням і крива охолодження (б) сплаву

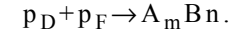
Його продуктом є нестійка проміжна фаза $AmBn$, геометричним образом якої є вертикальна пряма $HILM$. Лінія ліквідусу системи $CEIDHFE2G$ містить як свою частину лінію синтетичного перетворення DHF . Солідусом системи є дві горизонтальні лінії евтектичних перетворень: NEH , де утворюється евтектика E_1 ($A + A_m B_n$), та $LE2O$, на якій формується інша евтектика E_2 ($A_m B_n + B$).

Кристалізація типового сплаву, наприклад сплаву I , відбувається у

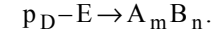
чотири етапи. На першому з них, в інтервалі температур 1–2, йде розширення рідкого розчину, внаслідок чого з рідини rx , збагаченої компонентом A , виділяється рідина py , збагачена компонентом B :



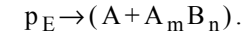
На другому етапі, в точці 2, відбувається синтетичне перетворення:



В інтервалі температур 2–3, на третьому етапі кристалізації, з рідини, що залишилася, кристалізується така ж фаза:



Заключним, четвертим етапом кристалізації сплаву I є утворення евтектики E_1 , яке відбувається в точці 3:



Отже, остаточна структура сплаву I складається з кристалів нестійкої проміжної фази, що утворилися на другому та третьому етапах кристалізації, та ділянок евтектики $E_1(A + A_m B_n)$.

5.7. Діаграми стану систем з поліморфними компонентами і проміжними фазами

Як відомо, явище поліморфізму, тобто наявності у одного металу декількох кристалічних ґраток, стійких у певному інтервалі температур або тисків, зустрічається досить часто: термічний поліморфізм властивий 36 металам. Різні кристалічні структури металу називаються його *поліморфними модифікаціями* і позначаються початковими літерами грецького алфавіту, рахуючи знизу догори за температурною шкалою (α , β , γ і т.д.).

Перехід однієї модифікації в іншу – *поліморфне перетворення* – в чистих металах відбувається при постійній і визначеній температурі, яка є однією з характеристик даного металу.

Значна кількість проміжних фаз також є поліморфними. Поліморфізм зберігається і тоді, коли чисті метали або проміжні фази беруть участь в утворенні сплавів як їх компоненти, отже, діаграми стану з поліморфними компонентами вельми численні.

Це пояснюється ще й тим, що конкретний вигляд такої діаграми визначається не тільки взаємодією компонентів, а й їх поліморфних модифікацій. Особливе значення тут має ізоморфність кристалічних ґраток компонентів та різних їх поліморфних модифікацій. Як і раніше, визначальну роль відіграє також наявність або відсутність взаємної розчинності компонентів та їх поліморфних модифікацій у твердому стані.

Розглянемо деякі варіанти таких систем і їх діаграм стану.

5.7.1. Діаграма стану системи, один з компонентів якої має 2 поліморфні модифікації, другий — мономорфний, і розчинності у твердому стані немає

Нехай поліморфним буде компонент A (рис. 5.36).

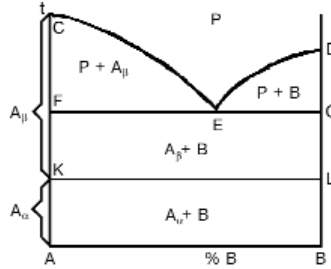


Рис. 5.36. Діаграма стану системи з поліморфним компонентом і відсутністю розчинності у твердому стані

Оскільки розчинність у твердому стані відсутня, верхня частина діаграми нічим суттєво не відрізняється від уже розглянутої діаграми такої системи (рис. 5.11): ліквідусом системи є лінія CED , солідусом — лінія FEG .

Евтектика, що тут утворюється, є сумішшю кристалів високотемпературної модифікації компонента A_β та кристалів компонента B : ($A_\beta+B$).

Температурою поліморфного перетворення в компоненті A є точка K діаграми. Оскільки розчинності у твердому стані немає, наявність компонента B ніяк не впливає на неї, отже в усіх сплавах цієї системи поліморфне перетворення в компоненті A відбувається при такій же самій температурі, тобто на лінії KL . Нижче від неї евтектика складається уже з кристалів низькотемпературної модифікації компонента A_α і кристалів компонента B : ($A_\alpha+B$).

5.7.2. Діаграма стану системи, мономорфний компонент якої є ізоморфним низькотемпературній модифікації другого компонента

Якщо компонент B ізоморфний низькотемпературній модифікації компонента A_α , то це суттєво змінить будову діаграми стану (рис. 5.37) порівнянню з попередньою:

1. У системі з'являться тверді розчини, внаслідок чого поліморфне перетворення у компоненті A відбуватиметься не при постійній

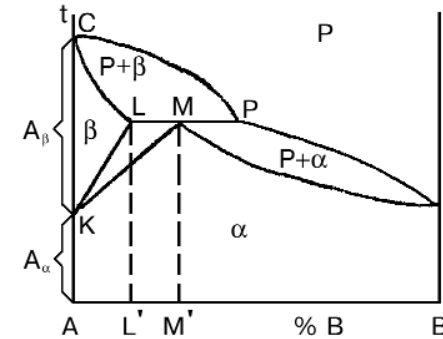
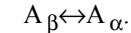


Рис. 5.37. Діаграма стану системи, де мономорфний компонент B є ізоморфним A_α

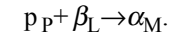
температурі, а в певному температурному інтервалі, обмеженому так званими *лініями трансусу* — лініями початку KL і кінця перетворення KM (при охолодженні, або навпаки — при нагріванні):



Ширина цього інтервалу збільшується зі збільшенням вмісту компонента B у сплавах.

2. Оскільки компонент B ізоморфний модифікації A_α , він буде розширювати температурну область існування саме цієї модифікації за рахунок неізоморфної йому високотемпературної модифікації A_β . З цієї причини лінії трансусу KL і KM будуть спрямовані догори від точки K поліморфного перетворення у чистому компоненті, як це й показано на рис. 5.37, а не донизу.

3. Тому A_α і B при виконанні інших правил Юм-Розері, викладених у розділі 4.3.1, можуть утворити неперервний ряд твердих розчинів, тоді як в A_β можлива лише обмежена розчинність компонента B (β -фаза). Варто підкреслити, що лінія трансусу KL у цьому випадку виконує також роль лінії сольвусу для β -фази. Іншими лініями цієї діаграми є лінії ліквідусу CPD і солідусу $CLMD$. На лінії LMP відбувається перитектичне перетворення:



Як відомо, один із двох способів термічного зміцнення сплавів базується на використанні поліморфного перетворення. Отже повний ефект термічного зміцнення досягається лише в тих сплавах, де поліморфне перетворення відбувається повністю, тобто в інтервалі концентрацій $A-L'$. В інтервалі $L'-M'$, де поліморфне перетворення йде лише частково, оскільки значна частина α -фази утворюється тут в результаті перитектичного перетворення, ефект термічного зміцнення

буде меншим. Для сплавів в інтервалі концентрацій $M'-B$ термічне зміцнення взагалі неможливе, бо ніяких фазових і структурних перетворень у твердому стані в цих сплавах немає.

5.7.3. Діаграма стану системи, мономорфний компонент якої є ізоморфним високотемпературній модифікації другого компонента

У такому випадку (рис. 5.38) A_β і компонент B утворюють неперервний ряд g -твердих розчинів, а на основі низькотемпературної модифікації компонента A_α існує обмежений d -твердий розчин.

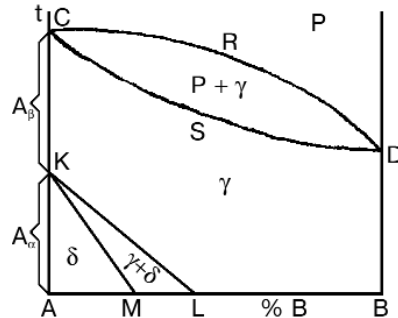


Рис. 5.38. Діаграма стану системи, де компонент B є ізоморфним A_β

Зрозуміло, що лінії трансусу KL і KM тут спрямовані донизу від точки K поліморфного перетворення у компоненті A , тому в сплавах, що знаходяться в інтервалі концентрацій $A-M$, воно відбувається повністю і забезпечує максимальний ефект термічного зміцнення. Водночас в інтервалі концентрацій $M-L$ це перетворення проходить не повністю і дає лише частковий ефект термічного зміцнення. Сплави ж, які знаходяться в інтервалі концентрацій $L-B$, не мають взагалі ніяких перетворень у твердому стані і не зміцнюються при термічній обробці. Зміцнення їх, як і подібних до них у цьому розумінні сплавів в інтервалі концентрацій $M'-B$ з попередньої системи (рис. 5.37), можливе лише за рахунок наклепу при холодній пластичній деформації.

5.7.4. Діаграма стану системи, високотемпературні модифікації компонентів якої ізоморфні одна одній, а низькотемпературні – неізоморфні

У цій системі (рис. 5.39) високотемпературні модифікації компонентів A_β і B_β утворюють неперервний ряд k -твердих розчинів, а низькотемпературні A_α і B_α – обмежені λ - і μ -тверді розчини.

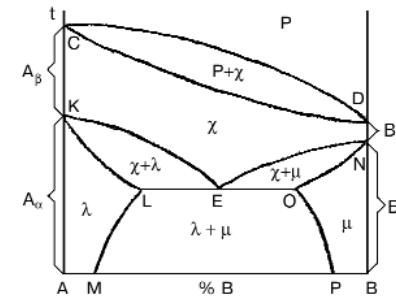
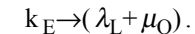


Рис. 5.39. Діаграма стану системи, де A_β і B_β є ізоморфними, а A_α і B_α – неізоморфними

Лінії трансусу KE , KL та NE , NO , природно, спрямовані донизу від точок K і N поліморфних перетворень компонентів A і B . Дві з них перетинаються в евтектоїдній точці E . На лінії LEN відбувається евтектоїдне перетворення:



Області гомогенності λ - і μ -твердих розчинів обмежені лініями сольвусу LM і OP .

5.7.5. Діаграма стану системи з поліморфною проміжною фазою

Такі системи досить численні, а їх діаграми стану – різноманітні. Як приклад розглянемо систему, в котрій стійка проміжна фаза має три поліморфні модифікації, а розчинність у твердому стані відсутня (рис. 5.40).

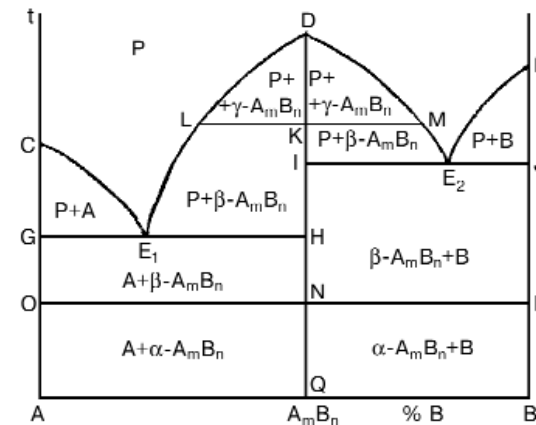


Рис. 5.40. Діаграма стану системи з поліморфною проміжною фазою

Отже, тут вертикальна лінія $DKIHNO$ зображує стійку проміжну фазу, яка в точках K та N зазнає поліморфного перетворення:

верхнє – у точці K : $\gamma-A_mB_n \leftrightarrow \beta-A_mB_n$;

нижнє – у точці N : $\beta-A_mB_n \leftrightarrow \alpha-A_mB_n$;

Оскільки розчинності у твердому стані в цій системі немає, ці перетворення в усіх сплавах, де вони мають місце, також відбуваються при одних тих же температурах, тобто на лініях LKM і ONP відповідно.

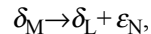
Нагадаємо, що стійка проміжна фаза є додатковим компонентом системи, внаслідок чого систему $A-B$ можна поділити на дві самостійні підсистеми: $A-A_mB_n$ і A_mB_n-B . Отже, в обох підсистемах з рідини кристалізується (у відповідних інтервалах концентрації) високотемпературна модифікація $\gamma-A_mB_n$. Потім, ще до закінчення первинної кристалізації, відбувається верхнє поліморфне перетворення в проміжній фазі, і при подальшому охолодженні кристалізується уже $\beta-A_mB_n$, в тому числі – і у складі евтектик $E_1(A+\beta-A_mB_n)$ та $E_2(\beta-A_mB_n+B)$. Нарешті, на лінії ONP відбувається нижнє поліморфне перетворення у проміжній фазі, і в остаточну структуру сплавів у вигляді первинних кристалів та в складі евтектик входять уже кристали $\alpha-A_mB_n$.

5.7.6. Діаграма стану системи з монотектоїдним перетворенням

Це перетворення подібне до монотектичного, про що свідчить його назва, але всі фази, які беруть у ньому участь, тверді. *Монотектоїдним* називається перетворення, при якому твердий розчин проміжного складу розпадається на той же розчин іншого складу та ще одну тверду фазу.

У такій системі (рис. 5.41) у компонента B є дві поліморфні модифікації: B_α і B_β , причому компонент A ізоморфний останній. Тому після закінчення первинної кристалізації всі сплави системи мають однофазну структуру необмеженого δ -твердого розчину компонента A і B_β .

На бінодалі LKM δ -фаза розширюється на дві: δ_x , збагачену компонентом A , та δ_y , збагачену компонентом B , складі яких змінюються при охолодженні уздовж гілок KL і KM бінодалі. Монотектоїдне перетворення відбувається на лінії LMN :



де ϵ -фаза є обмеженим твердим розчином компонента A у низькотемпературній модифікації B_α .

Слід ще раз підкреслити, що δ_M і δ_L є однією і тією самою фазою, з однаковою кристалічною ґраткою, але різного хімічного складу. До складу діаграми входять також лінії трансусу FM і FN та сольвусу LG і NH .

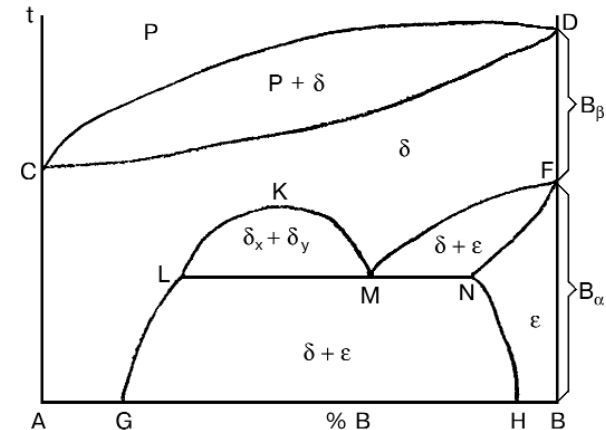
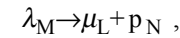


Рис. 5.41. Діаграма стану системи з монотектоїдним перетворенням

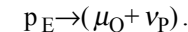
5.7.7. Діаграма стану з метатектичним перетворенням

Метатектичним називається перетворення, при якому кристали, що раніше виділилися з рідини, оплаваються з одночасним утворенням нової твердої фази. Іншими назвами цього перетворення є *кататектичне* або *екстектичне*. У всіх цих термінів є спільна основа "тектичне" – те, що плавиться. Метатектичне – це те, що плавиться після, кататектичне – те, що плавиться нижче, екстектичне – невідоме або безіменне перетворення.

Прикладом такої системи може бути така система, діаграма стану якої подана на рис. 5.42. Тут у компонента A є дві поліморфні модифікації A_α і A_β . З обома з них компонент B утворює обмежені тверді розчини – μ і λ відповідно. Лінії KM і KL є лініями трансусу – початку і кінця поліморфного перетворення в компоненті A , в результаті якого λ -фаза замінюється μ -твердим розчином. На лінії LMN відбувається метатектичне перетворення:



а на лінії OEP – евтектичне:



Ліквідусом системи є лінія $CNED$, сольвусом – лінії OR і PS . Щодо солідусу цієї системи, то завдяки метатектичному перетворенню він виявляється розірваним і складається з двох окремих частин CM та $OEPD$.

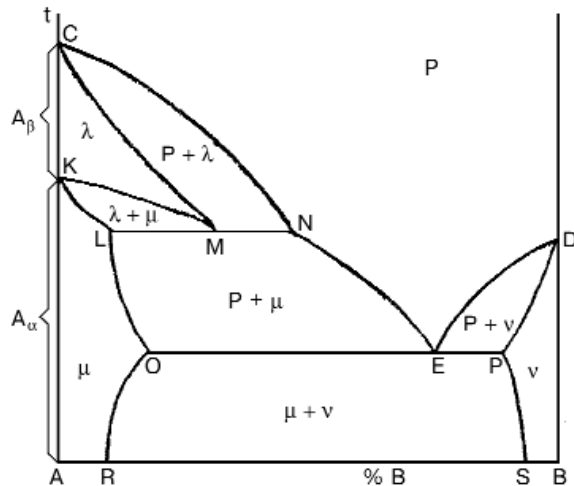


Рис. 5.42. Діаграма стану системи з метатектичним перетворенням

5.8. Загальні закономірності будови подвійних систем та їх діаграм стану

5.8.1. Зображення фазових рівноваг

Подвійні (двокомпонентні) системи згідно з правилом фаз Гіббса можуть складатися з однієї, двох або трьох фаз, тобто в них можливі дво- і трифазні перетворення та рівноваги.

Рівновага двох фаз у певному температурному інтервалі та перетворення однієї з них на іншу у цьому інтервалі зображується двома спряженими кривими лініями діаграми (наприклад, ліквідусом і солідусом) або двома гілками однієї кривої (бінодалі).

При постійній температурі двофазна рівновага зображується конодою.

Трифазна рівновага чи перетворення однієї фази на дві або, навпаки, двох на одну зображується неваріантною горизонтальною лінією. На будь-якій з них є три точки, що зображують склади фаз: два кінці горизонталі та певна проміжна точка.

Трифазне перетворення (реакція) реалізується двома способами:

1. Одна вихідна фаза проміжного складу розпадається на суміш двох фаз, склади яких відповідають крайнім точкам горизонталі. До них належать евтектичне, евтектоїдне, монотектичне, монотектоїдне та метатектичне перетворення.

2. Дві вихідні фази, склади яких зображуються крайніми точками горизонталі, у взаємодії між собою утворюють одну фазу проміжного складу. Це характерне для перитектичного, перитектоїдного та синтетичного перетворень.

5.8.2. Загальні закономірності, яким підпорядковуються подвійні системи

Не вдаючись до їх детального опису, обмежимося простим переліком з відповідними посиланнями. Отже, подвійні системи підпорядковують:

- 1) правилу фаз Гіббса (розд. 2.2);
- 2) правилу відрізків (розд. 5.2);
- 3) правилу Мазінга (розд. 5.2);
- 4) правилу Коновалова (розд. 5.2);
- 5) правилу метастабільних продовжень ліній діаграми (розд. 5.3.1);
- 6) принципу структурної і розмірної відповідності (розд. 2.5).

5.9. Зв'язок між діаграмами стану різних типів

Незважаючи на численність і різноманітність діаграм стану подвійних систем, між різними їх типами існують певні зв'язки. Один з варіантів такого зв'язку, запропонований Г. Бокієм, поданий на рис. 5.43.

Цей ряд відкривається діаграмою стану системи, між компонентами якої фактично не має будь-якої взаємодії (рис. 5.43, а). Вони не тільки не утворюють проміжних фаз, але й не розчиняються один в одному ні в твердому, ні навіть у рідкому стані.

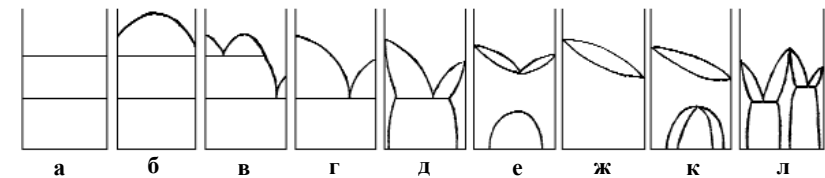


Рис. 5.43. Зв'язок між діаграмами стану різних типів (за Г. Мокієм)

Наступна система (рис. 5.43, б) уже характеризується наявністю обмеженої розчинності компонентів у рідкому стані в усьому інтервалі концентрацій від чистого компонента А до чистого компонента В.

Далі обмежена розчинність компонентів у рідкому стані спостерігається лише у певному інтервалі концентрацій. Крім того, в цій системі з'являються неваріантні перетворення – монотектичне й евтектичне (рис. 5.43, в).

Взаємна розчинність компонентів у рідкому стані стає необмеженою, але у твердому стані вона ще повністю відсутня (рис. 5.43, г). Є тут і нонваріантне евтектичне перетворення.

Черговим кроком у напрямку посилення взаємодії компонентів є система, діаграма стану якої зображена на рис. 5.43, д, де обмежена їх розчинність з'являється у твердому стані. Як і в попередніх випадках, у цій системі відбувається евтектичне перетворення.

Наступна система характеризується тим, що обмежена розчинність компонентів у твердому стані спостерігається лише за певних, досить невисоких температур – нижче бінодалі. При більш високих температурах компоненти системи утворюють неперервний ряд твердих розчинів (рис. 5.43, е).

Зрозуміло, що наступною в цьому ряду повинна бути система, компоненти якої необмежено розчиняються один в одному як у рідкому, так і в твердому станах (рис. 5.43, ж).

Досі ні в одній із згаданих систем не було проміжних фаз. А от у системі, діаграму стану якої зображено на рис. 5.43, к, така фаза з'являється при охолодженні необмеженого твердого розчину нижче від певних температур.

Закінчується цей ряд системою (рис. 5.43, л), де стійка проміжна фаза утворюється ще при первинній кристалізації з рідини.

Отже, у наведеній послідовності подвійних систем кожна наступна характеризується збільшенням сил хімічної взаємодії між різноіменними атомами.

5.10. Зв'язок між типом діаграми стану і властивостями сплавів (правила Курнакова)

Більшість так званих структурно чутливих властивостей сплавів залежать від їх структури. Остання ж, у свою чергу, визначається типом діаграми стану. Отже, між властивостями сплавів і типом діаграми стану повинен існувати певний зв'язок.

Узагальнюючи численні експериментальні факти, М. Курнаков сформулював правила, які встановлюють цей зв'язок.

Графічно правила Курнакова можуть бути подані так, як це показано на рис. 5.44. Тут зіставлені пари діаграм: вгорі – діаграма стану подвійної системи; під нею, в тому самому мірілі за віссю концентрацій – так звана діаграма *склад–властивість*.

На рис. 5.44, а показана така пара для системи, де взаємної розчинності компонентів у твердому стані немає. У таких системах власти-

вості сплавів змінюються адитивно, тобто за лінійним законом. Якщо відомі значення тієї або іншої властивості чистих компонентів та хімічний склад певних сплавів, для будь-якого з них легко обчислити абсолютні значення цієї властивості.

У системі із необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані (рис. 5.44, б) властивості сплавів змінюються за законом ланцюгової лінії – кривої другого порядку з екстремумом, що припадає приблизно на еквіатомний склад.

Систему з обмеженою розчинністю компонентів (рис. 5.44, в) можна розглядати як певну комбінацію двох попередніх. Тому властивості сплавів такої системи в інтервалах концентрацій $A-K'$ та $L'-B$, де з рідини кристалізуються однофазні сплави зі структурою α - або β -твердих розчинів, змінюються за законом ланцюгової лінії. В інтервалі ж концентрацій $K'-L'$, де утворюється евтектика, властивості сплавів змінюються за лінійним законом.

Нарешті, у системах, де утворюються стійкі проміжні фази, їм на діаграмах *склад–властивість* відповідає особлива, так звана *сингулярна точка S* (рис. 5.44, г).

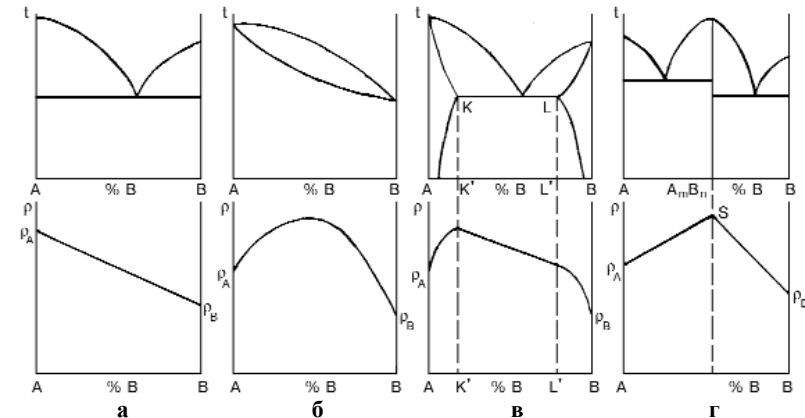


Рис. 5.44. Зв'язок між типом діаграми стану і властивостями сплавів (за М. Курнаковим)

Отже, правила Курнакова, як бачимо, дуже прості і наочні, але не досить точні. Так, в системі без розчинності компонентів у твердому стані (рис. 5.42, а) властивості окремих сплавів не потрапляють на пряму лінію, яка з'єднує відповідні точки для чистих компонентів. Але для попереднього прогнозування властивостей ще не існуючих сплавів правила Курнакова є корисними.

Розділ 6

ДІАГРАМИ СТАНУ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ

6.1. Геометричні основи діаграм стану
потрійних систем

Діаграма стану двокомпонентної системи, побудована в координатах *концентрація–температура*, має вигляд плоского графіка. У потрійних системах кількість незалежних змінних зростає до трьох: концентрація двох компонентів (концентрацію третього можна визначити як різницю 100 % і суми двох інших) і температура. Тому діаграма стану такої системи має вигляд тригранної призми, в основі якої лежить рівносторонній трикутник. Кожна точка його зображає сплав з певною концентрацією компонентів, тому такий трикутник називають *концентраційним*. Отже, концентраційний трикутник відіграє таку саму роль, як і вісь абсцис у подвійних системах.

Температурними осями діаграми та водночас діаграмами стану чистих компонентів є ребра призми.

Вершини концентраційного трикутника відповідають 100 % кожного з компонентів *A*, *B* і *C* (рис. 6.1). Кожна точка на сторонах трикутника відповідає подвійному сплаву. Отже, сторона *AB* зображає подвійні сплави системи *A–B*. Аналогічно, 2 сторони *BC* і *AC* зображають подвійні сплави *B–C* та *A–C*. Нарешті, кожна точка всередині трикутника відповідає потрійному сплаву.

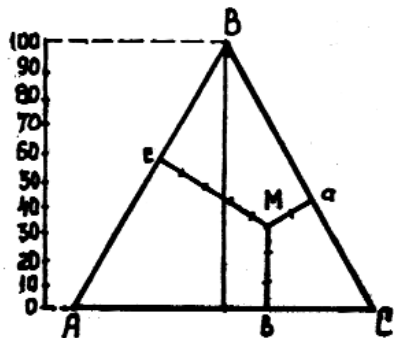


Рис. 6.1. Визначення складу сплаву М за перпендикулярами

Автори висловлюють подяку доцентам О. І. Дудці та Л. В. Голуб за допомогу у підготовці цього розділу.

Використовуючи відомі геометричні властивості рівностороннього трикутника, склад потрійного сплаву визначають двома способами.

1. Висота трикутника дорівнює сумі перпендикулярів, проведених з будь-якої точки всередині трикутника (наприклад, т. *M*) на його сторони.

Якщо висоту трикутника прирівняти до 100 % сплаву, то довжина кожного з перпендикулярів буде пропорційна концентрації одного з компонентів: відрізок M_a пропорційний % *A*, M_b – % *B*, M_c – % *C* у сплаві (чи фазі) *M*.

При визначенні складу сплаву таким способом з'ясується, що чим більше у сплаві *M* компонента, наприклад *A*, тим ближче точка *M* до вершини *A* і тим більша довжина висоти M_a і навпаки. Так, якщо точка *M* лежить на стороні *BC*, то $M_a=0$ і сплав є двокомпонентним (M_b і M_c не дорівнюють нулю). Якщо точка *M* збігається з вершиною *A*, то M_a має найбільш можливе значення, тому що дорівнює висоті трикутника. При цьому $M_b=M_c=0$, тобто сплав є 100 % *A*.

2. Якщо через будь-яку точку всередині трикутника, наприклад *M* (рис. 6.2), провести прямі, паралельні сторонам, то сума відрізків *a*, *b* і *c*, котрі вони відсікають на сторонах, дорівнюватиме стороні трикутника:

$$a+b+c=AB=BC=AC=100\% \text{ сплаву.} \quad (6.1)$$

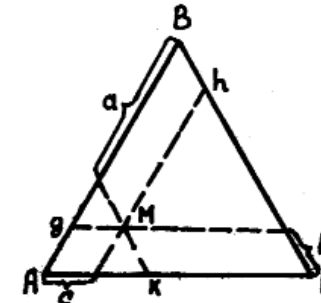


Рис. 6.2. Визначення складу сплаву М за відрізками на сторонах концентраційного трикутника

У цьому випадку треба вибрати напрямок, у якому обходять концентраційний трикутник: за годинниковою стрілкою чи проти неї, як на рис. 6.2 та 6.3. Тоді відрізок $a=Mh=Ck$ відповідає концентрації компонента *A*, відрізок $b=Mk=Ag$ – компонента *B*, а відрізок $c=Mg=Bh$ – компонента *C*.

Для зручного й швидкого визначення складу сплаву на концентраційний трикутник наносять сітку для відліку (рис. 6.3). Аби не припуститися помилки у виборі на сторонах відрізків, які відсікаються і відповідають кількості цього компонента у сплаві (чи фазі), необхідно керуватися тією ж логікою про віддаленість точки сплаву (чи фази) від вершини трикутника, як це було зроблено для способу 1.

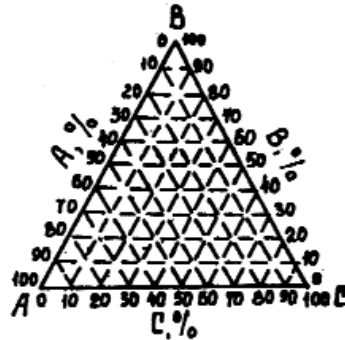


Рис. 6.3. Концентраційний трикутник

З вищевизначених властивостей концентраційного трикутника випливає ряд особливостей хімічного складу різних груп потрійних сплавів (рис.6.4).

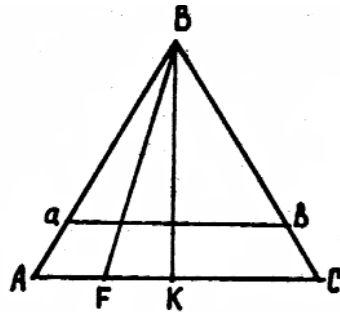


Рис. 6.4. Сплави з особливостями хімічного складу в потрійній системі

1. Сплави, чиї фігуративні точки знаходяться на лінії, що проходить паралельно одній із сторін концентраційного трикутника, містять постійну кількість того компонента, який знаходиться у протилежній цій стороні вершині трикутника. Наприклад, сплави на лінії ab мають однакову кількість компонента B.

2. Сплави на січній, що проходить через одну з вершин трикутника, мають постійне співвідношення тих компонентів, які зобража-

ються вершинами трикутника, що знаходяться по обидві сторони від цієї січної. Наприклад, у сплавів на січній BF:

$$\%A/\%C = \text{const.} \quad (6.2)$$

3. Сплави, що лежать на висоті BK концентраційного трикутника мають однакову кількість тих компонентів, які знаходяться у вершинах концентраційного трикутника по обидві сторони від цієї висоти:

$$\%A = \%C. \quad (6.3)$$

6.2. Основні закономірності будови потрійних систем та їх діаграм стану

У потрійних системах діють ті ж правила та принципи, що й у подвійних, але додавання третього компонента призводить до певних видозмін у них.

6.2.1. Правило фаз Гіббса

За формулою Гіббса

$$c = k - f + 1, \quad (6.4)$$

де c – кількість ступенів свободи, тобто кількість зовнішніх (температура) та внутрішніх (концентрація) факторів, що можуть змінюватись без зміни кількості фаз системи; k – кількість компонентів; f – кількість фаз, при $k=3$ виходять принаймні 2 важливі наслідки.

1. Якщо у подвійних системах можливі дво- та трифазні рівноваги, у потрійних до них додається ще й чотирифазна нонваріантна рівновага. При цьому геометричний образ двофазної рівноваги залишається без змін і являє собою *коноду*, кінці якої показують склади фаз, що знаходяться в рівновазі, а її плечі обернено пропорційні кількості цих фаз.

У подвійних системах трифазна рівновага зображується горизонтальною лінією, кінці якої та проміжна точка показують склади трьох фаз, що знаходяться в нонваріантній рівновазі. Фактична суть цієї горизонталі стає зрозумілою при переході до трикомпонентної системи. Тут трифазна моноваріантна рівновага зображується комбінацією трьох конод, тобто *конодним трикутником*. Отже, нонваріантну горизонталь подвійних систем можна розглядати як кодонний трикутник, що виродився внаслідок опускання однієї своєї вершини на протилежну сторону.

Нонваріантною в потрійній системі є чотирифазна рівновага. Її геометричним образом є не якийсь з чотирикутників, а чотири кодонних трикутники зі спільними попарно сторонами. Детальніше це буде показано нижче.

2. Завдяки третьому компоненту варіантність системи збільшується на одиницю, у результаті чого лінії подвійних діаграм – ліквідусу, солідусу, сольвусу тощо – перетворюються на відповідні поверхні, а точки – евтектична, евтектоїдна та інші – на відповідні лінії. Звідси, зокрема, випливає, що для повного уявлення про діаграму стану потрійної системи не досить її загального опису й аналізу процесу кристалізації типових сплавів, як для діаграми стану подвійної системи. Необхідним і важливим етапом вивчення потрійної діаграми є побудова серії її розрізів – ізотермічних (горизонтальних) і політермічних (вертикальних).

6.2.2. Правило відрізків (важеля)

Це правило залишається без змін. Слід враховувати, що воно діє тільки у двофазних системах.

Нехай точки X і Y зображають склади двох фаз, що знаходяться у рівновазі в потрійному сплаві M при якійсь заданій температурі (рис. 6.5). Як і в подвійних сплавах, ці фази можуть бути рідкими та граничними твердими розчинами, проміжними фазами тощо. Геометричним зображенням рівноваги цих двох фаз є конода XU , яка проходить через фігуративну точку сплаву M і поєднує точки X та Y . Коноду XU можна розглядати як важіль, а фігуративну точку сплаву M – як точку опору цього важеля. Склад сплаву M залежить від відносної кількості фаз X та Y . Чим більше в сплаві фази, наприклад Y , тим ближче точка M до точки Y і навпаки. Отже, відносна кількість фази Y відповідає співвідношенню відрізків XM/XU , а відносна кількість другої фази X – співвідношенню відрізків YM/YU .

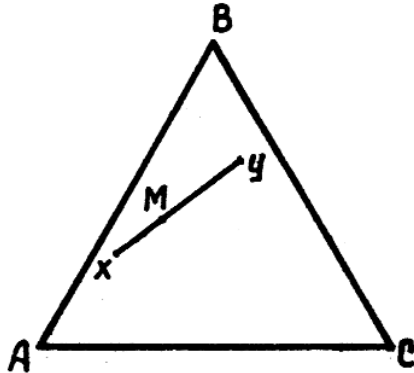


Рис. 6.5. Застосування правила відрізків (важеля) у потрійній системі для двофазних сплавів

При розпаді сплаву M на дві фази X та Y концентраційні точки цих фаз будуть лежати на одній прямій XMY і кількість фази X буде пропорційна відрізку MY , а фази Y – відрізку MX . При цьому пряма XMY показує всю кількість сплаву.

6.2.3. Правило Мазінга

Для потрійних систем, з урахуванням викладеного вище, це правило краще сформулювати так:

Безпосередньо межувати одна з одною по поверхнях діаграми та лініях розрізів можуть лише такі області, кількість фаз у котрих відрізняється на одиницю.

Отже, з двофазною областю можуть межувати одно- чи трифазні області, але не двофазні.

6.2.4. Правило метастабільних продовжень

З тієї ж причини формулювання цього правила теж варто дещо змінити:

Метастабільні продовження поверхонь і ліній діаграми за лінію чи точку їх перетину повинні знаходитися в областях з однаковою кількістю фаз.

6.2.5. Інші закономірності, загальні для подвійних і потрійних систем

Правило Коновалова щодо хімічного складу рідкого та твердого розчинів, як і принцип структурної та розмірної відповідності Данкова–Конобєєвського, залишаються без змін.

6.2.6. Правило центру маси конодного трикутника

За допомогою цього правила, якому підпорядковуються лише потрійні системи, визначаються хімічні склади та кількість кожної з трьох фаз, що знаходяться у рівновазі. При цьому слід пам'ятати, що центр маси конодного трикутника збігається з його геометричним центром – точкою перетину медіан сторін трикутника – тільки у тому, досить рідкісному випадку, коли маса усіх трьох фаз однакова.

Загальноприйняте формулювання цього правила відсутнє. Можна запропонувати, наприклад, таке:

Три фази різної маси можуть перебувати в рівновазі лише тоді, коли їх фігуративні точки є вершинами конодного трикутника, в центрі маси котрого розташована фігуративна точка сплаву, в якому вони співіснують.

Щоб визначити кількість кожної з цих фаз, її фігуративну точку треба з'єднати з центром маси конодного трикутника прямою лінією та продовжити її до перетину з протилежною стороною; відношення довжини цього додаткового відрізка до довжини усієї проведеної прямої дорівнює відносній кількості даної фази.

Наприклад, якщо в сплаві M (рис. 6.6) в рівновазі знаходяться α -, β - та γ -фази, склади яких зображуються вершинами X , Y та Z конодного трикутника, то виконавши вказані вище побудови, можна знайти:

$$\% \alpha = M_{x_1} / Xx_1 \cdot 100 \% ; \quad (6.5)$$

$$\% \beta = M_{y_1} / Yy_1 \cdot 100 \% ; \quad (6.6)$$

$$\% \gamma = M_{z_1} / Zz_1 \cdot 100 \% . \quad (6.7)$$

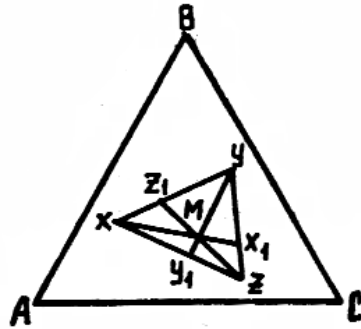


Рис. 6.6. Застосування правила центру маси конодного трикутника у потрійній системі для трифазних сплавів

6.3. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах

Потрійні системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах належать до найпростіших та нечисленних. Безперервні потрійні тверді розчини можуть утворювати як прості, так і поліморфні компоненти, якщо вони ізоморфні один одному.

6.3.1. Загальний опис діаграми

Діаграма стану потрійної системи $A-B-C$ з безперервними рядами рідких та твердих розчинів (рис. 6.7) складається з двох поверхонь – ліквідусу та солідусу. Обидві вони мають криволінійну опуклу форму, розташовані похило і перетинаються лише у точках A' , B' і C' , які відповідають температурам кристалізації (плавлення) компонентів.

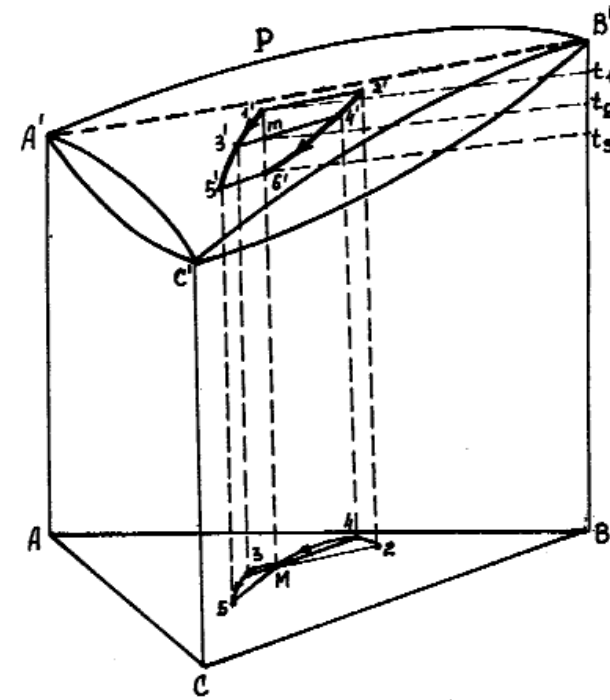


Рис. 6.7. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах

Вище від поверхні ліквідусу сплави системи $A-B-C$ знаходяться у рідкому стані та являють собою ненасичені рідкі розчини. Нижче від поверхні солідусу всі сплави знаходяться у твердому стані та є ненасиченими щодо рідини α -твердими розчинами. Двофазний стан – рідина та α -кристали, ненасичені один щодо іншого, – характеризує так званий інтервал кристалізації між поверхнями ліквідусу та солідусу.

Залежно від свого хімічного складу *сплави-розчини* мають різний інтервал кристалізації (плавлення). Сплави, які розташовані біля вершини концентраційного трикутника, мають вузький інтервал кристалізації, а сплави із середньої частини системи – більш широкий.

Поверхня ліквідусу своєю опуклістю обернута в бік високих температур, а поверхня солідусу – у бік нижчих температур.

6.3.2. Кристалізація потрійних сплавів

За правилом фаз потрійний сплав, що кристалізується, має два ступені свободи:

$$c = k - f + 1 = 3 - 2 + 1 = 2. \quad (6.8)$$

Це означає, що сплави кристалізуються в інтервалі температур, а процес їх кристалізації супроводжується зміною складу рідини та α -кристалів, тоді як потрійні сплави кристалізуються у тривимірному просторі, у якому склади рідкої та твердої фаз змінюються за просторовими кривими, що розташовані відповідно на поверхнях ліквідусу та солідусу.

Як приклад розглянемо процес кристалізації сплаву M . Нехай компонент B є найбільш важкотопким серед усіх, а компонент C – найбільш легкотопким:

$$t_B > t_A > t_C. \quad (6.9)$$

Кристалізація сплаву M почнеться при температурі t_1 , коли його фігуративна точка $1'$ опиниться на поверхні ліквідусу, тобто коли рідина p_1 стане насиченою щодо α -кристалів.

Склад перших кристалів, що виділяються з рідини, визначається точкою $2'$, яка лежить на поверхні солідусу. У площині концентраційного трикутника склади рідини та α -кристалів у початковий момент кристалізації будуть зображені відповідно точками M та 2 .

Перша конода $1'2'$ ($M2$) повинна бути спрямована у бік найбільш важкотопкого компонента B , тобто перші α -кристали згідно з правилом Коновалова повинні бути збагачені компонентом, що підвищує температури кристалізації. Початок кристалізації сплаву M можна записати так:

$$p_1 \xrightarrow{t_1} \alpha_2. \quad (6.10)$$

Зі зниженням температури змінюються склади як α -кристалів (за просторовою кривою $2'4'6'$ уздовж поверхні солідусу), так і склад рідини, що кристалізується, – відповідно за просторовою кривою $1'3'5'$ по поверхні ліквідусу. У площині концентраційного трикутника це будуть відповідно криві $24M$ та $M35$.

При температурі t_2 в інтервалі кристалізації рідина складу точки $3'$ буде знаходитися у рівновазі з α -кристалами складу точки $4'$. Конода $3'4'$, що з'єднає ці точки, повинна проходити через лінію $1'M$ фігуративних точок сплаву, що кристалізується. У площині концентраційного трикутника конода 34 проходить через фігуративну точку M .

За правилом відрізків кількість рідини та α -кристалів буде визначатися співвідношенням:

$$\%p/\%\alpha = m_4/3'm. \quad (6.11)$$

При температурі t_3 процес кристалізації сплаву M закінчиться. У цей момент всі кристали α -фази, змінивши свій склад за кривою $2'4'6'$

у напрямку від точки $2'$ до точки $6'$, набудуть складу вихідного сплаву. Згідно з правилом важеля в момент закінчення кристалізації у сплаві зникнуть останні об'єми рідини p_5 :

$$p_5 \xrightarrow{t_3} \alpha_6. \quad (6.12)$$

При подальшому охолодженні сплаву до кімнатної температури ніякі фазові перетворення у ньому не відбуваються.

Весь процес кристалізації сплаву можна записати у такому вигляді:

$$p_{1-5} \xrightarrow{t_1-t_3} \alpha_{2-6}. \quad (6.13)$$

Просторові криві $1'3'5'$ та $2'4'6'$ на поверхнях ліквідусу та солідусу не знаходяться у якійсь певній вертикальній площині, на що вказують їх проекції площину концентраційного трикутника. При кристалізації сплаву M коноди, що з'єднують точки складів рідини та твердої фази, зміщуються у бік низьких температур i , зберігаючи весь час горизонтальне положення, обертаються навколо лінії фігуративних точок сплаву. При цьому коноди одним своїм кінцем ковзають по поверхні ліквідусу (крива $1'3'5'$), а другим – по поверхні солідусу (крива $2'4'6'$).

Кінці коноди обертаються у тому ж напрямку, у якому знижуються температури плавлення компонентів A , B та C і, відповідно, температури на поверхнях ліквідусу та солідусу. При цьому α -кристали, збагачені спершу важкотопким компонентом B , будуть повільно збагачуватися більш легкотопкими компонентами A та C . Склад рідини змінюється аналогічно. Зміна складу рідини та α -кристалів супроводжується збільшенням кількості кристалів та зменшенням кількості рідини.

6.3.3. Ізотермічні розрізи

Якщо просторову діаграму стану умовно розсікти декількома площинами, паралельними площині концентраційного трикутника, можна одержати горизонтальні або ізотермічні розрізи.

Нехай компоненти A , B та C плавляться при температурах відповідно 800, 1100 та 600 °С. Тоді розріз при температурі 900 °С буде мати вигляд, як на рис. 6.8, б.

Горизонтальна площина P (рис. 6.8, а) перерізає поверхні ліквідусу і солідусу по лініях, які називаються *ізотермами ліквідусу* та *солідусу*. Кривизна цих ізотерм визначається характером поверхонь ліквідусу та солідусу. Ізотерма ліквідусу своєю опуклістю спрямована у бік області

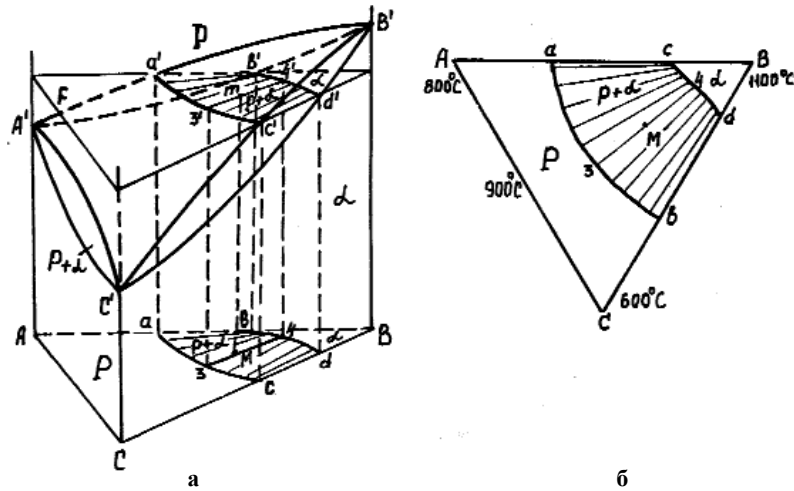


Рис. 6.8. Ізотермічний розріз діаграми (а) та його проекція у площину концентраційного трикутника (б)

рідких розчинів, а ізотерма солідусу – у області α -твердих розчинів.

Ізотерми ліквідусу та солідусу у площину концентраційного трикутника проектується у вигляді відповідних кривих. Проекції ізотерм ліквідусу та солідусу зображують окремо, кожні на своєму концентраційному трикутнику. Температурний інтервал між ізотермами може бути різним (рис. 6.9).

Усі сплави, що знаходяться на одній ізотермі ліквідусу, починають кристалізуватися при однаковій температурі, а сплави, які знаходяться

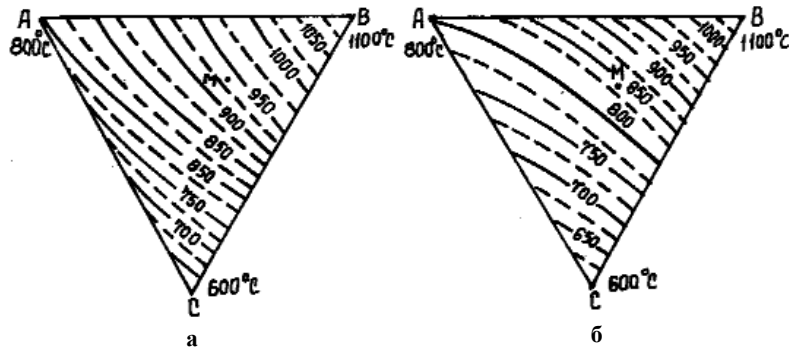


Рис. 6.9. Проекції ізотерм ліквідусу (а) та солідусу (б) на площину концентраційного трикутника

на одній ізотермі солідусу, закінчують кристалізуватися при однаковій температурі.

З рис. 6.9 видно, що ізотерми ліквідусу своєю опуклістю повернуті у напрямку зниження температури на поверхні ліквідусу, а ізотерми солідусу, навпаки, – у напрямку підвищення температури на поверхні солідусу.

Ізотерми ліквідусу та солідусу, побудовані для однієї і тієї ж температури (рис. 6.8, б), зображують склади рідини та α -кристалів, що знаходяться у рівновазі один з одним у сплавах двофазної області $acdb$. Для кожного потрійного сплаву у цій області можна визначити склад рідини та кристалів. Наприклад, у сплаві M склад рідини визначається точкою 3 , яка лежить на ізотермі ліквідусу, а точка 4 визначає склад α -кристалів, що знаходяться у рівновазі з рідиною при даній температурі. Конода 34 , яка з'єднує ці точки, обов'язково повинна проходити через фігуративну точку сплаву.

Ізотермічний розріз дозволяє визначити не лише склади рівноважних фаз у кожному потрійному сплаві, але й оцінити їх відносні кількості, якщо сплав знаходиться у двофазній області $p+\alpha$. Отже, ізотермічні розрізи потрійної системи характеризують фазові рівноваги у потрійних сплавах як у якісному, так і у кількісному відношеннях.

6.3.4. Політермічні розрізи

Політермічний розріз (рис. 6.10) одержують при розрізанні просторової діаграми стану вертикальною площиною.

Криві $A'd'$ та $e'f'$ – сліди перерізу вертикальними площинами Π_1 і Π_2 поверхонь ліквідусу – називаються кривими ліквідусу політермічних розрізів A_d і e_f . Вони показують температури початку кристалізації сплавів, які знаходяться у площинах цих розрізів залежно від їхнього складу.

Криві $A'd_1$ та e_1f_1 – криві солідусу розрізів – відображають температури кінця кристалізації сплавів цих розрізів. В інтервалі температур між кривими ліквідусу та солідусу – інтервалі кристалізації (плавлення) – існує двофазна рівновага $p+\alpha$.

Криві ліквідусу та солідусу політермічних розрізів своєю опуклістю, як правило, спрямовані відповідно у бік рідких та твердих розчинів.

Політермічні розрізи зовні схожі на діаграми стану подвійних систем, але за властивостями принципово відрізняються від них. Криві ліквідусу та солідусу політермічних розрізів у загальному випадку не є

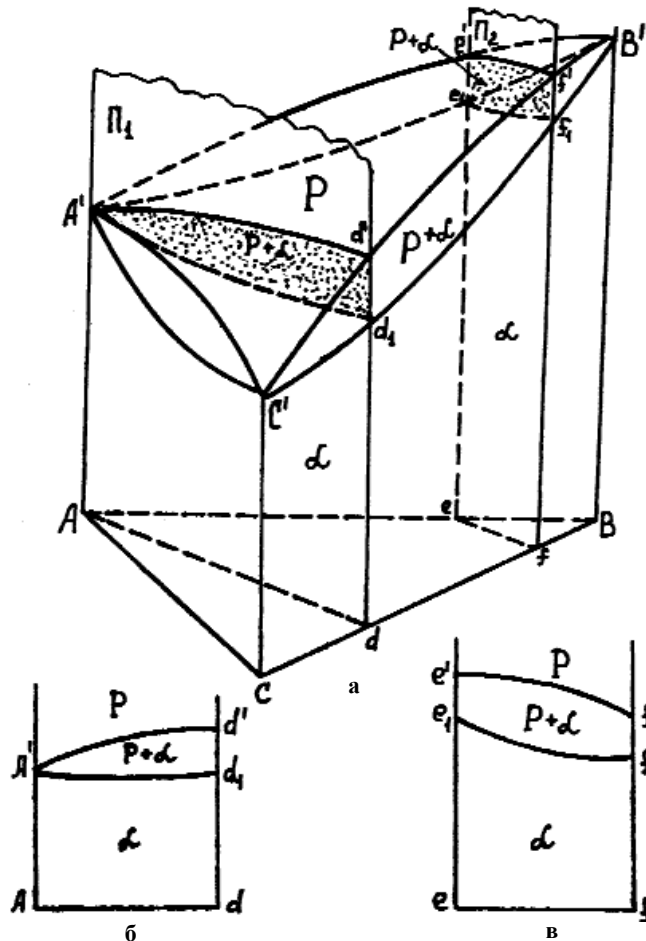


Рис. 6.10. Політермічні розрізи діаграми стану (а) площинами Π_1 (б) і Π_2 (в) спряженими та не зображують складів рівноважних фаз у інтервалі кристалізації. Отже, політермічні розрізи не характеризують фазових рівноваг у потрійних сплавах.

Вони не дають можливості простежити за зміною складів рівноважних рідин та α -кристалів в інтервалі кристалізації відповідного потрійного сплаву та визначити їх відносні кількості, оскільки точки, що визначають складів рівноважних фаз, не знаходяться у площині того чи іншого політермічного розрізу.

Політермічні розрізи дозволяють дослідити тільки зміну фазового стану потрійних сплавів залежно від їх складу та температури, тобто мати уявлення про фазові перетворення, які відбуваються у різних сплавах в умовах, що незначно відрізняються від рівноважних. Таким чином, політермічні розрізи відрізняються від діаграм стану подвійних систем, а також від ізотермічних розрізів, які вичерпно описують фазові рівноваги відповідно у подвійних та потрійних сплавах. Водночас такі розрізи дозволяють визначити усі критичні точки всіх сплавів, що знаходяться у їх площинах.

6.4. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані та відсутністю розчинності у твердому стані

Існують випадки, коли розчинність компонентів системи у твердому стані дуже мала. Тоді наявністю цієї розчинності можна знехтувати та надалі вважати, що у потрійних сплавах при різних температурах у рівновазі знаходяться кристали чистих компонентів.

Ліквідус такої системи (рис. 6.11) складається з трьох поверхонь: $A'e_1Ee_3$, $B'e_1Ee_2$ та $C'e_2Ee_3$ початку кристалізації компонентів A , B , C . Ці поверхні мають криволінійну форму та розташовані похило. Їх опуклості спрямовані вгору та до центру діаграми. У площину концен-

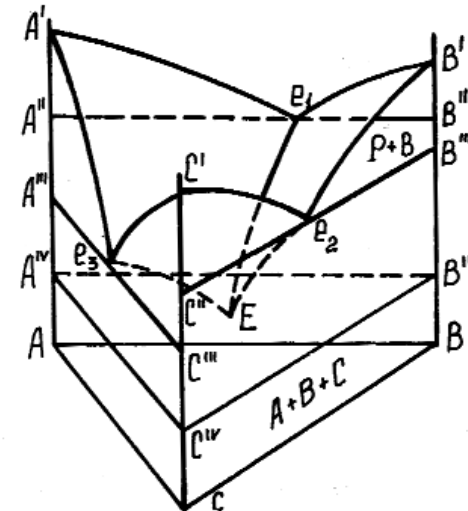


Рис. 6.11. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та її відсутністю у твердому стані

траційного трикутника вони проектується (рис. 6.12) в області Ae_1Ee_3 , Be_1Ee_2 та Ce_2Ee_3 відповідно.

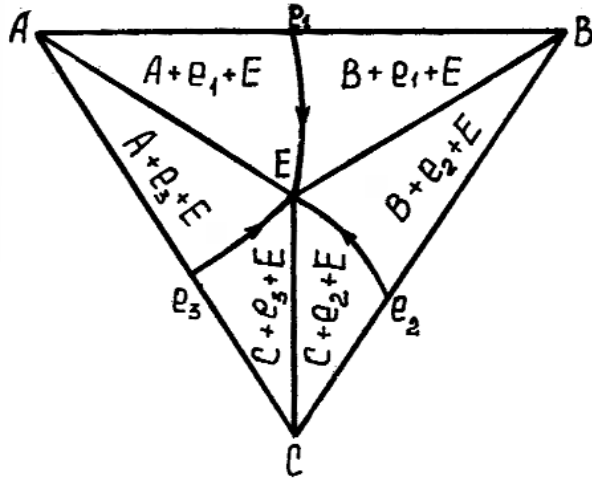


Рис. 6.12. Проекції поверхонь діаграми на площину концентраційного трикутника

Поверхні ліквідусу перерізають попарно по лініях e_1E , e_2E та e_3E . На цих лініях рідкий розчин виявляється насиченим одразу щодо двох типів кристалів і, отже, починається кристалізація подвійних евтектик $e_1(A+B)$, $e_2(B+C)$ та $e_3(A+C)$.

Усі три поверхні ліквідусу збігаються в одному місці – точці E потрібної евтектики $(A+B+C)$. Тут рідкий розчин гранично насичений усіма трьома компонентами і, отже, відбувається їх одночасна та сумісна кристалізація, тобто утворюється потрібна евтектика. Система при цьому є нонваріантною, і потрібна евтектика у будь-якому сплаві кристалізується при постійній температурі – на горизонтальній площині $A^{IV}B^{IV}C^{IV}$. Вона і є площиною солідусу всіх потрібних сплавів. Її проекція збігається з самим концентраційним трикутником.

Між поверхнями ліквідусу та солідусу розташовані три поверхні початку кристалізації подвійних евтектик. Оскільки при утворенні подвійної евтектики в рівновазі перебувають три фази – рідкий розчин і кристали двох компонентів – такі рівноваги зображуються конодними трикутниками. У процесі утворення подвійної евтектики одна з їх вершин, яка зображує рідкий розчин, ковзає по лініях e_1E , e_2E або e_3E . Дві інші вершини, що зображують тверді фази, спускаються донизу

уздовж ребер призми. У результаті малі сторони конодних трикутників утворюють поверхні специфічної форми – *лінійчаті* (рис. 6.13). У площину концентраційного трикутника вони проектується в області Ae_1BE (поверхня початку кристалізації евтектики e_1), Be_2CE (те ж для евтектики e_2) та Ce_3AE (для евтектики e_3).

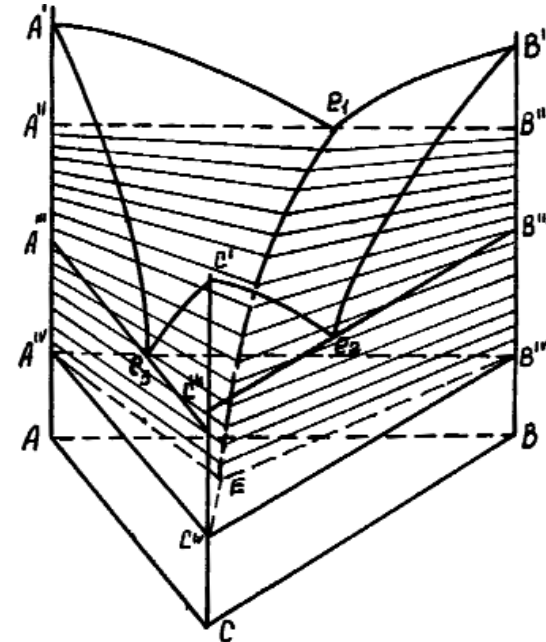


Рис. 6.13. Поверхня початку кристалізації евтектики $(A+B)$

6.4.1. Кристалізація типових сплавів

Типовий сплав X_1 (рис. 6.14) має три критичні точки (рис. 6.15), три етапи кристалізації та три структурні складові $(B+e_2+E)$ в своїй остаточній структурі. На першому етапі буде проходити кристалізація компонента B . Склад рідкого розчину при цьому буде змінюватися по поверхні ліквідусу від точки l до точки a , а склад компонента B , звичайно ж, залишається постійним. У кінці першої стадії кристалізації кількість кристалів B буде складати:

$$\%B = aX_1/aB \cdot 100 \% \quad (6.14)$$

Точка a знаходиться на лінії e_2E початку кристалізації подвійної евтектики e_2 . Рідина стає насиченою як щодо кристалів B , так і кристалів C , і починається кристалізація подвійної евтектики $(B+C)$.

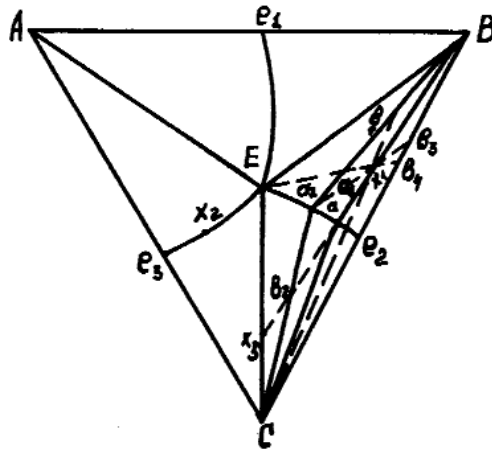


Рис. 6.14. Зміни складу рідкого розчину в процесі кристалізації типових сплавів x_1 , x_2 , x_3 та E

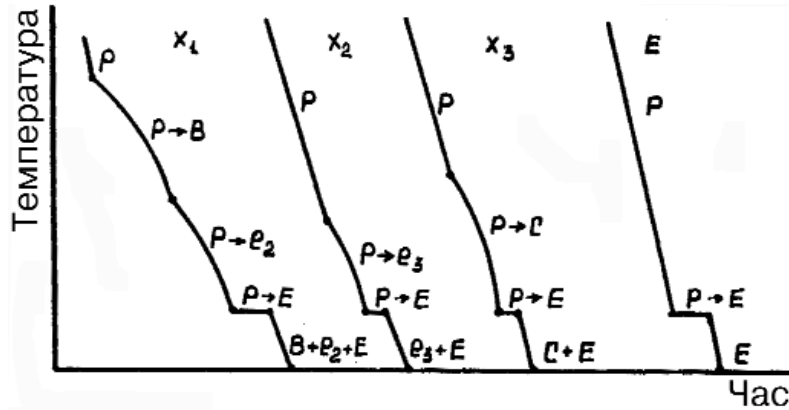


Рис. 6.15. Криві охолодження цих сплавів

Початковий стан сплаву на цьому етапі буде характеризуватися конодним трикутником BaC . У процесі кристалізації подвійної евтектики склад рідкої фази буде змінюватися по лінії e_2E від точки a до точки E . Отже, в серії конодних трикутників, які зображають цей етап, одна з їх вершин переміщується по лінії початку кристалізації подвійної евтектики ($B+C$) від точки a до точки E , а дві інші знаходяться у точках C та B . У кінцевий момент цієї стадії кристалізації склад рідкої фази опиняється в точці E , і трифазна рівновага буде характеризуватися конодним трикутником BEC . Кількість цієї рідини,

яка у подальшому перетвориться на потрійну евтектику за правилом центру маси конодного трикутника, становить

$$\% p_E = \% E = X_1 b_4 / E b_4 \cdot 100 \% \quad (6.15)$$

При подальшому охолодженні фазовий і структурний склад сплаву не змінюються. Його мікроструктура схематично показана на рис. 6.16. Для повної її характеристики необхідно визначити кількість подвійної евтектики e_2 . Найпростіше це зробити так:

$$\% e_2 = [1 - (aX_1/aB + X_1 b_4 / E b_4)] \cdot 100 \% \quad (6.16)$$

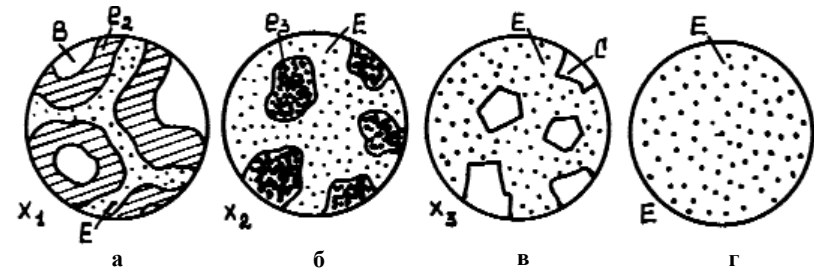


Рис. 6.16. Мікроструктури цих же сплавів (схема)

Фігуративна точка сплаву X_2 розташована на лінії e_3E початку кристалізації подвійної евтектики ($A+C$). Саме з цього й розпочнеться його кристалізація (перший етап). Другий її етап відбудеться тоді, коли склад рідини, змінюючись уздовж лінії e_3E , опиниться в точці E . Уся рідина, що ще залишилася, закристалізується у вигляді потрійної евтектики ($A+B+C$). Отже, цей сплав має 2 критичні точки (рис. 6.15) та 2 структурні складові (рис. 6.16): ділянки подвійної евтектики e_3 та потрійної евтектики E .

У сплаву X_3 така сама кількість етапів кристалізації, критичних точок та складових в остаточній структурі. Але його фігуративна точка знаходиться на лінії CE , по якій межують лінійчаті поверхні початку кристалізації подвійних евтектик e_2 та e_3 , і він не містить жодної з них. Тому на першому етапі кристалізації цього сплаву утворюються первинні кристали компонента C , а потім кристалізується потрійна евтектика. Саме такою буде його остаточна структура (рис. 6.16).

Нарешті, сплав E має усього один етап кристалізації, адже в ньому увесь рідкий розчин кристалізується у вигляді потрійної евтектики (див. рис. 6.15, 6.16).

6.4.2. Ізотермічні розрізи

Нехай у системі $A-B-C$ найбільш важкотопким є компонент A , а найбільш легкотопким – C . Серед подвійних евтектик нехай e_1 починає

кристалізуватися раніше інших, а e_3 пізніше. Зрозуміло, що усі ці температури вищі за температуру кристалізації потрійної евтектики. Умовно це можна записати так:

$$t_A > t_B > t_C > t_{e1} > t_{e2} > t_{e3} > t_E. \quad (6.17)$$

Ізотермічний розріз при температурі t_1 ($t_C > t_1 > t_{e1}$) перетинає усі три поверхні ліквідусу і складається з трьох двофазних областей – у тих частинах системи, де кристалізація вже розпочалася, – та однофазної області рідкого розчину там, де вона ще не відбувається (рис. 6.17, а).

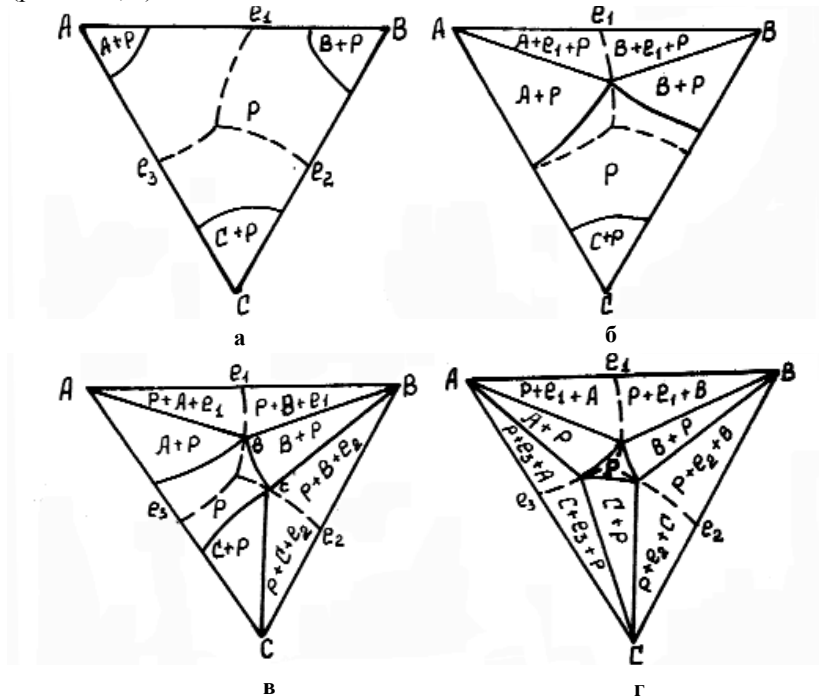


Рис. 6.17. Ізотермічні розрізи діаграми з відсутністю розчинності компонентів у твердому стані

Після того, як розпочнеться кристалізація евтектики e_1 , наприклад, при температурі t_2 ($t_{e1} > t_2 > t_{e2}$), на розрізі (рис. 6.17, б) з'явиться ще й трифазна область $p+A+B$. Межі цієї області, на відміну від криволінійних меж двофазних областей, повинні бути прямими лініями, адже вони є слідом перерізу горизонтальної площини зі сторонами певного конодного трикутника, утвореного прямими лініями-конодами.

На рис. 6.17, в показано стан системи тоді, коли кристалізуються уже дві подвійні евтектики – при температурі t_3 ($t_{e2} > t_3 > t_{e3}$), і до попередніх 5 областей додалася ще одна двофазна область $p+B+C$.

Більш складний вигляд має розріз при температурі t_4 ($t_{e3} > t_4 > t_E$), де з'явилася ще одна двофазна область $p+A+C$ (рис. 6.17, г), а однофазна область рідкого розчину скоротилася до зовсім невеликих розмірів навколо потрійної евтектичної точки.

Слід мати на увазі, що у всіх розглянутих та інших випадках виконується правило Мазінга, за яким у сусідніх областях, що межують одна з одною по лініях розрізів, кількість фаз відрізняється на одиницю.

6.4.3. Політермічні розрізи

Політермічні розрізи будують у певній послідовності. Спочатку будують температурні осі розрізу перпендикулярно до його основи. Потім визначається розташування характерних сплавів, які мають особливості кристалізації. На розрізі mn (рис. 6.18) такими характер-

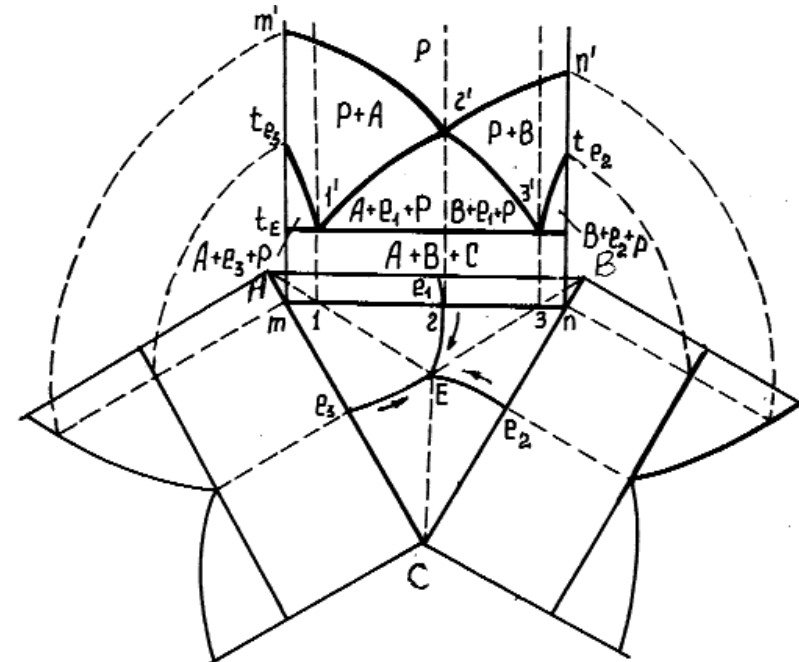


Рис. 6.18. Політермічний розріз діаграми площиною, паралельною грані АВ призми

ними сплавами будуть сплави 1, 2 та 3. У сплавах 1 та 3 після первинної кристалізації кристалів A та B відповідно буде відбуватися кристалізація потрійної евтектики E ($A+B+C$), тобто у них немає подвійних евтектик. У сплаві 2 кристалізація починається з утворення подвійної евтектики ($A+B$), далі кристалізується потрійна евтектика E ($A+B+C$), а первинних кристалів будь-якого компонента тут немає. У точках 1, 2 та 3 проводять допоміжні перпендикуляри до основи сплаву.

У сплавах, склад яких лежить у інтервалі концентрацій m_2 , спочатку кристалізуються кристали компонента A , і крива ліквідусу на цій ділянці плавно знижується від температури ліквідусу подвійного сплаву m (точка m') до температури початку кристалізації подвійної евтектики у сплаві 2 (точка 2'). Далі, в інтервалі концентрацій 2_n лінія ліквідусу монотонно підвищується від цієї точки до точки n' початку кристалізації подвійного сплаву n . Тут кристалізуються первинні кристали компонента B .

Лінією солідусу розрізу буде горизонтальна пряма, яка відповідає температурі t_E кристалізації потрійної евтектики.

Площина розрізу перерізає усі три лінійчаті поверхні початку кристалізації подвійних евтектик. Так, на ділянці m_1 цього розрізу після первинної кристалізації компонента A утворюється подвійна евтектика e_3 ($A+C$), на ділянках 12 та 23 – подвійна евтектика e_1 ($A+B$), а на ділянці 3_n – подвійна евтектика e_2 ($B+C$).

Використання розгортки діаграми, як на цьому та наступному рисунках, дозволяє точно визначити положення більшості значущих точок політермічного розрізу.

На розрізі Aa (рис. 6.19) можна виділити лише два характерних сплави 1 та 2, які мають певні особливості кристалізації. У першого з них відсутні первинні кристали будь-якого компонента, і його кристалізація починається одразу з утворення подвійної евтектики e_1 . Лінія початку цього процесу складається з двох ділянок: прямої $t_1'1'$, паралельної основи розрізу там, де його площина потрапила на сторону якогось з конодних трикутників, та похилої криволінійної ділянки $1'2'$.

У сплаві 2 після утворення первинних кристалів компонента B відбувається кристалізація потрійної евтектики E ($A+B+C$), а подвійна евтектика відсутня.

Нарешті, в інтервалі концентрацій $2a$ після утворення первинних кристалів компонента B відбувається кристалізація подвійної евтектики e_2 , а потім і потрійної евтектики.

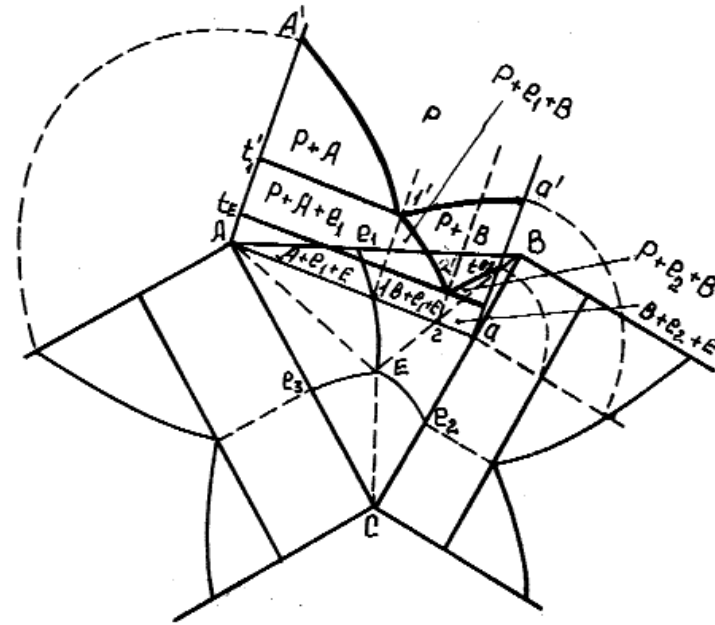


Рис. 6.19. Політермічний розріз діаграми площиною, що проходить через ребро A призми

6.5. Діаграми стану систем з проміжними фазами

Компоненти системи можуть утворювати різноманітні хімічні сполуки та проміжні фази – як подвійні, так і потрійні. Але останні утворюються лише тоді, коли в цій же системі існує принаймні одна подвійна хімічна сполука або проміжна фаза.

Хімічні сполуки та проміжні фази (далі називатимемо їх одним, загальним терміном – *проміжні фази*), як відомо, бувають стійкими (з конгруентним плавленням) та нестійкими (з інконгруентним плавленням). Далі розглядаються лише перші з них.

6.5.1. Діаграма стану системи з однією подвійною проміжною фазою

6.5.1.1. Загальний опис

Стійкі проміжні фази, яким на діаграмах стану відповідають відкриті максимуми або точки дистектики, і в потрійних системах є додатковими компонентами системи, що, до речі, значно полегшує їх аналіз. Отже, систему, про яку йде мова, можна розглядати як чотирикомпонентну. Нехай подвійну проміжну фазу M утворюють

компоненти A і B . Для спрощення вважатимемо, що розчинність у твердому стані відсутня, кожна пара компонентів утворює подвійну евтектику $e_1...e_5$, а 3 (з чотирьох) – потрійну евтектику E_1 або E_2 .

З огляду на це, її діаграма стану (рис. 6.20) складається з 12 поверхонь та 1 лінії, що не належить жодній з цих поверхонь.

До ліквідусу системи входять 4 поверхні початку кристалізації трьох компонентів і проміжної фази:

поверхня $A'e_2'E_1'e_1'$ початку кристалізації компонента A ;

поверхня $B'e_3'E_2'e_4'$, на якій розпочинається кристалізація компонента B ;

поверхня $C'e_1'E_1'e_5'E_2'e_4'$ початку кристалізації компонента C ;

поверхня $M'e_2'E_1'e_5'E_2'e_3'$, де розпочинається кристалізація проміжної фази M .

Усі ці поверхні криволінійні за формою та похилі за своїм розташуванням. Вони перерізаються між собою попарно по лініях

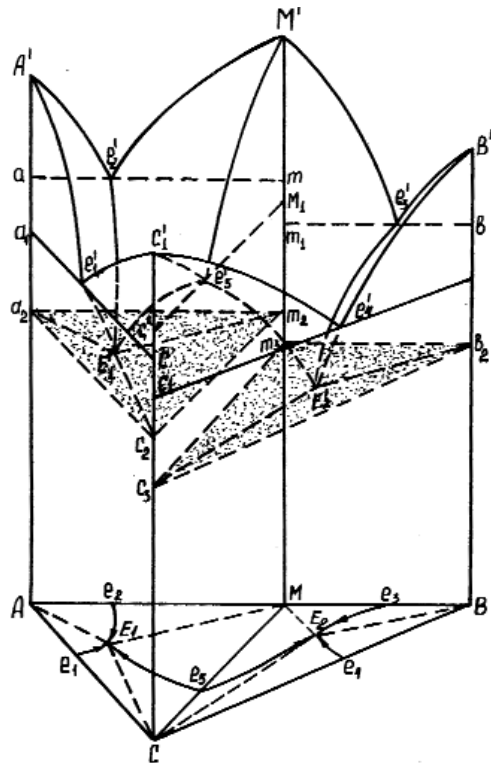


Рис. 6.20. Діаграма стану системи з однією подвійною проміжною фазою

$e_1'E_1'$, $e_2'E_1'$, $e_3'E_2'$, $e_4'E_2'$, $e_5'E_1'$ та $e_5'E_2'$. Оскільки на цих лініях рідина гранично насичується одразу двома компонентами, тут розпочинається одночасна та сумісна кристалізація двох твердих фаз, тобто починає утворюватися подвійна евтектика. Три поверхні ліквідусу перерізаються між собою у точках E_1' та E_2' . З рідини такого складу водночас і разом кристалізуються три тверді фази, тобто утворюється потрійна евтектика.

Отже, в цій системі утворюється 5 подвійних евтектик:

e_1 , яка складається з кристалів компонентів A і C ;

e_2 , до складу якої входять кристали компонента A та проміжної фази M ;

e_3 , складовими якої є кристали M і B ;

e_4 , яка складається з кристалів B і C ;

e_5 , яка є сумішшю кристалів C і M .

Кожна з них має власну поверхню початку кристалізації, а евтектика e_5 – навіть 2 такі поверхні. Останнє зумовлено тим, що ця евтектика утворюється в обох підсистемах $A-M-C$ і $B-M-C$, на які ділиться система $A-B-C$, і тому має 2 поверхні початку кристалізації – $M_1e_5'c_2E_1'm_2$ та $M_1e_5'c_3E_2'm_3$.

Поверхнею початку кристалізації евтектики e_1 є $a_1e_1'cc_2E_1'a_2$, для евтектики e_2 – $ae_2'mm_2E_1'a_2$. Евтектика e_3 починає кристалізуватися на поверхні $m_1e_3'bb_2E_2'm_3$, а евтектика e_4 – на поверхні $b_1e_4'c_1c_3E_2'b_2$.

Перелічені поверхні перерізаються між собою попарно по прямих лініях a_2E_1' , $E_1'm_2$ та $E_1'c_2$ (підсистема $A-M-C$), b_2E_2' , $E_2'c_3$ та $E_2'm_3$ (підсистема $B-M-C$).

Нарешті, солідус системи складається з двох горизонтальних площин $a_2m_2c_2$ та $b_2m_3c_3$ кристалізації потрійних евтектик E_1 і E_2 відповідно та горизонтальної прямої $M_1e_5'c'$ кристалізації подвійної евтектики e_5 у субсистемі $C-M$.

6.5.1.2. Кристалізація типових сплавів

За відсутності взаємної розчинності компонентів у твердому стані, як це обумовлено вище, кристалізація типових сплавів цієї системи принципово не відрізняється від аналогічних процесів у потрійній системі без проміжних фаз.

Винятком є сплави, фігуративні точки яких знаходяться на лінії MC (рис. 6.21), вони будуть кристалізуватися як подвійні. Так, у сплаві I на першому етапі кристалізуються первинні кристали проміжної фази M . Вона має постійний склад, отже, рідина буде при цьому змінювати свій склад уздовж лінії MC від точки I до точки e_5 , оскільки

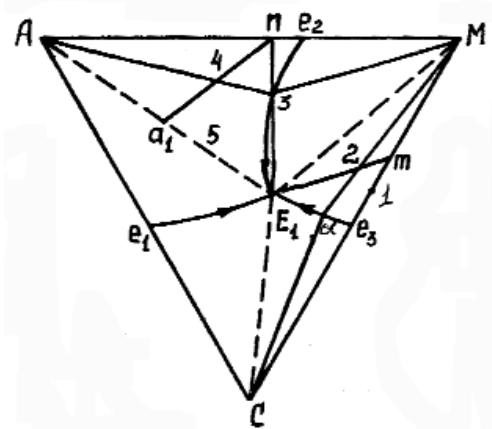


Рис. 6.21. Кристалізація типових сплавів цієї системи

усі коноди, що характеризують двофазну рівновагу рідини та первинних кристалів проміжної фази M , проходять через точку M і фігуративну точку сплаву l .

Таким чином, при первинній кристалізації фази M постійного складу коноди не обертаються навколо лінії фігуративних точок сплаву, а весь час знаходяться в одній вертикальній площині, що проходить через фігуративні точки сплаву та проміжної фази.

На другому етапі кристалізації у цьому сплаві при постійній температурі утворюється подвійна евтектика e_5 . Отже, його остаточна структура складається з первинних кристалів проміжної фази M та ділянок евтектики e_5 . Кількість кожної складової можна підрахувати за допомогою правила відрізків у момент закінчення першого етапу кристалізації, коли у рівновазі перебувають кристали M та рідина складу точки e_5 , яка на другому етапі кристалізації перетвориться на кристали цієї евтектики :

$$\%M = 1e_5 / Me_5 \cdot 100 \% , \quad (6.18)$$

$$\%p_e = \%e_5 = M1 / Me_5 \cdot 100 \% . \quad (6.19)$$

Кристалізація трифазного сплаву 2 відбувається у три етапи. На першому з них з рідини складу точки 2 виділяються кристали проміжної фази M ; при цьому склад рідини змінюється в напрямку продовження променя $M2$ від точки 2 до точки a , яка лежить на лінії e_5E_1 початку кристалізації подвійної евтектики e_5 .

Другий етап якраз і полягає у кристалізації цієї евтектики. Оскільки на цьому етапі у рівновазі знаходяться три фази, геометричним відображенням його є серія конодних трикутників, починаючи з

першого з них – ΔMaC . Важливо підкреслити, що фігуративна точка сплаву 2 у цей момент знаходиться на малій стороні Ma даного трикутника. Протягом другого етапу склад рідини змінюється уздовж лінії e_5E_1 від точки a до потрійної евтектичної точки E_1 , конодний трикутник MaC врешті-решт замінюється трикутником ME_1C , але фігуративна точка сплаву 2 залишається всередині цього трикутника.

На третьому етапі рідина складу точки E_1 при постійній температурі перетворюється на відповідну потрійну евтектику. Кількість останньої може бути визначена за допомогою правила центру маси для конодного трикутника MEC :

$$\%p_E = \%E_1 = 2m / mE_1 \cdot 100 \% . \quad (6.20)$$

Кількість первинних кристалів фази M визначається за допомогою правила відрізків:

$$\%M = 2a / Ma \cdot 100 \% , \quad (6.21)$$

Тоді кількість третьої структурної складової – кристалів подвійної евтектики – визначиться так:

$$\%e_5 = 1 - (2a / Ma + 2m / mE_1) \cdot 100 \% . \quad (6.22)$$

Кристалізація сплавів, чиї фігуративні точки лежать на лініях початку кристалізації подвійних евтектик, наприклад сплаву 3, який знаходиться на лінії e_2E_1 , відбувається у два етапи:

1) утворення подвійної евтектики e_2 ; початку його відповідає конодний трикутник ΔA_3M , закінченню – ΔAE_1M ;

2) кристалізація потрійної евтектики.

Кількість останньої за правилом центру маси:

$$\%p_E = \%E_1 = n_3 / nE_1 \cdot 100 \% , \quad (6.23)$$

а кількість подвійної евтектики:

$$\%e_2 = (1 - n_3 / nE_1) \cdot 100 \% . \quad (6.24)$$

6.5.1.3. Ізотермічні (горизонтальні) розрізи

Ізотермічні розрізи потрійної системи $A-B-C$ складаються з розрізів простих евтектичних підсистем $A-M-C$ і $B-M-C$, на які вона поділяється.

Якщо вважати, що температури кристалізації компонентів A , B , C і проміжної фази M дорівнюють відповідно 950, 1050, 850 і 1150 °C; подвійних евтектик e_1 , e_2 , e_3 , e_4 , e_5 – відповідно 800, 850, 900, 750, 700 °C та потрійних евтектик E_1 і E_2 – 600 і 550 °C, то ізотермічні розрізи при температурах 850, 750 і 600 °C матимуть вигляд, показаний на рис. 6.22.

У першому випадку (рис. 6.22, а) відповідна горизонтальна площина перерізає поверхні початку кристалізації компонентів A і B ,

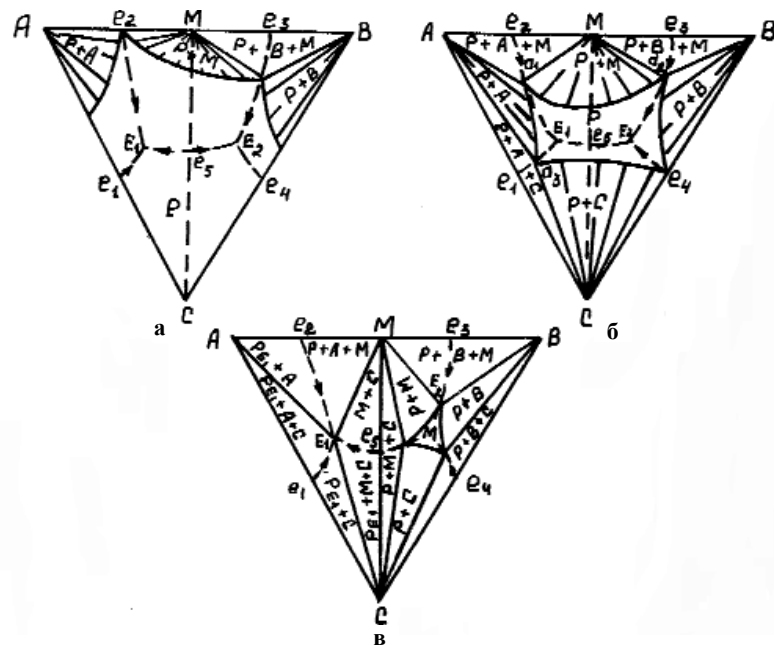


Рис. 6.22. Ізотермічні розрізи діаграми при температурах: а – 850; б – 750; в – 600 °С

проміжної фази M та подвійної евтектики e_3 і проходить через точку кристалізації евтектики e_2 у подвійній системі $A-M$. Отже, ізотермічний розріз складається з трьох двофазних областей, однієї трифазної, а основну його частину становить однофазна область рідини.

При температурі 750 °С (рис. 6.22, б) кристалізуються усі три компоненти і, звичайно ж, проміжна фаза, більш важкотопка, ніж компоненти системи, та три подвійні евтектики – e_1 , e_2 і e_3 . Отже, у цьому випадку до складу розрізу входять 4 двофазні та 3 трифазні області, а однофазна область гомогенності рідини збереглася лише в центральній частині концентраційного трикутника.

Нарешті, у третьому випадку – при температурі 600 °С (рис. 6.22, в) – ще не розпочалася кристалізація лише потрібної евтектики E_2 , і навколо відповідної точки збереглася невеличка однофазна область, де є рідкий розчин.

6.5.1.4. Політермічні (вертикальні) розрізи

Оскільки система $A-B-C$ є комбінованою і складається з двох простих систем $A-M-C$ і $B-M-C$, її політермічні розрізи теж є комбінацією відповідних розрізів простих систем.

Як приклад, розглянемо типовий розріз цієї системи mn площиною, паралельною тій грані призми, де розташована подвійна проміжна фаза (рис. 6.23). Він перетинає три області концентраційного трикутника – $Ae_1E_1e_2$, $Be_3E_2e_4$ та $Me_2E_1e_5E_2e_3$, які відповідають первинній кристалізації чистих компонентів A і B та проміжної фази M .

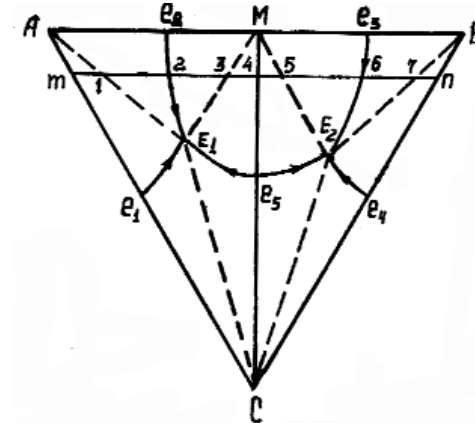


Рис. 6.23. Проекції поверхонь діаграми на площину концентраційного трикутника

Отже, лінія ліквідусу розрізу складається з трьох ділянок: $m'2'$, $2'6'$ і $6'n'$ (рис. 6.24). Залежно від природи проміжної фази M ділянка $2'6'$ може бути замінена кривою $2'4'6'$, зображеною пунктиром.

Солідус складається з двох горизонтальних прямих: $m_2l'3f'$ і $d5'7'n_2$ чотирифазних евтектичних перетворень: $p_E \rightarrow (A+M+C)$ та $p_E \rightarrow (B+M+C)$. Нижче від ліній солідусу будь-який сплав є трифазним. Винятком є сплав 4, кристалізація якого завершується у точці $4''$ утворенням подвійної евтектики e_5 за реакцією $p_e \rightarrow (M+C)$. Він є двофазним і містить у собі кристали проміжної фази M і компонента C .

До складу розрізу входять також 8 ліній початку кристалізації подвійних евтектик e_1 (лінія m_1l'), e_2 (лінії $l'2'$ та $2'3'$), e_5 (лінії $3'4''$ та $4''5'$), e_3 (лінії $5'6'$ та $6'7'$) та e_4 (лінія $7'n_1$).

6.5.1.5. Квазібінарні розрізи

Політермічний розріз MC (рис. 6.23), за допомогою якого система $A-B-C$ ділиться на прості та незалежні одна від одної частини $A-M-C$ та $B-M-C$, має принципові відмінності від усіх інших політермічних розрізів цієї системи.

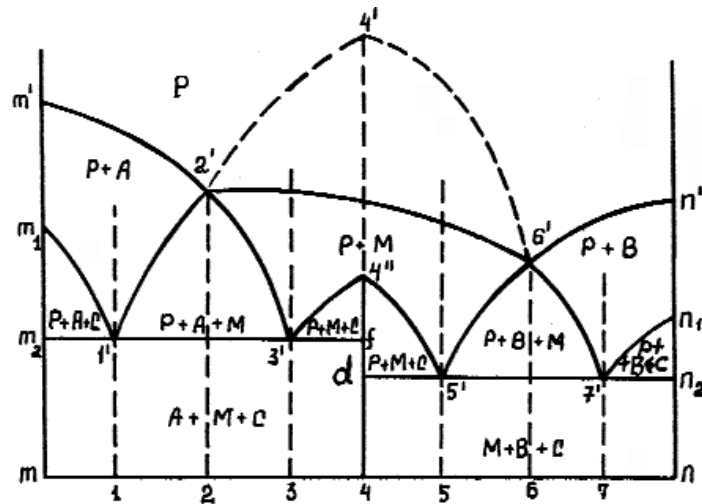


Рис. 6.24. Політермічний розріз діаграми площиною, паралельною грані AMB призми

Дійсно, у сплавах підсистеми $A-M-C$ відсутні кристали B , а в підсистемі $B-M-C$ – кристали A . У сплавах, що знаходяться у площині MC , відсутні як перші, так і другі, тобто до їх складу входять лише кристали компонента C та проміжної фази M . При кристалізації цих сплавів коноди весь час знаходяться у площині даного розрізу і, отже, характеризують фазові рівноваги в них. Для будь-якого сплаву цього розрізу при будь-якій температурі можна вказати рівноважні склади фаз та визначити за правилом відрізків кількість кожної з них. За цими ознаками розріз MC є подібним до подвійних (бінарних) діаграм стану.

Такі політермічні розрізи називаються *квазібінарними*. Саме за їх допомогою складні системи зі стійкими проміжними фазами діляться на прості, незалежні одна від одної частини, що значно полегшує їх аналіз. За пропозицією М. Курнакова ця процедура називається *сингулярною тріангуляцією*.

Окремо слід розглянути евтектичну точку e_5' (рис. 6.20), де водночас і сукупно утворюються кристали компонента C і проміжної фази M . Вона є мінімальною щодо точок кристалізації цих фаз (C_1' і M') і тому називається *сідловинною*. З іншого боку, ця точка є максимальною щодо потрійних евтектичних точок E_1' та E_2' і тому *сідловинна* називається *перевальною точкою*.

6.5.2. Діаграми стану з декількома проміжними фазами

6.5.2.1. Метод виключення розрізу

Якщо у потрійній системі дві проміжні фази M_1 і M_2 утворюють одні й ті самі компоненти, наприклад A і B (рис. 6.25), її сингулярна тріангуляція не становить труднощів. Вона здійснюється за допомогою двох квазібінарних розрізів CM_1 і CM_2 , внаслідок чого утворюються три прості системи: $A-M_1-C$, M_1-M_2-C і M_2-B-C .

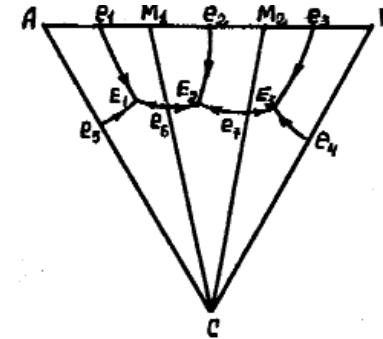


Рис. 6.25. Сингулярна тріангуляція системи з двома подвійними проміжними фазами, утвореними одними і тими ж самими компонентами

Більш складна ситуація виникає тоді, коли дві подвійні проміжні фази утворюють різні компоненти, наприклад, M_1 – компоненти A та B , M_2 – компоненти B і C .

У цьому випадку можливі два варіанти сингулярної тріангуляції: за допомогою квазібінарного розрізу M_2B (рис. 6.26, а) або розрізу M_1C (рис. 6.26, б). В обох випадках розріз M_1M_2 є квазібінарним і, отже, обов'язковим.

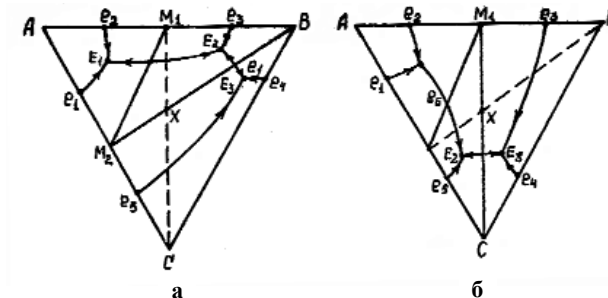


Рис. 6.26. Сингулярна тріангуляція системи з двома подвійними проміжними фазами, утвореними різними парами компонентів

У першому випадку система $A-B-C$ ділиться на прості системи $A-M_1-M_2$, M_1-M_2-B і M_2-B-C . Проміжна фаза M_1 не може бути у рівновазі з компонентом C , зате інша фаза M_2 перебуває у рівновазі з компонентом B . Їх сплавлення не спричинить ніяких реакцій. При сплавленні ж проміжної фази M_1 з компонентом C відбудеться утворення іншої фази M_2 і компонента B :



У другому випадку утворюються інші прості системи: $A-M_1-M_2$, M_1-C-M_2 та M_1-B-C . Тепер неможлива рівновага проміжної фази M_2 та компонента B , бо при їх сплавленні утворяться інша фаза M_1 та кристали компонента C :



Отже, з двох розрізів M_2B та M_1C , які перетинаються, один не є квазібінарним і повинен бути виключений. Для цього треба приготувати сплав, склад якого відповідає точці X перетину розрізів, і проаналізувати його фазовий склад. Якщо будуть виявлені кристали компонента B і проміжної фази M_2 , то реальним є розріз BM_2 , а розріз CM_1 повинен бути виключений. Якщо ж у сплав X виявляться кристали компонента C і проміжної фази M_1 , вилучити треба розріз BM_2 .

Описаний метод, запропонований В. Гюртлером, має назву *методу виключення розрізу*.

6.5.2.2. Сингулярна триангуляція систем з декількома проміжними фазами

Якщо в потрійній системі $A-B-C$ утворюється декілька стійких проміжних фаз, наприклад, дві подвійні M_1 і M_2 та одна потрійна S , поділ її на прості системи ускладнюється і стає неоднозначним. Два можливі варіанти його подані на рис. 6.27.

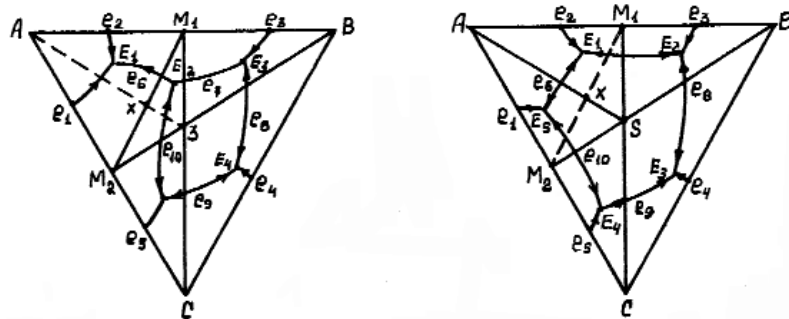


Рис. 6.27. Сингулярна триангуляція системи з декількома проміжними фазами

У будь-якому подібному випадку слід керуватися правилами сингулярної триангуляції, запропонованими М. Курнаковим.

1. Подвійні та потрійні стійкі проміжні фази обов'язково мають знаходитися у вершинах простих систем, на які ділиться складна система.

Наслідок цього правила:

Квазібінарні розрізи повинні виходити не лише з вершин концентраційного трикутника, що зображують чисті компоненти, але й з усіх точок, які відповідають стійким проміжним фазам.

2. Точка перетину двох квазібінарних розрізів має відповідати стійкій потрійній проміжній фазі; в іншому випадку один з цих розрізів не є квазібінарним і повинен бути виключений.

3. Кожен квазібінарний розріз, як правило, має сідловину (перевальну) точку, а кожна проста система точку потрійної евтектики.

Між елементами сингулярної триангуляції існують певні співвідношення:

$$R = e + M + 3S. \quad (6.27)$$

$$T = E + 1 + M + 2S, \quad (6.28)$$

де R – кількість квазібінарних розрізів; e – кількість сідловинних (перевальних) точок на них; M – кількість стійких подвійних проміжних фаз; S – кількість стійких потрійних проміжних фаз; T – кількість простих систем, що утворилися при сингулярній триангуляції; E – кількість потрійних евтектик у них.

Для системи, зображеної на рис. 6.27, $M=2$, $S=1$. Отже, за формулами (6.27) і (6.28), $R=2+3 \cdot 1=5$ і $T=1+2+2 \cdot 1=5$.

За відсутності у системі стійких потрійних проміжних фаз формули дещо спрощуються:

$$R = e + M; \quad (6.29)$$

$$T = E + 1 + M. \quad (6.30)$$

6.6. Діаграми стану систем, компоненти яких обмежено розчиняються один в одному у твердому стані

З усього різноманіття таких систем ми обмежимося тими, де тверді розчини на базі компонентів сплаву (α -, β - і γ -фази) попарно утворюють подвійні евтектики $e_1(a+b)$, $e_2(\beta+\gamma)$ та $e_3(\gamma+\alpha)$, а усі разом – потрійну евтектику $E(\alpha+\beta+\gamma)$.

6.6.1. Діаграма стану системи з обмеженою постійною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані

До складу діаграми входять 22 поверхні (рис. 6.28), у тому числі три криволінійні поверхні ліквідусу $A'e_1'E'e_3'$, $B'e_2'E'e_1'$ та $C'e_3'E'e_2'$ початку кристалізації α -, β - і γ -твердих розчинів відповідно. У площину концентраційного трикутника вони проектується (рис. 6.29) в області Ae_1Ee_3 (поверхня початку кристалізації α -твердого розчину), Be_2Ee_1 (початок кристалізації β -фази) та Ce_3Ee_2 (поверхня ліквідусу для γ -фази).

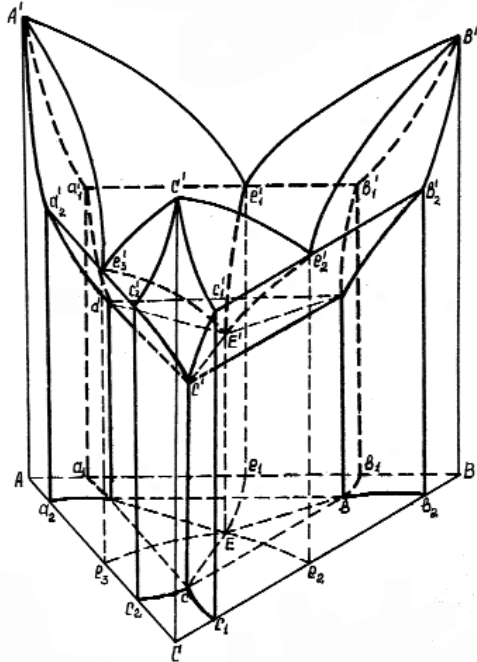


Рис. 6.28. Діаграма стану системи з обмеженою постійною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані

Поверхні ліквідусу попарно перерізаються по лініях $e_1'E'$, $e_2'E'$ і $e_3'E'$. Рідка фаза, склад якої знаходиться на одній з цих ліній, гранично насичена двома компонентами одразу. При невеликому переохолодженні тут починається одночасна і сукупна кристалізація двох твердих розчинів, тобто утворення подвійної евтектики. Отже, лінії $e_1'E'$, $e_2'E'$ та $e_3'E'$ є лініями початку кристалізації відповідних подвійних евтектик. Їх проекціями (рис. 6.29) є лінії e_1E , e_2E та e_3E .

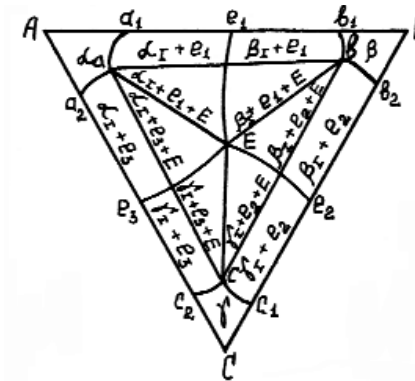


Рис. 6.29. Структурні області діаграми

Солідус цієї системи досить складний, до нього входять 7 поверхонь.

А. Три криволінійні поверхні $A'a_1'a_2'$, $B'b_1'b_2'$ і $C'c_1'c_2'$ (рис. 6.28) кінця кристалізації α -, β - і γ -твердих розчинів. Їх проекціями на площину концентраційного трикутника (рис. 6.29) є області Aa_1aa_2 , Bb_1bb_2 і Cc_1cc_2 . Сплави, чиї фігуративні точки потрапляють у ці області, мають однофазну структуру α -, β - і γ -твердих розчинів.

Б. Три лінійчаті поверхні $a'a_1'b_1'b'$, $b'b_2'c_1'c'$ і $c'c_2'a_2'a'$ (рис. 6.28) кінця кристалізації подвійних евтектик e_1 , e_2 і e_3 , утворені великими сторонами конодних трикутників. У площину концентраційного трикутника (рис. 6.29) вони проектується у вигляді областей aa_1b_1b , bb_2c_1c і cc_2a_2a . Сплави, чиї фігуративні точки потрапляють до цих областей, є двофазними, а їх остаточно (при кімнатній температурі) структура складається з первинних кристалів α -, β - і γ -твердих розчинів та ділянок тієї або іншої подвійної евтектики.

В. Горизонтальна площина $a'b'c'$ (рис. 6.28) кристалізації потрійної евтектики, проекцією якої в площині концентраційного трикутника є область abc (рис. 6.29). Сплави, фігуративні точки яких потрапляють до цієї області, є трифазними, а їх остаточно структура складається з первинних кристалів одного з твердих розчинів, ділянок тієї або іншої подвійної евтектики та кристалів потрійної евтектики.

Винятком є сплави, чиї фігуративні точки знаходяться на лініях e_1E , e_2E та e_3E початку кристалізації подвійних евтектик. Кристалізація таких сплавів розпочинається з утворення подвійної евтектики, і, отже, первинних кристалів того або іншого твердого розчину у структурі таких сплавів немає. Другим винятком є ті сплави, чиї фігуративні точки потрапляють на лінії aE , bE та cE – малі сторони конодних

трикутників, які утворюють лінійчаті поверхні початку кристалізації подвійних евтектик. У їх структурі немає подвійних евтектик. Винятком є також і сплав E , структура якого складається лише з потрійної евтектики ($\alpha + \beta + \gamma$).

Крім описаних 10 поверхонь, до складу діаграми входять також 3 лінійчаті поверхні $a_1a_1'e_1'b_1'b'$, $b_1b_1'e_1'c_1'c'$ і $c_1c_1'e_1'a_1'a'$ (рис. 6.28) початку кристалізації подвійних евтектик, утворені малими сторонами конодних трикутників. Їх проекціями в площині концентраційного трикутника є області aa_1b_1bE (евтектика e_1), bb_1c_1cE (евтектика e_2) і cc_1a_1aE (евтектика e_3).

До діаграми входять також 9 поверхонь сольвусу. Оскільки взаємна розчинність компонентів у твердому стані залишається постійною при будь-якій температурі, усі поверхні сольвусу в цій системі, незалежно від їх значення і форми (плоска, криволінійна, лінійчата), розташовані вертикально і на площину концентраційного трикутника проектується у вигляді ліній – прямих або кривих.

6 поверхонь сольвусу визначають граничну розчинність одного компонента в другому при додаванні третього, а саме (рис. 6.28): $a_1aa'a_1'$ – розчинність B в A при додаванні C ; $a_2aa'a_2'$ – C в A – при додаванні B ; $b_1bb'b_1'$ – A в B при додаванні C ; $b_2bb'b_2'$ – C в B – при додаванні A ; $c_1cc'c_1'$ – B в C при додаванні A ; $c_2cc'c_2'$ – A в C при додаванні B .

Усі вони мають криволінійну форму і на площину концентраційного трикутника проектується (рис. 6.29) у вигляді ліній a_1a , a_2a , b_1b , b_2b , c_1c , c_2c відповідно. Взаємне розташування цих ліній підпорядковується правилу метастабільних продовжень поверхонь і ліній діаграми, за яким вони мають знаходитися в областях діаграми з однаковою кількістю фаз.

Останні 3 поверхні сольвусу показують граничну розчинність одного компонента у двох інших (рис. 6.28): $aa'b'b$ – C в A і B ; $bb'c'c$ – A в B і C ; $cc'a'a$ – B в C і A . Вони являють собою вертикальні площини, тому їхні проекції у площині концентраційного трикутника збігаються із сторонами солідусного трикутника abc (рис. 6.29).

Поверхні сольвусу перерізаються між собою по чотири. Лінії їх перерізу aa' , bb' і cc' (рис. 6.28) показують граничну розчинність двох компонентів у третьому і є вертикальними прямими. Їхніми проекціями (рис. 6.29) є точки a , b , c – вершини солідусного трикутника.

6.6.1.1. Кристалізація типових сплавів

У цій системі зустрічаються одно-, дво- та трифазні сплави.

Розглянемо процес кристалізації двофазного сплаву d (рис. 6.30). Він має 2 етапи кристалізації і 3 критичні точки (рис. 6.31).

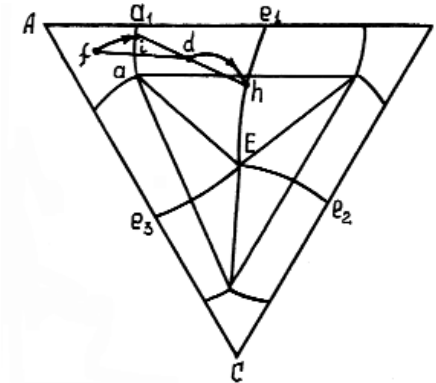


Рис. 6.30. Перший етап кристалізації сплаву d

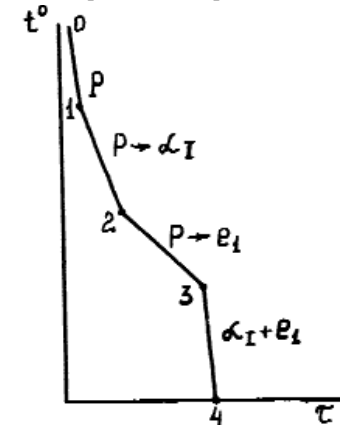
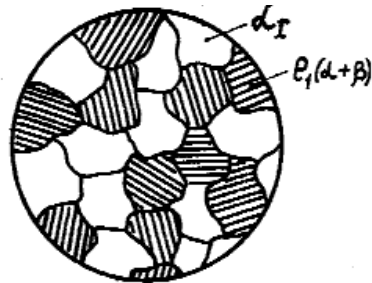
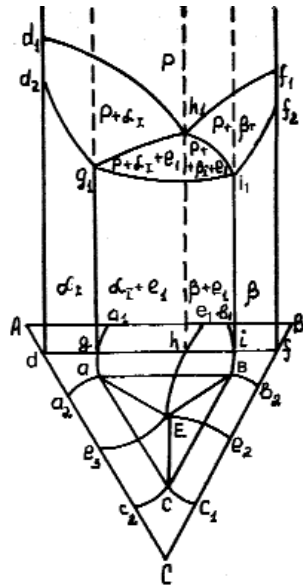


Рис. 6.31. Крива охолодження сплаву d

На першому етапі з рідкого розчину, склад якого визначається точкою d , в інтервалі температур $1-2$ виділяються первинні кристали а-твердого розчину. Згідно з правилом Коновалова вони збагачені компонентом, який підвищує температури кристалізації, у цьому випадку – компонентом A . Нехай склад перших порцій кристалів α -фази визначається точкою f , що розташована між фігуративною точкою сплаву d і вершиною A концентраційного трикутника (рис. 6.30).

Рис. 6.33. Схема структури сплаву d

Вертикальний розріз df (рис. 6.34) є результатом перерізу діаграми площиною, паралельною грані AB призми. В його площині є сплави g , h та i з певними особливостями кристалізації. Перший і третій з них знаходяться відповідно на лініях a_1a та b_1b граничної розчинності одного компонента в другому при додаванні третього і відділяють однофазні області від двофазних. Другий сплав h знаходиться на лінії e_1E , і його кристалізація починається відразу з утворення подвійної евтектики e_1 . Первинних кристалів будь-яких твердих розчинів у структурі цього сплаву немає.

Рис. 6.34. Політермічний розріз діаграми площиною, паралельною грані AB призми

Площина розрізу не перерізає поверхню ліквідусу для γ -фази, а лише дві інші такі поверхні – початку кристалізації α - та β -твердих розчинів. Отже, лінія ліквідусу розрізу складається з двох криволінійних і похилих ділянок d_1h_1 та f_1h_1 , які змикаються одна з одною у точці h_1 .

Дещо складнішою є лінія солідусу цього розрізу, оскільки площина його перерізає 3 з 7 поверхонь солідусу: криволінійні поверхні кінця кристалізації α -фази (в інтервалі концентрацій dg) та β -твердого розчину (в інтервалі if), а також лінійчасту поверхню кінця кристалізації подвійної евтектики e_1 (в інтервалі концентрацій gi). Усі три ділянки лінії солідусу є криволінійними.

З трьох лінійчатих поверхонь початку кристалізації подвійних евтектик площина даного розрізу перетинає лише одну – для евтектики e_1 . Лінія їх перерізу починається в точці g_1 , оскільки сплав g знаходиться на лінії a_1a , по якій ковзає одна з вершин конодних трикутників при утворенні подвійної евтектики e_1 , і закінчується з тієї ж причини у точці i_1 , а максимальної висоти досягає в точці h_1 , адже кристалізація сплаву h починається одразу з утворення цієї евтектики.

У цій системі всі поверхні сольвусу розташовані вертикально, тому сліди їх перерізу будь-якою вертикальною площиною розрізу будуть вертикальними прямими, у даному випадку – g_1g та i_1i .

Для кожної його області, послідовно рухаючись згори донизу, від області рідкого розчину до кімнатної температури, зазначимо структурний склад сплавів. При цьому для самоконтролю можна використовувати правило Мазінга про кількість фаз в областях, що прилягають одна до одної.

Вертикальний розріз AR (рис. 6.35) одержано в результаті перерізу діаграми площиною, що проходить через одне з ребер призми та дві поверхні ліквідусу – початку кристалізації компонентів A та B . Лінія ліквідусу цього розрізу, зрозуміло, починається в точці A_1 кристалізації чистого компонента A , опускається донизу в точку k_1 , де одразу розпочинається кристалізація подвійної евтектики e_1 , і закінчується в точці R_1 .

Площина розрізу перерізає 4 поверхні солідусу – кінця кристалізації первинних кристалів α -фази (в інтервалі концентрацій Ai), подвійних евтектик e_1 (в інтервалі Ij) та e_2 (в інтервалі mR) і потрійної евтектики (в інтервалі jm), внаслідок чого лінія солідусу розрізу складається з трьох криволінійних похилих ділянок A_1i_1 , I_1j_1 та m_1R_2 , а також прямолінійної ділянки, паралельної основі розрізу, j_1m_1 .

Розріз перерізає також 2 проміжні поверхні початку кристалізації

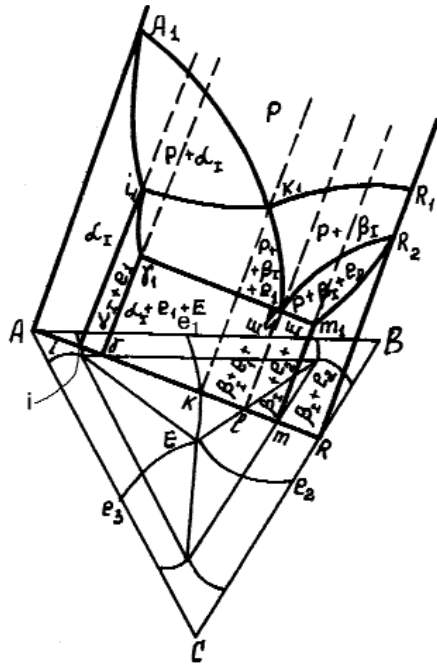


Рис. 6.35. Політермічний розріз діаграми площиною, що проходить через ребро A призми

подвійних евтектик e_1 (лінія $\gamma_1 k_1 l_1$) і e_2 (лінія $l_1 R_2$) та 3 поверхні сольвусу (лінії ii_1 , jj_1 та mm_1).

6.6.2. Діаграма стану системи з обмеженою змінною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані

Як відомо, змінна розчинність компонентів один в одному у твердому стані зі зниженням температури може зменшуватися або збільшуватися. Перший варіант більш розповсюджений, його й буде розглянуто.

6.6.2.1. Загальний опис діаграми

Ця діаграма (рис. 6.36), як і попередня, складається з 22 поверхонь, кожна з яких зберігає своє значення, описане раніше. Навіть більше того – поверхні ліквідусу, солідусу та початку кристалізації подвійних евтектик зберігають ту ж форму та взаємне розташування, що й у системі з постійною розчинністю (рис. 6.28).

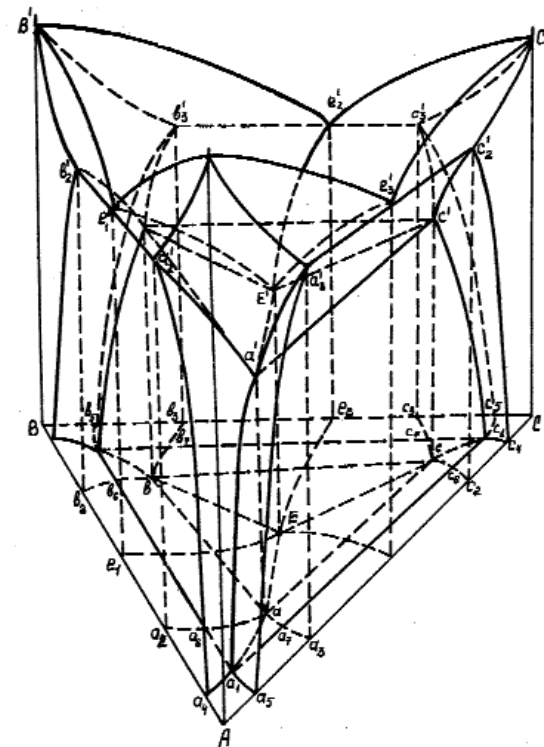


Рис. 6.36. Діаграма стану системи з обмеженою змінною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані

Зберігається значення й усіх 9 поверхонь сольвусу, але їх розташування в діаграмі суттєво змінюється. Якщо в діаграмі з постійною розчинністю поверхні сольвусу розташовані вертикально, то в діаграмі, що розглядається, усі ці поверхні розташовані похило. З цієї причини їхніми проекціями у площині концентраційного трикутника будуть не лінії, а області.

Так, поверхні граничної розчинності одного компонента в другому при додаванні третього $a_1 a_4 a_2' a'$, $a_1 a_5 a_3' a'$, $b_1 b_4 b_2' b'$, $b_1 b_5 b_3' b'$, $c_1 c_4 c_2' c'$ і $c_1 c_5 c_3' c'$ проєктуються відповідно в області $a_1 a_4 a_2 a$, $a_1 a_5 a_3 a$, $b_1 b_4 b_2 b$, $b_1 b_5 b_3 b$, $c_1 c_4 c_2 c$ і $c_1 c_5 c_3 c$ трикутника (рис. 6.37).

Ще більших змін зазнають поверхні граничної розчинності одного компонента в двох інших. Якщо в системі з постійною розчинністю вони є вертикальними площинами, то тут вони перетворюються на лінійчаті поверхні $a_1 b_1 b' a'$, $b_1 c_1 c' b'$ і $c_1 a_1 a' c'$, утворені сторонами

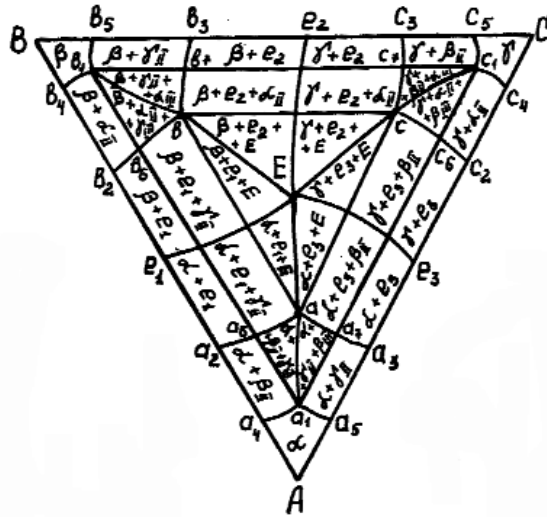


Рис. 6.37. Структурні області діаграми

конодних трикутників, які характеризують рівновагу трьох твердих розчинів в інтервалі температур від евтектичної (температури кристалізації потрійної евтектики) до кімнатної. Ці поверхні сольвусу розташовані похило, тому їх проекціями в площині концентраційного трикутника (див. рис. 6.37) є області a_1b_1ba , b_1c_1cb , c_1a_1ac .

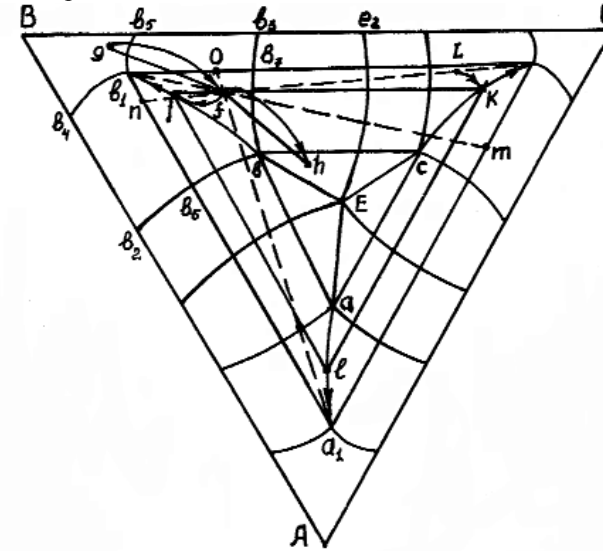
Отже, проекції обох видів поверхонь сольвусу частково перекриваються (області aa_1a_6 , aa_1a_7 , bb_1b_6 , bb_1b_7 , cc_1c_6 , cc_1c_7). Сплави, чії фігуративні точки лежать у зазначених областях, зазнають вторинної та третинної кристалізації, а їх остаточна структура містить у собі первинні, вторинні та третинні кристали усіх трьох видів твердих розчинів, що існують у даній системі.

Лінії a_1a' , b_1b' , c_1c' перерізу поверхонь сольвусу по чотири, тобто лінії граничної розчинності двох компонентів у третьому, проектується на площину концентраційного трикутника у вигляді ліній a_1a , b_1b , c_1c .

Спроектуємо усі поверхні діаграми в площину концентраційного трикутника і зазначимо структурний склад сплавів у кожній з 33 областей, що при цьому утворилися (рис. 6.37). При цьому слід звернути особливу увагу на смуги областей, наприклад, $b_4b_1b_7c_7c_1c_4c_2c_6cbb_6b_2$, куди проектується поверхні граничної розчинності компонента В у двох інших компонентах і де, отже, виділяються вторинні або третинні кристали β -твердого розчину.

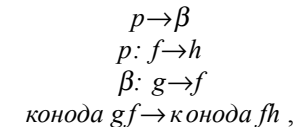
6.6.2.2. Кристалізація типових сплавів

Сплав f (рис. 6.38) складається з первинних кристалів β -твердого розчину, вторинних – γ -фази та третинних α -кристалів. Кристалізація його відбувається у три етапи (рис. 6.39), кількість критичних точок досягає чотирьох.

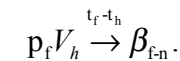
Рис. 6.38. Кристалізація сплаву f

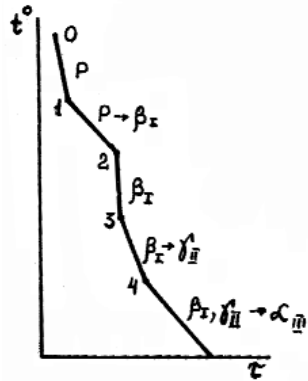
На першому етапі кристалізації з рідини, склад якої змінюється від точки f до точки h (рис. 6.38), виділяються первинні β -кристали. Їх склад при цьому також змінюється від точки g до точки f . Коноди, які характеризують двофазні рівноваги на цьому етапі, обертаються у напрямку від найбільш важкотопкого до найбільш легкотопкого з компонентів так, що їх кінці описують лінії fh і gf .

У спрощеному вигляді перший етап кристалізації можна подати так:



або ще коротше:



Рис. 6.39. Крива охолодження сплаву f

Після закінчення первинної кристалізації в інтервалі температур 2...3 відбувається просте фізичне охолодження сплаву доти, поки його фігуративна точка не опиниться на поверхні сольвусу $b_1b'b_0b_5$. У цей момент β -фаза гранично насичується компонентом C , і при подальшому охолодженні відбувається вторинна кристалізація сплаву – з β -фази виділяються кристали γ -твердого розчину. Склади обох фаз при цьому змінюються від точки f до точки $j(\beta)$ та від точки i до точки $k(\gamma)$. Точки j та k знаходяться відповідно на лініях bb_1 і cc_1 .

$$\beta: i \rightarrow j$$

$$\gamma: i \rightarrow k$$

$$\gamma: i \rightarrow k$$

$$\text{конода } fi \rightarrow \text{конода } jk,$$

або

$$t_i - t_k$$

$$P_{f-j} \rightarrow \gamma_{i-k}.$$

β -фаза складу точки j та γ -твердий розчин складу точки k гранично насичені компонентом A , отже, при подальшому охолодженні з обох фаз виділяються третинні α -кристали – відбувається третинна кристалізація сплаву f , котра триває до кімнатної температури.

Склади усіх трьох фаз при цьому не залишаються постійними, а змінюються уздовж ліній bb_1 , cc_1 , aa_1 відповідно:

$$\beta: j \rightarrow b_1$$

$$\gamma: k \rightarrow c_1$$

$$\alpha: l \rightarrow a_1$$

$$\Delta jk_l \rightarrow \Delta b_1c_1a_1.$$

Останній рядок свідчить, що трифазні рівноваги на цьому етапі кристалізації сплаву характеризуються серією конодних трикутників, першим з яких є Δjk_l , а останнім – $\Delta b_1c_1a_1$.

Кількість кожної фазової та структурної складових (тут ці поняття тотожні) в остаточній структурі сплаву f можна визначити за допомогою правила центру мас трикутника. Для цього треба скористатися конодним трикутником $b_1c_1a_1$, який характеризує фазові рівноваги в сплавів при кімнатній температурі. Необхідні для цього побудови показані на рис. 6.38 пунктирними лініями.

Тоді

$$\% \beta_I = fm/b_1m = 70/91 \cdot 100 \approx 77 \%; \quad (6.33)$$

$$\% \gamma_{II} = fn/c_1n = 18/100 \cdot 100 = 18 \%; \quad (6.34)$$

$$\% \alpha_{III} = fo/a_1o = 5/98 \cdot 100 \approx \%. \quad (6.35)$$

6.6.2.3. Вертикальні розрізи

Наявність змінної розчинності у твердому стані, що зменшується при зниженні температури, значно ускладнює вертикальні розрізи діаграми, особливо тоді, коли їх лінії сольвусу перетинаються між собою.

Як і у попередніх випадках, почнемо з розрізів, площини яких паралельні одній з граней призми.

Одним із найскладніших серед них є розріз gh (рис. 6.40), оскільки його площина перерізає сім (з дев'яти) поверхонь сольвусу. Власне, та частина розрізу, яка стосується процесів первинної кристалізації сплавів, не становить особливих труднощів при його побудові.

Дійсно, площина розрізу перерізає:

а) дві (з трьох) поверхні ліквідусу – початку кристалізації β -фази (лінія g_1o_1 розрізу) та γ -твердого розчину (лінія o_1h_1);

б) три (з семи) поверхні солідусу – кінця кристалізації β -твердого розчину (лінія g_2n_1), подвійної евтектики e_2 (лінія n_1t_1), γ -твердого розчину (лінія t_1f_2);

в) одну (з трьох) проміжну поверхню – початку кристалізації подвійної евтектики e_2 (лінія $n_1o_1t_1$).

Найбільші труднощі при побудові цього розрізу пов'язані з його лініями сольвусу, оскільки відповідні поверхні, як відомо, перерізаються по чотири відразу по лініях $b'b_1$ і $c'c_1$ (рис. 6.36). Крім того, сплави цього розрізу в інтервалі концентрацій is потрапляють у смугу областей, де відбувається вторинна або третинна кристалізація α -твердого розчину.

Невеликий розмір рисунка не дає можливості безпосередньо на ньому вказати структурний склад для областей, позначених цифрами.

Розділ 7

ЗАЛІЗО ТА ЙОГО СПЛАВИ

7.1. Основні властивості заліза

Широке використання сплавів на основі заліза обумовлено такими його особливостями, як низька вартість, легкість відновлення з окислів, розповсюдженість у земній корі (5,1 %). Найважливішою характеристикою заліза є його поліморфізм, тобто наявність кількох кристалічних модифікацій, що дає можливість зміцнювати сплави заліза при гартуванні, отримуючи мартенсит.

Найчистіше залізо (99,992 %) можна отримати в лабораторних умовах, однак в умовах виробництва вдається отримати залізо лише технічної чистоти (99,8...99,9 %) з більшою часткою домішок.

Залізо знаходиться у періодичній системі елементів в IV періоді, у восьмій групі під номером 26. Це – перехідний метал, у якому за будова більш високого електронного рівня $4s$ при незаповненій $3d$ оболонці обумовлює змінну валентність та інші властивості заліза.

Температура плавлення чистого заліза (99,992 %) дорівнює 1539°C , кипіння – 3200°C . Густина заліза – $7,874\text{ г/см}^3$, атомна маса – $55,85$. Твердість технічного заліза – близько 80 НВ , міцність $\sigma_B = 250\text{ МПа}$, відносне подовження $\delta=40\%$, поперечне звужування $\psi=70\%$, тобто залізо – пластичний метал.

Залізо кристалізується при 1539°C і має поліморфні перетворення при 1392 та 911°C . При температурах нижче від 911°C існує $\alpha\text{-Fe}$ з ОЦК-ґраткою (рис. 7.1). В інтервалі температур $911\ldots1392^{\circ}\text{C}$ стійким є

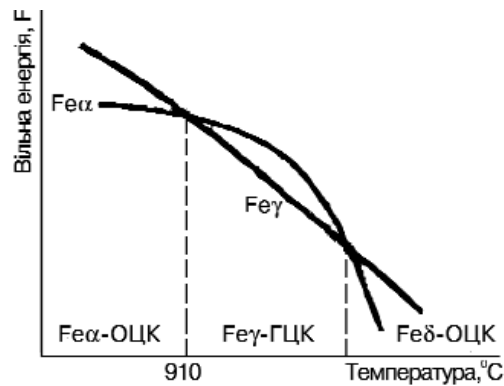


Рис. 7.1. Зміна вільної енергії α -, δ - та γ -модифікацій заліза з температурою

$\gamma\text{-Fe}$ з ГЦК-ґраткою. Вище за 1392°C і до температури плавлення залізо знову має ОЦК-ґратку і називається $\alpha\text{-Fe}$ (іноді, щоб відрізнити низькотемпературне $\alpha\text{-Fe}$ від високотемпературного останнє позначають $\delta\text{-Fe}$). Нижче за 768°C залізо феромагнітне, вище – парамагнітне. Критичну температуру 1392°C перетворення $\alpha(\delta)\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$ позначають точкою A_4 , температуру 911°C перетворення $\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$ – точкою A_3 . Точка Кюрі заліза 768°C позначається як A_2 .

Поліморфні перетворення супроводжуються зміною об'єму. Перехід $\gamma\text{-Fe}$ в $\alpha\text{-Fe}$ призводить до зменшення координаційного числа та компактності ґратки.

Як видно з рис. 7.2, різкі зміни параметрів ґратки та питомого об'єму мають місце при температурах алотропічних перетворень.

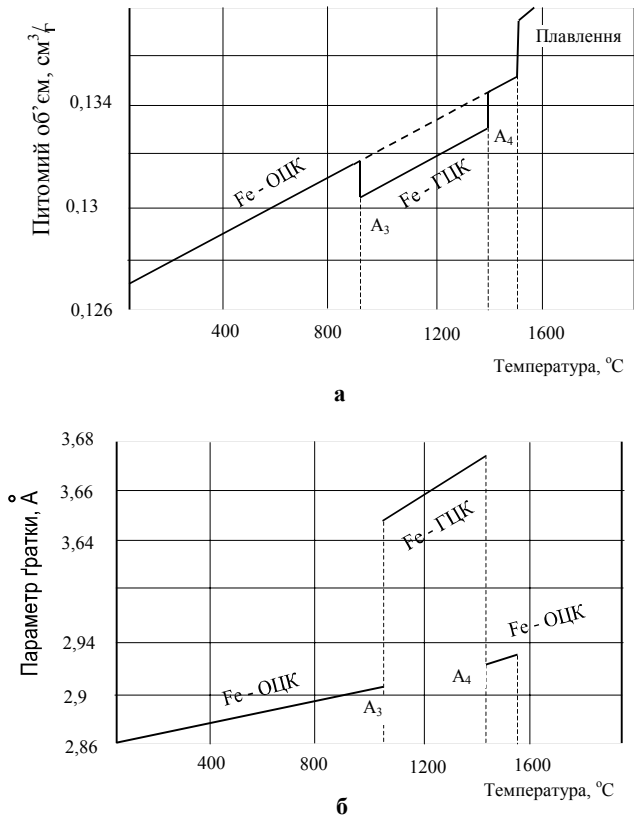


Рис. 7.2. Залежність питомого об'єму (а) та параметра кристалічної ґратки (б) заліза від температури

Коефіцієнти лінійного розширення α -Fe і δ -Fe однакові, що підтверджує однотипність їх кристалічних ґраток (відрізок графіка (а) для δ -Fe є продовженням відрізка для α -Fe). Перехід α -Fe \rightarrow γ -Fe супроводжується зменшенням об'єму. Магнітне перетворення (768 °C) не призводить до зміни об'єму та параметрів ґратки. Це підтверджує той факт, що при даній температурі перебудова ґратки не відбувається.

Залізо з багатьма елементами утворює тверді розчини. З воднем, азотом, вуглецем залізо утворює тверді розчини проникнення. З іншими елементами може утворювати тверді розчини заміщення та хімічні сполуки (проміжні фази). Наприклад, з азотом, вуглецем, бором залізо утворює відповідно нітриди, карбіди та бориди, що дуже зміцнюють сплави на основі заліза.

7.2. Діаграма стану залізо–вуглець

Діаграма стану залізо–вуглець мала б охоплювати всі сплави від 0 до 100 % вуглецю. Фактично, вивчається тільки невелика частина всієї системи – від заліза до найближчої хімічної сполуки Fe_3C (рис. 7.3). Пояснюється це тим, що на практиці використовують сплави (сталі та чавуни), у яких вуглецю не більше 5 %. Сплави з більшим вмістом вуглецю є дуже тугоплавкими та крихкими.

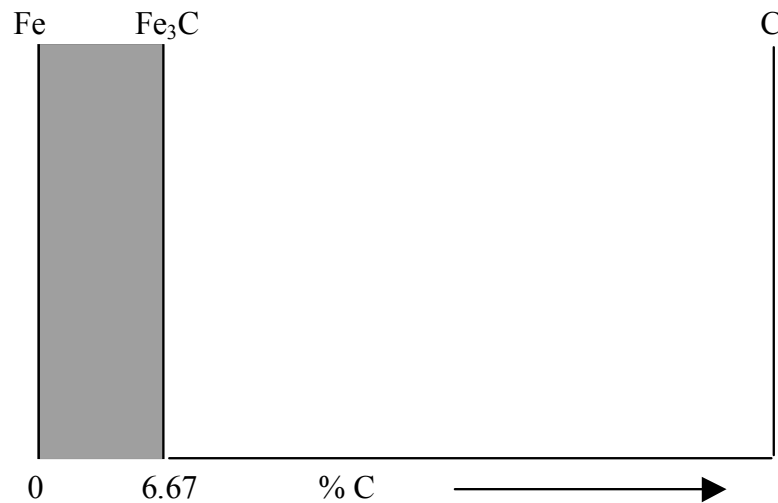


Рис. 7.3. Місце сплавів заліза, що використовуються на практиці, у загальній системі залізо–вуглець

На рис. 7.4 наведено діаграму стану залізо–вуглець. Характерною особливістю цієї діаграми є те, що на ній нанесено дві системи одночасно: систему залізо–цементит (Fe_3C) – суцільні лінії та систему залізо–графіт – пунктирні лінії діаграми.

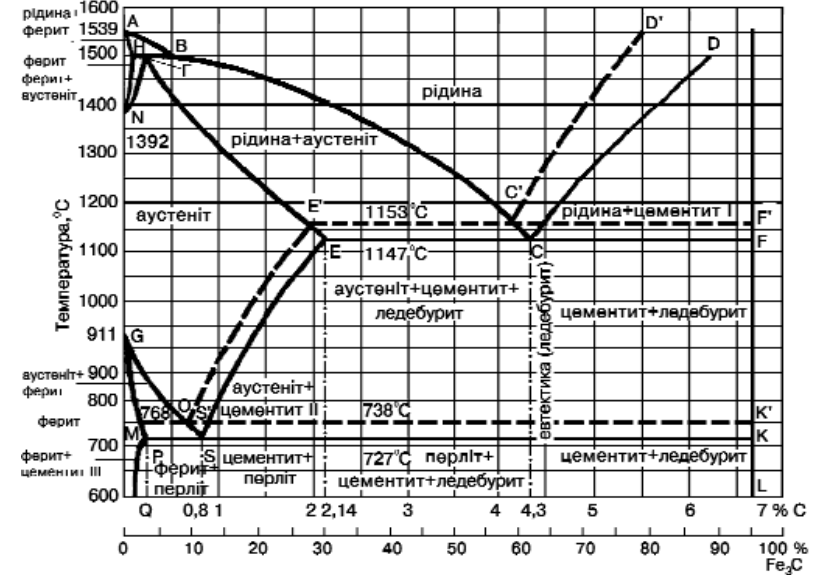


Рис. 7.4. Діаграми стану залізівуглецевих сплавів

Таке співіснування двох діаграм в одній температурно-концентраційній системі можливе лише тому, що вуглець у сплавах із залізом може виділятися при кристалізації, залежно від швидкості охолодження, у структурно-вільному вигляді (елементарний вуглець – графіт) чи у зв'язаному стані у вигляді карбіду заліза Fe_3C (цементит).

Діаграма залізо–графіт є стабільною, а діаграма залізо–цементит – метастабільною. Пояснити той факт, що в одній системі при кристалізації можуть утворюватись і метастабільна (цементит), і стабільна (графіт) фази, можна таким чином. Відомо, що при даній температурі більш стійкою є така фаза, яка має найменший запас вільної енергії.

Мінімальному значенню вільної енергії відповідає рівновага рідкої фази (P), аустеніту (A) чи фериту (Ф) з графітом (Г) – стабільна рівновага. Рівновага цих же фаз з цементитом (Ц) відповідає вищому значенню вільної енергії – метастабільна рівновага. З цього погляду, а саме, з погляду термодинаміки, більш вигідним є утворення графіту.

Проте, при більшому (нижче за 1147 °C) переохолодженні утво-

рення кристалів цементиту, менш стабільної, ніж графіт, фази, стає кінетично вигіднішим з таких причин:

- для утворення цементиту із рідкої фази потрібні фазові флуктуації з концентрацією вуглецю близько 6,67 %. Водночас, для утворення зародка графіту флуктуація вуглецю повинна досягати 100 %. Вірогідність останнього значно нижче за вірогідність утворення об'ємів із концентрацією вуглецю 6,67 %;

- за складом аустеніт ближчий до цементиту (2,14 і 6,67 % С), ніж до графіту (2,14 і 100 % С);

- кристалічна будова аустеніту та цементиту більш подібні, однак аустеніту та графіту значно відрізняються;

- утворення графіту із рідкої фази вимагає значної дифузії атомів вуглецю до графітних утворень і відведення атомів заліза від фронту кристалізації графіту.

Отже, графіт є більш стійкою фазою, ніж цементит. Термодинамічні фактори сприяють утворенню з рідкої фази аустеніто-графітної суміші, тому що запас її вільної енергії є нижчим, ніж суміші аустеніту з цементитом, що впливає на умови формування, при охолодженні із рідини, високовуглецевих сплавів таким чином:

- у вузькому інтервалі температур 1147...1153 °С утворення цементиту неможливе, оскільки аустеніто-цементитна суміш утворюється нижче 1147 °С. У цьому випадку утворюється тільки аустеніто-графітна суміш;

- у рідкому неперегрітому чавуні є мікроскопічні частинки графіту та інших домішок і включень, що не розчинились і можуть стати готовими зародками зерен графіту;

- значно полегшуються умови утворення графіту за рахунок присадки у чавун елементів, що сприяють графітізації (кремнію, алюмінію та інших);

- графіт може утворюватися внаслідок довготривалого відпалу білого чавуну, при цьому відбувається розпад менш стабільного цементиту з утворенням більш стабільного графіту.

Виділення графіту з аустеніту у твердому стані відбувається як у результаті зміни розчинності вуглецю в аустеніті відповідно до лінії рівноваги $E'S'$, так і внаслідок евтектоїдного перетворення при температурі 738 °С: $A \leftrightarrow \Phi + G$. У цьому випадку графіт відкладається на первинному графіті, що утворився раніше.

При евтектоїдному перетворенні у сплавах, у яких вуглецю менше ніж 2,14 %, кінетично більш вигідним є утворення зародків цементиту,

ніж графіту. Об'ємні зміни при утворенні цементиту в кілька разів менші, ніж при утворенні графіту. Густина цементиту мало відрізняється від густини аустеніту (на 2...3 %), тоді як густина графіту є майже в 2 рази меншою, ніж густина аустеніту.

У сплавах системи *залізо–вуглець* зустрічаються такі фази: рідкий розчин, тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій заліза, хімічна сполука Fe_3C – цементит, структурно вільний *вуглець–графіт*.

Рідка фаза являє собою необмежений рідкий розчин заліза та вуглецю, що поширюється вище від лінії ліквідусу $ABCD$ від 0 до 6,67 % С, у рідкій фазі має місце металевий тип зв'язку, у якому беруть участь валентні електрони заліза та вуглецю.

Твердий розчин вуглецю у залізі з ОЦК-‘раткою називають *феритом* (Φ). Високотемпературний ферит іноді називають дельта-феритом ($\delta\Phi$). Максимальна розчинність вуглецю в $\delta\Phi$ – 0,1 % С (т. H), а в низькотемпературному – 0,025 % С (т. P), при кімнатній температурі – 0,006 % С (т. Q).

Твердий розчин вуглецю у залізі $\gamma\text{-Fe}$ називають *аустенітом* (A). Аустеніт має гранецентричну кубічну ‘ратку. Максимальна розчинність вуглецю при 1147 °С досягає 2,14 % С (т. E). Більша розчинність вуглецю в $\gamma\text{-Fe}$, ніж в $\alpha\text{-Fe}$ пояснюється тим, що розміщуються атоми вуглецю при створенні твердих розчинів проникнення, у ГЦК-‘ратці аустеніту значно більші, ніж в ОЦК-‘ратці фериту.

Як у фериті, так і в аустеніті, має місце металевий тип міжатомного зв'язку. Ферит і аустеніт – фази м'які та пластичні, оскільки, як тверді розчини, зберігають основні властивості металу-розчинника – *заліза*.

Цементитом називають хімічну сполуку, карбід заліза Fe_3C , що містить в 6,67 % С, кристалічна ‘ратка цементиту – орторомбічна, елементарна комірка якої містить 12 атомів заліза та 4 атоми вуглецю. У цементиті реалізується як металевий, так і ковалентний типи зв'язку, що обумовлює високу твердість (більше 800 НВ) і крихкість цієї фази. Водночас, цементит виявляє електричну провідність та феромагнітні властивості (точка Кюрі – 210 °С). Температура плавлення цементиту ≈ 1600 °С (точка D діаграми).

Графіт, який може утворюватись у залізовуглецевих сплавах, має шарувату гексагональну ‘ратку (рис. 7.5). Велика відстань і слабкі зв'язки між шарами такої ‘ратки пояснюють, чому графіт є найменш

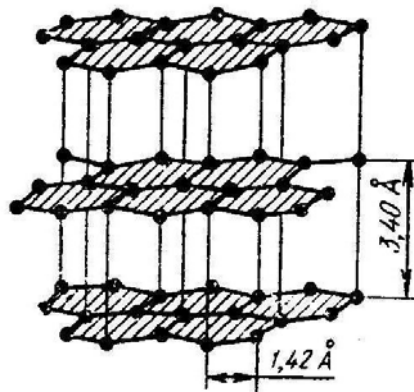
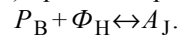


Рис. 7.5. Кристалічна структура графіту

міцною фазою у залізовуглецевих сплавах (лусочки графіту легко відшаровуються – на цьому базується використання графіту для олівців). Температура плавлення графіту – майже 3500 °С, густина – 2,5 г/см³.

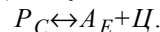
Кожна лінія на діаграмі стану залізо–цементит відповідає фізичному змісту перетворень, що відбуваються у сплавах цієї системи. Три горизонтальні лінії діаграми (*HJB*, *ECF*, *PSK*) відповідають трьом новаріантним трифазним перетворенням системи.

При 1499 °С (лінія *HJB*) проходить реакція:



У результаті такого перетворення утворюється аустеніт складу точки *J* (0,16 % С). Ця реакція спостерігається тільки у сплавах із вмістом вуглецю від 0,1 (т. Н) до 0,5 % (т. В).

При 1147 °С (лінія *ECF*) відбувається евтектичне перетворення:



Евтектичну суміш аустеніту та цементиту, що утворюється в результаті цієї реакції, називають *ледебуритом* (*Л*). Ледебурит з'являється тільки в тих сплавах, що містять більше 2,14 % С. Евтектична кристалізація відбувається за рахунок одночасного взаємного проростання у рідині дендритів аустеніту та цементиту, тобто утворюється двофазний фронт кристалізації. Дендритні гілки аустеніту пронизують цементитну матрицю (основу). Залежно від того, у якому перерізі у площині шліфа знаходиться ледебуритна колонія, аустеніт, а при температурах нижче за 727 °С – перліт, спостерігаються у вигляді округлих включень або у вигляді пластин, смужок (рис. 7.6).

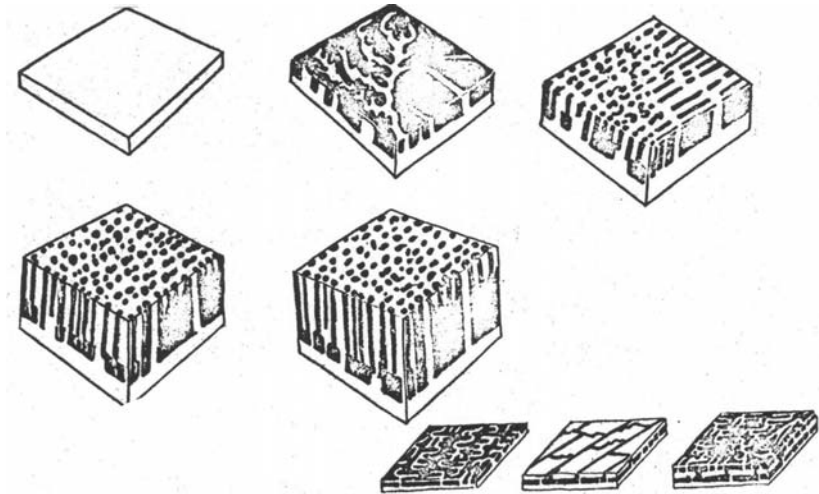
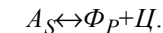


Рис. 7.6. Схеми росту ледебуритних колоній

При 727 °С (горизонталь *PSK*) проходить евтектоїдне перетворення:



Евтектоїдну суміш фериту та цементиту називають *перлітом* (*П*). Структуру перліту показано на рис. 7.7. Перліт, як і всі евтектоїдні суміші, має пластинчастий характер, з чергуванням пластинок фериту та цементиту. Причому товщина пластинок цементиту значно менша, ніж фериту. Середня концентрація вуглецю у перліті, після повільного охолодження, дорівнює його вмістові у вихідному аустеніті, тобто становить близько 0,8 %. Після травлення стандартним травником –

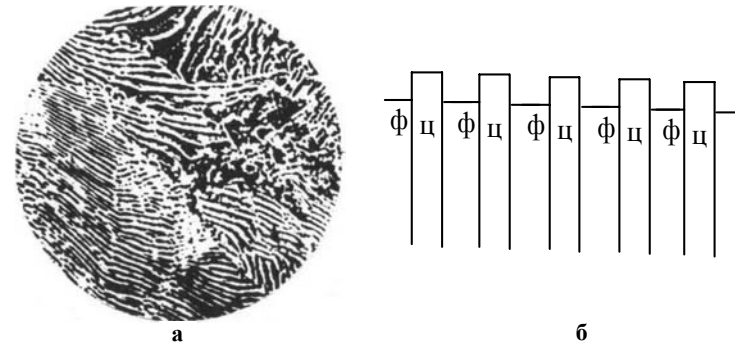


Рис. 7.7. Мікроструктура евтектоїдної сталі (0,8 % С): а – перліт; б – схема розміщення пластинок фериту та цементиту в перліті

3...5 %-м розчином сірчаної кислоти в етиловому спирті, ферит і цементит не протравлюються, і тому залишаються світлими. Протравлюються і мають чорний колір тільки межі пластин. От чому, при невеликих (100...150 разів) збільшеннях темні протравлені межі пластин фериту і цементиту зливаються, надаючи зернам перліту темного кольору (на рис. 7.7 зображення негативне).

Лінія $ABCD$ є лінією ліквідусу, і по цій лінії змінюється склад рідкої фази при кристалізації. Лінія $AHJEF$ – лінія солідусу, відповідно до якої змінюється склад фази, що кристалізується.

Лінії HN і JN показують температури початку і кінця поліморфного перетворення фериту на аустеніт при охолодженні. Лінія GS характеризує температури початку, а лінія GP – кінця перетворення аустеніту на ферит. Згідно з цими лініями змінюється склад аустеніту та фериту при зміні температури сплаву.

7.3. Формування структур залізовуглецевих сплавів

Залізовуглецеві сплави, що вміщують до 0,025 % С (т. Р), називають *технічним залізом*. Залізовуглецеві сплави із вмістом вуглецю до 2,14 % називаються *сталями*. Причому сталі із складом до 0,8 % С (тобто до евтектоїдної точки S) називають *доевтектоїдними*, сталь з 0,8 % С – *евтектоїдною*, а сплави із вмістом вуглецю більше ніж 0,8 % С (за точкою S) – *заевтектоїдними* сталями.

Опис формування структур типових залізовуглецевих сплавів проводиться з використанням правила фаз і правила відрізків. При цьому важливо розуміти відмінність між фазовим складом і структурою сплаву.

Структура технічного заліза при кімнатній температурі складається з фериту та третинного цементиту Π_{III} , який виділяється з фериту при охолодженні відповідно лінії сольвусу PQ за рахунок зменшення розчинності у ньому вуглецю з 0,025 до 0,006 % С. Об'єм цих виділень незначний і вони розташовані окремими світлими острівцями по межах світлих феритових зерен.

При охолодженні типового доевтектоїдного сплаву I (0,4 % С) до температури точки I (рис. 7.8) відбувається просте фізичне охолодження рідкої фази (при цьому збільшується кількість і розмір фазових флуктуацій – потенційних зародків). При температурі, що відповідає точці I на лінії ліквідусу AB , починається кристалізація рідкої фази з утворенням кристалів (зерен) фериту. Важливо пам'ятати, що в реальних умовах кристалізація починається при переохолодженні,

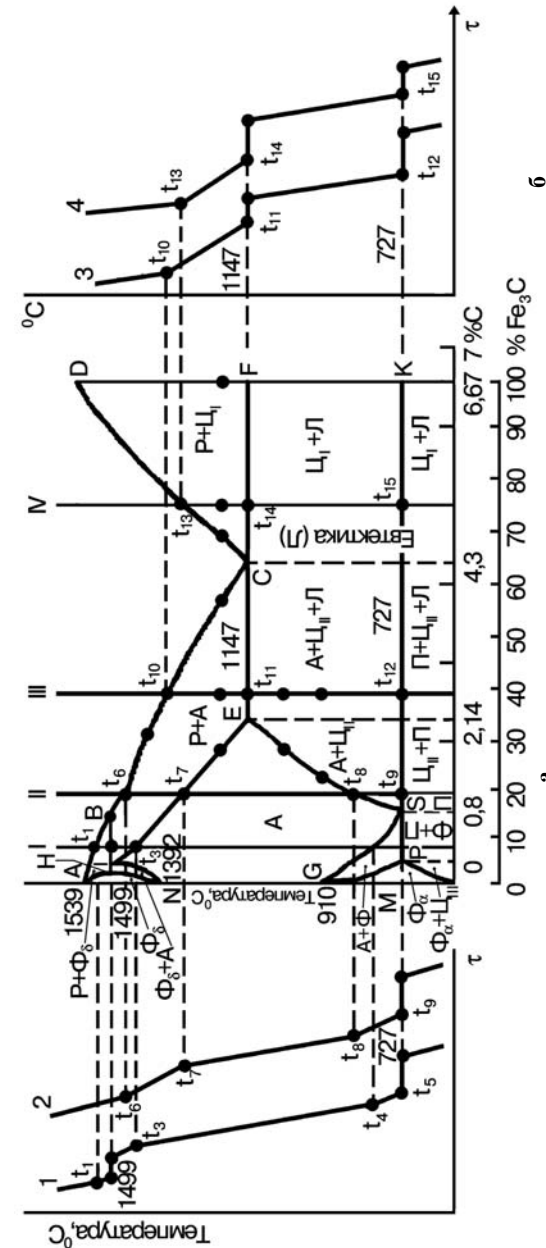
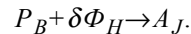


Рис. 7.8. Діаграма стану системи залізо–цементит і криві охолодження сталей (а) і чавунів (б)

тобто при температурах, нижчих від температур ліквідусу. При температурі 1499 °С (точка 2) проходить перитектичне перетворення:



Враховуючи, що при охолодженні до температури точки 2 рідкої фази більше, (відрізок $H2 > HJ$), а фериту менше, ніж потрібно (відрізок $2B < JB$) для їх повного взаємного реагування, то частина рідкої фази залишається. Рідина кристалізується в інтервалі температур між точками 2 та 3. При цьому перитектичне перетворення відбувається при постійній температурі ($C = K - \Phi + I = 2 - 3 + I = 0$). При температурі т. 3, що лежить на лінії солідусу, кристалізація сплаву І закінчується і далі, до т. 4, відбувається просте фізичне охолодження аустеніту. Починаючи з температури, що відповідає т. 5 на лінії GS і до температури 727 °С (т. 6), відбувається поліморфне перетворення аустеніту на ферит, пов'язане з перебудовою кристалічної ґратки ГЦК – на ОЦК. При цьому вміст вуглецю в аустеніті змінюється по лінії GS від т. 5 до т. S (до 0,8 % С при 727 °С). При досягненні цієї температури аустеніт складу т. S розпадається на перліт, тобто утворює *ферито-цементитну* ($\Phi + Ц$) суміш. Це евтектоїдне перетворення, як і всі трифазні перетворення в двокомпонентних системах, відбувається при постійній температурі ($C = 2 - 3 + 1 = 0$). Після закінчення евтектоїдного перетворення у структурі сплаву І залишаються світлі зерна фериту, що утворились у міжкритичному інтервалі температур $A_3 \dots A_1$, та темні зерна перліту. Такою буде структура всіх доевтектоїдних сталей (рис. 7.9, а, д).

Евтектоїдна сталь при кімнатній температурі буде мати суто перлітну структуру (рис. 7.9, б, е).

Кристалізація типової заевтектоїдної сталі II (рис. 7.8) відбувається в інтервалі температур від т. 6 до т. 7 ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), коли із рідкої фази з'являються зерна аустеніту. Після закінчення кристалізації, від температури т. 7 в однофазній, аустенітній області відбувається просте фізичне охолодження однофазного сплаву. Оскільки лінія ES – лінія сольвусу, тобто лінія обмеженої розчинності вуглецю в $\gamma\text{-Fe}$, то нижче від т. 8 аустеніт стає пересиченим вуглецем. Надлишкові атоми вуглецю виходять із ґратки аустеніту, зв'язуються із атомами заліза у хімічну сполуку, утворюючи цементит. Такий цементит визначають як вторинний – $Ц_{II}$. Він виділяється по межах аустенітних зерен у вигляді тонкого прошарку. При охолодженні до 727 °С кількість вуглецю в аустеніті зменшується до 0,8 % (від т. 8 до т. S по лінії ES) і такий

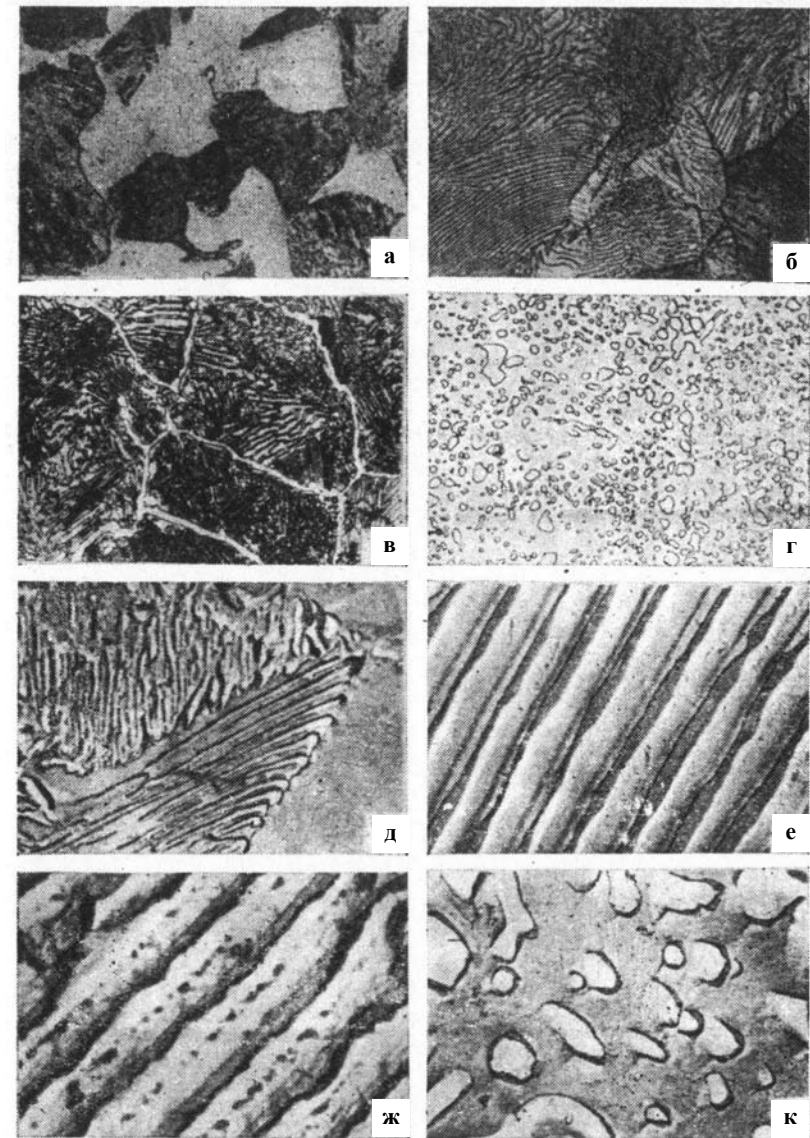
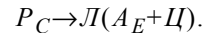


Рис. 7.9. Мікроструктури сталей: а, д – доевтектоїдної з 0,4 % С; б, е – евтектоїдної з 0,8 % С; в, г, ж, к – заевтектоїдної з 1,2 % С

аустеніт при температурі т. 9 перетворюється на перліт. Структура всіх заевтектоїдних сталей – темні зерна перліту, оточені світлим прошарками вторинного цементиту (рис. 7.9, в).

У доевтектичних чавунах (сплав III) первинна кристалізація відбувається в інтервалі температур між точками 10 і 11 (1147 °C) з виділенням аустеніту. При цьому концентрація вуглецю в рідині підвищується від т. 10 до 4,3 % (т. С), після чого при постійній температурі ($C=2-3+1=0$) проходить евтектичне перетворення:



Після закінчення цієї реакції структура сплаву буде складатися з первинного аустеніту та ледеburиту. При зниженні температури з 1147 °C (т. 11) до 727 °C (т. 12) із аустеніту, в якому було 2,14 % С (т. Е), за рахунок зменшення розчинності вуглецю до 0,8 % С (т. S), виділяється вторинний цементит C_{II} , що розміщується навколо зерен аустеніту. Після проходження евтектоїдного перетворення $A \rightarrow P$ кінцева структура доевтектичних чавунів буде складатися з темних зерен перліту, плямистої структури ледеburиту (темні плями перліту на фоні світлого цементиту) та світлого C_{II} , який у вигляді світлого ореолу оточує зерна перліту, що утворився з первинного аустеніту (рис. 7.10, а). Треба відзначити, що цей вторинний цементит важко відрізнити, тому що міжфазної межі між ним і цементитом ледеburиту немає. При охолодженні із аустеніту ледеburита виділяється також вторинний (C_{II}), а із фериту перліта – третинний цементит (C_{III}) за рахунок зменшення розчинності вуглецю у фериті, відповідно до лінії сольвусу PQ. Але такі виділення під мікроскопом окремо не розрізняють: вони зливаються, відповідно, з цементитом ледеburиту і перліту (тобто об'єм такого цементиту дещо збільшується). Ті фази, що структурно не можна відрізнити, до структурного складу не записують. Необхідно зазначити, що зерна перліту в структурі доевтектичних чавунів

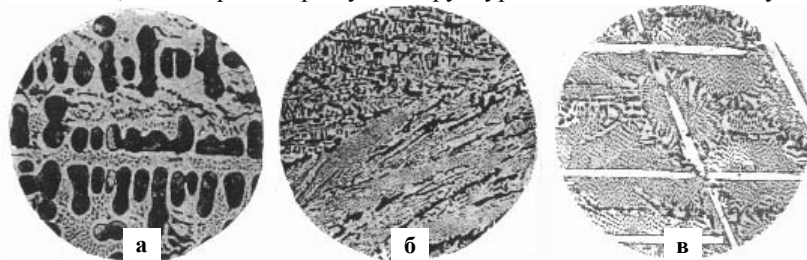


Рис. 7.10. Мікроструктури чавунів: а – доевтектичного; б – евтектичного; в – заевтектичного

найчастіше за все розміщуються один за одним. Це пояснюється тим, що, як правило, площина шліфа перерізає поперек розташовані гілки дендритів перліту, на який перетворився первинний аустеніт.

Структура евтектичних чавунів з 4,3 % С – суто ледеburитова (рис. 7.10, б).

Кристалізація заевтектичних чавунів (сплав IV) починається (т. 13) з утворення кристалів первинного цементиту (C_I) у вигляді пластин. Виділення цементиту призводить до збіднення рідкої фази вуглецем. У т. 14, що лежить на лінії ECF, склад рідини відповідає т. С (4,3 % С) і починається процес евтектичної кристалізації. У результаті первинної кристалізації структура сплаву буде складатися з кристалів первинного цементиту C_I і ледеburиту. Така структура залишається і нижче 727 °C (т. 15) аж до кімнатної температури з тією різницею, що у ледеburиті замість аустеніту буде перліт (рис. 7.10, в).

7.4. Вуглецеві сталі

Основною продукцією чорної металургії є сталь. Сталь є найкориснішим матеріалом сучасності і в цьому розумінні наш час можна вважати "залізним віком". На базі системи залізо–вуглець створено різноманітні сплави із властивостями, що змінюються в широких межах залежно від потреб.

Вуглецева сталь промислового виробництва – це складний сплав заліза, в якому крім вуглецю, що вводиться спеціально, є декілька інших елементів – постійних домішок. Вони потрапляють у сталь внаслідок особливостей технологічних процесів одержання сталі. Такими постійними домішками у сталях є марганець, кремній, фосфор, сірка, а також азот, кисень, водень.

Розглянемо головні етапи традиційного виробництва сталі. Залізна руда є сумішшю сполук (оксидів, карбонатів, сульфідів) з так званою порожньою породою. Залізо має бути відокремлено від порожньої породи, відновлено до металевого стану і, нарешті, з'єднано з правильно обраною кількістю вуглецю. Для реалізації такої послідовності застосовують складні процеси, що проходять при дуже високих температурах (майже 1500 °C), кінцевий продукт завжди вміщує деяку кількість домішок у вигляді інших елементів, що розчинені у залізі, а також у вигляді неметалевих включень. У доменній печі руда відновлюється коксом і залізо відокремлюється від порожньої породи за рахунок флюсів (вапняку). При цьому утворюється переробний чавун. Цей чавун переробляють на ливарний чавун чи на сталь.

Ливарний чавун виготовляють у вагранці, де переробний чавун трохи очищують переробкою його разом із коксом, вапняком і залізним ломом: вміст вуглецю знаходиться в межах до 5 %. Окрім того, у такому чавуні наявні марганець, кремній, сірка та фосфор.

Сталь виробляють декількома способами. Всі ці способи включають процеси окислення вуглецю та інших домішок у чавуні, наступне розкислення та доведення вмісту вуглецю до потрібного рівня. У процесі окислення вуглецю та домішок розплав заліза поглинає кисень, при цьому утворюється також закис заліза. При твердінні у виливниці закис заліза FeO реагує з вуглецем і утворюється CO ($\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$). Виділення пухирців газу CO з рідкого металу створює враження, що він кипить. Такий ефект має місце, якщо сталь не розкислювати чи розкислювати тільки марганцем. Тому її називають *киплячою*. При розкисненні сталі марганцем, кремнієм та алюмінієм ефект кипіння повністю усувається і таку сталь називають *спокійною*. Проміжний варіант – розкислення марганцем та алюмінієм – робить сталь *напівспокійною*. У зливках киплячої сталі залишається велика кількість газових пухирів, які, проте, можуть заварюватися при гарячій прокатці. Тому, на відміну від спокійної сталі, у киплячій сталі у верхній частині зливка практично відсутня усадочна раковина, яку необхідно відрізати через низькі якості металу в цій зоні. Ось чому значною економічною перевагою киплячих сталей є більший, ніж для спокійних сталей, вихід придатного металу (на 5...10 %). Проте спокійні сталі більш однорідні, мають вищі механічні властивості (за винятком пластичності), не схильні до старіння.

7.5. Вплив вуглецю на властивості сталі

Із збільшенням вмісту вуглецю у сталі змінюється її структура, що формується двома фазами – феритом і цементитом. Ось чому співвідношення кількості цих фаз, а також характером їх взаємного розташування (тобто структурою) і визначаються властивості сталі (рис. 7.11).

Чим більше вуглецю у сталі, тим менше у ній м'якого та пластичного фериту і більше твердого та крихкого цементиту, що пояснює зростання твердості (НВ) та зниження пластичності (δ , ψ) і в'язкості (KCV).

У доєвтектоїдних сталях зростання міцності (σ_B) пояснюється тим, що частинки цементиту перешкоджають переміщенню дислокацій, тобто підвищують опір деформації. Водночас, міцність заєвтекто-

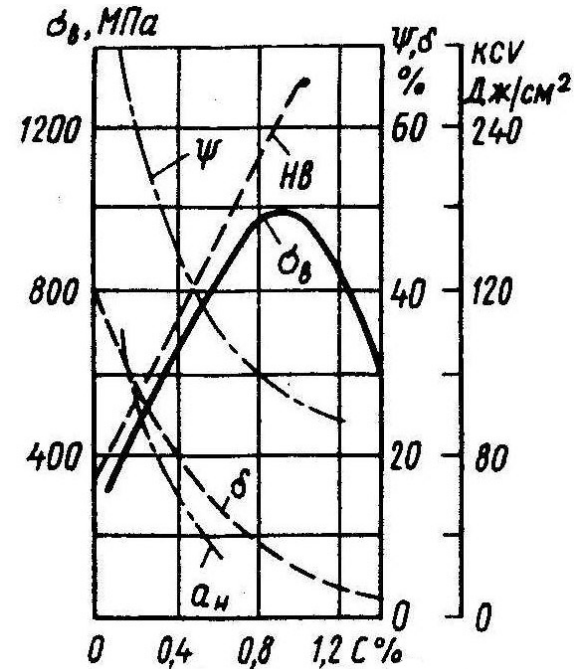


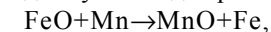
Рис. 7.11. Вплив вуглецю на механічні властивості сталей

їдних сталей зменшується, незважаючи на збільшення кількості цементиту. У цьому випадку домінуючу роль грає не кількість цементитних частинок, а характер їх розташування у структурі сталі. Зменшення міцності пояснюється виділенням у таких сталях по межах перлітних зерен (що були зернами аустеніту) суцільної сітки дуже крихкого вторинного цементиту, який послаблює зв'язок між зернами. При деформації через наявність цієї сітки виникають високі напруження і має місце передчасне руйнування сталі при відносно невеликому зовнішньому навантаженні.

Із збільшенням вмісту вуглецю у сталі підвищуються її електроопір та коерцитивна сила, зменшується магнітна проникність.

7.6. Вплив постійних домішок на властивості сталі

Марганець. Вміст марганцю у сталі як домішки не перевищує 0,8 % (якщо більше – тоді марганець розглядається як легуючий елемент). Марганець вводять у сталь для розкислення:



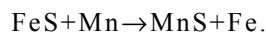
тобто він усуває шкідливий закис заліза і у вигляді оксиду переходить у шлак. Марганець усуває також шкідливі сірчані сполуки заліза (див. нижче). Він також може розчинюватись у фериті та цементиті.

Кремній. Його вміст у сталі як домішки не перевищує 0,4 %. Кремній потрапляє у сталь із руди, а також, як правило, при її розкисленні, де він відіграє таку саму роль, як і марганець. Кремній, що залишається після розкислення, розчиняється у фериті, суттєво збільшує його границю текучості (тобто підвищує пружні властивості) і зменшує у сталі здатність до холодного деформування.

Фосфор. Залізна руда, паливо та флюси містять деяку кількість фосфору. Звідти він і переходить у сталь. Фосфор є шкідливою домішкою, і тому бажано, щоб його кількість у сталі не перевищувала 0,045 %. Фосфор розчиняється у фериті і дуже деформує кристалічну ґратку, збільшуючи границю міцності та текучості, але зменшуючи пластичність та в'язкість. Фосфор різко підвищує поріг холодноламкості – температуру переходу у крихкий стан, зменшує роботу розвитку тріщини, тобто спричинює так звану холодноламкість сталі. Кожна сота Р підвищує поріг холодноламкості на 20...25 °С.

Сірка. Потрапляє у метал із руди, а також з пічних газів як продукт згоряння палива (SO). Сірка є шкідливою домішкою і тому її кількість у сталі не повинна, як правило, перевищувати 0,05 %. Сірка не розчиняється у залізі, а утворює з ним хімічну сполуку – сульфід заліза FeS, що разом із феритом входить до складу легкоплавкої евтектики з температурою плавлення 988 °С. Ця евтектика розташовується по межах зерен. При нагріванні сталі до температур гарячого деформування (приблизно 1200 °С), евтектика розплавляється, зв'язок між зернами порушується, тому при деформації у таких місцях утворюються тріщини і метал руйнується. Таке явище називають *червоноламкістю*.

Введення у сталь марганцю, що має більшу хімічну спорідненість із сіркою, ніж залізо, призводить до утворення сульфиду марганцю за реакцією:



Сульфід марганцю MnS плавиться при температурі 1620 °С, тобто при температурі, значно вищій, ніж температура гарячого деформування. Таким чином, червоноламкість практично можна усунути якщо додавати марганець у сталь. При деформації частинки MnS витягуються у напрямку прокатки.

Сполуки сірки знижують механічні властивості, особливо ударну в'язкість (KCV) і пластичність (δ , ψ), а також границю витривалості,

різко знижують роботу розвитку в'язкої тріщини і в'язкість руйнування K_{IC} . Крім цього, ці включення погіршують зварюваність та корозійну стійкість.

Гази. Азот, кисень і водень потрапляють у сталь, переважно із повітря та з пічних газів. Вони можуть бути наявні у сталі у газоподібному стані, заповнюючи макро- та мікропорожнини, а також можуть розчинятися у залізі та утворювати хімічні сполуки – так звані *неметалеві включення* (нітриди, окиси).

Дуже шкідливим є водень. Хімічних сполук (гідридів) водень із залізом не утворює, але у значній кількості розчиняється у сталі при високих температурах. При охолодженні розчинність зменшується і він виділяється із кристалічної ґратки заліза, знаходить собі місце в мікропорожнинах, створює там такий великий тиск, що це призводить до розриву мікропор. Утворюються так звані *флокени*. Щоб уникнути водневої крихкості, для виділення водню з металу зливки сталі тривалий час витримують при підвищених температурах.

Крихкі неметалічні сполуки погіршують властивості сталі, зменшують границю витривалості та ударну в'язкість.

Для суттєвого зменшення вмісту азоту, кисню та водню у сталях їх треба переплавляти у вакуумі чи у захисній атмосфері.

7.7. Класифікація вуглецевих сталей

Залежно від вмісту шкідливих домішок сірки та фосфору вуглецеві сталі поділяють на:

- сталі звичайної якості ($S \leq 0.05$ %, $P \leq 0.04$ %);
- якісні сталі ($S \leq 0.04$ %, $P \leq 0.035$...0,04 %);
- високоякісні сталі ($S \leq 0.02$ %, $P \leq 0.03$ %).

Сталі звичайної якості (будівельні) – найбільш дешеві і тому їх використовують у мосто- та суднобудуванні у вигляді зварних, клепаних чи болтових конструкцій (балки, швелери, листи, труби, корпуси суден, судів, апаратів, каркаси парових котлів, конструкції підйомних кранів, драг та ін.). Маркування таких сталей починається з літер Ст (сталь), а далі – цифри від 0 до 6. Ці цифри позначають умовний номер марки сталі, залежно від хімічного складу і механічних властивостей. Чим більша цифра, тим більше у сталі вуглецю і тим вища міцність. Для позначення ступеня розкислення сталі після цифри ставлять індекси: кп – кипляча; сп – спокійна; нс – напівспокійна, наприклад: Ст1сп, Ст3кп, Ст6нс. Зварні конструкції виготовляють переважно зі спокійних чи напівспокійних низьковуглецевих сталей типів Ст1, Ст2, Ст3. Підвищити міцність сталей можна за рахунок термічної обробки.

Якісні сталі залежно від призначення поділяють на конструкційні та інструментальні.

Конструкційні сталі використовують для виготовлення деталей, вузлів машин та механізмів у машинобудуванні. Маркуються вони цифрами 08, 10, 15, 20...80, 85. Цифри вказують середній вміст вуглецю у сотих частках відсотка.

Для конструкційних сталей, на відміну від маркування сталей звичайної якості, перед цифрами вмісту вуглецю пишеться чи вимовляється слово "сталь" повністю.

Низьковуглецеві сталі 08, 08кп, 10 характеризуються низькою міцністю, але високою пластичністю. Тому без термічної обробки використовуються для малонавантажених деталей (прокладки, шайби, кузови легкових автомобілів тощо), елементів зварних конструкцій. Тонколистову холоднокатану низьковуглецеву сталь використовують для холодного штампування. Сталі 15, 20, 25 використовують для цементованих деталей, поверхня яких насичена вуглецем для підвищення поверхневої твердості та зносостійкості. Такими деталями можуть бути малонавантажені шестірні, шпинделі, втулки, кулачкові валки, товкачі клапанів та ін. Ці сталі використовують у вигляді прокату, поковок, труб, листів, дроту, стрічки для відповідальних зварних конструкцій.

Середньовуглецеві сталі 30, 35, 40, 45, 50 після термічної обробки, поверхневого гартування використовують для різноманітних деталей в усіх галузях машинобудування (розподільні вали, фрикційні диски, шестірні, шатуни, шпинделі). Сталі мають достатньо високий комплекс механічних властивостей.

Сталі 60...85 мають, завдяки значному вмісту вуглецю, високу міцність, твердість, пружність. З них виготовляють деталі, які після відповідної термічної обробки працюють в умовах тертя під дією високих вібраційних навантажень (пружини, ресори, прокатні валки тощо).

Інструментальні сталі ідуть на виготовлення різального, штампувального та вимірювального інструменту. Для виконання цієї функції сталь для такого інструменту повинна бути твердою та зносостійкою (а також, бажано, міцною та в'язкою). Важливо, щоб твердість інструменту була вищою від оброблюваного матеріалу. Вуглецеві інструментальні сталі маркуються літерою У і цифрою, що вказує на вміст вуглецю у десятих частках відсотка: У7, У8, У10, У11, У12, У13, тобто інструментальні сталі – високовуглецеві. Їх використовують для інстру-

менту невеликого розміру (діаметром до 15...30 мм) через малу прогартуваність, що працює у неважких умовах, при малих швидкостях обробки.

Сталь У7 – для деревообробного інструменту, зубил, кернів, ковальських штампів, клейм, що працюють в умовах ударів та поштовхів і тому повинні мати підвищену в'язкість, твердість допускається невисока (50...52 HRC).

Сталь У8 – для інструменту, який зазнає ударів і потребує високої твердості: матриці, пуансони, ножиці по металу, пневматичний інструмент.

Сталі У9, У10 – для металорізального інструменту, який не зазнає сильних динамічних ударів і потребує максимальної твердості: різці, фрези, свердла, мітчики, плашки, медичний інструмент, ножі, ножівки;

Сталі У11, У12 та У13 – для інструменту з найвищою твердістю та зносостійкістю: напилки, зубила для насікання напилків, граверний інструмент, волочильні дошки.

Якщо в кінці марки сталі стоїть літера А, то це означає, що сталь – високоякісна (наприклад, У8А, У10А, У12А).

Інструмент для отримання необхідних властивостей підлягає термічній обробці – гартуванню з наступним відпуском.

7.8. Чавуни

Білі чавуни. Білими називають чавуни, в яких практично весь вуглець знаходиться у зв'язаному стані – у вигляді цементиту. Таку назву чавун отримав за матово-білий колір зламу (через велику кількість цементиту). Структурною ознакою білих чавунів є евтектика – ледебурит. Опис структур білого чавуну було зроблено при розгляді формування структур доевтектичних, евтектичних та заевтектичних чавунів відповідно до метастабільної діаграми *залізо–цементит*.

Білі чавуни мають дуже високу твердість та крихкість і практично не обробляються ні різанням, ні, тим більше, тиском. Проте, значна кількість твердого цементиту обумовлює високу зносостійкість білих чавунів, особливо в умовах абразивного зносу.

Білий чавун використовують у вигляді виливків як передільний чавун для виготовлення сталі. Методом лиття виготовляють також вироби з так званого вибіленого чавуну, що в основі має структуру сірого чавуну (див. далі), а на поверхні – білого. Вибілювання є результатом швидкого охолодження поверхні виробу під час охолодження чавуну у металевій формі (кокілі). Така структура поверхневого шару

(товщиною 10...30 мм) забезпечує високу стійкість проти спрацювання. Вироби із вибіленою поверхнею використовують для виготовлення прокатних валків листових станів, куль для кульових млинів, коліс вагонеток тощо.

Сірі чавуни. Таку назву чавуни отримали через сірий колір зламу, що пояснюється наявністю в структурі вуглецю у вільному стані – у вигляді графіту пластинчастої форми. Сірі чавуни кристалізуються відповідно до стабільної діаграми *залізо–графіт*, тобто при повільному охолодженні. Вміст вуглецю у сірому чавуні становить 2,4...3,8 %. Чим більше вуглецю, тим більше у сірому чавуні утворюється графіту і тим нижчі механічні властивості. Тому кількість вуглецю не повинна перевищувати 3,8 %. Водночас, для забезпечення високих ливарних якостей (високої рідкоплинності) вуглецю повинно бути не менше 2,4 %. Для підсилення графітизації і гарантованого одержання вуглецю у вигляді графіту навіть у місцях, де охолодження досить швидке (біля стінок виливниці), у чавун вводять додатково кремній у кількості 1,2...3,5 %. У чавуні можуть бути наявні марганець, сірка та фосфор. Марганець та сірка перешкоджають графітизації, тобто, як кажуть, сприяють вибілюванню чавуну. Фосфор практично не впливає на графітизацію. Проте він – корисна домішка, оскільки збільшує рідкотекучість чавуну. Пояснюється це утворенням легкоплавкої евтектики, що при температурі плавлення 950 °С складається з аустеніту, збагаченого фосфором, та фосфіду заліза Fe_3P . Після твердіння фосфіду евтектика підвищує загальну твердість і зносостійкість чавуну. Структура металевої основи сірих чавунів може бути феритною, ферито-перлітною та перлітною. Таким чином, структури металевої основи відповідають структурам технічного заліза, доевтектоїдних та евтектоїдних сталей, а специфічні властивості чавунів визначають кількість і морфологію графітових включень (рис. 7.12, 7.13).

Чавун порівняно зі сталлю має низькі механічні властивості, оскільки графітові включення можна вважати, у першому наближенні, порожнинами, тріщинами. У цьому розумінні чавун можна розглядати як сталь з великою кількістю порожнин та тріщин. Гострі кінці графітових включень під дією навантажень відіграють роль концентраторів напружень (аналогічно зовнішнім надрізам на поверхні сталі). У таких місцях можливе виникнення тріщин та руйнування металу.

Отже, чим більше у чавуні графіту, чим більші ці включення за

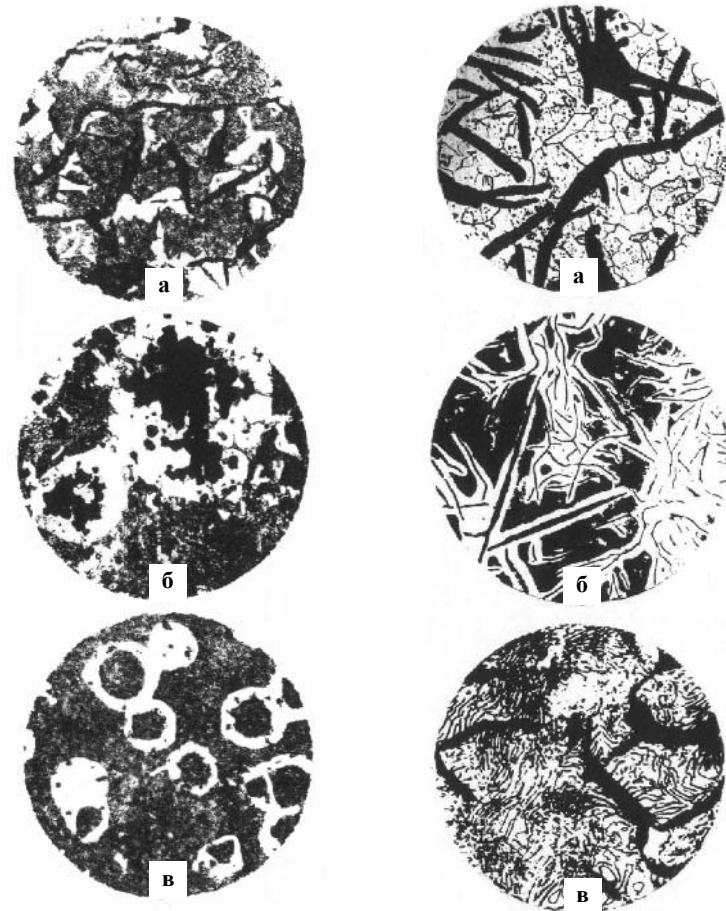


Рис. 7.12. Форми графітових включень у чавунах: а – пластинчаста; б – пластівчаста; в – куляста

Рис. 7.13. Металева основа чавунів: а – феритна; б – ферито-перлітна; в – перлітна

розмірами і чим вони грубіші, тим більше вони ослаблюють металеву матрицю, тим гірші властивості чавуну. Найгіршими будуть властивості при утворенні графітовими включеннями замкнутого каркасу.

Границя міцності при стисканні і твердість чавуну залежать переважно від структури металевої основи і ненабагато відрізняються від властивостей сталі з такою ж структурою. Пластичність сірих чавунів дуже мала, δ не перевищує 0,5 %.

Незважаючи на низькі механічні властивості, сірі чавуні мають ряд позитивних якостей, що й обумовлює їх широке використання, а саме:

- низька ціна;
- високі ливарні якості, що визначаються високою рідкотекучістю і, відповідно, можливістю отримати виливки складної форми;
- графіт полегшує обробку різанням, оскільки робить стружку ламкою і, потрапляючи між різальною кромкою і матеріалом, знижує коефіцієнт тертя і дозволяє підвищити швидкість обробки, уникаючи перегріву інструменту;
- добрі антифрикційні властивості за рахунок дії графіту як твердого мастила;
- графітні частинки гасять вібрації;
- висока корозійна стійкість, у тому числі жаростійкість;
- добре витримують стискальні навантаження;
- малочутливі до зовнішніх концентраторів напружень (надрізи, виточки тощо), оскільки вони мало що додають до великої кількості графітних частинок, що відіграють таку ж роль.

Із сірих чавунів виготовляють станини верстатів, блоки циліндрів, поршневі кільця, радіатори опалення, сантехнічні та побутові вироби, елементи пічної арматури тощо.

Сірі чавуни з пластинчастим графітом маркуються літерами *СЧ* (сірий чавун), за якими стоїть цифра границі міцності при розтягуванні. Наприклад, *СЧ25* – сірий чавун з границею міцності при розтягуванні – 250 МПа.

Ковкий чавун. Ковкий чавун отримують з білого чавуну тривалим відпалюванням при високих температурах. При цьому утворюються графітові включення у формі пластівців. Металева основа ковких чавунів може бути феритною, ферито-перлітною або перлітною (рис. 7.12, б).

Графік технологічного режиму відпалу білого чавуну для отримання ковкого чавуну зображено на рис. 7.14.

Спочатку методом лиття отримують виріб потрібної форми із структурою білого доєвтектичного чавуну. Для цього потрібно забезпечити швидке охолодження всього об'єму виливка. А це можливо, якщо товщина стінки виливка не перевищує 40...50 мм. При більшому розмірі швидкість охолодження у серцевині буде невелика і може утворитися сірий чавун із пластинчастим графітом і відповідними низькими характеристиками, що зробить виріб непридатним до відпалу.

Після одержання якісного виливка, його нагрівають у печі до

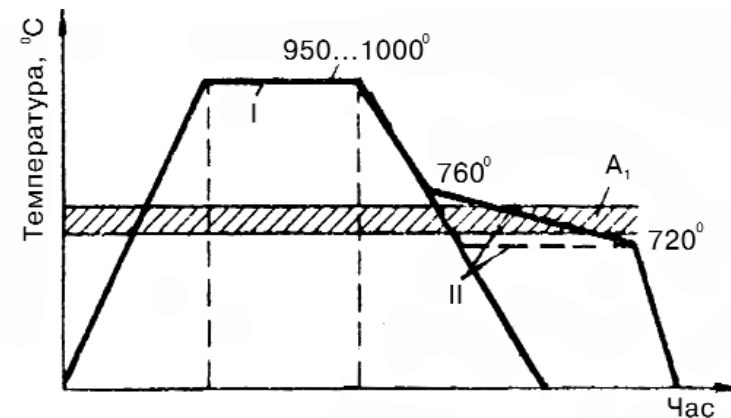
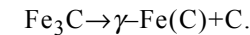
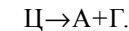


Рис. 7.14. Графік технологічного режиму відпалу білого чавуну для одержання ковкого чавуну

температури 950...1000 °С, в результаті чого структура чавуну буде складатися з двох фаз – аустеніту та цементиту. Під час тривалої витримки (до 15 год) при цій температурі нестійкий цементит (і вторинний, і той, що входить у ледебурит) розпадається на аустеніт та вуглець, що має форму пластівців



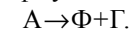
Або, узагальнюючи,



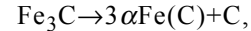
По закінченні цього періоду відпалу, який називають *першою стадією графітизації*, будемо мати аустеніт і графіт. Прискорене охолодження з цих температур до кімнатних призводить до перетворення аустеніту на перліт, і отримуємо перліт і графіт, тобто ковкий чавун на перлітній основі.

Для отримання чавуну на ферито-перлітній чи феритній основі треба провести другу стадію графітизації тривалістю до 30 годин. Її можна реалізувати двома способами.

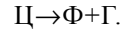
За першим способом охолодження проводять до температур 740...760 °С. У цьому інтервалі температур охолодження склад аустеніту змінюється відповідно до лінії *E'S'* і з нього виділяється вторинний графіт, який нашаровується на графіт, що утворився на першій стадії графітизації. Потім його дуже повільно охолоджують в інтервалі температур 738...727 °С. Евтектоїдний розпад аустеніту відбувається з утворенням графіту:



За другим способом можна знизити температуру трохи нижче від евтектоїдної (700...720 °С) і при такій температурі зробити тривалу ізотермічну витримку. Цементит перліту, а також, можливо, вторинний цементит (якщо він утворився) розпадеться за реакцією:



або, узагальнюючи:



Якщо друга стадія графітизації проходить повністю, то після охолодження отримуємо ковкий чавун на феритній основі. А якщо не повністю – на ферито-перлітній основі.

Маркують ковкі чавуни літерами *КЧ* (ковкий чавун), за якими вказують дві групи цифр. Перша показує значення границі міцності, друга – відносне подовження у відсотках. Наприклад, КЧ 35-10 – ковкий чавун з $\sigma_B = 350$ МПа, $\delta = 10$ %. Відносно висока пластичність ковких чавунів, порівняно із сірим з пластинчастим графітом і дала, можливо, привід назвати ці чавуни ковкими, хоча, звичайно, їх не піддають куванню.

З ковких чавунів виготовляють картери редукторів, крюки, скоби, фланці, елементи карданних валів, ланцюги та ролики конвеєрів тощо.

Високоміцні чавуни. Високоміцні чавуни отримують модифікуванням, тобто перед розливанням у рідкий чавун додають у невеликій (до 1 %) кількості поверхнево-активні домішки магнію або церію, що відіграють роль модифікаторів. Магній більш дешевий матеріал, тому він використовується частіше. Проте магній у рідкому чавуні, через низьку температуру кипіння (1100 °С), випаровується і горить яскравим полум'ям, виділяючи значну кількість білого диму. Тому його за допомогою спеціальних пристроїв вводять у розлив у вигляді лігатур магнію з феросиліцієм, з міддю або нікелем.

Під дією магнію графіт у процесі кристалізації набуває не пластинчастої, а сферичної, кулястої форми. Такі включення кулястого графіту є значно менш активними концентраторами напружень, ніж пластинчастий графіт у ковких чавунах і тим більше, ніж графіт пластинчастої форми у сірих чавунах. Тому такий чавун витримує більші зовнішні навантаження без руйнування і називається *високоміцним*.

Структура металевої основи, як і в інших чавунах з графітом, може бути феритною, ферито-перлітною та перлітною (рис. 7.15).

Високоміцні чавуни у багатьох виробках та конструкціях ефективно замінюють сталь. З них виготовляють колінчасті вали двигунів,

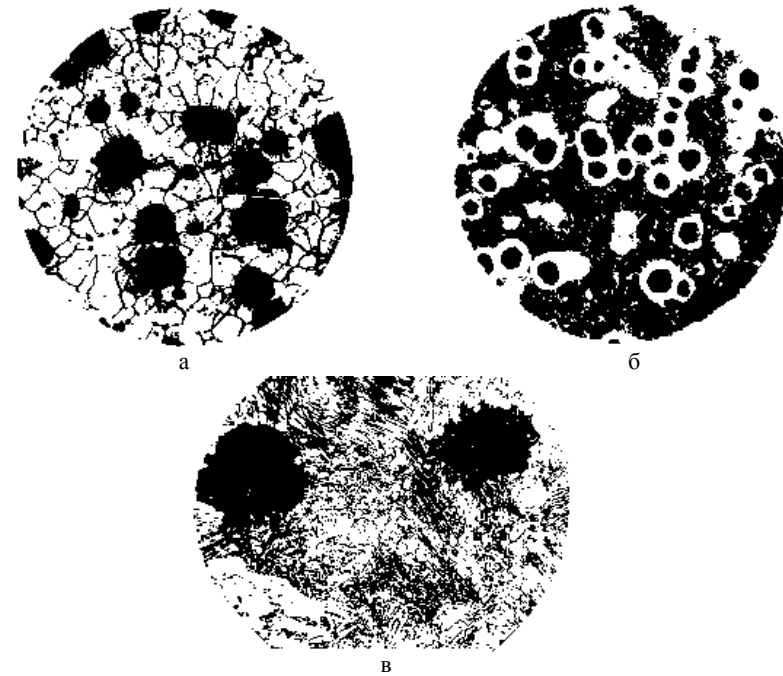


Рис. 7.15. Мікроструктури високоміцних чавунів; а – на феритній; б – на ферито-перлітній; в – на перлітній основах

поршневі кільця, втулки, зубчасті колеса, прокатні валки, які працюють у важких умовах – під дією змінних напружень та ударних навантажень.

За ДСТУ 3925-98 високоміцні чавуни маркуються літерами *ВЧ* (високоміцний чавун) і двома групами цифр: перша – границя міцності при розтягуванні, друга – відносне подовження. Наприклад, ВЧ 800-2 – високоміцний чавун з $\sigma_B = 800$ МПа, $\delta = 2$ %.

Чавун з вермикулярним графітом (ЧВГ). Це "наймолодший" з усіх видів чавуну (створений 1970 р.). Поєднує у собі високі ливарні, механічні та теплофізичні властивості, отже, придатний для відливання деталей складної конфігурації, тонкостінних, що витримують значні теплові та силові навантаження.

Кожна частинка вермикулярного графіту, як і частинка кулястого графіту, росте з окремого центру кристалізації. При цьому вона також оточена аустенітом, але не суцільно: кінчики залишаються у контакті з рідиною, ростуть швидше за аустеніт і перетворюються на округлі,

червоподібні (від лат. *vermicula* – черв'як) відростки. Завдяки цьому ефект надрізу зменшується порівняно з пластинчастим графітом і, отже, забезпечується вища міцність. Проте, більша розгалуженість і менші відстані, ніж у кулястого графіту, забезпечують меншу схильність до вибілювання і усадочних дефектів, більшу густину, вищу тепло- й електропровідність.

Механічні властивості ЧВГ менше залежать від вуглецевого еквіваленту, отже, можна більш вільно варіювати хімічний склад і швидкість охолодження, що особливо важливо для різностінних виливків.

Переваги ЧВГ над чавунами з пластинчастим графітом:

- вища статична міцність σ_b , границя витривалості σ_{-1} , відносні подовження δ та зрушення ψ , ударна в'язкість KCV – без використання дорогих легуючих елементів;

- краща опірність високотемпературному окисленню та росту;

- менша чутливість міцності до товщини стінок.

Переваги над чавунами з кулястим графітом:

- менший термічний коефіцієнт розширення α ;

- вища теплопровідність λ ;

- кращі демпфувальні властивості;

- більша довговічність щодо термічної утоми;

- кращі ливарні властивості, що дозволяє виготовляти вироби складної форми.

Відповідно до ДСТУ 3926-99 марки чавунів з вермикулярним графітом позначаються так: спочатку ідуть літери ЧВГ (чавун, вермикулярний графіт), а далі – цифрове позначення мінімального значення тимчасового опору розриву під час розтягнення у мегапаскалях та через дефіс – мінімальне значення відносного подовження у відсотках. Наприклад, ЧВГ 400-4: $\sigma_b=400$ МПа, $d=4$ %. Цей стандарт поширюється на чавун для виливків, що має у структурі графіт вермикулярної (червоподібної) форми з включенням до 40 % кулястого та 10 % пластинчастого графіту.

7.9. Основні принципи термічної обробки сплавів

Термічна обробка – це технологічний процес обробки сплавів з метою одержання заданої структури і властивостей металу. За поширеною класифікацією основних видів термічної обробки А. Бочвара та розвитком цієї класифікації в останні роки розрізняють такі основні види термічної обробки.

Власне термічна обробка, до якої відносять відпал 1-го роду, відпал 2-го роду, гартування із поліморфним перетворенням та наступний відпуск, гартування без поліморфного перетворення із наступним старінням.

Хіміко-термічна обробка – це така обробка, що сполучає термічний і хімічний вплив на метали та сплави з метою зміни хімічного складу, структури і властивостей поверхневого шару.

Поверхнева термічна обробка, що включає методи поверхневого нагрівання виробів струмами високої частоти (індукційне нагрівання), газополуменеве нагрівання, лазерне нагрівання, електроконтактне нагрівання тощо.

Термомеханічна (деформаційно-термічна) обробка, що поєднує пластичне деформування сталі із гартуванням.

Будь-яка термічна операція зводиться до нагрівання виробів до певної температури, витримування при цій температурі протягом деякого часу та охолодження із заданою швидкістю. Виходячи з цього, основними параметрами, що характеризують конкретний режим термічної обробки, є: температура нагрівання металу (t); тривалість витримування при певній температурі (τ); швидкість нагрівання (V_H) і швидкість охолодження (V_{OX}).

Температуру нагрівання сплавів даного складу обирають, виходячи з діаграм стану сплавів, швидкість нагрівання також залежить від хімічного складу сплавів, їхнього стану (литого або деформованого), складності форми виробів тощо. Тривалість нагрівання (витримування) при певній температурі повинна забезпечити наскрізне чи поверхнєве прогрівання деталей й проходження всіх передбачуваних процесів (фазові перетворення, коагуляція фаз, розчинення карбідів тощо). Швидкість охолодження визначає вид термічної обробки. Під час гартування, у більшості випадків, вироби охолоджують прискорено, щоб фаза, яка утворилася за високих температур, збереглася і після охолодження (випадок гартування без поліморфного перетворення). Швидкість охолодження при гартуванні забезпечує вибір відповідного середовища (вода, масло, розчини лугів, солі).

7.9.1. Відпал 1-го роду

Відпал 1-го роду – термічна операція, що зводиться до нагрівання металу, який знаходиться у нестійкому стані внаслідок попередньої обробки, і переведення його у більш стійкий стан. Здійснення такого відпалу не пов'язане із фазовими перетвореннями у твердому стані.

Головними параметрами, що визначають швидкість процесів переходу металу до рівноважного стану, є температура нагрівання і тривалість витримки при такій температурі.

До основних різновидів відпалу 1-го роду належать: гомогенізуючий (дифузійний) відпал, рекристалізаційний відпал, відпал для зняття залишкових напружень.

Гомогенізуючий (дифузійний) відпал застосовують для усунення дендритної ліквідації, тобто для вирівнювання хімічного складу та підвищення однорідності структури литої легованої сталі, кольорових сплавів. Для усунення внутрішньокристалічної ліквідації та розчинення незрівноваженої надлишкової карбідної фази евтектичного походження леговані сталі нагрівають до температур 1050 ... 1250 °С, витримують 10...15 год і повільно охолоджують. Утворюється однорідна структура із великим зерном, яке подрібнюють під час наступної термічної обробки або при прокатуванні.

Зливки деформівних алюмінієвих сплавів гомогенізують залежно від марки сплавів і виду напівфабрикатів при температурах 450...550 °С, магнієвих – при 390...405 °С із метою поліпшення їхньої обробки тиском та підвищення механічних властивостей напівфабрикатів.

Рекристалізаційний відпал у промисловості використовують як попередню операцію перед холодною обробкою тиском (для надання матеріалу найбільшої пластичності), як проміжний процес між операціями холодної деформації (для зняття наклепу) та як кінцеву термічну обробку для отримання певного розміру зерна (для надання напівфабрикатам чи виробам необхідних властивостей). Після прокатування, штампування виробів із низьковуглецевих сталей із 0,08...0,2 % С температуру відпалу обирають у межах 680...700 °С із витримкою 3...6 год. Рекристалізаційний відпал прутків після холодного протягування, виготовлених із високовуглецевої легованої сталі, проводять при температурі 680...740 °С протягом 0,5...1,5 год. Для поновлення пластичності міді рекомендований годинний відпал при температурі 500...700 °С, для деформівних алюмінієвих сплавів ця температура становить 350...500 °С із тривалістю витримки під час відпалу 0,5...2,0 год. Внаслідок цього замість структури деформованого металу утворюється рівноважна дрібнозерниста структура, вільна від залишкових напружень.

Відпал для зняття залишкових напружень застосовують для виливків, зварних з'єднань, після обробки деталей різанням, коли через нерівномірне охолодження, пластичне деформування тощо у виробів

виникають залишкові напруження. Метою відпалу для зняття залишкових напружень є зменшення шкідливих напружень розтягнення, особливо небезпечних при об'ємному напруженому стані. Цей відпал дозволяє підвищити допустимі зовнішні навантаження, підвищує опір утомі та ударним навантаженням, знижує схильність виробів до крихкого руйнування, міжкристалітної корозії та до корозійної утоми, стабілізує розміри виробів та запобігає їхньому викривленню та жолобленню.

Для стабілізації розмірів чавунних виливків застосовують відпал при температурі 500 ... 600 °С тривалістю 2...4 год. Сталеві деталі прецизійних верстатів для зняття напружень після механічної обробки відпалюють при 570...600 °С протягом 2...3 год після кінцевої механічної обробки та при температурі 160...180 °С 2...2,5 год для зняття шліфувальних напружень. Відпал для зняття напружень, що виникають після зварювання, проводять при температурі 650...700 °С. Ливарні напруження можуть зменшуватися при гомогенізаційному відпалі. Холоднокатані листи та штамповані вироби із міді, нікелю, титану і деформівних сплавів на їхній основі для зменшення залишкових напружень відпалюють при температурах, що не перевищують температуру початку рекристалізації, щоб зберегти високі характеристики міцності наклепаного металу. Відпал для зменшення напружень широко застосовують до латуней, що містять більше 20 % Zn, тому що останні характеризуються схильністю до корозії під напруженням, температура відпалу при цьому становить 250...270 °С.

7.9.2. Відпал 2-го роду

Відпал 2-го роду базується на використанні фазових перетворень, що відбуваються при нагріванні та охолодженні сплавів. При фазовій перекристалізації подрібнюється зерно сталі, усувається відманштеттова структура, зменшується структурна неоднорідність. Цей відпал сприяє підвищенню пластичності та в'язкості порівняно із властивостями, отриманими після лиття, кування і прокатування. Відпал 2-го роду може бути як попередньою, так і кінцевою термічною обробкою для виливків, поковок, сортового і фасонного прокату, труб, гарячекатаних листів.

До основних параметрів відпалу 2-го роду відносять температуру нагрівання, час витримки при цій температурі та швидкість охолодження. Температура нагрівання і тривалість витримки повинні забезпечувати необхідні фазові перетворення, повільне охолодження уможлиблює

фазові перетворення, що відбуваються дифузійним шляхом у зворотному напрямку і забезпечують необхідні зміни структури.

Основними різновидами відпалу 2-го роду є повний та неповний відпал сталі, ізотермічний відпал сталі та чавуну, нормалізація, графітізуючий та сфероїдизуючий відпал.

Призначення режимів термічної обробки і, зокрема, відпал 2-го роду для сталі та чавуну, пов'язане із положенням критичних точок діаграми стану залізо–вуглець. Критичні точки позначають літерою *A* (початкова літера від франц. *arreter* – зупинятися). Нижня критична точка A_1 знаходиться на лінії *PSK* (727 °C) діаграми залізо–вуглець і відповідає при охолодженні перетворенню аустеніту на перліт. Точка A_3 , що знаходиться на лінії *GS* діаграми, відповідає початку виділення або завершенню розчинення фериту в доєвтектоїдних сталях, тобто поліморфному $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворенню. Точка A_4 відповідає лінії *NJ* діаграми залізо–вуглець. Температури критичних точок при нагріванні вище, ніж при охолодженні. Ця різниця визначається так званим *гістерезисом*. Він тим більший, чим вища швидкість нагрівання чи охолодження. Для того, щоб відрізнити критичні точки під час нагрівання і охолодження, їх позначають: літерою *c* (від франц. *chauffer* – нагрівати) – Ac_1 , Ac_3 ; літерою *r* (від франц. *refroidir* – охолоджувати) – Ar_1 , Ar_3 . За дуже малих швидкостей нагрівання і охолодження різниця температур зникає і точки A_c і A_r зливаються в одну рівноважну точку.

Таким чином, критичну точку перетворення аустеніту на перліт позначають Ar_1 , а перліту на аустеніт – Ac_1 ; початок виділення фериту з аустеніту позначають Ar_3 , а закінчення розчинення фериту в аустеніті – Ac_3 . Початок виділення вторинного цементиту з аустеніту та закінчення розчинення вторинного цементиту в аустеніті позначають однією й тією ж точкою – Ac_m .

Відкриття критичних точок у залізі та сталі *D. Черновим* було покладено в основу теорії науково обгрунтованої технології термічної обробки залізистовуглецевих сплавів.

Повний відпал складається з нагрівання доєвтектоїдної сталі на 30...50 °C вище від точки Ac_3 витримки при цій температурі для повного прогрівання та завершення фазових перетворень в об'ємі металу і наступного повільного (разом із піччю) охолодження (рис. 7.16), з метою отримання рівноважної структури.

Аустенітний стан є вихідним при здійсненні більшості операцій термічної обробки сталі. Характер перетворень сталі при охолодженні залежить від швидкості охолодження (ступеня переохолодження).

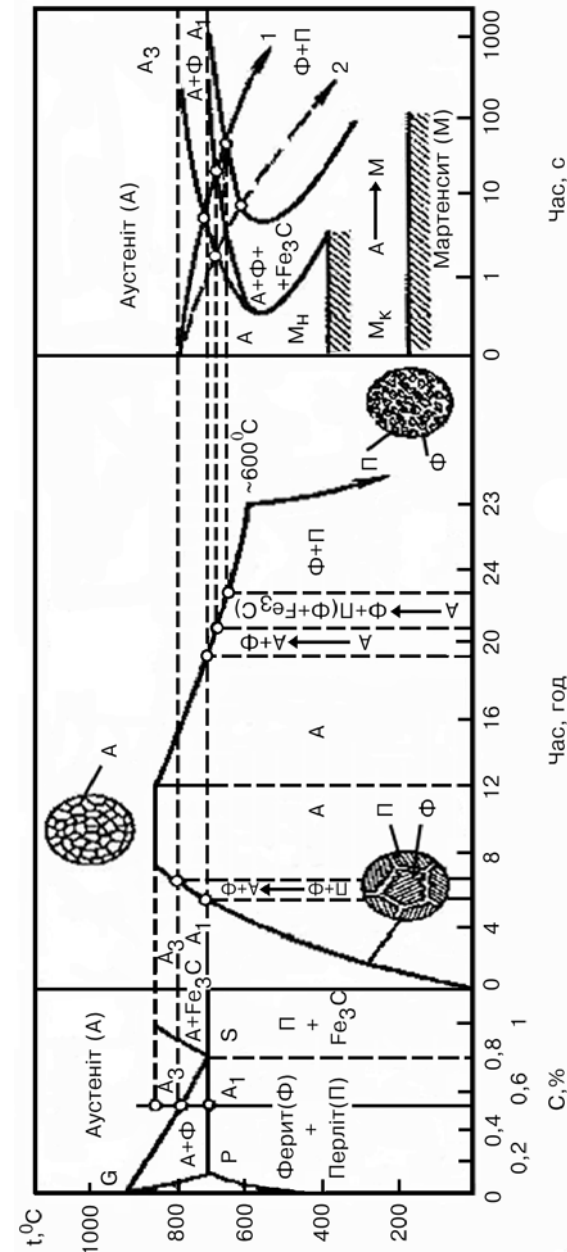


Рис. 7.16. Схема повного відпалу (а) та діаграма ізотермічного розпаду аустеніту (б) вуглецевої сталі: 1 - охолодження при відпалі; 2 - охолодження при нормалізації

Ступінь переохолодження зумовлює механізм і кінетику перетворення і, як наслідок, структуру і властивості сталі. Визначити вплив переохолодження в процесі безперервного охолодження складно. Тому перетворення аустеніту в зв'язку з різним ступенем переохолодження аналізують в ізотермічних умовах, використовуючи *діаграми ізотермічного розпаду аустеніту* даної сталі (або *T-T-T-діаграми*, назва за початковими літерами англійських слів: Temperature, Time, Transformation). Ізотермічні умови дозволяють зробити швидким переохолодженням аустеніту до різних температур нижче від точки A_1 . Витримуючи аустеніт за таких температур, визначають початок і кінець його розпаду, для цього у більшості випадків використовують магнітометричний або дилатометричний методи. З'єднавши лініями точки, що відповідають початку і завершенню перетворення при різних температурах, одержують основні лінії на діаграмі ізотермічного розпаду аустеніту (рис. 7.17).

За своїм механізмом розпад переохолодженого аустеніту поділяють на такі типи:

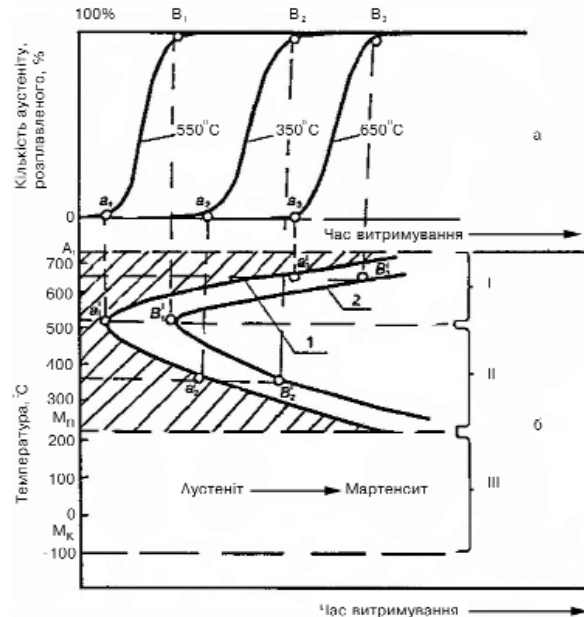


Рис. 7.17. Діаграма ізотермічного перетворення переохолодженого аустеніту сталі з 0,8 % С: а – кінетичні криві; б – С-подібні криві; 1, 2 – початок і кінець дифузійного розпаду аустеніту

- дифузійне перлітне перетворення в інтервалі I ($A_1 - 550^\circ\text{C}$);
- проміжне бейнітне перетворення в інтервалі II (від 550°C до $250 \dots 300^\circ\text{C}$);
- бездифузійне мартенситне перетворення, область III (в інтервалі температур $M_H - M_K$, M_H – температура початку, M_K – температура кінця мартенситного перетворення).

Відрізки по осі абсцис $\theta a_1, \theta a_2, \theta a_3$ (рис. 7.17, а) означають час до початку перетворення при певній температурі ізотермічного витримування (інкубаційний період); точки B_1, B_2, B_3 відповідають часу повного завершення дифузійного розпаду аустеніту.

Обрані температури ізотермічного витримування ($650, 550$ і 350°C) і відповідні їм три ступені переохолодження свідчать, що при малих (650°C) і значних (350°C) переохолодженнях аустеніту перетворення $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{X}$ відбувається повільно, а за 550°C перетворення має максимальну швидкість. При побудові діаграми з'єднують точки початку (a_1, a_2, a_3) і кінця (b_1, b_2, b_3) дифузійного розпаду аустеніту та отримують так звані С-подібні криві. Область переохолодженого аустеніту, що зберігається певний час при даній температурі без перетворення, на діаграмі заштриховано. Проте інтервал температур його існування обмежений температурою M_H , тобто переохолоджений аустеніт, здатний до дифузійного розпаду, можна зберігати лише до певної температури, характерної для даної марки сталі. Значне переохолодження аустеніту до температури M_H створює можливість його бездифузійного перетворення на мартенсит.

Продуктами перлітного перетворення є перліт, сорбіт, троостит-пластинчасті ферито-цементитні суміші. Вони відрізняються між собою відстанню між пластинами цементиту: у перліті приблизно $0,5 \dots 1,0$ мкм; у сорбіті – $0,3$ мкм; у трооститі – $0,03$ мкм.

У вуглецевих сталях нижче вигину С-подібної кривої (рис. 7.17, б) в інтервалі температур розпаду переохолодженого аустеніту від 550°C до M_H відбувається бейнітне перетворення, що є за своїм механізмом проміжним між перлітним і мартенситним, внаслідок якого утворюється суміш фериту і карбіду заліза, що має назву *бейніт*. Карбід заліза у бейніті дуже дисперсний і не має пластинчастої будови. Розрізняють верхній і нижній бейніт, які утворюються відповідно в інтервалах температур розпаду аустеніту $550 \dots 350^\circ\text{C}$ та $350^\circ\text{C} - M_H$. Карбіди верхнього бейніту виділяються з аустеніту при його розпаді, а карбіди нижнього бейніту знаходяться всередині пластин α -фази. Карбідна фаза верхнього бейніту – цементит, а нижнього – ϵ -карбід.

Останній може змінюватися на цементит у разі зменшення ізотермічного витримування. Верхній бейніт містить крупніші карбіди і має меншу твердість. У сталі із 0,8 % С твердість перліту, сорбіту, трооститу та бейніту приблизно дорівнює: 170...230 НВ, 230...330 НВ, 330...400 НВ та 430...580 НВ.

В умовах безперервного повільного охолодження перехід сталі з аустенітного стану відбувається за відносно невисоких ступенів переохолодження. Воно має місце при термічних операціях повного відпалу і нормалізації. При нормалізації доєвтектоїдну сталь також нагрівають на 30...50 °С вище від точки A_{c3} і після витримування, охолоджують на повітрі (див. рис. 7.17, б, крива 2). Прискорене, порівняно з повним відпалом, охолодження викликає дещо більше переохолодження аустеніту. Тому при нормалізації отримують більш тонку будову евтектоїду, дрібніше евтектоїдне зерно, частково пригнічується виділення надлишкової фази (фериту у доєвтектоїдній сталі чи вторинного цементиту у заєвтектоїдній сталі). Отже, твердість і міцність після нормалізації будуть дещо більшими, порівняно із цими характеристиками, після повного відпалу. Але відмінність властивостей сталі в цих двох випадках залежить від складу сталі. Наприклад, твердість сталей, що містять 0,20...0,45 та 0,80 % С, після повного відпалу дорівнює відповідно 120, 160 та 180 НВ, а після нормалізації – 130, 190 і 240 НВ. Тому нормалізацію широко застосовують замість повного відпалу до низьковуглецевих сталей для їх пом'якшення перед обробкою різанням. Нормалізацію застосовують також замість відпалу для усунення дефектів сталі, що виникають при гарячій деформації і термічній обробці: крупнозернистість, відманштеттова структура, строкатість. У заєвтектоїдній сталі нормалізація усуває грубу сітку вторинного цементиту. При нагріванні заєвтектоїдної сталі на 30...50 °С вище від точки A_{cm} вторинний цементит розчиняється, і при наступному прискореному охолодженні на повітрі він не встигає утворити грубу сітку, яка знижує механічні властивості сталі. Нормалізація також поліпшує структуру сталі перед її гартуванням – при подальшому нагріванні сталі під гартування полегшується швидке утворення гомогенного аустеніту.

Неповний відпал відрізняється від повного нагрівання сталі до нижчої температури (дещо вище від точки A_{c1}), його застосовують для поліпшення обробки різанням доєвтектоїдної сталі. При їх неповному відпалі відбувається перекристалізація лише перлітної складової структури, тоді як неповний відпал заєвтектоїдної сталі спричинює

практично повну її перекристалізацію і дозволяє отримати зернисту (сфероїдальну) форму цементиту у перліті замість пластинчастої.

Сфероїдируючий відпал евтектоїдної та заєвтектоїдної сталей складається з нагрівання до температури, дещо вищої від точки A_{c1} , тривалого витримування, повільного охолодження (30...40 °С/год) до 600 °С і далі на повітрі, або циклічного багаторазового нагрівання вище від точки A_{c1} і охолодження нижче від точки A_{r1} . При цьому відбувається усунення пластинчастого перліту та сітки цементиту, утворюється кінцева структура фериту та зернистого цементиту. Сфероїдизацію карбідів здійснюють для підвищення обробки різанням високовуглецевих інструментальних сталей, підвищення пластичності мало- і середньовуглецевих сталей перед холодним штампуванням і волочінням.

Ізотермічний відпал застосовують для скорочення тривалості відпалу прокату або заготовок легованих сталей після кування. Режим ізотермічного відпалу складається з нагрівання при температурі 30... 50 °С вище від точки A_{c3} (для доєвтектоїдних сталей) і вище від точок A_{c1} або A_{cm} (для заєвтектоїдних) витримування, прискореного охолодження до температури 650...680 °С, витримування за цієї температури до повного розпаду переохолодженого аустеніту на ферито-карбідну суміш та подальшого охолодження на повітрі. Кінцева структура – пластинчастий перліт і ферит (у заєвтектоїдній сталі – перліт і цементит).

Схеми режимів відпалу (повного, сфероїдируючого, ізотермічного) наведено на рис.7.18.

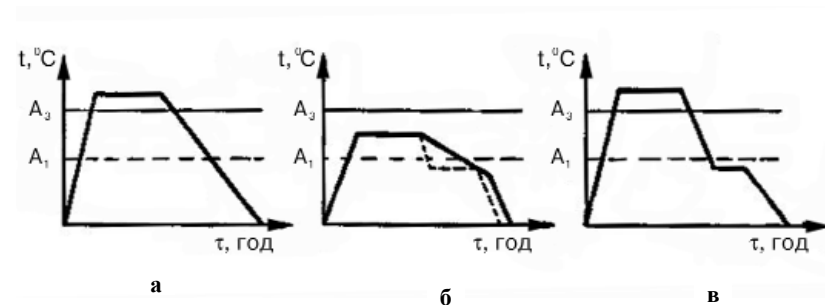


Рис. 7.18. Схеми режимів відпалу: а – повного; б – сфероїдируючого; в – ізотермічного

7.9.3. Гартування із поліморфним перетворенням і відпуск сталі

Гартування із поліморфним перетворенням зводиться до нагрівання вище від точки Ac_3 (для доєвтектоїдної сталі), або від Ac_1 (для заєвтектоїдної сталі), витримування і охолодження зі швидкістю, що перевершує критичну і забезпечує одержання переважно мартенситної (або тростомартенситної) структури. *Критичною швидкістю гартування* називають мінімальну швидкість охолодження, необхідну для розпаду аустеніту в інтервалі мартенситного перетворення.

Мартенситне перетворення відбувається бездифузійним шляхом, оскільки аустеніт до моменту $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення переохолоджують з такою швидкістю, що дифузія вуглецю практично виключена. Внаслідок швидкісного охолодження від температур аустенізації, вуглець, залишаючись у твердому розчині, спричинює викривлення його кристалічної ґратки. Утворюється пересичений твердий розчин вуглецю в α -залізі – *мартенсит*.

Перетворення аустеніту на мартенсит при охолодженні починається з певної, чітко визначеної для кожної сталі температури – температури початку мартенситного перетворення (M_H). Вона залежить не від швидкості охолодження, а значною мірою від вмісту вуглецю і легуючих елементів у сталі. Так, для сталей з 0,4 % С температура M_H дорівнює 380 °С, з 0,6 % С – 300 °С, 0,8 % С – 230 °С, з 1 % С – 190 °С.

Закінчується мартенситне перетворення при температурі M_K , що мало залежить від вмісту вуглецю і у більшості випадків знаходиться нижче за кімнатну. Для доєвтектоїдної і заєвтектоїдної сталей вона дорівнює близько мінус 100 °С.

При температурі M_H , коли утворюються перші кристали мартенситу (зі швидкістю близько 1 км/с), перетворення лише починається. Для продовження процесу необхідне безперервне охолодження сталі в інтервалі температур $M_H - M_K$. Якщо охолодження припинити, то мартенситне перетворення також зупиняється. У структурі сталі, де основою є мартенсит, знаходиться невелика кількість залишкового аустеніту. Чим нижчою є точка M_H , тим більша кількість аустеніту залишається після гартування. Загартована сталь з 0,7 % С містить близько 5...7 % залишкового аустеніту, а сталь з 1 % С – 10...15 %.

Залежно від температури нагрівання розрізняють повне і неповне гартування. При повному гартуванні, якому піддають лише доєвтектоїдні сталі, сталь нагрівають на 30...50 °С вище за Ac_3 (вище від лінії

GS на рис. 7.19) для отримання вихідної структури аустеніту. Для неповного гартування доєвтектоїдну сталь нагрівають в інтервалі температур $Ac_1 - Ac_3$ (до 760...780 °С). Неповному гартуванню, як правило, піддають заєвтектоїдні сталі. Вихідна структура при цьому – аустеніт з цементитом. Останній зберігається в структурі після гартування, сприяє підвищенню твердості та зносостійкості загартованої високовуглецевої сталі. Для забезпечення потрібної швидкості охолодження використовують різні гартівні середовища (воду, масло, розчин органічних сполук тощо). Залежно від способу охолодження розрізняють гартування з безперервним охолодженням, ступеневе, ізотермічне, переривчасте тощо.

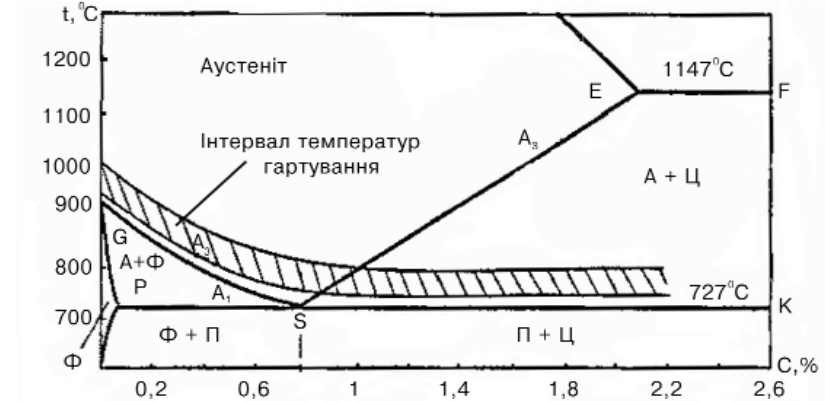


Рис. 7.19. Температурний інтервал нагрівання вуглецевих сталей під гартування

Загартована сталь після охолодження знаходиться у структурно напруженому стані, є твердою, (при цьому її твердість залежить від вмісту вуглецю у мартенситі) та крихкою. Для зменшення крихкості та напружень, спричинених гартуванням, переведення незрівноважної структури загартованої сталі у рівноважний стан і надання потрібних властивостей (підвищення в'язкості, пластичності, зменшення твердості), сталь після гартування обов'язково піддають відпуску.

Відпуск – нагрівання загартованої сталі до певної температури (нижче від Ac_1), витримування її при цій температурі із наступним охолодженням до кімнатної температури. Залежно від температури нагрівання розрізняють низький, середній і високий відпуск.

Низький відпуск здійснюють при температурах 120...250 °С для зменшення внутрішніх напружень у сталі. При цьому тетрагональний

перетворення – підготовка сплаву до старіння. Гартування деяких сплавів (берилієва бронза, нержавіюча сталь) використовують також як проміжну пом'якшувальну обробку (замість відпалу) перед холодним пластичним деформуванням. Однофазний сплав після гартування може мати значно більшу пластичність та більш високу корозійну стійкість порівняно із станом після старіння.

7.9.5. Особливості термічної обробки чавунів

Термічна обробка чавунів сприяє зменшенню внутрішніх напружень у виливках, отриманню стабільної структури і розмірів, підвищенню твердості та стійкості проти спрацьовування способами гартування й відпуску, надає чавуну (білому) підвищеної міцності і пластичності відпалом.

Специфічними процесами термічної обробки чавунів є графітизація, тобто розкладання цементиту для зменшення кількості зв'язаного вуглецю; розчинення графіту і збагачення вуглецем аустеніту, що зумовлює збільшення кількості перліту в структурі чавуну.

Однією із особливостей термічної обробки чавуну, на відміну від сталі, є необхідність більш суворо враховувати структурний стан і властивості вихідного чавуну.

Нагрівати і охолоджувати вироби із чавуну слід з такою швидкістю, яка б запобігала утворенню тріщин і деформацій. Для виробів великого перерізу і складної форми рекомендують зменшувати швидкість нагрівання і охолодження, особливо в інтервалі температур пружного стану (від кімнатної до 500 °C). Тривалість нагрівання та витримування виробів слід визначити з урахуванням дифузійних процесів і фазових перетворень в області високих температур. Надмірна тривалість нагрівання призводить до розпаду металевої основи і погіршення механічних властивостей чавуну.

Основними видами обробки є: відпал, нормалізація, гартування (об'ємне і поверхневе), відпуск.

Відпал низькотемпературний (500...600 °C), або штучне старіння тривалістю 1...8 год, здійснюють повільним нагріванням (70...100 °C/год) і повільним охолодженням із піччю (20...50 °C/год) до 250 °C із подальшим охолодженням виливків на повітрі. Такий режим використовують для зменшення або зняття напружень, запобігання деформаціям й тріщиноутворенню під час механічної обробки виливків та їх експлуатації.

Відпал середньотемпературний (680...750 °C) *графітизуючий* та

відпал високотемпературний (850...950 °C) застосовують для зменшення твердості, поліпшення оброблюваності; тривалість витримки 0,5...5 год, повільне нагрівання і охолодження до 250 °C з піччю, далі – на повітрі.

Нормалізація від температур 850–950 °C застосовується для підвищення твердості, міцності, стійкості виробів проти спрацьовування.

Гартування від температур 850 – 930 °C із охолодженням у воді або маслі та витримкою 0,5...3 год застосовують для підвищення твердості, міцності, стійкості виробів проти зношування.

Ізотермічне гартування виробів з чавуну переважає традиційні види термічної обробки у підвищенні твердості, стійкості проти зношування, однак ускладнює обробку різанням. Ізотермічне гартування чавуну зводиться до аустенізації та наступного ізотермічного розпаду аустеніту в проміжній області C–подібної діаграми з утворенням переважно структури бейніту. У нелегованих чавунах бейнітну структуру можна отримати при товщині стінки відливка 20...25 мм. Чавун для більш товстих перерізів (більш ніж 30 мм) повинен бути легованим, щоб підвищити стійкість переохолодженого аустеніту і не допускати перлітного перетворення. Ізотермічне гартування високоміцного чавуну здійснюють за режимом: нагрівання до 850...880 °C, витримування 30...45 хв, перенесення до ванни з температурою 300...350 °C, витримування 60 хв, охолодження на повітрі. Такий режим обробки легованого високоміцного чавуну дозволяє одержувати $\sigma_B=1500$ МПа, $\delta=5,6$ %, HV=460.

Поверхневе гартування виконують при швидкому нагріванні поверхні чавунного виливка до температури 840...950 °C газовим полум'ям, струмами високої частоти тощо і охолодженням у воді чи маслі. Така обробка забезпечує підвищення твердості чавуну до 55 HRC та стійкості проти зношування.

Відпуск після гартування застосовують для усунення термічних напружень, підвищення в'язкості і пластичності. Температури відпуску, залежно від потрібної твердості, становлять 250...600 °C, тривалість витримки при відпуску 1...3 год.

Азотування чавунних виливків з вибіленою поверхнею дозволяє підвищити поверхневу твердість виробів до 600...1000 HB, при цьому також зростає стійкість проти зношування та корозійна стійкість. Для цього використовують сірі чавуни, леговані Cr, Ni, Mo, а також високоміцний чавун. Азотування здійснюють при температурі 560 °C у потоці аміаку, тривалість процесу 50...70 год. Для надання металевій основі чавуну високих механічних властивостей, вироби попередньо

піддають відпалу для розпаду цементиту при 950...1000 °С протягом 4...12 год, після цього гартують від 800...850 °С у маслі з короткочасним відпуском при 600 °С.

Застосовують також й інші види хіміко-термічної обробки чавунів – алітування (насичення алюмінієм) та хромування з метою підвищення жаростійкості й антикорозійних властивостей чавунів. Силіціювання виробів з чавуну підвищує їхню кислотостійкість і твердість.

Розділ 8

МІДЬ ТА СПЛАВИ НА ЇЇ ОСНОВІ

8.1. Мідь, її властивості

Мідь належить до важких металів із густиною 8,94 г/см³, температурою плавлення 1083 °С і температурою кипіння 2360 °С. За електропровідністю мідь займає друге місце після срібла і тому є основним матеріалом для провідників. Домішки фосфору, кремнію, заліза, сурми і кобальту знижують електропровідність міді. Мідь, як й інші метали з ГЦК-структурою, має невелику міцність і високу пластичність (σ_b – 200 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 50 МПа, δ – 35 %). Хімічна активність міді порівняно невелика. Розведені соляна і сірчана кислоти на мідь практично не впливають. У вологому повітрі рожево-червона мідь тьмяніє через утворення на її поверхні закису міді Cu₂O. За характером взаємодії із міддю домішки поділяють на три групи.

До першої групи належать метали, розчинні у твердій міді (Al, Zn, Fe, Ni, Ag, Cd, Sb), що істотно не впливають на властивості технічної міді.

До другої – домішки, практично нерозчинні у твердій міді (Bi, Pb). Вони негативно впливають на механічні і технологічні властивості міді. У системі Cu–Bi утворюється легкоплавка евтектика ($t_{пл}$ =270 °С), що складається з практично чистого вісмуту, виділення якого по межах зерен призводять до червоноламкості міді та сплавів на її основі.

Свинець з міддю дає монотектичне перетворення при 953 °С і евтектичне – при 326 °С. Евтектика за складом (99,94 % Pb) практично збігається із чистим свинцем і виділяється по границях зерен. Свинець не сприяє холодноламкості міді і її сплавів, оскільки він пластичний, але через низьку точку плавлення евтектики, спричинює червоноламкість. Разом із тим, свинець полегшує обробку мідних сплавів різанням.

До третьої групи елементів відносять домішки, що утворюють із міддю хімічні сполуки (P, O₂, S, Te та ін.).

Розчинність кисню у міді незначна і становить лише 0,011 % при температурі 1065 °С, тому при низькій концентрації кисню у металі з'являється евтектика Cu+Cu₂O з температурою плавлення 1065 °С, що вище від температури гарячої прокатки металу, і кисень не спричинює червоноламкості міді. Закис міді Cu₂O несприятливо впливає на пластичні властивості, технологічність і корозійну стійкість міді.

піддають відпалу для розпаду цементиту при 950...1000 °С протягом 4...12 год, після цього гартують від 800...850 °С у маслі з короткочасним відпуском при 600 °С.

Застосовують також й інші види хіміко-термічної обробки чавунів – алітування (насичення алюмінієм) та хромування з метою підвищення жаростійкості й антикорозійних властивостей чавунів. Силіціювання виробів з чавуну підвищує їхню кислотостійкість і твердість.

Розділ 8

МІДЬ ТА СПЛАВИ НА ЇЇ ОСНОВІ

8.1. Мідь, її властивості

Мідь належить до важких металів із густиною 8,94 г/см³, температурою плавлення 1083 °С і температурою кипіння 2360 °С. За електропровідністю мідь займає друге місце після срібла і тому є основним матеріалом для провідників. Домішки фосфору, кремнію, заліза, сурми і кобальту знижують електропровідність міді. Мідь, як й інші метали з ГЦК-структурою, має невелику міцність і високу пластичність (σ_b – 200 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 50 МПа, δ – 35 %). Хімічна активність міді порівняно невелика. Розведені соляна і сірчана кислоти на мідь практично не впливають. У вологому повітрі рожево-червона мідь тьмяніє через утворення на її поверхні закису міді Cu₂O. За характером взаємодії із міддю домішки поділяють на три групи.

До першої групи належать метали, розчинні у твердій міді (Al, Zn, Fe, Ni, Ag, Cd, Sb), що істотно не впливають на властивості технічної міді.

До другої – домішки, практично нерозчинні у твердій міді (Bi, Pb). Вони негативно впливають на механічні і технологічні властивості міді. У системі Cu–Bi утворюється легкоплавка евтектика ($t_{пл}$ =270 °С), що складається з практично чистого вісмуту, виділення якого по межах зерен призводять до червоноламкості міді та сплавів на її основі.

Свинець з міддю дає монотектичне перетворення при 953 °С і евтектичне – при 326 °С. Евтектика за складом (99,94 % Pb) практично збігається із чистим свинцем і виділяється по границях зерен. Свинець не сприяє холодноламкості міді і її сплавів, оскільки він пластичний, але через низьку точку плавлення евтектики, спричинює червоноламкість. Разом із тим, свинець полегшує обробку мідних сплавів різанням.

До третьої групи елементів відносять домішки, що утворюють із міддю хімічні сполуки (P, O₂, S, Te та ін.).

Розчинність кисню у міді незначна і становить лише 0,011 % при температурі 1065 °С, тому при низькій концентрації кисню у металі з'являється евтектика Cu+Cu₂O з температурою плавлення 1065 °С, що вище від температури гарячої прокатки металу, і кисень не спричинює червоноламкості міді. Закис міді Cu₂O несприятливо впливає на пластичні властивості, технологічність і корозійну стійкість міді.

При відпалі в атмосфері, яка містить водень, атоми водню дифундують у мідь і реагують із її закисом, утворюючи всередині металу пари води високого тиску, що спричинює руйнування міді. Це явище називають *водневою хворобою міді*. Сірка, селен і телур утворюють із міддю сполуки Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te , які формують у металі крихкі евтектики, що різко знижують пластичність, зварюваність, а також призводять до холодноламкості.

Із підвищенням температури властивості міцності міді зменшуються, а відносно подовження і поперечне звуження при нагріванні до 200°C залишаються незмінними. При вищих температурах пластичні властивості міді різко зменшуються і починають зростати при температурах більш ніж 600°C . Цей провал пластичності зумовлено домішками, тому що у міді високої частоти провалу пластичності не виявлено.

У результаті холодної пластичної деформації міцність міді підвищується до 450 МПа при зменшенні відносного подовження до $3\ldots 4\%$.

Холоднокатані листи міді і її сплави через текстуру деформації мають анізотропію властивостей.

У процесі відпалу деформованої міді та сплавів на її основі відбуваються процеси повернення і рекристалізації. Температура початку рекристалізації – $200\ldots 230^\circ\text{C}$ ($0,35 T_{\text{пл}}$).

Оптимальна температура рекристалізації $500\ldots 600^\circ\text{C}$. При більш високих температурах рекристалізації відносно подовження знижується через ріст зерна й утворення текстури рекристалізації.

8.2. Класифікація сплавів на основі міді

Найбільш розповсюджені елементи у сплавах міді – цинк, алюміній, олово, залізо, кремній, марганець, берилій, нікель. Усі ці елементи підвищують властивості міцності міді.

Сплави на основі міді поділяють на деформовані та ливарні, які зміцнюють і не зміцнюють термічною обробкою. Однак широко використовується розподіл мідних сплавів на латуні, бронзи і мідно-нікелеві сплави.

Латунями називаються сплави міді, у яких основним легуючим елементом є цинк. Прості латуні маркують літерою *Л* і позначають числом, що характеризує середній вміст міді. Так, наприклад, Л68 містить 68% Cu і 32% Zn .

Якщо латунь, крім цинку, легують іншими елементами, то після літери *Л* ставлять умовну позначку цих елементів: Φ – P ; O – Sn ; Ж – Fe ; A – Al ; K – Si ; Mц – Mn ; H – Ni . Число після літер показує середній вміст цих елементів у латуні, *крім цинку*. Вміст цинку визначають за різницею від 100% . Так, наприклад, ЛАН59-3-2 містить 59% Cu ; 3% Al ; 2% Ni ; 36% Zn .

Бронзами називають всі сплави міді (крім латуней і мідно-нікелевих сплавів). Бронзи маркуються літерами *Бр*, а після них вказують основні легуючі елементи та їхній вміст у сплаві. Елементи позначають літерами: Ц – Zn ; Φ – P ; Б – Be ; Ж – Fe , A – Al тощо. Наприклад, БрАЖМц 10-3-1,5 легована 10% Al , 3% – Fe , $1,5\%$ – Mn , інше – Cu .

8.3. Латуні

Завдяки високим механічним і технологічним властивостям латуні, серед мідних сплавів, застосовуються найбільш широко. У промисловості застосовують латуні із вмістом цинку до 45% . Структура і властивості латуней визначаються діаграмою стану Cu-Zn (рис. 8.1).

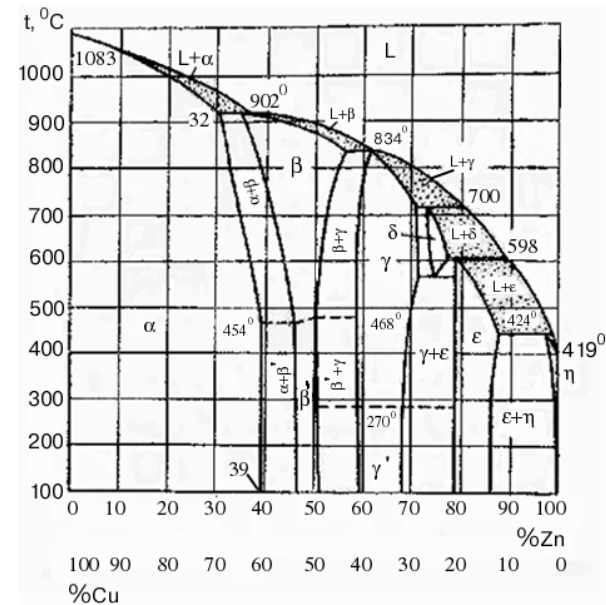


Рис. 8.1. Діаграма стану системи мідь-цинк

У системі Cu–Zn відбуваються 5 перитектичних перетворень, у результаті яких утворюються 5 фаз: β , γ , δ , ϵ і η . Розчинність цинку в міді дуже велика і виявляє незвичайну температурну залежність: зі зниженням температури розчинність зростає і складає 32,5 % при 905 °C, 36 % – при 600 °C і 39 % – при кімнатній температурі. Тому латунь Л60 буде вже двофазною.

Стійкість проміжних фаз β , γ , ϵ визначається їхніми електронними концентраціями. Так β -твердий розчин на базі сполуки CuZn характеризується електронною концентрацією 3/2. При цьому електронну концентрацію визначають як відношення кількості валентних електронів у сполуці до кількості атомів сполуки, тобто у сполуці CuZn це відношення становить 3/2.

Упорядковане розташування атомів β -розчину зберігається лише при температурах, не вищих за 454...468 °C. Упорядкований твердий розчин позначають β' .

В основу γ - і ϵ -фаз покладено електронні сполуки Cu₅Zn₈ і CuZn₃ з електронними концентраціями 21/13 і 7/4 відповідно.

Вплив цинку на механічні властивості показує, що у сплавах Cu–Zn з підвищенням вмісту цинку зростають і міцність, і пластичність. Така закономірність незвичайна, як правило, збільшення міцності супроводжується зменшенням пластичності. Відносне подовження досягає максимуму при 30...32 % Zn, а потім різко зменшується, особливо коли з'являється β' -фаза.

Тимчасовий опір розриву зростає до 45...47 % Zn, але різко знижується, як тільки β' -фаза цілком замінює α -фазу.

Латуні зі структурою α -фази (рис. 8.2) є пластичними, високо-технологічними, легко піддаються гарячій і холодній деформації.

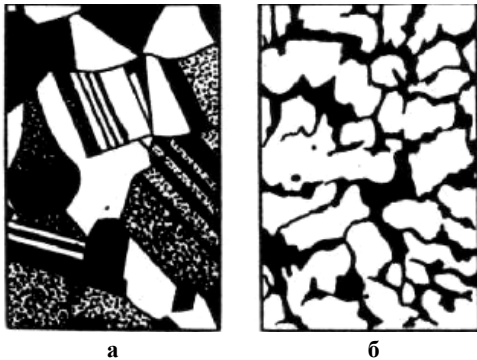


Рис. 8.2. Мікроструктури: а – α -латуні; б – $(\alpha+\beta')$ – латуні

У температурному інтервалі 300...700 °C α -латуні, як і мідь, виявляють провал пластичності, тому при обробці тиском цього температурного інтервалу варто уникати.

Стабільна при високих температурах β -фаза пластична, тоді як β' -фаза з упорядкованою структурою дуже крихка. Тому пластичність $(\alpha+\beta)$ -латуней з β' -структурою при кімнатній температурі дуже низька і, при вмісті цинку 45...50 % і вище, вони не піддаються холодній обробці тиском. Отже, деформувати такі латуні треба при температурах вищих за 454...468 °C. Холодна деформація призводить до істотного підвищення міцності латуней при одночасному різкому зниженні пластичності. Відпал при температурах, вищих за 400 °C, знімає наклеп.

Недолік латуней – їхня схильність до корозійного розтріскування, що відбувається у вологій атмосфері при збереженні в металі після деформації залишкових напружень. Розтріскування відбувається через корозію латуней по межах зерен у зонах нерівномірного розподілу залишкових напружень.

Для усунення схильності до корозійного розтріскування досить відпалити деформований напівфабрикат при температурах, нижчих за температуру рекристалізації. Звичайні температури відпалу латуней – 270...300 °C. Після відпалу вони стають нечутливими до впливу вологої атмосфери.

Тимчасовий опір розриву латуней ефективно підвищують алюміній та олово і, меншою мірою, марганець. Домішки свинцю призводять до зниження міцності латуней. Відносне подовження збільшується при введенні заліза і марганцю. Всі інші елементи зменшують відносне подовження латуней. Алюміній, марганець, олово і нікель підвищують їх корозійну стійкість.

Залежно від легування латуні поділяють на прості, леговані тільки цинком, і спеціальні, котрі крім цинку містять один чи декілька елементів.

Спеціальні латуні називають за основним додатковим легуючим елементом: алюмінієві, марганцеві, олов'яні, нікелеві, свинцеві тощо.

Усі прості латуні, крім Л59, мають структуру, представлену α -фазою, та високі технологічні властивості. З них виготовляють вироби, що вимагають великих ступенів деформації: гільзи, патрони, дріт, стрічку.

Спеціальні латуні відрізняються від простих більш високими показниками пластичності (ЛА85-0,5), міцності (ЛЖМц 59-1-1), підвищеною в'язкістю. Олов'яні латуні характеризуються високою

корозійною стійкістю (Л090-1, Л070-1, Л062-1) у морській воді, тому їх називають "морськими латунями". Латунь ЛС59-1 (із 40 % Zn і 1 % Pb) добре обробляється різанням і тому зветься *автоматною*.

Латунь ЛАНКМц 75-2-2,5-0,5-0,5 – це єдиний сплав, на основі системи Cu–Zn, що зміцнюється дисперсійним твердінням. Дисперсійне зміцнення забезпечують сполуки на основі кремнію, нікелю і марганцю, які мають у міді змінну із температурою розчинність. Температура повного розчинення фаз – 800 °С. У загартованому стані ця латунь має високу пластичність (σ_B – 550 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 220 МПа, δ – 48 %), а після старіння набуває і високої міцності (σ_B – 700 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 450 МПа, δ – 25 %).

Міцність латуней можна підвищити наклепом. Основний вид термічної обробки деформованих латуней – рекристалізаційний відпал, що проводять при 600...700 °С.

Широке застосування у промисловості ливарних латуней пов'язане із такими причинами:

- латуні не мають схильності до газонасиченості, завдяки захисній дії парів цинку;
- мають невелику схильність до ліквіації;
- характеризуються досить високою рідкотекучістю завдяки вузькому інтервалу кристалізації;
- відзначаються високою міцністю, гарними антифрикційними властивостями (особливо спеціальні латуні).

Однак латуні мають і недоліки:

- при плавленні втрачаються великі кількості цинку через леткість;
- при кристалізації у виливках утворюються великі усадочні раковини, для виведення яких застосовують великі прибуткові надставки.

8.4. Олов'яні бронзи

Система Cu–Sn (рис. 8.3) має декілька перитектичних перетворень і два перетворення евтектоїдного типу. Фаза α являє собою твердий розчин олова у міді з ГЦК-раткою, у системі є електронні сполуки: β -фаза (Cu_5Sn); δ -фаза ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$); γ -фаза.

При охолодженні нижче за 588 °С відбувається евтектоїдне перетворення із β -фази з утворенням α - і γ -фаз, а при 520 °С кристали γ -твердого розчину розпадаються на α - і δ -фази. Близько 350 °С δ -фаза розпадається на α -твердий розчин і ϵ -фазу. Однак, останнє перетворення проходить при дуже повільному охолодженні і на практиці не реалізується.

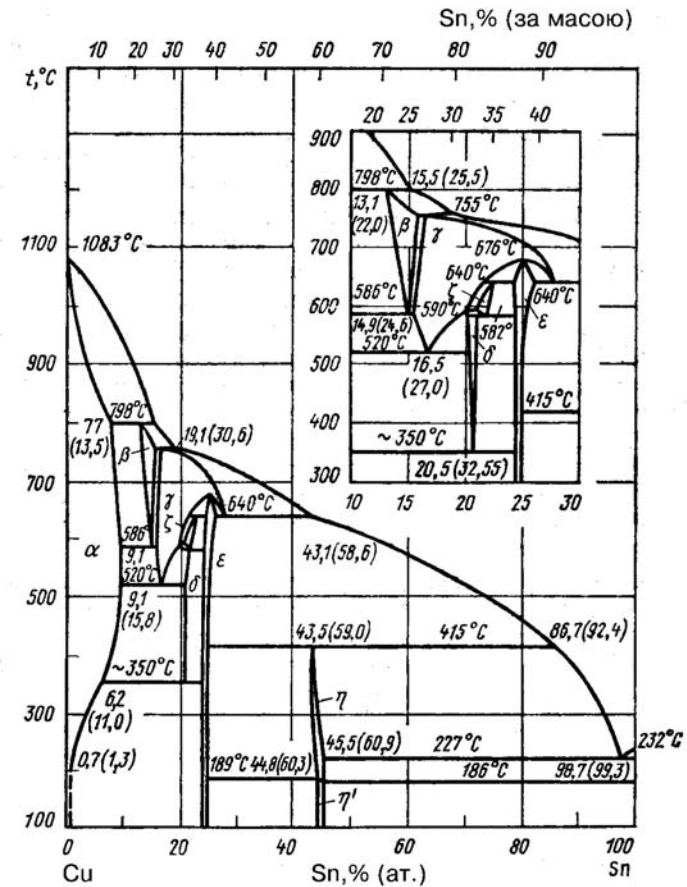


Рис. 8.3. Діаграма стану системи мідь–олово

Структура литих бронз, що містять менше ніж 6...8 % олова, представлена α -розчином (рис. 8.4) змінної концентрації (Бр05). Структура сплавів, із вмістом більш як 6...8 % Sn (рис. 8.5), представлена первинними кристалами α -розчину змінної концентрації і евтектоїдом ($\alpha+\delta$) (Бр010). Евтектоїд складається зі світлих, злегка блакитнуватих кристалів δ сполуки $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, всередині яких знаходяться темні включення α -розчину. Завдяки широкому інтервалу кристалізації, олов'яні бронзи відрізняються невисокою рідкотекучістю і схильні до розсіяної пористості. Істотний їх недолік – схильність до ліквіації. Однак вони мають досить низьку ливарну усадку (порядку 1 %),

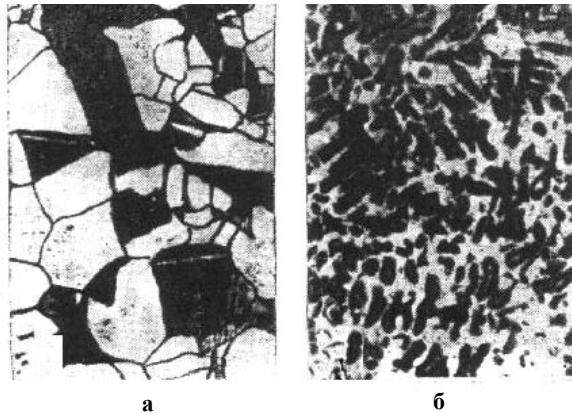


Рис. 8.4. Мікроструктура бронзи з 6 % олова: а – після відпалу;
б – після лиття

тому їх застосовують для виготовлення художніх виробів. Водночас, герметичність виливків з олов'яних бронз невелика.

Бронзи із литою структурою мають невисоку пластичність, що обумовлено включеннями твердої δ -фази. Однак включення твердого евтектоїду забезпечують високу стійкість бронз проти зношування. Тому бронзи з високим вмістом евтектоїду – відмінний антифрикційний матеріал.

Для підвищення пластичності однофазні бронзи з дендритною ліквідацією гомогенізують при температурі 700...750 °С. У результаті утворюється однорідна α -структура.

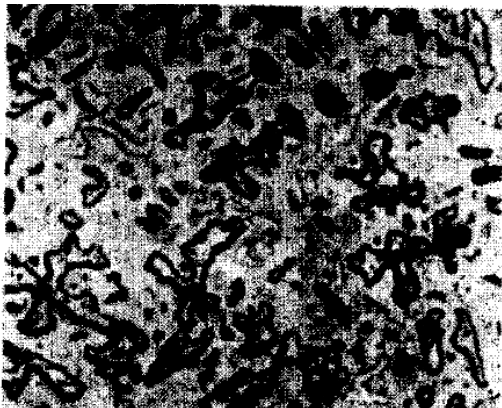


Рис. 8.5. Мікроструктура литої бронзи з 10 % олова

Пластичність бронз починає різко знижуватись при вмісті більш ніж 6...8 % Sn, коли у структурі з'являється крихка δ -фаза. Тимчасовий опір розриву бронз підвищується із збільшенням вмісту олова у сплавах Cu–Sn до 20...24 %.

За корозійною стійкістю у морській воді олов'яні бронзи перевершують стійкість міді та латуней.

В олов'яні бронзи часто додають фосфор у невеликих (до 1,0 %) кількостях, що позитивно впливає на їх властивості, оскільки фосфор розкислює мідь, підвищує σ_b , $\sigma_{0,2}$, поліпшує рідкотекучість, що дозволяє одержати складні за конфігурацією виливки з тонкими перерізами, та підвищує опір зношенню завдяки наявності у структурі твердих включень Cu_3P .

Однак фосфор знижує пластичність металу, тому у деформівні сплави його вводять не більш як 0,4 %.

Олов'яні бронзи легують цинком у межах його розчинності в α -фазі (до 12...14 %), що позитивно впливає на властивості бронз: цинк поліпшує міцність бронз, знижує їх схильність до ліквідації, підвищує рідкотекучість (завдяки зменшенню температурного інтервалу кристалізації), сприяє одержанню більш щільного лиття, розкислює мідь.

Застосування цинку доцільно, оскільки він дешевший від олова і міді.

Нікель підвищує пластичність бронз, їх корозійну стійкість, щільність, зменшує ліквідацію, сприяє підвищенню міцності при кімнатній і підвищеній температурах. Бронзи із нікелем і алюмінієм термічно зміцнюються гартуванням і старінням.

З ливарних бронз виготовляють різні деталі машин, антифрикційні (підчіпники ковзання) та художні вироби. Бронзи, що деформуються, за втомними характеристиками поступаються лише берилієвим бронзам. Основні легуючі елементи в таких олов'яних бронзах – фосфор, цинк, свинець. До основних видів термічної обробки бронз відносять гомогенізацію і проміжний відпал для полегшення обробки тиском.

Гомогенізацію проводять при температурі 700...750 °С зі швидким охолодженням. Для зняття залишкових напружень у виливках достатньо відпалу при 550 °С тривалістю 1 год. Проміжний відпал при холодній обробці проводять при 550...750 °С.

8.5. Алюмінієві бронзи

Останнім часом алюмінієві бронзи витісняють олов'яні, оскільки не поступаються їм властивостями, дешевші, а тому найчастіше використовують у промисловості.

Алюмінієві бронзи не містять більше 11 % Al. У міді розчиняється 7,4 % Al при 1035 °C і близько 9 % – при кімнатній температурі. У системі Cu–Al (рис. 8.6) утворюються α -твердий розчин та β -фаза (Cu_3Al).

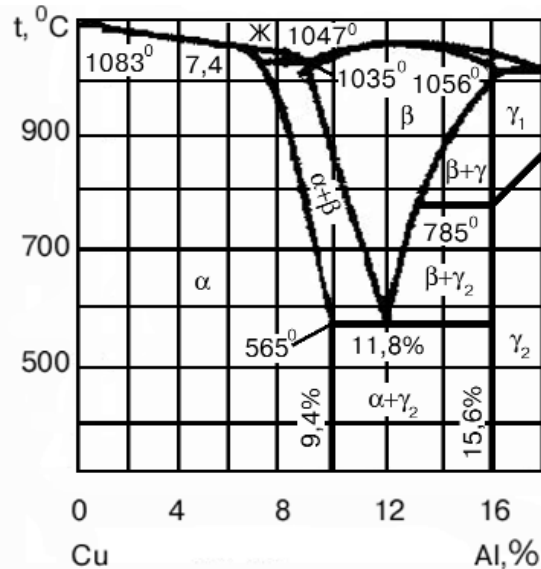
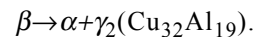


Рис. 8.6. Діаграма стану системи мідь–алюміній

При охолодженні нижче за 565 °C відбувається евтектоїдне перетворення:



Зі збільшенням вмісту алюмінію до 10 % (БрА10) міцність сплавів підвищується, а з появою у структурі γ_2 -фази (рис. 8.7), що має високу твердість і дуже низьку пластичність, збільшується зносостійкість і виявляються антифрикційні властивості.

Пластичність алюмінієвих бронз, із підвищенням до 4,5...5 % Al, зростає, а потім – трохи знижується. Оптимальні механічні властивості мають бронзи, що містять 5...8 % Al (БрА5, БрА7).

Сплави із структурою α -розчину добре обробляються тиском.

Алюмінієві бронзи, порівняно із олов'яними, мають такі переваги:

- меншу схильність до дендритної ліквідації;
- велику щільність виливків;
- кращу рідкотекучість;
- більш високу міцність і жароміцність;

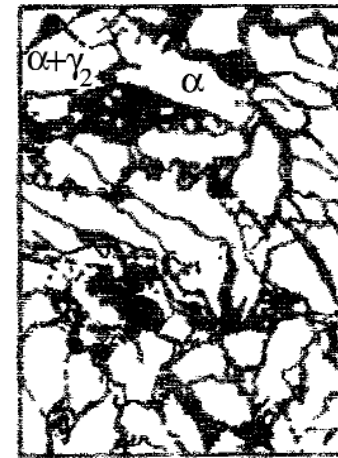


Рис. 8.7. Мікроструктура сплаву з 10 % алюмінію після повільного охолодження

- більш високу корозійну стійкість;
- меншу схильність до холодноламкості;
- не дають іскор при ударі.

До недоліків алюмінієвих бронз слід віднести: значну усадку при кристалізації, схильність до утворення стовпчастих кристалів та сильне окислювання у розплавленому стані, при якому утворюються оксиди алюмінію. Плівки Al_2O_3 є причиною шиферного злому у напівфабрикатах, що деформуються.

Для усунення цих недоліків алюмінієві бронзи легують марганцем, залізом, нікелем, свинцем.

Залізо підвищує властивості міцності алюмінієвих бронз при деякому зниженні їхньої пластичності.

Сплави міді, леговані алюмінієм і залізом, є пластичнішими після нормалізації з 600...700 °C, що зменшує кількість евтектоїду у структурі. Після гартування з 950 °C, сплави мають високі пластичні властивості. Наступне старіння при 250...300 °C призводить до підвищення твердості і міцності, при цьому пластичність зменшується.

Марганець розчиняється в алюмінієвих бронзах до 10 %. Він підвищує міцність, пластичність, корозійну стійкість і антифрикційні властивості.

Нікель поліпшує механічні властивості і корозійну стійкість алюмінієвих сплавів, підвищує температуру їхньої рекристалізації. Невеликі домішки титану збільшують густину і міцність алюмінієвих

бронз завдяки модифікуючій дії титану, а також знижують газонасичення сплавів.

Цинк помітно знижує антифрикційні і технологічні властивості, тому є небажаною домішкою.

Алюмінієві бронзи застосовують як у литому, так і в деформованому вигляді. Найбільш пластичні і найменш міцні бронзи з однофазною α -структурою БрА5 (σ_B – 380 МПа, δ – 65 %), БрА7 (σ_B – 420 МПа, δ – 70 %), що використовуються для виготовлення прутків, стрічок, монет. З усіх мідно-алюмінієвих сплавів найбільшим опором розриву характеризується бронза БрАЖН10-4-4. Вона здатна до дисперсійного тверднення. Після гартування з 980 °С і старіння при температурі 400 °С тривалістю 2 год σ_B досягає 650 МПа, δ – 35 %.

Більшість алюмінієвих бронз належать до термічно незміцнюваних сплавів (за винятком БрАЖН-10-4-4).

8.6. Берилієві бронзи

Сплави міді з берилієм характеризуються високими властивостями міцності та пружності, електро- і теплопровідністю, опором утомі та корозії. Берилій у міді має змінну розчинність, що зменшується зі зниженням температури, тому берилієві бронзи термічно зміцнюються гартуванням з 800 °С і наступним старінням при 325 °С.

Після гартування з температур, що відповідають α -області діаграми стану Cu–Be (рис. 8.8), берилієві бронзи характеризуються високою пластичністю, достатньою для холодної обробки тиском, тому що фіксується хоча і перенасичений, але α -розчин без твердих і крихких включень γ -фази (CuBe), яка з'являється після старіння.

Міцність берилієвих бронз у термічно зміцненому стані починає дуже зростати при вмісті більш ніж 1,5 % Be. Оптимальні властивості мають сплави, що містять близько 2 % Be. При подальшому збільшенні вмісту берилію міцність сплавів підвищується незначно, а пластичність стає дуже малою.

Оскільки пересичений твердий розчин Be у Cu при температурах 380...500 °С розпадається дуже швидко, тому швидкість охолодження при гартуванні берилієвих бронз повинна бути досить високою (гартування у воду).

Берилієві бронзи додатково легують нікелем і титаном. Нікель утворює малорозчинний берилід нікелю NiBe і зменшує розчинність Be у міді. Він уповільнює фазові перетворення і полегшує термічну обробку берилієвих бронз, тому не потрібні високі швидкості охолодження при гартуванні. Крім того, він затримує рекристалізаційні процеси і сприяє одержанню більш дрібного рекристалізованого зерна.

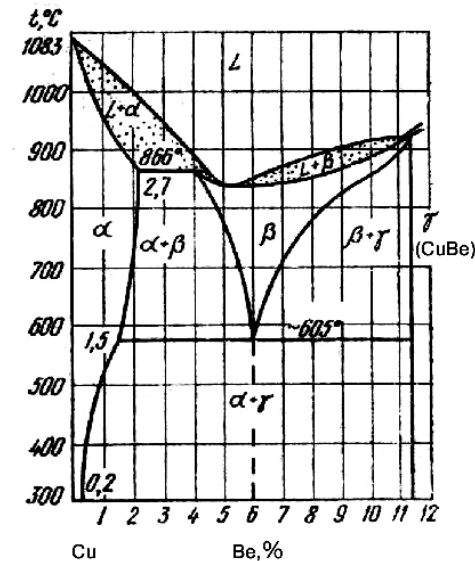


Рис. 8.8. Діаграма стану системи мідь–берилій

Титан у сплавах Cu–Be утворює сполуки TiBe₂ і Cu₂Ti, що забезпечують додаткове зміцнення сплавів.

Найбільш поширена бронза БрБ2, властивості якої після гартування: σ_B до 500 МПа, δ – до 40 %, а після гартування і старіння: σ_B – 1100...1200 МПа, δ – 4...6 %.

Ця бронза має пружні властивості, відмінну зносостійкість, зберігає високі тепло- і електропровідності, працює у температурному інтервалі від мінус 250 до плюс 250 °С, не дає іскру.

До недоліків відносять високу вартість, дефіцитність берилієвих бронз, а також токсичність берилію.

8.7. Кремнієві бронзи

Кремній розчиняється у міді у великих кількостях – 5,3 % при 842 °С і 3,5 % – при кімнатній температурі. Поява другої фази дуже знижує пластичність сплавів системи Cu–Si, тому у кремнієві бронзи вводять до 3 % Si.

Подвійні сплави системи Cu–Si не застосовують, з метою підвищення механічних та антикорозійних властивостей їх додатково легують нікелем і марганцем.

Нікель у системі Cu–Si–Ni утворює сполуку Ni₂Si, розчинність якої різко зменшується зі зниженням температури.

Бронзи БрКН-1-3, БрКН-0,5-2 термічно зміцнюються. Після гартування з 850 °С σ_b складає близько 350 МПа, δ – 30 %, а після старіння при 450 °С протягом 1 год σ_b – 700 МПа, δ – 8 %.

Кремнієві бронзи відрізняються високими пружними й антифрикційними властивостями. Добре обробляються тиском у гарячому і холодному станах. До недоліків відносять їх схильність до поглинання газів.

8.8. Марганцеві бронзи

Марганцеві бронзи із вмістом до 22 % Мп мають однофазну структуру у всьому інтервалі температур до лінії солідусу. Марганцеві бронзи системи Cu–Мп завдяки однофазній структурі α -твердого розчину добре обробляються тиском.

Марганець на 150...200 °С підвищує температуру рекристалізації міді і поліпшує жароміцні властивості. Такі бронзи дешевші, ніж олов'яні.

Найбільшого промислового поширення набула бронза БрМц5, що має відмінну корозійну стійкість і до високих температур зберігає властивості σ_b – 300 МПа, δ – 40 %.

На основі системи Cu–Мп розроблено сплави з великим внутрішнім тертям, що належать до сплавів високого демпфування. Вироби з таких сплавів мають високу здатність гасити коливання, що виникають під час роботи машин.

Сплави високого демпфування містять від 60 до 85 % Мп. Найкращих властивостей вони набувають після гартування з γ -області і старіння при 450 °С (σ_b – до 770 МПа, δ – 20...25 %).

8.9. Свинцеві бронзи

Свинцеві бронзи мають високі антифрикційні властивості, завдяки чому їх використовують у навантажених підшипниках ковзання (опорні та шатунні підшипники потужних турбін, авіадвигунів, дизелів тощо), які працюють при великих питомих тисках (250...300 кгс/см²) та підвищених колових швидкостях (8...10 м/с). Пояснюється це тим, що їх теплопровідність у 4 рази більша, ніж у олов'яних бронз, та в 6 разів вища, ніж у бабітів, тому вони витримують значно більше нагрівання (до 300...320 °С), що важливо для швидкохідних машин.

Існують дві групи свинцевих бронз: *подвійні* з 30...50 % свинцю та *леговані* оловом і нікелем. Але останні входять у твердий розчин на основі міді, підвищуючи його механічні й антикорозійні

властивості, тому й для них можна користуватися діаграмою стану системи *мідь–свинець* (рис. 8.9). Лише при вмісті олова більше 7 % у структурі сплаву може з'явитися евтектоїд ($\alpha+\delta$), і треба користуватися потрібною діаграмою стану системи *мідь–свинець–олово*.

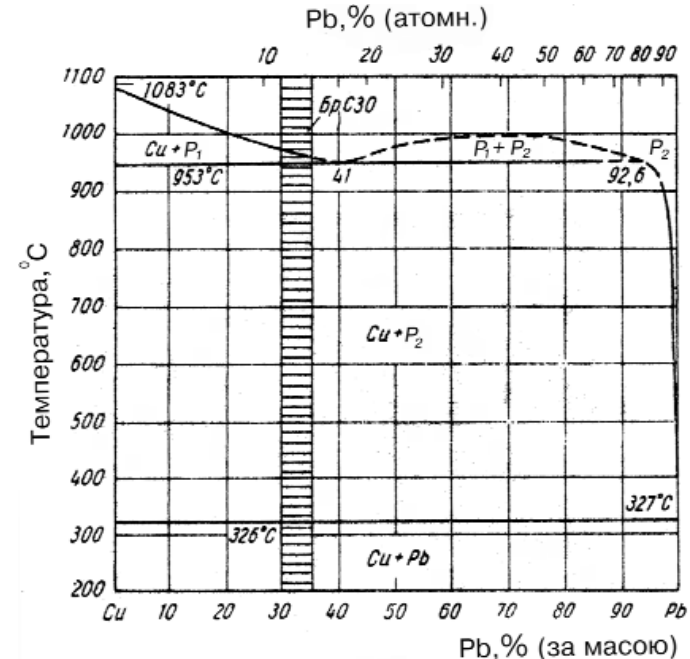
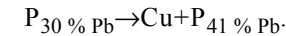


Рис. 8.9. Діаграма стану системи *мідь–свинець*

До подвійних належать бронзи БрС30 (27...33 % Pb) та БрОС5-25 (4...6 % Sn і 23...27 % Pb), до легованих – БрСН60-2,5 (57...63 % Pb та 2,25...2,75 % Ni) і БрОНС11-4-3 (10...12 % Sn і 4 % Ni, 3 % Pb).

Кристалізація бронзи БрС30 відбувається у 4 етапи.

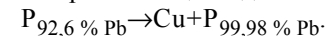
На першому етапі:



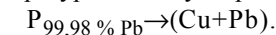
На другому етапі, при 953 °С, відбувається монотектичне перетворення:



Далі продовжується кристалізація міді:



Нарешті, при температурі 326 °С утвориться евтектика:



Отже, остаточна структура сплаву (рис. 8.10) складається із світлих зерен міді та темних ділянок евтектики, яка є практично чистим свинцем (99,98 % Pb). Так само кристалізується й сплав Бр0С5-25.

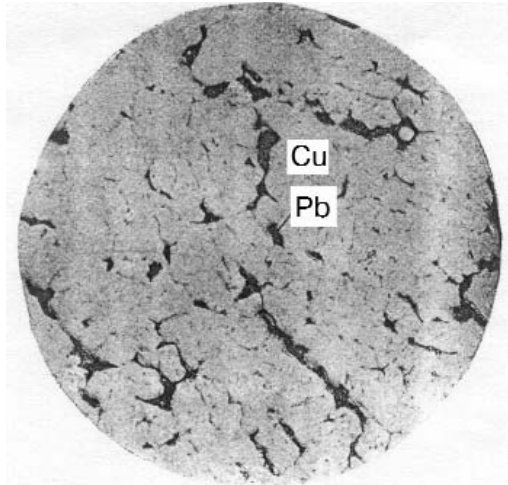


Рис. 8.10. Мікроструктура свинцевої бронзи БрС30

Суттєвим недоліком є їхня схильність до ліквідації за густиною (густина міді – 8,96; свинцю – 11,34 г/см³): на перших двох етапах кристалізації, коли кристалізується близько 90 % міді, збагачена свинцем рідина (92,6 %) відтісняється зернами міді, що ростуть, і концентрується відокремленими ділянками у вигляді крупних скупчень свинцю. При цьому погіршуються антифрикційні властивості сплаву.

Боротьба із ліквідацією полягає у прискореному охолодженні (водою) сталеві вкладки підчипника в інтервалі температур формування первинної структури сплаву.

Подвійна свинцева бронза має невисокі механічні властивості і використовується лише для заливання сталевих вкладок підчипника. Леговані бронзи мають міцнішу основу (α -твердий розчин) і можуть використовуватися без сталевих вкладок.

8.10. Мідно-нікелеві сплави

Сплави міді з нікелем мають гарні механічні властивості, високу корозійну стійкість, добре обробляються тиском у гарячому і холодному станах. Мідь утворює із нікелем необмежені тверді розчини у всьому діапазоні температур нижче від лінії солідусу. Нікель істотно зміцнює мідь.

Мідно-нікелеві сплави називають: мельхіор, нейзильбер (з німецьк. – *новое срібло*), куніаль.

Мельхіори МНЖМц 30-1-1; МН19 мають однофазну структуру. Для підвищення корозійної стійкості їх додатково легують залізом і марганцем. Основний недолік – великий вміст дефіцитного нікелю. Використовують в ювелірній промисловості, виготовляють виделки, ножі тощо.

Нейзильбери належать до потрійної системи Cu–Ni–Zn і містять до 35 % Ni і до 45 % Zn. Нейзильбери, порівняно із мельхіорами, характеризуються високою міцністю завдяки додатковому легуванню цинком. Із нейзильберів найбільш широко застосовують МНЦ 15–20. Сплав легко піддається обробці тиском і має красивий сріблястий колір. Призначення: деталі точної механіки, пружні деталі в електротехніці, телевізійній техніці, ЕОМ, медицині, технічний та побутовий посуд тощо.

Куніальми називаються потрійні системи Cu–Ni–Al, Ni і Al при високих температурах розчиняються у міді, але зі зниженням температури їх розчинність різко зменшується. Тому ці сплави ефективно зміцнюються гартуванням і старінням: $t_{\text{гарт}} - 900 \dots 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{стар}} - 500 \dots 600 \text{ } ^\circ\text{C}$. Зміцнення досягається за рахунок утворення дисперсних фаз Ni_3Al та NiAl .

У промисловості застосовують куніалі МНА13-3 і МНА6-1,5. Куніалі не схильні до холодноламкості. Так, наприклад, у куніалі МНА6-1,5 у зістареному стані $\sigma_{\text{в}}$ складає 640 МПа, а $\psi - 50 \%$, а при температурі $-180 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\sigma_{\text{в}} - 700 \text{ МПа}$ і $\psi - 67 \%$. Вони мають високі механічні властивості при звичайних та низьких температурах, гарну корозійну стійкість у воді. Використовують такі сплави у машинобудуванні, для виготовлення пружин та інших спецдеталей в електротехніці.

8.11. Спеціальні мідні сплави

Завдяки високій електропровідності мідь є незамінним матеріалом в електротехніці. Основний її недолік – мала міцність. Тому, у ряді випадків, мідь легують елементами, що значно підвищують її міцність без істотного зниження електропровідності. До таких елементів належать незначні домішки срібла, кадмію, хрому, цирконію.

Так, БрЦр 0,4 (0,4 % Zr) забезпечує підвищення $\sigma_{\text{в}}$ міді з 220 МПа до 430 МПа при $\delta - 17 \%$, а ρ -міді зростає з 1,72 до 2,08 мкОм·см. Ще більш високі показники забезпечують сплави, леговані цирконієм і хромом: БрХЦр (0,7 % Cr, 0,05 % Zr) із $\sigma_{\text{в}} - 500 \text{ МПа}$, $\delta - 24 \%$.

Для підвищення жароміцності і міцності сплавів бажано мати у структурі інтерметаліди, що не містять міді: NiBe, Ni₃Ti, Co₂Si, CoBe. Сплавами з інтерметалідним зміцненням є такі бронзи: БрНБТ; БрКБ; БрНХК. У цих бронз найвищі показники міцності.

Усі бронзи високої електропровідності, що дисперсійно тверднуть, застосовують у термічно зміцненому стані.

Їх гартують з температур 900...1000 °С, а потім піддають старінню при 440...450 °С протягом 2...6 год.

Розділ 9

АЛЮМІНІЙ ТА АЛЮМІНІЄВІ СПЛАВИ

9.1. Алюміній. Основні властивості

Алюміній належить до III групи періодичної системи, порядковий номер – 13, температура плавлення – 660 °С. Алюміній – м'який метал – густина 2,7 г/см³ (Fe – 7,8, Cu – 8,94). Він кристалізується у гранецентричний кубічний ґратці. Період ґратки при 20 °С дорівнює 0,404 нм, атомний радіус 0,143 нм. Алюміній не має алотропічних модифікацій, має високу тепло- та електропровідність (65% від Cu). Це – хімічно активний елемент, однак він легко покривається оксидною плівкою Al₂O₃, що захищає його поверхню від подальшої взаємодії із середовищем. Питомий об'єм алюмінію та Al₂O₃ близькі, тому плівка щільна. Вона має гарне зчеплення з металом та малопроникна для усіх газів. Алюміній стійкий у багатьох органічних кислотах, але швидко розчиняється у розчинах їдких лугів.

При звичайних температурах алюміній не взаємодіє із водою, парами вологи, CO, CO₂, але з підвищенням температури реагує з ними. Енергійно взаємодіє з парами вологи при температурі більше 500 °С. Водень, що утворюється за реакцією $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ частково розчиняється у металі.

Алюміній має високу корозійну стійкість у морській воді. Він стійкий у тих середовищах, що не руйнують захисну оксидну плівку. Специфічна властивість алюмінію – здатність поглинати нейтрони дозволяє застосовувати його в атомних реакторах. Переріз поглинення теплових нейтронів у Al – $0,2 \cdot 10^{-28}$ м²; Fe – $2,43 \cdot 10^{-28}$ м²; Ni – $4,5 \cdot 10^{-28}$ м²; Cu – $3,59 \cdot 10^{-28}$ м².

Механічні властивості відпаленого алюмінію високої чистоти $\sigma_{\text{в}} = 50$ МПа; $\sigma_{0,2} = 15$ МПа, $\delta = 50$ %. Холодна пластична деформація підвищує св до 150 МПа, але знижує δ до 6 %. Алюміній легко обробляється тиском, зварюється усіма видами зварювання, але його обробка різанням ускладнена.

Технічний алюміній застосовують для виготовлення ненавантажених елементів конструкцій та деталей, коли потрібні високі пластичність, гарна зварюваність, опір корозії, високі тепло- та електропровідність.

З алюмінію виготовляють кабелі, електропроводи, конденсатори, фольгу, посуд, цистерни тощо.

Для підвищення жароміцності і міцності сплавів бажано мати у структурі інтерметаліди, що не містять міді: NiBe, Ni₃Ti, Co₂Si, CoBe. Сплавами з інтерметалідним зміцненням є такі бронзи: БрНБТ; БрКБ; БрНХК. У цих бронз найвищі показники міцності.

Усі бронзи високої електропровідності, що дисперсійно тверднуть, застосовують у термічно зміцненому стані.

Їх гартують з температур 900...1000 °С, а потім піддають старінню при 440...450 °С протягом 2...6 год

Розділ 9

АЛЮМІНІЙ ТА АЛЮМІНІЄВІ СПЛАВИ

9.1. Алюміній. Основні властивості

Алюміній належить до III групи періодичної системи, порядковий номер – 13, температура плавлення – 660 °С. Алюміній – м'який метал – густина 2,7 г/см³ (Fe – 7,8, Cu – 8,94). Він кристалізується у гранецентричний кубічний ʼратці. Період ʼратки при 20 °С дорівнює 0,404 нм, атомний радіус 0,143 нм. Алюміній не має алотропічних модифікацій, має високу тепло- та електропровідність (65% від Cu). Це – хімічно активний елемент, однак він легко покривається оксидною плівкою Al₂O₃, що захищає його поверхню від подальшої взаємодії із середовищем. Питомий об'єм алюмінію та Al₂O₃ близькі, тому плівка щільна. Вона має гарне зчеплення з металом та малопроникна для усіх газів. Алюміній стійкий у багатьох органічних кислотах, але швидко розчиняється у розчинах їдких лугів.

При звичайних температурах алюміній не взаємодіє із водою, парами вологи, CO, CO₂, але з підвищенням температури реагує з ними. Енергійно взаємодіє з парами вологи при температурі більше 500 °С. Водень, що утворюється за реакцією $2Al + 3H_2O = 3H_2 + Al_2O_3$ частково розчиняється у металі.

Алюміній має високу корозійну стійкість у морській воді. Він стійкий у тих середовищах, що не руйнують захисну оксидну плівку. Специфічна властивість алюмінію – здатність поглинати нейтрони дозволяє застосовувати його в атомних реакторах. Переріз поглинення теплових нейтронів у Al – $0,2 \cdot 10^{-28}$ м²; Fe – $2,43 \cdot 10^{-28}$ м²; Ni – $4,5 \cdot 10^{-28}$ м²; Cu – $3,59 \cdot 10^{-28}$ м².

Механічні властивості відпаленого алюмінію високої чистоти $\sigma_b = 50$ МПа; $\sigma_{0,2} = 15$ МПа, $\delta = 50$ %. Холодна пластична деформація підвищує св до 150 МПа, але знижує δ до 6 %. Алюміній легко обробляється тиском, зварюється усіма видами зварювання, але його обробка різанням ускладнена.

Технічний алюміній застосовують для виготовлення ненавантажених елементів конструкцій та деталей, коли потрібні високі пластичність, гарна зварюваність, опір корозії, високі тепло- та електропровідність.

З алюмінію виготовляють кабелі, електропроводи, конденсатори, фольгу, посуд, цистерни тощо.

Металургійні комбінати виготовляють алюміній первинної плавки для деформування високої (AD04, AD4) та технічної чистоти (AD000-AD).

Постійними домішками у первинному алюмінії є залізо та кремній. Наприклад, алюміній марки AD1 містить не більше 0,3 % Si та 0,3 % Fe при сумарному вмісті домішок не більше 0,7 %. Залізо не розчиняється в алюмінії (рис. 1.9, а). Розчинність кремнію при кімнатній температурі близька до нуля, а при евтектичній температурі складає 1,65 % (рис. 9.1, б). Евтектика, що утворюється при $T_m - 577^\circ\text{C}$ у даній подвійній системі містить 12,5 % Si і складається з пластин розчину кремнію в алюмінії та з кремнію.

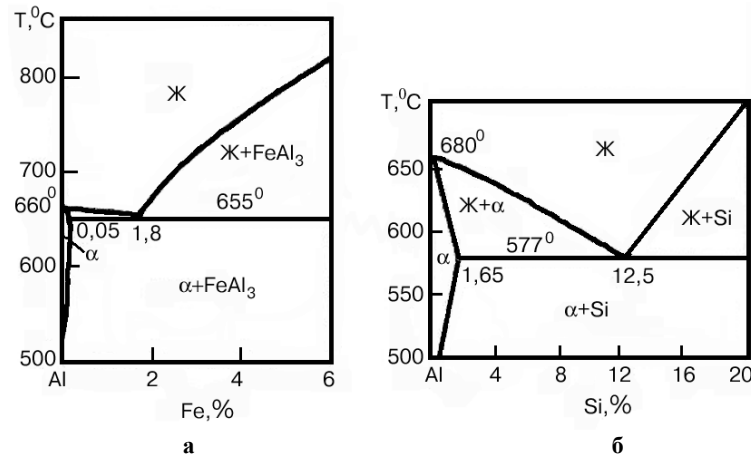


Рис. 9.1. Діаграми стану систем: а – алюміній–залізо; б – алюміній–кремній

Якщо в алюмінії одночасно наявні домішки заліза та кремнію, то утворюються потрібні проміжні фази змінного складу, що позначаються α -(Al-Fe-Si) та β -(Al-Fe-Si). Фазі α приписують формулу Fe_2SiAl_8 , а фазі β – FeSiAl_5 .

Ці фази мають форму голок чи форму "китайського шрифту", розташовуються переважно по межах зерен (рис. 9.2, а, б), істотно знижуючи пластичність алюмінію, та додають металу здатність до утворення гарячих тріщин після напівбезперервного лиття зливків.

9.2. Взаємодія алюмінію з легуючими елементами і домішками

Хоча у жодній системі на основі *легуючий елемент – алюміній* нема безперервної розчинності у твердому стані, тенденцію до більш високої розчинності виявляють елементи, що близько розташовані у періодичній системі Д. Менделєєва (табл. 9.1).

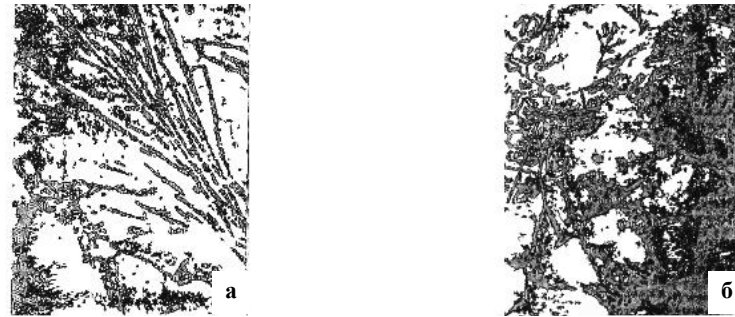


Рис. 9.2. Мікроструктури сплавів алюмінію з 2 % Fe та 2 (а) і 4 (б) % Si

Таблиця 9.1. Головні легуючі елементи в алюмінії та їх розчинність при температурі нонваріантної реакції

Метал	Температура плавлення, °C	Тип діаграми стану із сторони алюмінію	Розчинність при температурі нонваріантної реакції, % (за масою)
Літій	179	Евт. х.с.	6,77
Магній	651	Евт. х.с.	17,4
Марганець	1248	Евт. х.с.	1,4
Мідь	1083	Евт. х.с.	5,65
Залізо	1539	Евт. х.с.	0,052
Кремній	1440	Евт. без х.с.	1,65
Цинк	419,5	Евт. без х.с.	70
Берилій	1284	Евт. без х.с.	0,05
Титан	1665	Перит. х.с.	0,28
Хром	1875	Перит. х.с.	0,72
Цирконій	1852	Перит. х.с.	0,28

Примітка. Евт. – евтектичний; перит. – перитектичний; х.с. – хімічна сполука.

Елементи, що утворюють з алюмінієм подвійні системи евтектичного типу (рис. 9.3), є головними компонентами промислових алюмінієвих сплавів. З багатьма елементами алюміній утворює подвійні, потрібні та більш складні інтерметаліди, які кристалізуються з розплаву чи виділяються з твердого розчину алюмінію після гартування при відпалі та старінні.

Для подрібнення зерна у зливках і виливках, а в ряді випадків – і при зварюванні алюмінієвих сплавів, як легуючі домішки використовують титан, цирконій та бор у кількостях 0,1 %...0,3 %.

Мікродомішки цих легуючих елементів сприяють утворенню в розплаві численних метастабільних кластерних угруповань, що є активними центрами кристалізації, завдяки чому істотно подрібнюються зерна металу.

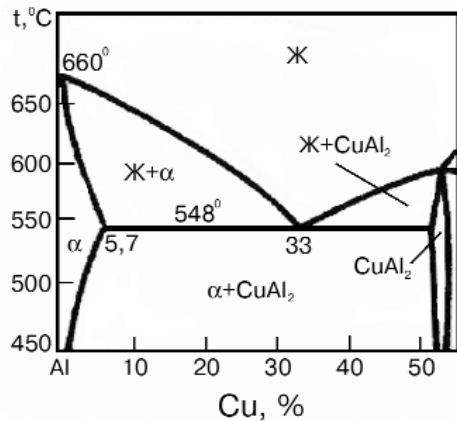


Рис. 9.3. Діаграма стану системи *алюміній–мідь*

Домішки та легуючі елементи тією чи іншою мірою зменшують електропровідність алюмінію.

Дуже підвищують електроопір алюмінію – марганець, хром, титан. Мало впливають – кремній, цинк, залізо, мідь.

Розчинність водню в алюмінії з підвищенням температури зростає і складає:

- 0,036 см³/100 г при 660 °C у твердому стані;
- 0,6 – у рідкому стані;
- 2,9 – при 1000 °C у рідкому стані.

9.3. Будова алюмінієвих сплавів у литому стані

Структура і властивості деформованих виробів з алюмінієвих сплавів багато в чому залежить від якості зливка.

Будова зливка визначається формою і розмірами зерна та його внутрішньою будовою. Зерно алюмінієвого твердого розчину являє собою дендрит, що виріс із одного центру кристалізації. Зерна за розмірами можуть бути великими чи дрібними, а за формою – рівновісними, стовпчастими і віяловими.

Внутрішня будова зерна литого металу визначається формою і розмірами первинно утворених гілок дендритів, а також формою, розмірами та розташуванням інтерметалідів. За зовнішнім виглядом зерна не можна судити про його внутрішню будову. При будь-якому розмірі зерна гілки дендритів можуть бути як тонкими, так і товстими, а інтерметаліди – дрібними чи крупними.

Чим тонші гілки (чим дрібніше розмір дендритної комірки) та чим

дрібніші інтерметаліди, що знаходяться у міждендритному просторі, тим тонша внутрішня будова.

Рівень механічних властивостей сплавів у станах після лиття та після термообробки визначається переважно внутрішньою будовою зерна і, меншою мірою, його розмірами і формою.

Чим тоншою є внутрішня будова зерна, тим вищими є і міцність і пластичність. Основний фактор, що впливає на внутрішню будову зерна – це швидкість охолодження. Чим вище швидкість охолодження, тим тонше внутрішня будова зерна і тим вище міцність та пластичність сплаву.

Вплив внутрішньої будови зерна на властивості напівфабрикатів, отриманих при високих ступенях деформації, пояснюється тим, що хімічні сполуки, які виділяються при кристалізації алюмінієвих сплавів, під час деформації подрібнюються. Кінцевий розмір після подрібнення залежить від розмірів цих сполук у литій структурі. У цьому і виявляється спадкова залежність властивостей напівфабрикатів від властивостей зливка. Чим менше ступінь деформації, тим ця спадковість яскравіше виражена.

Розмір зерна залежить від ряду факторів. Зерно подрібнюється при:

- низькій температурі лиття;
- наявності у металі неметалевих включень;
- введенні у сплав домішок тугоплавких металів, що відіграють роль штучних зародків при кристалізації;
- застосуванні вібрації.

Зерно укрупнюється:

- за умов перегрівання металу;
- при високих температурах лиття;
- при підвищенні чистоти розплаву.

Зростання швидкості кристалізації спочатку сприяє подрібненню, а згодом – його укрупненню. Цей ефект виявляється тим більше, чим менш легованим є сплав.

У результаті процесів, що відбуваються при кристалізації злиwkів та вилиwkів із алюмінієвих сплавів у реальних виробничих умовах, структура виробів виявляється незрівноваженою, характеризується дендритною ліквіацією.

До основних особливостей незрівноваженої литої структури слід віднести:

1. Нерівномірний розподіл легуючих елементів та домішок по об'єму дендритів твердого розчину. Периферійні зони дендритів

збагачені елементами, що знижують температуру плавлення алюмінію (мідь, цинк, кремній, марганець, магній) та збіднені елементами, що підвищують точку плавлення алюмінію (хром, цирконій, титан).

2. Наявність "зайвих" фаз, що не повинні утворюватись при рівноважній кристалізації, зокрема, фаз, що входять до складу незрівноважених евтектик, а також первинних інтерметалідів, що не встигли прореагувати з алюмінієвим твердим розчином за перитектичною реакцією.

3. Розташування по межах дендритних комірок фази, що взаємодіють із алюмінієм за евтектичною реакцією, а у центрі зерна комірок, що взаємодіють з алюмінієм за перитектичною реакцією.

Для отримання тонкої внутрішньої будови необхідно одержувати також дрібнозернисту структуру. Така структура зменшує схильність сплавів до утворення при литті гарячих тріщин, особливо поверхневих, підвищує пластичність при гарячій деформації.

9.4. Будова алюмінієвих сплавів після гарячої і холодної обробки тиском

Алюміній є пластичним металевим матеріалом. При виробництві виробів використовуються різні способи гарячої і холодної обробки тиском. Так, прутки, профілі, панелі, товстостінні труби виготовляють пресуванням нагрітого до 350...450 °C зливка через фільтри (матрицю) на гідравлічних пресах. Гарячим штампуванням, куванням на молотах і пресах одержують різні заготовки для деталей складної конфігурації. При виробництві листів тонкостінних труб, дроту, після попередньої гарячої деформації, заготовку піддають значній холодній деформації (прокатка або волочіння).

Пластична деформація металу не лише дозволяє одержати вироби визначеної форми, а й істотно впливає на характер зміни структури у процесі обробки, а отже, і властивості сплавів.

Алюміній і алюмінієві сплави, піддані гарячій чи холодній деформації, мають такі відмінні риси порівняно з недеформованим металом:

- кращу геометричну орієнтацію зерен та інтерметалідних частинок;
- кристали у процесі деформації змінюють свою форму, витягуючись вздовж головної осі деформації. Залежно від ступеня і схеми деформації кристали твердого розчину набувають різної форми, а саме: волокон у пресованих прутках та у дроті після волочіння, або пластин чи пластівців у прокатних листах та більш складної форми при

гарячому штампуванні, тобто форма зерен залежить від схеми деформування (рис. 9.4);.

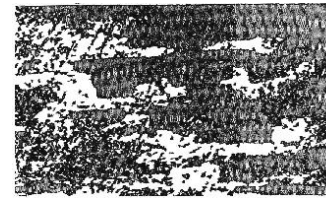


Рис. 9.4. Структура деформованого дуралюмінію – включення інтерметалідних частинок (евтектичних чи первинних) розташовуються згідно із геометричною орієнтацією зерен. Вони, як правило, розташовуються у напрямку головної осі деформації розтягання у вигляді рядків. Кристали інтерметалідів, що мають високу (порівняно із алюмінієвим розчином) твердість і низьку пластичність, не зазнають помітної пластичної деформації ні при гарячій, ні при холодній деформації. В останньому випадку можливе подрібнення та руйнування інтерметалідних частинок; певне кристалічне орієнтування зерен (текстура деформації). Ковзання при пластичній деформації по визначених кристалографічних площинах і напрямках визначає близьке кристалографічне орієнтування більшості зерен. Так, наприклад, для листів алюмінію й алюмінієвих сплавів характерна текстура прокатки (110) [112]. Це означає, що кристалографічні площини (110) більшості зерен паралельні площині листа, а напрямок [112] паралельний напрямку прокатки.

Ступінь досконалості текстури прокатки зростає зі збільшенням ступеня і температури деформації (визначається досконалість текстури рентгеноструктурним аналізом); підвищенням густини дислокацій.

У кристалічних 'ратках будь-якого полікристалічного металу у стабільному (відпаленому) стані міститься велика кількість дислокацій. Так, у відпаленому алюмінії густина дислокацій складає порядку 10^7 см^{-2} . У процесі пластичного деформування генеруються нові дислокації в металі. Густина дислокацій після холодного деформування із високими ступенями стиснення для алюмінієвих сплавів досягає $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Під час гарячого деформування (пресування, кування) в алюмінії й алюмінієвих сплавах формується субзерниста структура із середнім розміром субзерен 1...3 мкм. При гарячій деформації відбувається повернення (полігонізація) і спостерігається визначена упорядкованість у розташуванні дислокацій. Вони розташовуються у деформованих зернах у вигляді стінок та сіток, що утворюють межі субзерен.

Процес повернення при гарячій пластичній деформації призводить до анігіляції частини дислокацій, але густина їх залишається високою ($10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-2}$);

– знижену кількість мікро- і макродефектів, що виникають при литті.

У зливках, що є вихідною заготівкою для виробництва деформованих напівфабрикатів з алюмінієвих сплавів, зустрічаються такі дефекти; а саме:

- різнозернистість (за перетином);
- ліквацийна неоднорідність;
- усадочна і газова (воднева) пористість;
- оксидні та шлакові включення.

Деформований метал завжди більш щільний і однорідний, ніж литий. При пластичній, особливо гарячій, деформації зменшується дендритна ліквация, заварюються усадочні пори і пористість. Однак, частина дефектів зливка (оксидні і шлакові включення, зональна ліквация) успадковується виробом після деформування.

Після холодного і гарячого деформування алюмінієві сплави термодинамічно нестабільні. У них довільно відбуваються процеси зміни структури, що призводять до зменшення вільної енергії. До таких процесів у першу чергу належить рекристалізація. Показником стійкості деформованого металу проти рекристалізації є температура початку рекристалізації. Чим вона вища, тим стійкіший стан деформованого металу. Більш стійку і стабільну структуру порівняно із холоднодеформованим станом і, як наслідок, більш високу температуру початку рекристалізації мають гарячедеформовані метали, тому що в них уже при деформації відбувається полігонізація.

Для порівняння, температури початку рекристалізації алюмінієвого сплаву дуралюміну Д16 (Cu – 3,8...4,9 %; Mg 1,2...1,8 %; Mn 0,3...0,9 % тощо), Al, підданого деформації з однаковим ступенем (85 %), такі:

- холоднокатаний лист – 340 °С;
- гарячекатаний лист – 390 °С;
- гарячепресований прут – 500 °С.

Висока температура рекристалізації гарячепресованих напівфабрикатів є особливістю ряду алюмінієвих сплавів, легованих перехідними металами. У них температура початку рекристалізації може досягати 0,95...1 від температури солідусу. Такі високі температури рекристалізації дозволяють зберігати після термічної обробки сплавів нерекристалізовані структури гарячедеформованих напівфабрикатів.

Однак більшість сплавів, особливо гомогенні, навіть після гарячої прокатки мають цілком рекристалізаційну структуру. Рекристалізація

встигає пройти при охолодженні деформованих виробів з температури гарячої деформації.

Важливий вплив пластичної деформації на властивості металів виявляється у деформаційному зміцненні чи наклепі, при якому значно підвищується міцність і знижується пластичність.

Так, для сплаву АМг6 (Mg – 5,8...6,8 %; Mn – 0,5...0,8 %), тимчасовий опір розриву і границя текучості залежно від ступеня деформації підвищуються на 30...45 %, а відносне подовження зменшується більш ніж у 2...2,5 рази (з 25 до 8...9 %).

Основною причиною деформаційного зміцнення є підвищення густини дислокацій.

Гаряча обробка алюмінієвих сплавів тиском, за умови, що рекристалізація не відбувається у процесі деформування і охолодження, тобто зберігається підвищена густина дислокацій, зумовлює підвищення міцності гарячедеформованого металу, порівняно із міцністю литого металу.

Однак, зміцнення алюмінію й інших сплавів при холодній пластичній деформації ускладнює обробку тиском, тому в ряді випадків необхідно зменшити ефект "наклепу", що може бути досягнуто шляхом проміжної термічної обробки, а саме відпалу.

Зміцнення алюмінію й алюмінієвих сплавів при холодній деформації використовується на практиці. Необхідні механічні властивості досягаються створенням необхідного ступеня деформації сплавів, що широко застосовується при виробництві електричних дротів і листів. Такі листи і дроти називають *наклепаними* чи *напівнаклепаними* і позначаються відповідно літерами (Н) і (П), що додають до марки сплаву: АМцП, АДПН.

Про вплив холодного деформування на корозійну стійкість не можна зробити однозначних висновків. З одного боку, холодна деформація підвищує хімічну активність алюмінію і прискорює його розчинення в кислотах і лугах, тоді як, із іншого боку, швидкість міжкристалітної корозії та корозії під напругою металу знижується.

Метали після холодного і гарячого деформування відрізняються анізотропією властивостей. Механічна і корозійна стійкість деформованих напівфабрикатів у різних напрямках істотно відрізняються. Анізотропію властивостей зумовлено геометричною і кристалографічною текстурою, рядковим розташуванням інтерметалідних включень.

Найчастіше міцність, пластичність, стійкість проти корозії під

напруженням у головному напрямку деформування розтяганням виробу максимальні, а в перпендикулярному – мінімальні.

9.5. Принципи вибору режимів термічної обробки алюмінієвих сплавів

На думку І. Фрідляндера, Б. Колачова, Р. Габідуліна, Ю. Лахтіна розмаїтість структур, що можуть бути отримані у виробках з алюмінієвих сплавів після термічної обробки, є результатом різного відхилення стану сплавів від рівноважного за кімнатних температур.

Рівноважна структура промислових сплавів, у складі яких вміст легуючих елементів звичайно не перевищує 10 %, являє собою твердий розчин, що містить незначну кількість (десяті частки відсотка) легуючих елементів із включеннями інтерметалідних фаз: Al_2Cu , Al_2CuMg , Mg_2Si та більш складні сполуки. При такій структурі сплави мають низьку міцність і високу пластичність.

Нестійкою при кімнатній температурі структурою є перенасичений твердий розчин легуючих компонентів в алюмінії, концентрація яких може в десятки разів перевищувати рівноважну. При такій структурі сплави є пластичними, але дещо міцнішими, ніж у рівноважному стані.

Для досягнення максимальної міцності при задовільній пластичності необхідно одержати проміжну структуру, що відповідає початковим стадіям розпаду перенасиченого легуючими елементами твердого розчину.

Для алюмінієвих сплавів найчастіше застосовують три види термічної обробки: відпал, гартування і старіння.

9.5.1. Відпал

Алюмінієві сплави відпалюють тоді, коли необхідно ліквідувати небажані наслідки, пов'язані із незрівноваженим станом структури, при якому спостерігаються знижена пластичність, низька корозійна стійкість і недостатня деформаційна здатність.

Найбільш поширені такі різновиди незрівноважених станів алюмінієвих сплавів:

- незрівноважений стан, що характерний для литих сплавів, зумовлений вищими швидкостями охолодження металу при всіх видах фасонного лиття порівняно із швидкостями охолодження при рівноважній кристалізації. При цьому легуючі елементи і домішки розподілені нерівномірно по об'єму литих зерен, а на їхніх межах розташовуються незрівноважені інтерметалідні фази;

- незрівноважений стан, спричинений пластичною деформацією, при якій відбуваються істотні структурні зміни. Частина енергії деформування поглинається металом і вільна енергія системи підвищується;

- незрівноважений стан, що є результатом попередньої термічної обробки. Основною особливістю такого стану є наявність у сплаві пересиченого твердого розчину на основі алюмінію.

Відповідно до основних різновидів незрівноважених станів, характерних для алюмінію і сплавів, розрізняють такі різновиди відпалу: гомогенізаційний відпал зливків, рекристалізаційний відпал деформованих виробів, відпал термічно зміцнених сплавів із метою їх знеміцнення, відпал для зняття залишкових напружень.

9.5.2. Гомогенізація

Застосовується для листів, профілів тощо з метою одержання гомогенної структури, що дозволяє підвищити пластичність та поліпшити подальшу обробку тиском (пресування, прокатку тощо).

Розглянемо особливості гомогенізації на прикладі подвійного сплаву $Al + 4 \% Cu$ (рис. 9.3).

У рівноважному стані структура сплаву являє собою твердий розчин а і вторинні виділення фази Al_2Cu .

У результаті незрівноваженої кристалізації утворилася незрівноважена евтектика. Виділення по межах дендритних комірок складаються з грубих включень фази Al_2Cu .

При нагріванні до $t_{ГОМ}$ (див. рис. 9.3) і витримуванні при цій температурі евтектичні включення Al_2Cu розчиняються у твердому розчині і концентрація міді по об'єму зерен твердого розчину вирівнюється. При цьому сплав має однофазну гомогенну структуру зерен α -розчину. Температура гомогенізації повинна бути нижчою за температуру рівноважного солідусу ($t_{COЛ}$), але вищою, ніж температура повного розчинення в алюмінії легуючих елементів (t_1). Крім того, температура гомогенізації обирається нижчою від температури евтектики (t_{EB}), тому що при нагріванні вище від даної температури можливе розплавлення незрівноважених евтектик, а це супроводжується міжзеренним окислюванням і утворенням пористості, що призводить до різкого зниження міцності і, особливо, пластичності виробів.

Витримування при температурі гомогенізації має забезпечити повне розчинення незрівноважених евтектичних включень фази

Al_2Cu . Вона повинна бути тим більшою, чим грубіші ці включення, отже тривалість гомогенізації великих зливків повинна бути більшою, ніж для дрібних виробів. З огляду на те, що реальні сплави, крім міді, містять й інші легуючі елементи: магній, цинк, кремній, час витримування при гомогенізації залежатиме від їхньої дифузійної рухливості в алюмінії. Температура гомогенізації промислових сплавів коливається від 450 до 540 °С, а час витримування – від 4 до 40 годин.

Швидкість охолодження при гомогенізації не регламентується. Зазвичай зливки охолоджують або у печі, або на повітрі. Навіть при такому порівняно повільному охолодженні легуючі елементи знову виділяються із твердого розчину у вигляді вторинних інтерметалідних кристалів. Однак ці виділення набагато дрібніші, ніж евтектичні включення до гомогенізації. Крім того, вони більш рівномірно розподілені, тому пластичність сплаву залишається досить високою.

Сутність процесу гомогенізації для сплавів системи $Al-Cu$ прийнятна і для більш складних сплавів легованих крім міді, магнієм, цинком і кремнієм у різних співвідношеннях. Відмінність цих сплавів від подвійних полягає в тому, що в результаті дендритної ліквідації у складних сплавах у литому стані твердий розчин неоднорідний за вмістом не тільки міді, але й магнію, цинку та кремнію, а по межах дендритних комірок виділяється не подвійна (чи не тільки подвійна) евтектика $\alpha+Al_2Cu$, а більш складні незрівноважені евтектики.

У промислових алюмінієвих сплавах містяться також марганець, титан, цирконій, хром, що ускладнює процес гомогенізації.

Твердий розчин, що утвориться при кристалізації, містить майже весь марганець (або цирконій, титан), наявний у сплаві. При цьому твердий розчин перенасичений перехідними металами не тільки при кімнатній температурі, але й при температурах гомогенізації (450...500 °С), оскільки, навіть при цих температурах розчинність їх у твердому розчині дуже мала.

Подані у табл. 9.1 відомості свідчать, що при температурах 450...500 °С розчинність міді, магнію і марганцю є різною. Тому під час витримування при температурі гомогенізації, з одного боку, у твердому розчині розчиняються мідні магнієві інтерметаліди, а також інтерметаліди, що містять цинк і кремній. З іншого боку, із пересиченого твердого розчину, що утворився при кристалізації, виділяються дисперсні марганцеві (цирконієві, хромові) інтерметаліди.

Отже, витримування при температурах 450...500 °С зливків, до

складу яких крім міді, магнію, цинку, кремнію, входять марганець, цирконій, хром, титан та інші перехідні метали, не є у повному розумінні гомогенізацією, тому що при даній обробці відбувається і деяка гетерогенізація структури.

Так, наприклад, у сплаві Д16 (3,8...4,9 % Cu , 1,2...1,8 % Mg , 0,3...0,9 % Mn) поряд з розчиненням евтектичних включень фаз Al_2Cu і Al_2CuMg із твердого розчину виділяється дисперсний марганцевий інтерметалід, очевидно, фаза $Al-Cu-Mg$ (рис. 9.5).

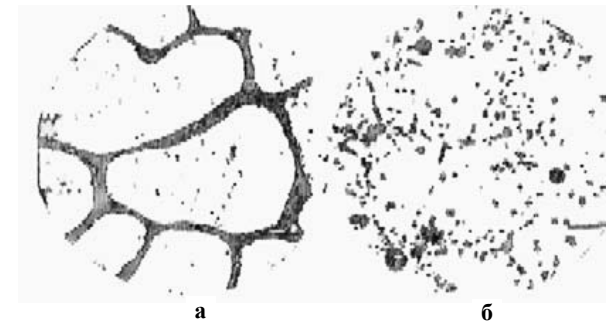


Рис. 9.5. Мікроструктура зливків сплаву Д16 з 0,4 % Mn : а – у литому стані; б – після гомогенізації при 480 °С протягом 24 год

Правильно обраний режим гомогенізації повинен забезпечити повне розчинення незрівноважених евтектичних включень інтерметалідів міді, магнію, кремнію, цинку та оптимальний ступінь розпаду легованого твердого розчину на основі алюмінію.

Гомогенізація при занадто високій температурі або занадто тривалі витримування металу при гомогенізації призводить до коагуляції продуктів розпаду твердих розчинів марганцю, цирконію, хрому в алюмінії, що знижує механічні властивості та виключає корисний вплив цих елементів на властивості сплавів.

Відсутність гомогенізації, або недостатній її ступінь, призводить до того, що більшість перехідних металів зберігаються у твердому розчині, що також знижує їх корисний вплив на властивості сплавів.

9.5.3. Рекристалізаційний відпал

Такий відпал найчастіше застосовують як проміжну обробку між операціями холодної деформації або між гарячою та холодною деформаціями. У ряді випадків рекристалізаційний відпал застосовується і як остаточна операція термообробки виробів і напівфабри-

катів, зокрема, коли вироби повинні мати помірну міцність при порівняно високих характеристиках пластичності.

Для промислових алюмінієвих сплавів після їхнього деформування температура відпалу знаходиться в межах від 300 до 500 °С, а час витримки за даної температури – від 0,5 до 2 годин.

Для алюмінієвих сплавів, що не зміцнюються термічною обробкою, швидкість охолодження при рекристалізаційному відпалі не впливає на кінцеву структуру, тому метал після витримки звичайно охолоджують на повітрі.

Для термічно зміцнюваних сплавів з метою отримання рівноважної структури швидкість охолодження до температури 200...250 °С не може перевищувати 30 °С/год. Нижче від цих температур вона може бути довільною.

9.5.4. Відпал термічно зміцнених сплавів з метою їх знеміцнення

Його застосовують тільки у тих випадках, коли вироби зміцнені гартуванням і старінням, для подальшої обробки потрібно знеміцнити, наприклад, загартовані листи перед холодним штампуванням.

Температура відпалу при цьому обирається таким чином, щоб дифузійні процеси розпаду перенасиченого твердого розчину пройшли повністю за нетривалий, зручний для практики час (1...24 год). Як правило, відпал проводять при температурах 350...450 °С.

Для того, щоб не відбувалися процеси виділення вторинних інтерметалідних фаз у процесі охолодження, необхідно вироби охолоджувати повільно до температур 200...250 °С (оскільки розчинність компонентів хоча і незначно, але відрізняється при 200 і 20 °С). У виробничих умовах застосовують швидкості охолодження, що не перевищують 30 °С/год.

9.5.5. Відпал для зняття залишкових напружень (низький відпал)

Цей відпал проводять при порівняно низьких температурах: від 200 до 350 °С, тому у металі відбувається полігонізація, а рекристалізація не встигає пройти повністю; враховуючи, що процес рекристалізації проходить у часі, можна, змінюючи час витримання, регулювати ступінь зняття наклепу від попередньої деформації, при заданій температурі відпалу. Звичайний час витримання коливається в межах від 1 до 5 годин.

При низькому відпалі спостерігається часткове знеміцнення і деяке підвищення пластичності. Його застосовують як кінцеву термообробку для забезпечення вимог споживача щодо механічних властивостей.

9.5.6. Гартування

Мета гартування – отримати в сплаві гранично незрівноважену структуру (пересичений твердий розчин з максимальним вмістом легуючих елементів). Така структура забезпечує можливість подальшого зміцнення старінням.

Гартування алюмінієвих сплавів полягає у нагріванні їх до температури, при якій хімічні сполуки розчиняються в алюмінії, витримці при цій температурі і швидкому охолодженні до кімнатної температури. В результаті – структура α -розчину, що властива температурі нагрівання, зберігається при кімнатній температурі, тому що при швидкому охолодженні розпад твердого розчину не може відбутися.

Вміст легуючих елементів у твердому розчині в десятки разів перевищує їхню граничну розчинність при кімнатній температурі.

Пересичений внаслідок гартування твердий розчин елементів в алюмінії визначає підвищення його міцності і можливість подальшого зміцнення сплаву при старінні.

Температура нагрівання під гартування повинна забезпечити якнайповніше розчинення інтерметалідних фаз в алюмінії. Якщо вміст легуючих елементів у сплаві не перевищує їх граничної розчинності при евтектичній температурі (див. табл. 9.1), то вони практично цілком можуть бути розчинені при нагріванні під гартування (при відповідних температурах граничної розчинності). Якщо вміст легуючих елементів перевищує граничну розчинність, тобто у структурі сплавів у рівноважних умовах знаходяться включення евтектичних чи первинних кристалів інтерметалідних фаз (наприклад, сплави з 10 % Cu, 20 % Mg), то повне розчинення інтерметалідних фаз неможливе. У цьому випадку температура під гартування вибирається трохи нижче (5...15 °С) від температури плавлення найбільш легкоплавкої евтектики.

Крім того, варто враховувати, що в структурі литих сплавів може бути незрівноважена евтектика – тому температура нагрівання під гартування не повинна перевищувати температуру плавлення цієї евтектики.

Витримання при температурі нагрівання під гартування має забезпечувати розчинення інтерметалідних фаз, тому воно залежить від розміру частинок та їхнього розподілу.

У деформованих виробах інтерметалідні фази знаходяться у вигляді дрібних вторинних кристалів тому, що сплав уже піддавався гомогенізації і ряду технологічних нагрівів, а у виливках – у вигляді

грубих евтектичних включень. Враховуючи це, застосовують різну тривалість витримки при температурі нагрівання під гартування: для сплавів, що деформуються, – від 1 до 10 хв, а для ливарних – від години до десятків годин.

Охолодження при гартуванні варто проводити з такою швидкістю, щоб забезпечити відсутність розпаду твердого розчину при охолодженні. У промисловій практиці практично всі алюмінієві сплави при гартуванні охолоджують у воді, в якій досягають швидкостей охолодження від 500 до 800 °C/с, що значно перевищує критичні швидкості охолодження. Дуже висока швидкість при охолодженні у воді призводить до утворення великих внутрішніх напружень, які зумовлюють жолоблення виробів (особливо різносторонніх). Для таких виробів регулюють швидкості охолодження, застосовуючи гартівні середовища із різною охолоджувальною здатністю.

При виборі охолоджуючого середовища необхідно враховувати товщину виробів, оскільки поверхневі шари виробів охолоджуються із більшою швидкістю, ніж периферійні, необхідно також враховувати прогартовуваність виробів.

9.5.7. Старіння

При старінні витримують загартований сплав при кімнатній або при відносно низьких температурах, коли починається розпад пересиченого твердого розчину, або коли у твердому розчині відбуваються структурні зміни, що передують розпаду.

Розпад твердого розчину наближає структуру сплаву до рівноважного, веде до зменшення вільної енергії системи, тобто розпад твердого розчину у загартованому сплаві є довільним процесом.

У багатьох загартованих алюмінієвих сплавах підготовчі стадії розпаду, а іноді і власне розпад, здійснюються без нагрівання і відбуваються при температурах від 0 до 30 °C.

У деяких сплавах (Al–Cu–Mn) підготовка і розпад загартованого сплаву відбуваються лише при температурах 100...200 °C. Нагрівання активізує дифузійні процеси.

Витримування загартованих сплавів у природних умовах, що призводить до зміни структури і сприяє підвищенню їхньої міцності, називається *природним (натуральним) старінням*.

Нагрівання загартованих алюмінієвих сплавів до 100...200 °C та витримування їх за даних температур від декількох до десятків годин називається *штучним старінням*.

Природне і низькотемпературне старіння пов'язані із дуже тонкими змінами структури, що не виявляються у світловому, а у ряді випадків – і в електронному мікроскопі. І тільки спеціальний метод рентгеноструктурного аналізу дозволили Гінє і, незалежно від нього, Престону вивчити і описати підготовчі стадії розпаду пересиченого твердого розчину.

Процес розпаду пересиченого твердого розчину у найбільш вивчених сплавах системи Al–Cu при підвищенні температури нагрівання або збільшенні часу витримки при постійній температурі проходить у декілька стадій. Спочатку у твердому розчині утворюються субмікроскопічні області, зони з підвищеним вмістом міді. Якщо, наприклад, у твердому розчині міститься 4 % Cu, а в хімічний сполучі Al₂Cu, що в кінцевому підсумку повинна виділитися з твердого розчину, 52 % Cu, то концентрація міді у зонах є проміжною і зростає у міру розвитку процесу. Ці зони одержали назву *зон Гінє–Престона (ГП)*. Зони ГП у сплавах Al–Cu мають пластинчасту будову або форму дисків та утворюються на кристалографічних площинах {100}. Зони ГП – це частина твердого розчину, їхня кристалічна будова є такою ж, як і у твердого розчину, але постійні кристалічні 'ратки трохи менші через підвищену концентрацію міді, атомний радіус якої є меншим, ніж в алюмінії. Ці зони ГП-1 діаметром 1...10 нм і товщиною 0,5...1 нм більш-менш рівномірно розподілені у межах кожного кристала. Тривала витримка сплавів при температурі 100 °C або кілька годин при 150 °C приводить до утворення зон ГП-2 діаметром 20...30 нм, із вмістом міді відповідним її вмісту в Al₂Cu. Розпад іще не відбувається, і процес продовжується в одній фазі – перенасиченому твердому розчині.

Витримування сплаву протягом декількох годин при температурах 150...200 °C призводить до утворення у місцях, де розташовувалися зони ГП-2, дисперсних (тонкопластинчастих) частинок проміжної θ'-фази, що за складом відповідає стабільній θ (Al₂Cu)-фазі, але яка має свою кристалічну 'ратку, відмінну від 'раток алюмінію і від 'ратки θ. Проміжною θ'-фаза називається тому, що вона легше сполучається із 'раткою алюмінію, ніж 'ратка θ-фази. Виділення фази θ' когерентно пов'язані із алюмінієм по площинах {100}.

Підвищення температури до 200...250 °C спричинює утворення стабільної фази θ (Al₂Cu). Когерентність 'раток матриці і θ-фази, що виділяється, повністю порушується, виділення фази θ (Al₂Cu) коагулюють.

Поділ процесу розпаду твердого розчину на стадії є умовним. У сплаві можуть бути одночасно зони ГП-1 і ГП-2, ГП-2 і θ' тощо.

Схема розпаду пересиченого твердого розчину, розглянута на прикладі сплавів системи Al–Cu, справедлива і для термічно зміцнених сплавів інших подвійних і більш складних систем. Відмінність полягає в тому, що в кожному сплаві є власні (одна чи декілька) зміцнювальних фаз.

Холодна пластична деформація загартованих алюмінієвих сплавів, яка збільшує густина вакансій і дислокацій у ґратках, прискорює розпад твердого розчину.

Значне зміцнення сплавів при природному і штучному старінні зумовлене тим, що зони ГП і метастабільні частинки інтерметалідних фаз є перешкодою для руху дислокацій.

Рухомі при пластичній деформації дислокації проходять через зони ГП. Однак пружні деформації, що існують навколо зон, порушення упорядкованості в розташуванні атомів при проходженні дислокації через зони ГП зумовлюють підвищення напруження, необхідного для руху дислокації, тобто підвищення границі текучості. Істотною перешкодою для руху дислокації є частинки, які відрізняються від матриці кристалічними ґратками і упорядкованим розташуванням атомів. Враховуючи, що відстань між частинками інтерметалідів при старінні зменшується, напруження, необхідні для вигину дислокації між інтерметалідами, зростають, що і призводить до підвищення границі текучості. Тому максимальний ефект зміцнення спостерігається при тих режимах старіння, за яких утворюються дисперсні, рівномірно розподілені у матриці на невеликих відстанях одна від одної інтерметалідні частинки.

Збільшення розмірів частинок і відстані між ними призводить до зниження міцності. Зміни структури алюмінієвих сплавів при розпаді пересичених твердих розчинів впливають на їх властивості (рис. 9.6).

Підвищення міцності пов'язане із першими стадіями процесу розпаду пересиченого твердого розчину, а саме: із утворенням зон ГП-1, ГП-2, виділенням проміжних метастабільних фаз. Наступні стадії старіння, що пов'язані із порушенням когерентності, виділенням метастабільних фаз, утворенням і коагуляцією стабільних фаз зумовлюють зниження міцності.

Механізми розпаду залежать від температури і часу старіння. При низьких температурах зміцнення пов'язане із утворенням зон ГП. Цей вид старіння є основним для сплавів типу дуралюміну і називається *зонним старінням* (рис. 9.6, зона 1).

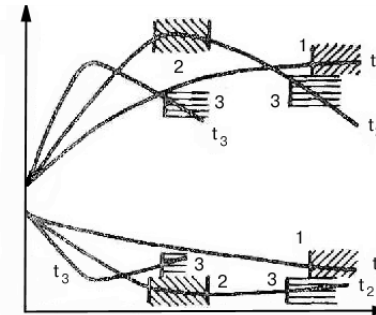


Рис. 9.6. Схема зміни механічних властивостей алюмінієвих сплавів залежно від тривалості старіння при різних температурах ($t_3 > t_2 > t_1$): 1 – зонне;

2 – фазове; 3 – коагуляційне старіння

Із збільшенням температур старіння чи часу витримування зміцнення досягається внаслідок виділення із твердого розчину метастабільних фаз, що мають з матрицею когерентні чи напівкогерентні межі. Таке старіння називається *фазовим старінням* (рис. 9.6, зона 2).

Подальше підвищення температури чи витримування сплавів при більш низьких температурах приводить до того, що утворюються виділення стабільних фаз, які мають із матрицею некогерентні межі. Коагуляція цих фаз спричинює зменшення міцності сплавів і відповідний вид старіння називається *коагуляційним старінням* (рис. 9.6, зона 3).

При зонному старінні спостерігається максимальна пластичність при достатній міцності і середніх значеннях границі текучості, але з високою чутливістю до структурних змін при можливих наступних нагріваннях.

Фазове старіння забезпечує максимальну міцність і границю текучості, але значення відносного подовження при цьому знижено і виникає небезпека корозійного розтріскування.

Коагуляційне старіння забезпечує високу корозійну стійкість, порівняно високу границю текучості, слабку чутливість до зміни властивостей при додаткових нагріваннях. Проте, відносне подовження залишається низьким, а чутливість до концентраторів напружень – високою.

Для вибору режимів старіння у виробничій практиці користуються експериментальними кривими, що характеризують залежність вимірюваної властивості від режимів старіння. Один графік характеризує залежність вимірюваної властивості від тривалості старіння при постійних значеннях температур (ізотермічні криві). На іншому наведено залежність вимірюваної властивості від температури старіння при постійній витримці (ізохори старіння).

У виробничих умовах для різних виробів залежно від необхідних властивостей застосовуються режими старіння при температурах від 100 до 250 °С з витримками від кількох годин до кількох діб.

9.5.8. Повернення при старінні

Повернення – термообробка загартованих і природно зістарених сплавів з метою їх "повернення" у свіжозагартований стан. Ця обробка застосовується, коли загартований і зістарений сплав має недостатню пластичність для проведення операцій, пов'язаних із холодною деформацією (витяжка, вигинання та ін.). У цьому випадку виріб можна перегаартувати і після гартування провести необхідну деформацію. Однак такий же результат можна одержати й обробкою поверненням при старінні, що полягає у швидкому нагріванні і короткочасному витриманні (30...120 с) при температурах 230...270 °С (залежно від сплаву) із наступним швидким охолодженням у воді. Після такої обробки структура (практично гомогенний твердий розчин) і властивості сплавів відповідають свіжозагартованому стану. Зони ГП, що знаходяться у природно зістареному сплаві, при швидкому нагріванні до 230...270 °С виявляються нестабільними і розсмокчуються на дуже короткий час. Структура сплаву стає гомогенною, але при подальшому витриманні починається розпад перенасиченого твердого розчину з утворенням стабільних виділень. Після правильно проведеної обробки на *повернення* сплав природно старіє, так само, як і після гартування. Піддають такій обробці тонкостінні вироби (6...8 мм), що нагрівають у селітряних ваннах, а охолоджують у воді.

До істотних недоліків цього методу варто віднести час витримання при заданій температурі (у секундах). Цього часу слід додержуватися дуже точно: ± 10 с, що дуже важко здійснити і контролювати.

9.5.9. Структурне зміцнення алюмінієвих сплавів

Температура рекристалізації деяких сплавів алюмінію з марганцем, хромом, цирконієм, титаном, підданих гарячій обробці тиском за визначеними режимами, перевищує температуру нагрівання під гартування. У цьому випадку гарячедеформований напівфабрикат зберігає нерекристалізованою (полігонізованою) структуру з високою густиною дислокації після гартування і старіння, що обумовлює підвищення його міцності порівняно із аналогічним рекристалізованим напівфабрикатом. Це явище за рекомендацією В. Добаткіна у металознавчій термінології одержало назву *структурного зміцнення*. Вели-

чина ефекту визначається різницею значень характеристик міцності термічно обробленого напівфабрикату з нерекристалізованою структурою й аналогічного (за ступенем деформації і термообробки) напівфабрикату з рекристалізованою структурою.

Ефект від підвищення тимчасового опору розриву і границі текучості при структурному зміцненні може досягати 40 %. Так, для сплаву Д16 (3,8...4,9 Cu, 1,2...1,8 % – Mg, 0,3...0,9 % – Mn) при рекристалізованій структурі прутки мали наступні механічні властивості: σ_B – 420 МПа; $\sigma_{0,2}$ – 300 МПа; δ – 16 %, а для нерекристалізованої відповідно: σ_B – 500 МПа; $\sigma_{0,2}$ – 430 МПа; δ – 11 %.

Найбільше структурне зміцнення виявляється у пресованих напівфабрикатах: прутки, профілі, труби. Тому це явище, стосовно до них, називають *прес-ефектом*.

Суть структурного зміцнення полягає у тому, що в результаті розпаду пересичених твердих розчинів перехідних металів в алюмінії виділяються дисперсні частинки інтерметалідів перехідних металів, що закріплюють дислокації, а це приводить до підвищення температури рекристалізації і забезпечує підвищення міцнісних властивостей. Чим більше частинок інтерметалідів перехідних металів у сплаві і чим вони дисперсніші, тим вищий ефект зміцнення.

9.6. Класифікація алюмінієвих сплавів

Для одержання алюмінієвих сплавів із різними властивостями алюміній легують іншими металами, найбільш широко як легуючі елементи застосовують кремній, мідь, магній, цинк, марганець, а останнім часом – літій. Як легувальні домішки: титан, берилій, цирконій та ін.

Найбільшого поширення набули сплави таких систем:

Al–Cu, Al–Si, Al–Mg, Al–Cu–Mg, Al–Cu–Mg–Si, Al–Mg–Si, Al–Zn–Mg–Cu.

У рівноважному стані ці сплави являють собою низьколегований твердий розчин та інтерметалідні фази: Al_2Cu (θ -фаза); Mg_2Si ; Al_2CuMg (S) Al_6CuMg_4 (T); $Al_2Mg_3Zn_3$; Al_3Mg_2 ; $MgZn$ (η) та ін.

Сплави алюмінію можна поділити на 3 групи:

- призначені для одержання напівфабрикатів (листів, плит, прутків), а також кувачів і штампувань шляхом прокатки, пресування, кування, штампування (деформівні сплави);
- ливарні, призначені для фасонного лиття;
- одержувані методом порошкової металургії спечені алюмінієві порошки (САП) і спечені алюмінієві сплави (САС).

Деформівні сплави за здатністю зміцнюватись термообробкою поділяються на сплави:

- не зміцнювані термообробкою;
- зміцнювані термообробкою.

Для позначення промислових деформівних сплавів (табл. 9.2) використовують історично сформоване літерно-цифрове і літерне маркування, причому цифри у марці найчастіше не позначають концентрацію легуючих елементів. Пізніше було введено єдине маркування із чотирьох цифр. Перша цифра у всіх марках (1) позначає основу сплаву – алюміній. Друга цифра у марці має головне значення навантаження, указуючи систему, що є основою даного сплаву: θ – технічний алюміній, 1 – система Al–Cu–Mg, 2 – системи Al–Cu–Mn і Al–Li; 3 – системи Al–Mg–Si і Al–Mg–Si–Cu, 4 – система Al–Mn, 5 – система Al–Mg, 9 – системи Al–Zn–Mg і Al–Zn–Mg–Cu. Цифри 6, 7 і 8 – резервні для можливих нових систем. Останні дві цифри у марці вказують порядковий номер сплаву. У ДСТУ 4784-74 подано традиційне літерне і, паралельно, цифрове позначення марки. Новим сплавам надають тільки цифрового позначення.

Для підвищення міцності алюмінієвих сплавів, що деформуються, крім легування, широко використовують наклеп, гартування і старіння, а також ТМО.

Відпалений стан деформованого напівфабрикату позначають літерою М (м'який), наклепаний (зміцнений при холодній деформації) – Н, після гартування і природного старіння – Т, після гартування і штучного старіння на максимальну міцність – Т₁, після гартування і перебудовування – Т₂.

У табл. 9.3 для порівняння наведені типові механічні властивості представників різних груп розглянутих нижче сплавів.

9.6.1. Термічно незміцнювані сплави, що деформуються

Сплави системи Al–Mn (промислове маркування АМц) (див. табл. 9.2) містять від 1 до 1,6 % Mn. Досить широко застосовуються у промисловості, оскільки мають більш високу порівняно з алюмінієм міцність, високу пластичність, корозійну стійкість, добре зварюються. З таких сплавів переважно роблять листову продукцію і різні труби.

Марганець утворює із алюмінієм ряд сполук. Найбільш збагачення алюмінієм сполука Al₆Mn дає з ним евтектику, що містить 1,93 % Mn, який кристалізується при температурі 658 °С. Для алюмінієвої частини діаграми стану Al–Mn характерні:

- невеликий інтервал кристалізації первинного твердого розчину на основі алюмінію (α -фази) – всього 0,5...1 °С;

Таблиця 9.2. Склад промислових деформівних алюмінієвих сплавів (інше – алюміній, домішки не вказано)

Позначення марок		Хімічний склад, %							
Літерне	Цифрове	Алюміній	Мідь	Магній	Марганець	Цинк	Залізо	Кремній	Нікель
ММ	1403	Головний компонент	0,2	0,2...0,5	1,0...1,4	0,1	0,6	1	—
АМц	1400	"	0,1	0,2	1,0...1,6	0,1	0,7	0,6	—
АМцС	1401	"	0,1	0,05	1,0...1,4	0,1	0,25...0,45	0,15...0,35	—
Д12	1521	"	0,1	0,8...1,3	1,0...1,5	0,1	0,7	0,7	—
АМг1	1510	"	0,1	0,7...1,6	0,2	—	0,1	0,10	—
АМг2	1520	"	0,1	1,8...2,6	0,2...0,6	0,2	0,4	0,4	—
АМг3С	—	"	0,1	2,7...3,6	0,0...0,6	0,2	0,5	0,5	—
АМг3	1530	"	0,1	3,2...3,8	0,3...0,6	0,2	0,5	0,5...0,8	—
А Мг4	1540	"	0,1	3,8...4,5	0,5...0,8	0,2	0,4	0,4	—
АМг4,5	—	"	0,1	4,0...4,9	0,4...1,0	0,2	0,4	0,4	—
АМг5	1550	"	0,1	4,8...5,8	0,3...0,8	0,2	0,5	0,5	—
АМг6	1560	"	0,1	5,8...6,8	0,5...0,8	0,2	0,4	0,4	—
АД31	1310	"	0,1	0,4...0,9	0,1	0,2	0,5	0,3...0,7	—
АД33	1330	"	0,15...0,4	0,8...1,2	0,15	0,25	0,7	0,4...0,8	—

Продовження табл. 9.2

Позначення марок		Хімічний склад, %							
Літерне	Цифрове	Алюміній	Мідь	Магній	Марганець	Цинк	Залізо	Кремній	Нікель
АД35	1350	Головний компонент	0,1	0,8...1,4	0,5...0,9	0,2	0,5	0,8...1,2	—
АВ	1340	"	0,1...0,5	0,45...0,9	0,15...0,35	0,2	0,5	0,05...1,2	—
Д1	1110	"	3,8...4,8	0,4...0,8	0,4...0,8	0,3	0,7	0,07	0,1
Д16	1160	"	3,8...4,9	1,2...1,8	0,3...0,9	0,3	0,5	0,5	0,1
В65	1165	"	3,9...4,5	0,15...0,3	0,3...0,5	0,1	0,2	0,25	—
Д18	1180	"	2,2...3	0,2...0,5	0,2	0,1	0,5	0,5	—
АК6	1360	"	1,8...2,6	0,4...0,8	0,4...0,8	0,3	0,7	0,7...1,2	0,1
АК8	1380	"	3,9...4,8	0,4...0,8	0,4...1,0	0,3	0,7	0,6...1,2	0,1
АК4	1140	"	1,9...2,5	1,4...1,8	0,2	0,3	0,8...1,3	0,5...1,2	0,8...1,3
АК4-1	1141	"	1,9...2,7	1,2...1,8	0,2	0,3	0,8...1,4	0,35	0,8...1,4
—	1915	"	0,1	1,3...1,8	0,2...0,6	3,4...4	0,4	0,3	—
—	1925С	"	0,1	0,8...1,4	0,0...0,5	4,3...5,5	0,4	0,4	—
—	1925	"	0,8	1,3...1,8	1,3...1,8	0,2...0,7	0,7	0,7	—
В95	1950	"	1,4...2	1,8...2,8	0,2...0,6	5,0...7	0,5	0,5	0,1
АЦпл	—	"	—	—	0,025	0,9...1,3	0,3	0,3	—

Таблиця 9.3. Типові механічні властивості деформівних алюмінієвих сплавів

Сплав	Тип напівфабрикату	Стан	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
АДЮ	Лист	М	70	30	32
АМц		М	130	50	25
АМг2		М	190	100	23
АМг6		М	340	170	19
АМг6		Н	450	350	11
Д1	Пресований профіль	Т	480	320	14
Д16		Т	520	380	13
АД31		Т1	240	190	12
АВ		Т1	380	300	12
АК6	Поковка	Т1	400	290	12
АК8		Т1	480	380	9
АК4-1		Т1	420	320	8
В95	Пресований профіль	Т1	600	560	8

– досить висока розчинність марганцю в алюмінії при евтектичній температурі 658 °С, що дорівнює 1,4 % Мп, і різке її скорочення в інтервалі 550...450 °С. У чистому алюмінії при температурі 500 °С розчиняється 0,4 % Мп, а в алюмінії з 0,1 % Fe і 0,65 % Si – всього 0,05 % Мп.

Сполука Al_6Mn може розчиняти у собі залізо, однак фаза, що утвориться, $Al_6(MnFe)$ кристалізується у формі великих пластинчастих кристалів, що погіршують ливарні і механічні властивості.

У сплавах $Al-Mn$ з домішками Si утвориться потрібна фаза – $T - Al_{10}Mn_2Si$, що утворить кистякоподібні кристали.

Сплав АМц, незважаючи на змінну розчинність марганцю в алюмінії, термообробкою не зміцнюється. При нагріванні до температури 640...650 °С і швидкому охолодженні можна одержати пересичений твердий розчин марганцю в алюмінії, що розпадається при наступних нагріваннях.

Однак розпад цього розчину не супроводжується помітним підвищенням міцності через:

- 1) відносно невисоку концентрацію марганцю у твердому розчині;
- 2) недостатню дисперсність виділень фази Al_6Mn .

Дуже висока пластичність сплаву дозволяє зміцнити його холодною деформацією. Напівфабрикати із сплаву АМц випускають у м'якому АМцМ і АМцП – напівнаклепаному стані.

Кінцева термічна обробка сплаву АМц – рекристалізаційний відпал, який проводять при температурі 450...470 °С.

При виробництві листів із сплаву АМц можливий аномальний ріст зерна під час відпалу, що пов'язано із неодноразовим проходженням

процесів рекристалізації у різних об'ємах металу, спричинених неоднорідністю структури зливка.

Легування сплаву АМц титаном у кількості до 0,1...0,15 % призводить до подрібнювання рекристалізованого зерна.

Марганець взаємодіє із алюмінієм за евтектичною реакцією, а титан – за перитектичною, внаслідок чого ці елементи сегрегують у різних напрямках: марганець збагачує периферійну зону дендритних областей, а титан – їх центр.

У результаті цього легування твердого розчину по перетину дендриту вирівнюється, що приводить до більш рівномірної деформації і рекристалізації. Рекристалізовані зерна зароджуються відразу у значній кількості центрів і виникає дрібнозерниста структура.

Сплави системи А1–Mg маркуються як АМг1 – АМг6 (див. табл. 9.2), містять від 0,4...1,6 % Мп – сплав АМг1, до 5,8...6,8 % Мп – сплав АМг6.

Сплави на основі системи А1–Mg називають *магналиями*. Чим вищий вміст магнію у сплаві, тим міцніший магналий.

У системі А1–Mg утворюються кілька хімічних сполук. Найбільш близька до алюмінію $\beta(\text{Al}_3\text{Mg}_2)$ утворює із твердим розчином на основі алюмінію евтектичну суміш. Евтектична точка відповідає 17,4 % Mg при 450 °C і близько 1,4 % при кімнатній температурі. Сплави АМг у рівноважному після охолодження стані є двофазними: $\alpha+(\text{Mg}_2\text{Al}_3)$. Але внаслідок високої стійкості твердого розчину і малої швидкості дифузії магнію в алюмінії, навіть після повільного охолодження, вони не містять надлишкових фаз і складаються тільки з α -твердого розчину.

Магній істотно зміцнює алюміній. Кожен відсоток до 11...12 % Mg підвищує міцність алюмінію приблизно на 30 МПа. Пластичність у зазначених межах після домішок магнію змінюється незначно, а потім – різко знижується. При підвищенні концентрації магнію більше 6 % різко погіршується корозійна стійкість під напругою, внаслідок утворення по межах зерен ободків виділення β -фази.

Для поліпшення властивостей сплави легують Мп у кількостях 0,2...0,8 %. У сплаві марганець наявний у вигляді дисперсних частинок фази Al_6Mn , які ускладнюють процеси, що проходять при рекристалізації. Основне призначення незначних домішок титану до 0,1 % Ті – подрібнювання зерна, що приводить до зменшення схильності сплавів до утворення тріщин при зварюванні і підвищення механічних властивостей.

Негативно впливають на властивості сплавів домішки заліза і міді. Мідь знижує корозійну стійкість і зварюваність, тому вміст міді у сплаві не повинен перевищувати 0,05...0,1 %.

Ефект від гартування і старіння сплавів невеликий і їх застосовують у відпаленому стані при температурі 350...410 °C для сплаву АМг2 і при 310...315 °C – для сплаву АМг5.

Підвищення міцності при деякому зменшенні пластичності досягає напівнаклепу (при 20...30 % обтиснення), оскільки більш високі ступені холодної деформації зумовлюють істотне зниження корозійної стійкості і пластичності.

Сплави легко обробляються тиском, добре зварюються, мають високу корозійну стійкість. Вони застосовуються для виготовлення баків для бензину, трубопроводів, витяжок, перегородок, віконних рам тощо.

Для середньонавантажених деталей конструкцій переважно використовуються сплави АМг5 і АМг6 (рами і кузови вагонів, перегородки, ліфти тощо).

9.7. Деформівні алюмінієві сплави, що зміцнюються термообробкою

Дуралюмінами називають сплави системи А1–Cu–Mg, в які додатково вводиться марганець. Запропонований у 1906 р. А. Вільмом сплав складу Cu – 4,0 %, Mg – 0,5 %, Мп – 0,5 % став засновником цієї групи сплавів. Зараз сплав позначається як Д1 (див. табл. 9.2).

Розгляд основних діаграм стану алюмінію з різними металами, що входять у сплави типу дуралюмін, показує, що структура цих сплавів повинна бути досить складною. Крім алюмінієвого твердого розчину, у структурі можуть бути наявні подвійні, потрійні та більш складні складові. Однак на практиці виявляється, що під мікроскопом при невеликих збільшеннях можна знайти тільки такі фази, як CuAl_2 (θ), рідше – фазу S системи А1–Cu–Mg, фази Mg_2Si та $\alpha(\text{Fe-Si})$. Інші складові внаслідок малої їх кількості, при невеликих збільшеннях мікроструктурно не виявляються, хоча вони і наявні у структурі сплавів.

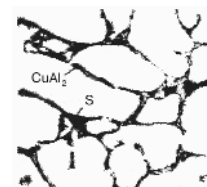


Рис. 9.7. Мікроструктура зливка дуралюмініу Д16

Структура литого дуралюмініу являє собою кристали твердого розчину на основі алюмінію, по межах зерен якого розташовані кристали, головним чином CuAl_2 , та інші сполуки. (рис. 9.7)

У литому стані дуралюмін недостатньо міц-

ний. Першою операцією, що підвищує його властивості, є обробка тиском. Обробляти тиском литий дуралюмін у холодному стані не можна через малу його пластичність. Тому, перед обробкою тиском, зливки піддають дифузійному (гомогенізаційному) відпалу при температурі 450...520 °С із витримкою від 8 до 24 годин. Під час гомогенізації частина складових переходить у твердий розчин, і сплав стає пластичнішим. Однак повної гомогенізації при цьому не досягається.

У результаті гарячої обробки тиском властивості литого сплаву значно поліпшуються.

Гаряча обробка тиском у більшості випадків є проміжною операцією, після її виконання вироби надходять на холодну обробку, в результаті якої вони набувають необхідних розмірів і форми. Під час холодної деформації збільшується міцність сплаву, що супроводжується зменшенням пластичності.

Для зняття наклепу і отримання дрібного зерна деформований сплав піддають рекристалізаційному відпалу при температурі 350...500 °С.

Зміцнення дуралюміну при термообробці після гартування і старіння досягається в результаті утворення *зон Гінґе–Престона* (зон ГП), або метастабільних фаз S' і θ' , або фаз Al_2Cu (θ) і Al_2CuMg (S). Крім Cu та Mg у дуралюмінах завжди міститься марганець, домішки заліза та кремнію. Наявність цих домішок впливає на конструкційну міцність алюмінієвих сплавів. Fe та Si утворюють у сплавах нерозчинні у твердому розчині фази: $FeAl_3$, $\alpha(Al, Fe, Si)$, $\beta(Al, Fe, Si)$, $Al_6(Mn, Fe)$ та інші. Такі сполуки мають пластинчасту, голчасту форму, знижують пластичність, в'язкість руйнування, опір розвитку тріщин. Легування сплавів марганцем зменшує шкідливий вплив домішок, оскільки пов'язує їх у фази типу $\alpha(Al, Fe, Si, Mn)$, що кристалізуються у компактній формі. Однак більш ефективним способом підвищення конструкційної міцності є зниження вмісту домішок заліза та кремнію з 0,5...0,7 % до 0,1...0,3 %, що передбачають стандартні сплави.

Вироби із дуралюміну у більшості випадків гартують із наступним природним старінням. Відмінною рисою термообробки дуралюмінів є точне дотримання рекомендованої температури нагрівання під гартування.

Дозволяється незначне $\pm 5^\circ$ відхилення від температури гартування сплаву, щоб уникнути оплавлення по межах зерен. Це пов'язано із тим, що температуру під гартування для максимального розчинення зміцнювальних фаз обирають дуже близькою, але трохи нижчою, до

температури плавлення евтектик. Так, у сплаві Д16 може бути потрібна евтектика $\alpha+\theta+S$ із температурою плавлення 506 °С, а у сплаві Д1 – потрібна евтектика $\alpha+\theta+Mg_2Si$ із температурою плавлення 514 °С.

Нагрівання під гартування до температур, вищих від допустимих меж, призведе до оплавлення легкоплавких структурних складових (евтектик) по межах зерен, що супроводжується окислюванням металу й утворенням при наступній кристалізації рідкої фази, усадочної пористості – явища перепалу. При цьому знижуються міцність від утомленості, корозійна стійкість, пластичність та міцність матеріалу.

При гартуванні дуралюмінів важливо забезпечити високу швидкість охолодження, тому що незначний розпад твердого розчину, при якому виділяються дрібнодисперсні інтерметаліди, що не впливають на механічні властивості, обумовлює підвищену схильність напівфабрикатів до міжкристалітної корозії.

Дуралюміни інтенсивно зміцнюються (після гартування) при природному старінні. Час досягнення максимальної міцності залежить від співвідношення Mg/Cu. Чим більше це співвідношення, тим повільніше йде старіння. Так, для сплавів Д1 максимальна міцність досягається через 4 доби, а для сплавів Д16, Д18 – через 6...7 діб.

Природне старіння дуралюмінів забезпечує поєднання високих значень тимчасового опору на розрив та відносного подовження (див. табл. 9.4).

Таблиця. 9.4. Механічні властивості сплавів Д1і Д16 після гартування і штучного старіння

Сплав	Напівфабрикати	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Д1	Листи	400	240	20
	Пресовані прутки	480	320	14
Д16	Листи	440	330	18
	Пресовані прутки	530	400	11

При штучному старінні тимчасовий опір на розрив практично не змінюється порівняно із природно зістареним станом, однак границя текучості значно підвищується, а відносне подовження знижується.

Штучному старінню, що приводить до більш стабільного стану сплавів, звичайно підлягають вироби зі сплавів Д16, Д18, призначені для роботи при підвищених до 150...200 °С температурах. Застосовують режим старіння при температурі 190 °С із витриманням до 12 годин.

Ці режими, підвищуючи границю текучості, не погіршують корозійної стійкості порівняно із природно зістареним станом.

Серед дуралюмінів найбільш поширені сплави Д1 та Д16, з яких виготовляють листи, дріт, штамповки, профілі.

Анодуванню (як правило, у сірчаній кислоті) піддаються будь-які напівфабрикати. У результаті на поверхні виробів утворюється більш щільна і товстіша, ніж у природних умовах, плівка Al_2O_3 , яка захищає дуралюмін від корозії.

Сплави системи $Al-Mg-Si$ (авіалі) поступаються дуралюмінам міцністю, але мають кращу пластичність у холодному і гарячому станах. Сплави маркуються АВ, АД31, АД35 (див. табл. 9.2) і містять менше легуючих компонентів (до 2 %), порівняно з дуралюмінами.

Авіаль АВ гартують при температурі 515...525 °С із охолодженням у воді та наступним природним чи штучним при 160 °С протягом 12 год старінням.

Основною зміцнювальною фазою у авіалі є сполука Mg_2Si . Корозійна стійкість авіалів після штучного старіння зменшується, тому що зростає схильність до міжкристалітної корозії.

Механічні властивості після гартування і штучного старіння в середньому складають: σ_B – 250...350 МПа; $\sigma_{0,2}$ – 200...300 МПа; δ – 11...14 %.

Перспективність використання авіалів пов'язана із поєднанням їх достатньої міцності із високою технологічністю та гарною корозійною стійкістю; сплави відрізняє задовільна зварюваність, гарна якість поверхні після анодування тощо. Із авіалів виготовляють напівфабрикати (листи, труби), що використовують для конструкцій, які повинні витримувати помірні навантаження, а також лопаті гвинтів гелікоптерів, ковані деталі двигунів тощо.

Сплави для кування і штампування системи $Al-Mg-Si-Cu$ використовують для виготовлення зливків і мають високу пластичність, середню міцність, задовільні ливарні властивості. За своєю природою вони однакові з дуралюмінами ($Al-Cu-Mg$) та з авіалями ($Al-Mg-Si$) і займають проміжне становище за складом та властивостями. Головне, чим відрізняються промислові сплави АК6 і АК8 від авіалів – це вміст міді. Сплави АК6 і АК8 (див. табл. 9.2) можна розглядати як авіалі із підвищеним вмістом міді. Водночас сплав АК8 дуже близький за складом до дуралюміну Д1, однак він містить кремній – 0,9 %...1,2 %, тому сплав АК8 іноді називають *супердуралюміном*. Зміцнювальними фазами є $W(Al-Mg-Si-Cu)$ і θ , а інколи – Mg_2Si . Максимальний ефект зміцнення сплавів з цими фазами досягається після штучного старіння. Обидва сплави гартують з

температури 520±5 °С для сплаву АК6 і 505±5 °С для сплаву АК8, штучне старіння проводять в режимі 120...170 °С – 12...15 год. Зміцнювальними фазами при старінні є сполуки Mg_2Si , $CuAl_2$ і W-фаза ($Al_xMg_5Cu_5Si_4$).

До недоліків поковок і штамповок із сплаву АК8 відносять нерівномірність структури за об'ємом й анізотропію властивостей порівняно із АК6. Обидва сплави характеризуються низькою корозійною стійкістю, тому вироби з них потрібно захищати від корозії.

Сплав АК6 (див. табл. 9.2) використовують для деталей складної форми і середньої міцності, виготовлення яких потребує високої пластичності в гарячому стані (підмоторні рами, фітинги, деталі кріплення, крильчатки тощо).

Сплав АК8 рекомендують для важконавантажених штампованих деталей (стикувальні вузли, пояси лонжеронів, лопаті гвинтів гелікоптера тощо). Сплав АК8 менш технологічний, ніж АК6.

Високоміцні сплави систем $Al-Zn-Mg$, $Al-Zn-Mg-Cu$ (див. табл. 9.2) Міцність цих сплавів (В95, 1915, 1925) досягає 550...650 МПа, але при меншій пластичності, ніж у дуралюмінів (див. табл. 9.3).

Найбільш широко у промисловості застосовується сплав В95 та більш міцний В96.

Зміцнювальними фазами в сплавах є: $\eta(MgZn_2)$; $T(Al_2Mg_3Zn_3)$; $S(Al_2CuMg)$.

Домішки марганцю і хрому поліпшують корозійну стійкість і впливають на структуру подібно до раніше розглянутих сплавів. Механізм впливу цирконію має багато спільного із впливом марганцю і хрому, однак він більш інтенсивно, ніж інші перехідні метали, підвищує температуру рекристалізації сплавів, приводить до збереження нерекристалізованої структури у пресованих і гарячедеформованих виробах після термічної обробки і цим обумовлює значне структурне зміцнення.

Позитивний вплив домішок перехідних металів на корозійну стійкість сплавів пояснюється наступним:

гетерогенізація структури, яку зумовлюють включення марганцевих, хромових, цирконієвих фаз, приводить до більш рівномірного (по зерну) розпаду твердого розчину основних компонентів (Zn, Mg, Cu) в алюмінії;

інтерметаліди перехідних металів спричиняють зміну форми зерен і впливають на характер їхніх меж. Зерна стають витягнутими у

напрямку головної деформації, що подовжує шляхи корозії, сприяє корозії по межах зерен.

Сплави гартують при температурах 460...470 °С і піддають штучному старінню при 135...145 °С протягом 16 год. При такій обробці для сплаву В95 досягають таких властивостей: $\sigma_B = 540$ МПа; $\sigma_{0,2} = 470$ МПа; $\delta = 10$ %.

Істотний недолік цих сплавів – схильність до корозії під напруженням, вони більш чутливі, ніж Д16, до концентраторів напружень і мають нижчу жароміцність.

Такі сплави найбільш широко застосовуються в авіаційній техніці для виготовлення листів, плит, профілів, труб тощо.

Листи із сплаву В95 для підвищення корозійної стійкості плакують сплавом алюмінію з 0,9...1,3 % цинку. Сплав В95 добре оброблюється різанням і зварюється точковим зварюванням. Його застосовують у літакобудуванні для навантажених конструкцій, що працюють тривалий час при температурах до 150 °С (обшивки, шпангаути, лонжерони, силові каркаси тощо).

Жароміцні сплави на основі системи Al–Cu–Mn із домішками титану, заліза, нікелю (див. табл. 9.2) розроблено нещодавно і застосовуються вони для виготовлення деталей, що працюють при температурах до 300 °С (поршні, головки циліндрів, крильчатки, обшивка надзвукових літаків тощо).

У структурі сплавів після гартування, крім перенасиченого твердого розчину і деякої кількості фаз, що не розчинилися при нагріванні під гартування, знаходяться дисперсні виділення фази Т ($Al_{12}Mn_2Cu$) та виділення титанової фази. Жароміцність сплавів визначаються, переважно, кількістю, величиною і розподілом частинок марганцевої і титанової фаз.

Корозійна стійкість цих сплавів невисока, тому для їхнього захисту застосовують плакування та анодування.

Механічні властивості сплавів після гартування при температурах 505 °С і штучного старіння – 180 °С протягом 12...18 год в середньому складають $\sigma_B = 420$ МПа; $\sigma_{0,2} = 300$ МПа, $\delta = 12$ %.

Жароміцний сплав на основі системи Al–Cu–Mg з домішками заліза і нікелю – АК4-1, середній склад якого: Cu – 2,2 %, Mg – 1,6 %, Fe – 0,8...1,4 %; Ni – 0,8...1,4 %, до 0,06 % Ti застосовують для виготовлення виробів обшивки і деталей силових агрегатів літаків, тобто деталей, що працюють при температурах 130...450 °С та знако-змінних навантаженнях.

Практично нерозчинні в алюмінії домішки нікелю і заліза трохи знижують пластичність сплавів при кімнатній температурі, але при підвищених температурах гетерогенність структури, зумовлена залізом і нікелем, поліпшує механічні властивості.

Зміцнювальною фазою у сплаві є $S(Al_2CuMg)$. Залізо і нікель входять до складу включень фаз Al_9FeNi та Al_6Cu_3Ni , збільшують опір сплаву пластичному деформуванню. Титан у сплаві АК4-1 є модифікуючою домішкою.

Сплав піддають гартуванню при температурі 530 °С і старінню – при 190...200 °С протягом 12...24 год. Після старіння сплав має рекристалізовану структуру. Механічні властивості сплаву АК4-1 після гартування і штучного старіння в середньому складають при 20 °С $\sigma_B = 400$ МПа, $\sigma_{0,2} = 350$ МПа, $\delta = 12$; при 250 °С – $\sigma_B = 300$ МПа, $\sigma_{0,2} = 180$ МПа $\delta = 18$ %.

Сплави АК4 і АК4-1 характеризуються низькою корозійною стійкістю і схильні до міжкристалітної корозії, тому під час виготовлення напівфабрикатів потрібно вжити всіх заходів захисту від корозії.

У структурі сплаву АК4-1 значний об'єм належить нерозчинній інтерметалідній фазі Al_9FeNi (до 12 %). Ця фаза позитивно впливає на характеристики жароміцності, різко знижує в'язкість руйнування. Тому сплав АК4-1 для виробів, що працюють при нормальній температурі і призначені на тривалий ресурс роботи, не застосовуються.

9.8. Ливарні алюмінієві сплави

Ливарні сплави, крім гарних фізико-хімічних і механічних властивостей (невелика питома вага, значна теплопровідність, малий коефіцієнт термічного розширення, висока стійкість проти корозії, здатність до обробки різанням, порівняно висока твердість, в'язкість і опір утомі), повинні також мати добру здатність заповнювати форми при литті, тобто повинні мати достатню рідкотекучість, давати, по можливості, невелику усадку і ліквіацію. Для цих сплавів ливарні властивості є вирішальними. Часто у виробництві допускають зниження інших властивостей для підвищення ливарних якостей.

У роботах А. Бочвара і І. Новікова встановлені зв'язки між ливарними властивостями сплавів та характером взаємодії компонентів у них (типом діаграм стану). На рис. 9.8 наведено у вигляді діаграм *склад-властивості* основні залежності між ливарними властивостями і складом сплавів.

Подані характеристики показують, що оптимальні ливарні властивості, а саме: гарне заповнення форми, велику герметичність і відсутність "гарячих" усадочних тріщин, мають сплави, близькі за складом до евтектичного, і такі, що кристалізуються у вузькому інтервалі температур. Однак відомо, що всі існуючі легкі ливарні сплави, крім силумінів, досить далекі за складом від чистих евтектик.

Чисті евтектики на алюмінієвій основі мають, як правило, як другу фазу крихкі інтерметалідні сполуки, що надають високу крихкість сплавам. Алюмінієво-кремнієві сплави евтектичного типу у нормальному стані також крихкі, і тільки модифікуванням цих сплавів вдається знизити їхню крихкість і одержати достатні механічні властивості.

Отже, евтектичні сплави мають оптимальні ливарні властивості і мінімальну схильність до внутрішніх дефектів, але, через крихкість евтектик, недостатні механічні властивості евтектик. Сучасні ж ливарні сплави з малою кількістю евтектик при литті із них нескладних деталей і зразків мають необхідні механічні властивості, але вони достатньо пористі. При відливанні складних за формою великих деталей із різкими переходами від тонких до товстих перерізів, відсутність гарних ливарних властивостей призводить до невиконання вимог щодо механічних властивостей готових виробів.

Можливі різні шляхи для усунення цих суперечностей і одержання сплавів із гарними ливарними властивостями та високими механічними показниками у готових виробах, що містять, однак, значну кількість недефіцитних металів.

По-перше, можна застосовувати, як це зроблено для силумінів, відповідні модифікатори і цим досягти подрібнення крихкої складової в евтектиках та збільшення їх пластичності.

Другим шляхом слід вважати зміну технологічних процесів при литті і, отже, забезпечення необхідних властивостей сплавів.

Як ливарні широко розповсюджені сплави на основі систем Al-Si (подвійні і більш складні), для яких характерні незначний температурний інтервал кристалізації і високі ливарні властивості. Для фасонного лиття застосовують сплави на основі систем Al-Si-Mg, Al-Si-Cu, Al-Cu, Al-Mg та інші компоненти (табл. 9.5).

Порівняно із деформованими, складні за складом ливарні алюмінієві сплави мають більш високий вміст легуючих елементів, тугоплавких домішок.

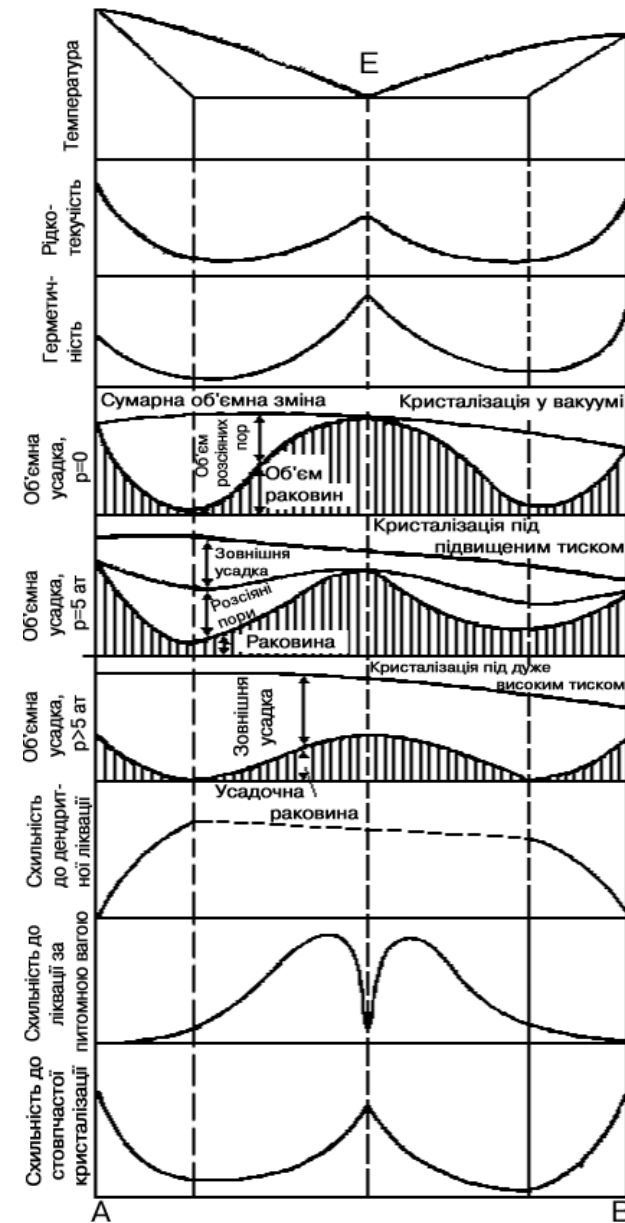


Рис. 9.8. Залежність ливарних властивостей сплавів від їх складу

Таблиця 9.5. Марки та хімічний склад ливарних алюмінієвих сплавів
Масова частка, %

Група сплаву	Марка сплаву	основних компонентів						домішок не більше		
		магнію	кремнію	марганцю	міді	титану	нікелю	алюмінію	заліза	З, В, К, Д
1 Сплави на основі системи алюміній–кремній–магній	AK12 (AJ12)	0,1...0,2	11...13,5	0,1...0,5				Основа	0,7	1 1,5
	AK13 (AK13)	0,2...0,4	8...11	0,2...0,5				Основа	0,9	1 1,1
	AK9 (AK9)	0,17...0,3	8...10,5	0,2...0,5				Основа	0,9	1,2 1,3
	AK9ч (AJ14)	0,23...0,3	9...10,5	0,2...0,35		0,15		Основа	0,6	0,9 1
	AK9тч (AJ14-1)	0,35...0,55	6,5...8,5			0,3	берилію 0,15...0,4	Основа	0,3	0,3 0,3
	AK8л (AJ134)	0,2...0,5	6...8	0,2...0,6				Основа	1,1	1,2 1,3
	AK7 (AK7)	0,2...0,4	6...8					Основа	0,6	1 1,5
	AK7ч (AJ19)	0,25...0,4	7...8			0,15		Основа	0,3	0,4 0,5
	AK7тч (AJ19-1)	0,1...0,5	9...11	0,3...0,6			сурми 0,1...0,25	Основа		1,2
	AK10Cu (AK10Cu)	0,35...0,6	4,5...5,5	1...1,5				Основа	0,6	1 1,5
2 Сплави на основі системи алюміній–кремній–мідь	AK5M (AJ15)	0,4...0,55	4,5...5,5	1...1,5		0,15		Основа	0,3	0,4 0,5
	AK5Mч (AJ15-1)	0,2...0,8	4...6	0,2...0,8	1,5...3,5	0,2		Основа	1	1,3 1,3
	AK5M2 (AK5M2)	0,2...0,5	4,5...6,5	6...8				Основа	1,2	1,2 1,3
	AK5M7 (AK5M7)	0,3...0,45	5,5...6,5	1,8...2,3		0,2		Основа	0,6	0,6
	AK6M2 (AK6M2)	0,3...0,5	7,5...9	0,3...0,5	1...1,5	0,3		Основа	0,7	0,8 0,9
	AK8M	0,2...0,5	3,5...6	0,2...0,6	2...5	0,2		Основа	1	1,2 1,4
	AK5M4 (AK5M4)	0,2...0,5	7,5...10	2...4,5				Основа		1,3
	AK8M3 (AK8M3)									

Продовження табл. 9.5

Група сплаву	Марка сплаву	Масова частка, %							домішок не більше		
		основних компонентів							алюмінію	заліза	З, В, К, Д
		магнію	кремнію	марганцю	міді	титану	нікелю	бору			
	AK8M3ч (BAJ18)	0,2...0,45	7...8,5	цинку 0,5...1	2,5...3,5	0,25		0,005...0,1 берилію	Основа	0,4	0,4 0,4
	AK9M2 (AK9M2)	0,2...0,8	7,5...10	0,1...0,4	0,5...2	0,05...0,2		0,05...0,25	Основа		1 1,2
	AK12M2 (AK11M2, AK12M2, AK12M2p)		11...13		1,8...2,5	заліза 0,6...1			Основа		
	AK12MMгH (AJ130)	0,8...1,3	11...13		0,8...1,5		0,8...1,3		Основа	0,6	
	AK12M2MгH (AJ125)	0,8...1,3	11...13	0,3...0,6	1,5...3	0,05...0,2	0,8...1,3		Основа	0,8	
	AK21M2, 5H2, 5 (BKЖЛС-2)	0,2...0,5	20...22	0,2...0,4	2,2...3	0,1...0,3	2,2...2,8 хрому		Основа	0,9	
	AM5 (AJ19)			0,6...1	4,5...5,3	0,15...0,35	0,2...0,4		Основа	0,2	0,3
	AM4, 5Кд (BAJ110)			0,35...0,8	4,5...5,1	0,15...0,35	кадмію 0,07...0,25		Основа	0,15	0,15

3
Сплави на основі системи алюміній–мідь

Продовження табл. 9.5

Група сплаву	Марка сплаву	Масова частка, %						домішок не більше			
		основних компонентів						заліза			
		магнію	кремнію	марганцю	міді	титану	нікелю	алюмінію	З	В	Д
4	АМг4К,5М (АМг4К1, 5М1)	4,5...5,2	1,3...1,7	0,6...0,9	0,7...1	0,1...0,25	берилію 0,002...0,004	Основа	0,5	0,4	0,5
	АМг5К (АЛ13)	4,5...5,5	0,8...1,3	0,1...0,4		0,05...0,15		Основа	0,3	0,4	0,5
	АМг5Мц (АЛ28)	4,8...6,3	0,4...1			0,05...0,15		Основа	0,2	0,2	
	АМг6л (АЛ23)	6...7	широконію 0,05...0,2	берилію 0,02...0,1		0,05...0,15		Основа	0,05	0,05	
	АМг6лч (АЛ23-1)	6...7	широконію 0,05...0,2	берилію 0,02...0,1		0,05...0,15		Основа	0,2	0,2	0,2
	АМг10 (АЛ27)	9,5...10,5	широконію 0,05...0,2	берилію 0,02...0,1		0,05...0,15		Основа	0,05	0,05	0,05
5	АМг10ч (АЛ27-1)	9,5...10,5			берилію 0,05...0,15	0,05...0,15	широконію 0,05...0,2	Основа	0,5	1	1,2
	АМг11 (АЛ22)	10,5...13	0,8...1,2			0,05...0,15	берилію 0,03...0,07	Основа	0,5	0,2	0,9
	АМг7 (АЛ29)	6...8	0,5...1	0,25...0,6				Основа	0,7	1,2	1,5
	АК7Ц9 (АЛ-11)	0,1...0,3	6,0...8	цинку 7...12		цинку 5...7	заліза 0,3...1	Основа			
	АК9Ц6 (АК9Ц6р)	0,3...0,5	8...10	0,1...0,6	0,3...1,5			Основа			
	АЦ4Мг (АЛ24)	1,5...2	0,2...0,5	цинку 3,5...4,5		0,1	0,2	Основа	0,5		

9.8.1. Вплив умов плавки й обробки алюмінієвих ливарних сплавів на їхню структуру і властивості

При плавці алюмінієвих сплавів відбувається насичення розплаву газами, виникнення неметалевих включень, оксидних плівок, шлаків. Неметалеві включення, не тільки знижують механічні властивості виливків, але й погіршують їхню герметичність, корозійну стійкість, оброблюваність різанням та інші характеристики.

Забруднення алюмінієвих сплавів неметалевими включеннями зумовлене високою хімічною активністю самого алюмінію і деяких легуючих елементів, що входять до складу сплавів, а джерелами забруднення є атмосфера пічного простору, пари води, матеріали тигля і плавильного інструменту, оксиди, що входять до складу футерівки печей.

При взаємодії розплаву із газами і парами води одночасно проходять процеси окислення поверхні розплаву з утворенням оксидної плівки та насичення розплаву газами (переважно – воднем).

Щільна оксидна плівка на поверхні розплаву алюмінієвих сплавів (за винятком сплавів типу магнелій) складається, як правило, із безводного оксиду γ – Al_2O_3 , стійкого при температурах до 950 °С. Однак ця сполука має високу гігроскопічність і не може повністю захистити сплав від насичення його воднем.

Основним джерелом насичення сплавів воднем є пари води, вміст яких у повітрі коливається від 3...5 г/м³ взимку і до 18 г/м³ влітку. Велика кількість водяної пари утворюється у процесі плавки при використанні вологих, не просушених шихтових матеріалів і флюсів. Атомарний водень, що виникає при взаємодії алюмінію й інших елементів з водяною парою, легко дифундує у розплав, утворює в ньому стійкі комплекси з оксидом алюмінію. Розчинність водню в алюмінії збільшується з підвищенням температури і може досягати 2,5 см³/100 г. Насиченню розплаву воднем сприяє також застосування лігатур, що містять гідридуотворюючі метали Ti, Zn та інші.

Переважає насичення розплаву воднем (до 90 %) пояснюється тим, що він має найменший, порівняно з іншими газами, атомний діаметр, що полегшує дифузію атомів водню у товщу розплаву. Розчинність інших газів у алюмінії незначна.

При плавці алюмінієвих сплавів, що містять понад 1 % магнію, відбувається сильне окислювання поверхні розплаву. Це пояснюється тим, що оксидна плівка на поверхні розплаву містить багато оксиду магнію MgO, оскільки магній має більшу спорідненість із киснем, ніж

алюміній. Пориста пухка плівка оксиду магнію не здатна уберегти розплав від контакту з атмосферою й окислювання. Захист від окислювання здійснюється введенням у сплав невеликої кількості берилію (0,01...0,07 %), щоб утворити на його поверхні щільну берилієво-магнієву оксидну плівку. Іншим способом захисту розплавів від окислювання є застосування рафінуючих факторів, які складаються із суміші галогідних солей лужних і лужноземельних металів та фтористих солей. Ці флюси не тільки захищають сплав від окислювання, але й сприяють його дегазації й очищенню від оксидних включень.

9.8.2. Рафінування ливарних алюмінієвих сплавів

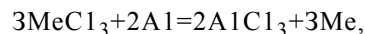
Рафінування є необхідною технологічною операцією виробництва ливарних алюмінієвих сплавів і має на меті запобігти забрудненню сплавів неметалевими включеннями.

Адсорбційні методи рафінування побудовано за наступною принциповою схемою: введення у розплав чи утворення у ньому рафінуючого газу, адсорбція рафінуючим воднем неметалевих включень і видалення їх із розплаву при спливанні на поверхню. До адсорбційних методів належать: рафінування інертними газами, хлористими солями і флюсами.

Рафінування інертними газами. Як рафінувальні інертні гази використовують азот, аргон і гелій. При цьому газ пропускають знизу через всю товщу розплаву; у пузирі газу дифундує водень, що знаходиться в розплаві. Спливаючі, пузирі зустрічають на своєму шляху зважені неметалеві включення і виносять їх на поверхню. У такий спосіб відбувається одночасне очищення сплаву від розчиненого водню та від неметалевих включень.

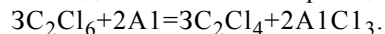
Рафінування хлористими солями. Рафінувальними є солі $ZnCl_2$, $MnCl_2$, C_2Cl_6 , $AlCl_3$ тощо, які легко розкладаються чи випаровуються.

Рафінувальна дія солей $ZnCl_2$ і $MnCl_2$ базується на їх реакції з алюмінієм



в результаті якої утворюється газоподібний хлористий алюміній, а відновлений цинк чи марганець переходить у розплав.

Гексахлоретан (C_2Cl_6) застосовують як рафінувальну сіль, яка має деякі переваги порівняно із хлористим цинком і марганцем; він негігроскопічний, при взаємодії із розплавленим алюмінієм має більшу газотвірну здатність, взаємодіє із алюмінієм за реакцією:



Однак, газоподібний тетрахлоретиле C_2Cl_4 , що утворюється у вигляді великих, швидко спливаючих пузирів, утруднює дифузію у нього водню в розплаві і знижує ефект рафінування порівняно із хлором. Тому гексахлоретан (0,5...1,0 % від маси шихти) вводять у розплав у декілька прийомів. Температура рафінування гексахлоретаном становить 730...750 °C.

Рафінування флюсами. Рафінувальні флюси захищають сплави від впливу атмосфери печі, сприяють очищенню від оксидних включень і дегазують їх. Дія рафінувальних флюсів полягає в тому, що вони здатні адсорбувати до 10 вагових % оксиду алюмінію і розчиняють його до 1 %, при цьому вводиться також і водень, що утворює комплекси з оксидом алюмінію.

Рафінувальні флюси повинні бути легкоплавкими, мати гарну рідкотекучість і високий поверхневий натяг. Ці вимоги задовольняються правильним підбиранням компонентів, що входять до складу флюсових сумішей. Хлористий натрій і калій у співвідношенні 1:1 утворюють легкоплавку евтектику, фтористий натрій збільшує поверхневий натяг. Кріоліт Na_3AlF_6 сприяє адсорбції і розчиненню оксиду алюмінію. У сплавах з підвищеним вмістом магнію оксидна плівка складається, переважно, із оксиду магнію, на яку кріоліт не має адсорбуючого впливу. Для рафінування цих сплавів використовують флюс, що містить карналіт ($MgCl_2 \cdot KCl$), оскільки хлористий магній добре адсорбує оксид магнію.

Флюси (табл. 9.6) у кількості 2...3 % від ваги шихти засипають на поверхню лусочок відразу після завантаження їх у піч. Флюс періодично додають у міру його випаровування.

Таблиця 9.6. Модифікатори для алюмінієво-кремнієвих сплавів

Модифікатор	Хімічний склад, %				Температура модифікування, °C
	NaF	NaCl	KCl	Na_3AlF_6	
Подвійний	67	33	-	-	800...820
Потрійний	25	62,5	12,5	-	725...740
Універсальний флюс № 1	60	25	-	15	800...820
Універсальний флюс № 2	40	45	-	15	750...780
Універсальний флюс № 3	30	50	10	10	720...740

Особливу групу складають універсальні флюси, що одночасно здійснюють захисний, рафінувальний і модифікуючий вплив на сплави.

Адсорбційні методи рафінування характеризуються одним загальним недоліком, а саме: рафінуючі гази і флюси практично не

можуть охопити весь обсяг розплаву й очищують тільки ті ділянки, через які проходять гази, чи ділянки, де розплав контактує із флюсом.

Більш активними, порівняно із адсорбційними, є неадсорбційні методи рафінування. Вони базуються на фізичних процесах, коли досягається порушення рівноваги системи *метал–шлак–газ* по всьому обсягу розплаву.

До умов, що полегшують зародження і спливання пузиря водню, відносять: зменшення зовнішнього тиску на розплав, поверхневого натягу і в'язкості розплаву. Тому вакуумування доцільно проводити при температурах 730...760 °C із застосуванням рафінуючого флюсу. Флюс адсорбує і розчинює оксид алюмінію із одночасним видаленням водню, а також знижує поверхневий натяг розплаву. З підвищенням температури в'язкість зменшується, що полегшує спливання пузирів водню.

Вакуумування сплаву перед заливанням відбувається в спеціальній камері, у якій, за допомогою вакуумнасоса підтримується розрідження 1...10 мм рт. ст. Час вакуумування, залежно від забруднення сплаву, становить 10...15 хв.

Порівняно із іншими методами, метод вакуумування алюмінієвих сплавів має такі переваги: забезпечує найбільш повне очищення сплавів; дає можливість рафінувати сплави після модифікування; сприяє покращенню умов праці у ливарних цехах.

Обробка сплавів ультразвуком та інші методи рафінування. При проходженні ультразвукових хвиль у розплаві виникають пружні коливання частинок сплаву. Швидкість зворотно-поступального руху окремих частинок, внаслідок інерції, буде різною, що призводить до тимчасового розриву суцільності і утворення мікропорожнин із глибоким вакуумом. У ці порожнини спрямовуються розчинені у сплаві гази, із утворенням молекул та газових пузирів. При зворотному русі частинок відбувається стиснення газів, однак молекулярний водень у розчин не переходить. При наступних розривах суцільності розплаву відбувається зростання уже утворених пузирів, що досягають критичного розміру, спливають і віддаляються в атмосферу.

При ультразвуковій обробці розплаву, одночасно з рафінуванням відбувається подрібнення модифікуючих домішок, що сприяє підвищенню механічних властивостей сплавів за рахунок збільшення центрів кристалізації.

Практика окремих заводів показує, що гарний ефект дегазації досягається застосуванням комбінованих методів рафінування,

наприклад поєднанням вакуумування із адсорбційним методом дегазації (флюсом або солями), одночасним вакуумуванням і ультразвуковою обробкою.

9.8.3. Модифікування алюмінієвих сплавів

Метою модифікування є зміна структурних складових сплавів (їхньої форми чи розмірів) для підвищення їхніх механічних й інших властивостей. Залежно від природи модифікаторів, що вводяться у розплав, можна досягти значного подрібнення зерен твердого розчину основи сплаву, первинних кристалів інших фаз чи евтектики.

Усі модифікатори поділяють на дві основні групи. Модифікатори першої групи утворюють у розплаві високодисперсні, іноді колоїдні суспензії. Частинки цієї суспензії є готовими зародками, навколо яких при відповідних умовах починається кристалізація фази, ізоморфної модифікатору. Модифікатори цієї групи збільшують кількість центрів кристалізації і сприяють подрібненню структурних складових.

Модифікатори другої групи, стосовно зростаючих кристалів, є поверхнево-активними речовинами. Адсорбуючись на поверхні зростаючих граней, вони зовсім уповільнюють чи припиняють зростання кристалів у деяких напрямках. При цьому змінюються не тільки розміри, але й форма фаз, що кристалізуються.

Модифікування є необхідною технологічною операцією для сплавів з високим (більше 6 %) вмістом кремнію, якщо він кристалізується у складі подвійної евтектики α +Si. Грубі, пластинчасті форми частинки кремнію знижують механічні властивості сплавів, особливо їхню пластичність (рис. 9.9). Для модифікування евтектики застосовується натрій, що вводиться у сплав із суміші солей. При оптимальному вмісті натрію у сплаві (0,01...0,03 %) кремній

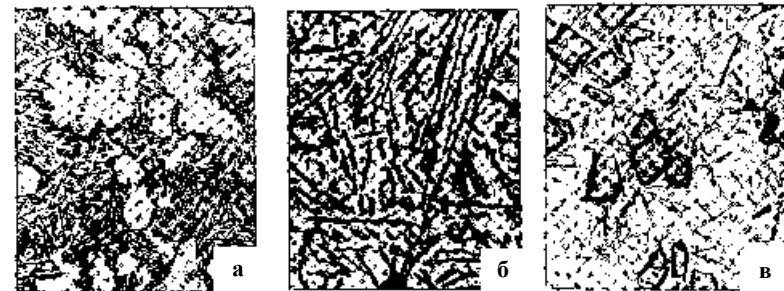


Рис. 9.9. Мікроструктури немодифікованих силумінів: а – доевтектичного; б – евтектичного; в – заевтектичного

кристалізується у вигляді дрібних округлих частинок, що сприяє підвищенню механічних властивостей сплаву (рис 9.10).

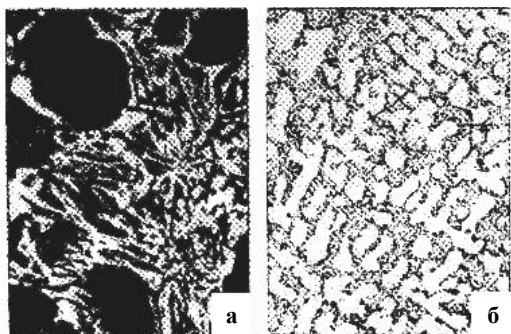


Рис. 9.10. Мікроструктури доєвтектичного силуміну АК9ч, модифікованого натрієм: а – растрова електронна; б – світлова

Під впливом натрію кремній кристалізується в евтектиці у вигляді дуже розгалуженого скелету з тонкими гілками волокнистої форми, які найбільш чітко виявляються за допомогою растрового електронного мікроскопа після вибіркового витравлювання шліфа алюмінієвого твердого розчину (рис. 9.10, а). Перерізи цих гілок на площині шліфа під світловим мікроскопом у середині евтектики мають глобулярний або точковий вигляд (рис. 9.10, б).

Великі темні (рис. 9.10, а) та світлі (рис. 9.10, б) ділянки округлої форми – це перерізи гілок дендритів первинного α -твердого розчину кремнію в алюмінії у доєвтектичному силуміні. Натрій не впливає на форму та розміри первинних кристалів.

До останнього часу природа модифікування точно не встановлена. Одна з останніх гіпотез зводиться до наступного: атоми натрію адсорбуються на поверхні зростаючого кремнію та сприяють утворенню на ній великої кількості двійників, котрі і впливають на розгалуження кремнію в евтектичних колоніях.

Склад модифікуючих флюсів для алюмінієво-кремнієвих сплавів наведено в табл. 9.6.

Застосування (подвійного й універсального № 1) тугоплавких флюсів вимагає значного перегріву сплаву, що призводить до підвищення газонасиченості сплавів, тому їх доцільно використовувати тільки у двох випадках: при литті деталей зі сплаву із підвищеним вмістом кремнію (АК12), коли потрібна найбільша модифікуюча активність флюсу, а також при литті великогабаритних тонкостінних деталей, які виливають при високих температурах.

У всіх інших випадках рекомендуються використовувати флюси зі зниженою температурою плавлення.

Як модифікатор замість натрію більш вигідно використовувати домішки Sr . Під впливом цієї домішки кремній кристалізується у евтектиці у вигляді тонкорозгалужених дендритів. Модифікуючий вплив домішки стронцію, порівняно із натрієм, не зникає при переплавці, тому Sr можна вводити у силумін при його виплавці на металургійному заводі.

Оскільки підвищення механічних властивостей при модифікуванні пов'язано зі зміною форми кремнію в евтектиці, то чим більше евтектики в силуміні, тим більший вплив модифікування на його властивості. При вмісті кремнію в силуміні менше 5 % модифікування звичайно не використовують.

Перехід від пластинчастої до волокнистої форми кремнію в евтектиці силуміну відбувається також при збільшенні швидкості кристалізації.

У структурі заєвтектичних силумінів, що містять більше 13 % кремнію, спостерігаються великі, тверді і тендітні частинки первинного кремнію, які виділяються до початку кристалізації евтектики. Наявність у структурі первинного кремнію негативно позначається на механічних властивостях сплавів, оскільки великі частинки кремнію неправильної форми є концентраторами напружень. Крім того, ускладнюється обробка різанням і погіршується якість оброблених поверхонь, особливо різбових.

Для модифікування високкремнієвих сплавів застосовується фосфор, який вводять у розплав за допомогою лігатури *мідь-фосфор* (8...10 % Р) чи застосовують флюс (20 % червоного фосфору, 70 % хлористого калію і 10% фторцирконату калію).

Сплав перед модифікуванням перегрівають до 780...820 °С. Фосфористу мідь попередньо подрібнюють і завантажують разом із основною шихтою. Флюс, що містить фосфор, вводять у розплав окремими порціями за допомогою "дзвіночка".

Відзначимо, що обробка фосфором сприяє подрібнюванню тільки первинного кремнію, тоді як форма і розміри частинок кремнію, що входять до складу евтектик, залишаються без змін. Одночасна обробка фосфором і натрієм (для модифікування евтектичного кремнію) не дає позитивних результатів, оскільки при цьому утворюється стійка сполука Na_3P і ефект модифікування первинного кремнію значно знижується. Найбільший ефект модифікування досягається при

одночасному введенні (0,05...0,08 %) сірки та фосфору. На рис. 9.11, а, б показана мікроструктура заевтектичного силуміну до і після обробки розплавом модифікаторами. Спостерігається подрібнювання первинного кремнію (великі частинки на рис. 9.11, а) і голчастих частинок кремнію, що входять до складу евтектики.

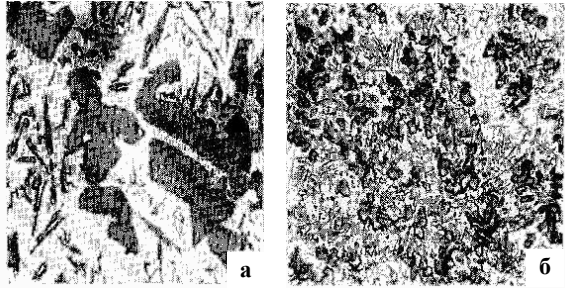


Рис. 9.11. Мікроструктури заевтектичного силуміну: а – до обробки; б – після обробки сіркою та фосфором (0,05...0,08 %)

Повторне переплавлення сплаву, модифікованого фосфоромісткими речовинами не знімає ефекту модифікування.

Проведені останнім часом в НТУУ "КПІ" фундаментальні і прикладні дослідження щодо вивчення впливу мікролегуювання титаном, вуглецем, бором, обробкою розплавом азотомісткими дисперсними тугоплавкими частинками переконливо показали, що за рахунок активного впливу на формування структури як первинних, так і вторинних алюмінієвих ливарних сплавів у процесі кристалізації, так і за рахунок оптимізації та вибору раціональних методів їхньої термічної обробки можна досягати істотного підвищення механічних, технологічних і експлуатаційних властивостей сплавів.

9.9. Особливості плавки сплавів різних систем

Технологічний процес готування сплавів складається з ряду операцій, а саме: підготовки плавильного устаткування й інструменту, завантаження шихти, розплавлення, рафінування та ін. Одержання якісного сплаву залежить від правильного проведення всіх технологічних операцій, особливо від визначення найбільш ефективних параметрів (температури та тривалості) плавки і рафінування.

Завантаження і розплавлення шихтових матеріалів проводять у визначеній послідовності. Спочатку завантажують алюміній, великих розмірів відходи чи чушки попередньо виплавлених сплавів, при цьому забезпечують їх щільне укладання. Після розплавлення перших

порцій шихти вводять лігатури і, в останню чергу, такі елементи, як магній і цинк. При використанні у шихті великої кількості лігатур найбільш тугоплавкі з них варто вводити порціями в останню чергу, щоб розчинити в розплаві. При цьому необхідне ретельне перемішування до повного розчинення кожної порції.

Плавка силумінів. Промислові сплави на основі системи алюміній–кремній поділяються на дві групи. До першої належать сплави, що містять більше 6 % кремнію; до другої – сплави, що містять менше 6 % кремнію, і як легувальну домішку – мідь (див. табл. 9.5).

Сплави першої групи (АК-2 АК-9 АК8л) мають відмінні ливарні властивості, що дозволяє одержувати з них усіма видами лиття тонкостінні виливки складної конфігурації. Особливістю цих сплавів є підвищена схильність до виділення водню, розчиненого в розплаві у процесі кристалізації, що приводить до утворення газової пористості у виливках. Тому однією із найважливіших операцій технологічного процесу плавки зазначених сплавів є їх ретельне рафінування. Сплави першої групи містять велику кількість евтектики $\alpha + \text{Si}$, у якій кремній при литті з невеликими швидкостями охолодження (у піщані, оболонкові, гіпсові форми) кристалізується у грубій голчастій формі, що призводить до зниження механічних властивостей сплавів, особливо пластичності. Тому необхідно застосовувати сплави у модифікованому стані.

Вакуумування дає можливість виконувати рафінування після модифікування, що значно підвищує ступінь очищення сплавів. Враховують, що вакуумування призводить до деякого угару магнію.

Операції рафінування і модифікування можна поєднати, застосовуючи для обробки сплавів універсальні флюси: № 2 (температура обробки 750...780 °С) чи № 3 (температура обробки 720...740 °С). Для модифікування застосовують також потрійний модифікатор (див. табл. 9.6). Використання подвійного модифікатора або універсального флюсу № 1 доцільно тільки в тих випадках, коли сплави призначені для виготовлення тонкостінних, великогабаритних деталей, для одержання яких потрібна підвищена температура лиття.

У силумінах завжди наявні домішки заліза. Первинні кристали FeSiAl_5 утворюються у силумінах евтектичного складу при вмісті заліза більше ніж 0,8 %, а при збільшенні його вмісту – і в доевтектичних силумінах. Первинні кристали FeSiAl_5 мають форму довгих тонких пластин (рис. 9.12). При меншому вмісті заліза сполука FeSiAl_5 утворюється тільки у складі подвійної та потрійної евтектик у вигляді коротких пластин.

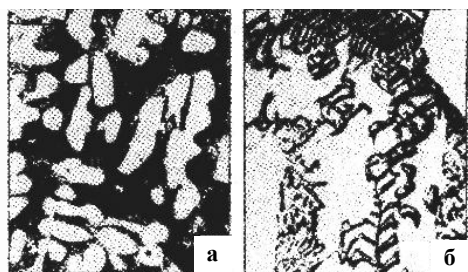


Рис. 9.12. Мікроструктури модифікованого натрієм доевтектичного силуміну: а – з фазою FeSiAl_5 ; б – з фазою $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$

Довгі пластини первинних кристалів FeSiAl_5 дуже знижують пластичність силумінів. Для її підвищення у силуміні вводять марганець (0,2...0,6 %), котрий утворює фазу $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$, яка кристалізується в скелетоподібній формі у складі евтектики (рис. 9.12, б). Іноді ця фаза схожа на ієрогліфи – таку структурну складову називають "китайський шрифт". При збільшенні вмісту марганцю сполука $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ первинно кристалізується з розплаву у вигляді компактних кристалів, що теж сприяє підвищенню пластичності, за умови, що ці кристали достатньо дрібні.

Для аналізу термічної обробки усі промислові силуміни можна розглядати як сплави систем Al-Si , Al-Si-Mg , Al-Si-Mg-Cu . Під час нагрівання під гартування у термічно зміцнюваних силумінах відбуваються наступні процеси. По-перше, збільшується концентрація кремнію, магнію та міді у твердому розчині на основі алюмінію внаслідок часткового розчинення у ньому евтектичного кремнію, часткового або повного розчинення Mg_2Si , CuAl_2 та W-фази. По-друге, кремній, котрий в евтектичних колоніях утворює безперервний просторовий каркас, фрагментує та коагулюється, утворюючи фази у матриці алюмінієвого твердого розчину, що мають частково округлу форму (рис. 9.13).

Сплав АК12 – єдиний промисловий силумін без спеціальних домішок (див. табл. 9.5). Інтервал концентрації кремнію у цьому силуміні (10...13 %) відповідає евтектичному складу. При модифікуванні натрієм сплав стає доевтектичним; він містить евтектику та первинні кристали алюмінієвого розчину. Цей силумін має найкращі ливарні властивості і його використовують у багатосерійному виробництві малонавантажених деталей, зокрема отриманих литтям під тиском.

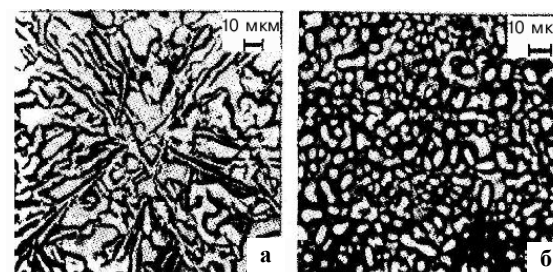


Рис. 9.13. Форми евтектичного кремнію в немодифікованому силуміні АК9ч: а – після лиття; б – нагрівання під гартування до 550 °С, 10 год

При кокільному литті та литті під тиском вміст домішок заліза у цьому та інших силумінах є більш високим, ніж при литті у піщані форми та виливанні моделі. Це обумовлено тим, що кристалізація з великою швидкістю при литті у кокіль та під тиском подрібнює залізомісткі фази і цим послаблює їх шкідливий вплив на механічні властивості. При литті під тиском підвищений вміст заліза у силуміні сприяє попередженню прилипання (приварювання) вилівка до сталевий прес-форми.

Термічно зміцнювані силуміни АК9, АК9ч, АК9пч, АК7, АК7ч та АК7пч (див. табл. 9.5), що належать до системи Al-Si-Mg , мають гарні ливарні властивості та міцність, що дозволяють використовувати їх для лиття середньонавантажених деталей різними способами. Багато деталей з цих силумінів завдяки гарній герметичності працюють у пневмо- та гідросистемах. Висока герметичність обумовлена вузьким інтервалом кристалізації та великою кількістю евтектики.

Термічно зміцнювані силуміни АК5М та АК5М2 (див. табл. 9.5 та 9.7) належать до системи Al-Si-Cu-Mg . Домішка міді підвищує тепломіцність та покращує оброблюваність різанням, але погіршує пластичність та корозійну стійкість.

Сплав АК8МЗч – найбільш міцний серед усіх силумінів (див. табл. 9.5 та 9.7). Він додатково легований цинком та незначними домішками титану, бору і берилію. Цинк розчиняється у твердому розчині і зміцнює сплав, а титан разом із бором подрібнює зерно. Берилій зв'язує домішки заліза в компактні кристали $\text{Fe}_2\text{Be}_5\text{Al}_4$, попереджуючи утворення пластин FeSiAl_5 , завдяки чому підвищуються пластичність та в'язкість руйнування. Цей сплав використовують для виготовлення найбільш навантажених деталей (зокрема герметичних деталей литтям у кокіль, під тиском тощо).

Технологічний процес отримання сплавів другої групи АК5М, АК5М6, АК8 (див. табл. 9.5) простіший, оскільки виключаються операції модифікування і кристалізації під надлишковим тиском (в автоклавах). У сплавах цієї групи вміст кремнію не перевищує 6 %, евтектика складається із суміші α -Si+CuAl₂. Ефект модифікування зазначеної евтектики незначний. Такі сплави менш схильні до утворення газової пористості у виливках порівняно із силумінами, що містять більше 6 % кремнію.

Сплави на основі системи *алюміній–кремній* є найкращими ливарними сплавами і широко застосовуються в промисловості для лиття деталей різного призначення.

Плавка магнеліїв. Усі магнелії можна поділити на дві групи: сплави на основі подвійної системи *алюміній–магній* (АМг51Мц, АМг6л, АМг10) і сплави на основі системи *алюміній–магній–кремній* (АМг7, АМг11) (див. табл. 9.5).

Технологія готування сплавів обох груп розробляється з урахуванням основної особливості всіх магнеліїв – їхньої схильності до окислювання у рідкому стані. Значну увагу при цьому приділяють захисту розплаву від контакту із атмосферою. Це досягається внаслідок легування сплавів берилієм, що сприяє утворенню на поверхні розплаву щільної оксидної плівки BeO·MgO, яка захищає розплав від окислювання. Шкідливий вплив берилію, що сприяє росту зерна, компенсується введенням титану. Комплексне легування сплавів системи *алюміній–магній* незначними домішками берилію, титану, цирконію дозволило не тільки підвищити механічні властивості сплавів, але також і значно поліпшити їхні ливарні властивості за рахунок зменшення ефективного інтервалу кристалізації.

Властивості сплавів визначаються головним легуючим елементом – магнієм, котрий зміцнює сплав, розчиняючись у твердому розчині на основі алюмінію. Ці сплави піддають тільки гартуванню (режим Т4), оскільки старіння незначно підвищує міцність, проте дуже знижує пластичність та корозійну стійкість.

У литому стані сплави містять незрівноважену евтектику (фаза β (Mg₅Al₈)), яка розташована по межах дендритних комірок (рис. 9.14). Через крихкість β -фази литі сплави з такою структурою мають низьку пластичність. Під час нагріву під гартування β -фаза повністю розчиняється у твердому розчині, тому загартовані сплави відрізняються високими значеннями пластичності.

Незначні домішки титану та цирконію модифікують литу структуру.

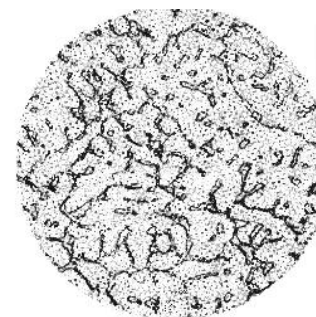


Рис. 9.14. Мікроструктура сплаву АМг10

Крім того, ці елементи частково входячи у твердий розчин, сприяють додатковому зміцненню сплаву. Домішка берилію, утворюючи щільну та міцну оксидну плівку, захищає сплави із високим вмістом магнію від окислення при плавленні, литті та термообробці.

За стійкістю проти загальної корозії, зокрема у морській воді, сплави на основі системи Al–Mg значно перевищують усі інші ливарні алюмінієві сплави, що і визначає сферу їх використання. Однак слід враховувати, що нагрів сплаву АМг10 вище за 80 °С призведе до виділення по межах зерен тонких плівок β -фази, що обумовлюють схильність до міжкристалітної корозії та корозійного розтріскування. Недоліки сплавів системи Al–Mg – погані ливарні властивості, що обумовлено широким інтервалом кристалізації – 100...200 °С, та дуже низька тепломіцність.

Введення кремнію у сплави типу магнеліїв підвищує їхні ливарні властивості. Тому сплави системи *алюміній–магній–кремній* (див. табл. 9.5) широко застосовуються у промисловості, зокрема, при виробництві корозієстійких виливків методом лиття під тиском.

Плавка сплавів алюмінію з цинком. У промисловості застосовують сплави систем Al–Zn–Si (АК7Ц9) і Al–Zn–Mg (АЦ4Мг) (див. табл. 9.5). Ці сплави схильні до газопоглинання і окислення, тому їхню плавку слід проводити в електропечах.

Для приготування сплаву АК7Ц9 використовують алюміній технічної чистоти або силумін-лігатуру Al–Si, чушкові магній і цинк.

Для приготування сплаву АЦ4Мг використовують алюміній технічної чистоти, цинк, магній і лігатури Al–Mn і Al–Ti.

Сплави алюмінію з цинком є самогартівними. Деталі із них можуть зміцнюватися шляхом природного старіння безпосередньо після лиття, що в ряді випадків виключає їхню термічну обробку.

Плавка поршневих сплавів. Жароміцні ливарні силуміни АК12М25Н2,5, АК12ММгН25, АК12М2 МгН призначені для лиття у кокіль поршнів двигунів внутрішнього згорання. Особливістю цих сплавів є підвищена схильність до газопоглинання і утворення пор у виливках у процесі кристалізації, що обумовлено підвищеним вмістом кремнію у сплавах, тому в технології плавки передбачають рафінування сплавів.

Рафінування сплавів здійснюють під вакуумом з урахуванням деякого угару магнію за рахунок його випаровування. Режими вакуумування застосовують такі ж, як і для звичайних силумінів. Сплав не піддається модифікуванню, оскільки структура модифікованих силумінів не забезпечує жароміцності, це обумовлено тим, що модифікування призводить до зменшення розміру зерен і, отже, до збільшення сумарної поверхні їхніх меж, а дифузійні процеси, що знижують жароміцність сплавів, активно проходять по межах зерен.

Технологічною особливістю плавки заевтектичного силуміну АК21М2,5Н2,5, в якому міститься 22 % кремнію, є операція модифікування, метою якої є подрібнювання великих і грубих частинок первинного кремнію. Для модифікування застосовують фосфористу мідь (8...10 % фосфору) чи фосфоромісткий флюс. Фосфор утворює з алюмінієм фосфід, частинки якого стають центрами кристалізації первинного кремнію і подрібнюють його виділення. Кількість модифікатора встановлюють, виходячи з того, що у сплаві вміст фосфору повинен складати 0,05...0,1 %, оскільки найбільший ефект модифікування виникає саме при такій кількості фосфору.

Повторне переплавлення сплаву, модифікованого фосфоромісткими речовинами, не знімає ефекту модифікування.

Багато виливків із алюмінієвих сплавів піддають термічній обробці за одним із наступних режимів: Т1 – штучне старіння при температурі 175 °С (5...20 год) без попереднього гартування; Т2 – відпал при 300 °С (5...10 год) для зняття залишкових напруг; Т3 і Т4 – загартування і природне старіння; температура гартування 510...530 °С; Т5 – загартування і короточасне при температурі 150...175 °С штучне старіння; Т6 – гартування і повне при 200 °С (3...5 год) штучне старіння; Т7 – гартування і стабілізуючий при 230 °С (3...10 год) відпуск.

Механічні властивості сплавів, отриманих литтям у кокіль, наведено у табл. 9.7.

Сплави системи Al–Si–Mg–Cu мають трохи знижену корозійну

Таблиця 9.7. Механічні властивості алюмінієвих сплавів, отриманих литтям у кокіль

Група сплаву	Марка сплаву	Вид термічної обробки	Тимчасовий опір розриву, МПа (кгс/мм ²)	Відносне подовження, %	Твердість за Бринелем, НВ
I	AK12 (AL12)	–	157 (16)	21	50
	AK13(AK13)AK9(AK9)	T6	245 (25)	1	90
	AK9c (AK9c)	T6	235 (24)	3,5	70
	AK9ч (AL14)	T6	235 (24)	3	70
	AK9тч(AL14-1)	T6	265 (27)	4	70
	AK8 (AL134)	T5	333 (34)	4	90
	AK7 (AK7)	T5	196 (20)	0,5	75
	AK7ч (AL19)	T4	186 (19)	4	50
	AK5M4(AK5M4)	T6	196 (20)	0,5	90
	AK5M7(AK5M7)	T1	167 (17)	0,5	90
	AK8M3(JK8M3)	T6	216 (22)	0,5	90
	AK8M3(BAL8)	T7	295 (30)	2,5	85
	AK9M2 (AK9M2)	T6	274 (28)	1,5	85
	AK12M2(AK12M2)	–	186 (19)	1	70
	AK12MМгН(AL30)	T6	216 (22)	0,7	100
	AK12MМН(AL25)	T1	186 (19)	–	90
	AK12M2, 5H2, 5	T2	157 (16)	–	90
II	AM5 (AL19)	T5	333 (34)	4	90
	AM4,5Kд(BAL10)	T5	431 (44)	8	100
III	AMгK1,5	T2	211 (21,5)	2	81
	(AMг4K1, 5M1)	T6	265 (27)	2,3	104
	AMг5K (AL113)	–	147 (15)	1	55
	AMг5Mц (AL28)	–	206 (21)	5	55
	AMг6Л (AL23)	T4	225 (23)	6	60
	AMг6лч (AL23-1)	T4	245 (25)	10	60
	AMг10 (AL27)	T4	315 (32)	12	75

стійкість, через наявність у них міді. Разом із тим, мідь спричинює утворення складної інтерметалічної фази $W(Al_xMg_5Si_4Cu_4)$, що із фазою Al_2Cu сприяє підвищенню механічних властивостей при підвищених температурах.

Сплави Al–Cu, наприклад сплав AM5, у якому міститься до 0,35 % Ti має фазовий такий склад: $\alpha + \theta + T(Al_{12}Mn_2Cu)$, а також титанову фазу Al_3Ti . Сплави Al–Cu належать до термічно зміцнюваних сплавів, мають високі механічні властивості як при кімнатній, так і при підвищених температурах. Ливарні властивості сплавів низькі (велика усадка, схильність до утворення гарячих тріщин тощо).

Внаслідок виділення по межах зерна грубих частинок Al_2Cu і Al_7Cu_2Fe сплави схильні до крихкого руйнування, тому їх застосо-

вують у загартованому стані, коли ці сполуки переведені у твердий розчин. Із цих сплавів виготовляють невеликі виливки простої форми, і якщо від виливків потрібна підвищена міцність, тоді їх після гартування піддають штучному старінню при 150 °С протягом 2...4 год. Основний недолік сплавів – знижена корозійна стійкість, тому виливки (вироби) анодують.

Сплав Al–Mg (наприклад, сплав AMg10): Mg до 10,5 % з домішками 0,15 % Zn і 0,15 % Be – має підвищену корозійну стійкість, але низькі ливарні властивості, тому що не містить евтектики. Фазовий склад сплаву $\alpha + \beta$ (Al₃Mg₂).

Сплав AMg10 зміцнюється при термічній обробці, причому переважно після гартування, тобто внаслідок розчинення магнію в алюмінії. Гартують у масло від 430 °С (із витриманням при температурі гартування 12...20 год). Після гартування сплав схильний до природного старіння, причому процес іде тривалий час і механічні властивості змінюються протягом багатьох років. При цьому невеликий приріст міцності супроводжується різким зниженням пластичності. Домішки цирконію у сплав вводять із метою підвищення його пластичності, стабілізації твердого розчину, уповільнення дифузійних процесів і у кінцевому рахунку – зменшення природного старіння. Основне призначення берилію – зменшити окислення сплаву, особливо у рідкому стані. Ніякі інші ливарні алюмінієві сплави не мають такого поєднання високої міцності і пластичності, як сплави системи Al–Mg. Так, наприклад, для сплаву AMg10 після гартування σ_B – 375 МПа; $\sigma_{0,2}$ – 200 МПа, δ – 8 ... 20 %.

Останнім часом застосовують сплав Ац4Мг системи Al–Zn–Mg. Важливою особливістю його є здатність до самогартування, що є причиною високої стійкості твердого розчину цинку і магнію в алюмінії.

Швидкість охолодження при кристалізації виливків із даних сплавів є достатньою для фіксації Zn і Mn у твердому розчині, що є передумовою наступного зміцнення при природному чи штучному старінні.

Сплав має досить високу міцність (σ_B – до 350 МПа, $\sigma_{0,2}$ – до 280 МПа) і задовільні ливарні властивості, високу корозійну стійкість і гарну зварюваність.

9.10. Спеціальні алюмінієві сплави

Спеціальні алюмінієві сплави застосовують у тих випадках, коли вироби не можуть бути виготовлені традиційними технологіями

(литтям, обробкою тиском), а вимагають спеціальних технологічних процесів – порошкової чи гранульної металургії.

Спеціальні алюмінієві сплави містять як легуючі компоненти або Al₂O₃, або у значних кількостях практично нерозчинні у твердому алюмінії: хром, цирконій, залізо, нікель та інші елементи.

Плівки Al₂O₃, які потрапляють у зливоч при плавленні, а також грубі інтерметалідні фази, негативно впливають на властивості готових виробів. Однак більшість нерозчинних фаз: Al₂O₃, Al₃Fe, Al₃Zr, Al₃Cr, якщо вони досить дисперсні і рівномірно розподілені у матриці, позитивно впливають на властивості сплавів. Більше того, отримані у ряді випадків унікальні властивості, пов'язані із наявністю цих фаз, не можна одержати при традиційному механізмі зміцнення, а саме – за допомогою дисперсних фаз, що виділяються у результаті розпаду твердого розчину.

Сплави на основі системи Al–Al₂O₃. САП (спечений алюмінієвий порошок або спечена алюмінієва пудра) являє собою матеріал, що одержують пресуванням і наступним спіканням алюмінієвого порошку, який складається із лусочок товщиною 1 мкм. Такий порошок називається *пудрою*.

Механічні властивості САПів при кімнатній температурі досягають: σ_B – до 500 МПа, $\sigma_{0,2}$ – до 300 МПа, δ – до 8 %. Ці властивості при кімнатній температурі поступаються багатьом сплавам, які деформують. Відмінна риса сплавів – їхня висока жароміцність. Вони зберігають високу міцність при температурах вище за 350 °С. Так, навіть при 500 °С тимчасовий опір розриву САП досягає 100 МПа, тоді як для жаростійких дуралюмінів σ_B складає до 5 МПа.

САП являє собою суміш алюмінію з дрібними лусочками оксиду алюмінію. Міцність САП пов'язана лінійною залежністю із відстанями між частинками оксиду алюмінію. Чим менші ці відстані, тим більші напруження вимагаються для ковзання дислокацій. Крім того, лусочки Al₂O₃ перешкоджають перерозподілу дислокації. Процеси рекристалізації у сплавах, що містять 7,8 % Al₂O₃, не відбуваються. Наклеп, спричинений холодною деформацією, не знімається відпалом навіть при температурі 450 °С.

САП із 10...12 % Al₂O₃ має таку ж корозійну стійкість, як і технічний алюміній.

На відміну від деяких алюмінієвих сплавів, САП не схильний до корозії під напруженням. За технологічними властивостями він відрізняється від алюмінієвих сплавів низькою здатністю до пластич-

ного деформування через низьку пластичність. Обробку тиском САП (вигинання, витягування) проводять при 420...470 °С, тоді як звичайні алюмінієві сплави деформують без нагрівання.

Гранульовані алюмінієві сплави із високим вмістом легуючих компонентів, нерозчинних чи малорозчинних в алюмінії. Гранулами називаються литі частинки діаметром від десятків часток до міліметрів. З гранул можна виготовити пресовані напівфабрикати й листи будь-яких алюмінієвих сплавів, що за своїми властивостями не поступаються прокатаним зі зливка.

При литті гранул відцентровим методом краплі рідкого металу охолоджуються у воді зі швидкостями охолодження 103...106 °С/с. При таких швидкостях охолодження у сплавах алюмінію з перехідними металами утворюються пересичені тверді розчини, що містять легуючі елементи, вміст яких у десятки разів перевищує їхню граничну розчинність відповідно до діаграми стану. Наприклад, гранична розчинність марганцю в алюмінії – 1,4 %, а при охолодженні алюмінієво-марганцевих сплавів з рідкого стану зі швидкістю 10 °С/с утворюється твердий розчин, що містить до 5 % Mn. Такі тверді розчини називаються *аномально пересиченими*.

При високих швидкостях кристалізації значною мірою змінюється і структура гетерогенних сплавів.

Грубі первинні й евтектичні виділення інтерметалідів, що виникають у зливках за звичайних методів лиття, негативно впливають на механічні властивості. Із збільшенням швидкості кристалізації ці включення стають тонкими із рівномірним їх розташуванням у металі, що підвищує механічні властивості.

До найбільш перспективних гранульованих сплавів відносять:

– сплави алюмінію, леговані Mn, Cr, Zr, Ti. У процесі виготовлення із гранул деформованих напівфабрикатів поруч із аномально пересиченими твердими розчинами знаходяться виділення дисперсних частинок інтерметалідів. Такі сплави подібні до термічно зміцнюваних. Гартуванням для них є кристалізація при високих швидкостях охолодження, а старінням – нагрівання брикетів перед пресуванням. Завдяки стійкості твердих розчинів перехідних металів в алюмінії нагрівання при 400...450 °С відіграє роль зміцнювального старіння. Так, наприклад, властивості сплаву, що містять 1,5 % Cr, 1,5 % Zr при одержанні прутків із гранул, внаслідок виділення дисперсних фаз Al_3Zr , Al_7Cr , досягають: σ_B – 350 МПа; $\sigma_{0,2}$ – 300 МПа; δ – 10...15 %. Цей сплав характеризується підвищеною до 300 °С жароміцністю;

– сплави, леговані практично нерозчинними в алюмінії Ni, Fe, Co. Гранули цих сплавів характеризуються гетерогенною структурою, однак первинні виділення інтерметалідів дисперсні і рівномірно розподілені внаслідок високої швидкості кристалізації. Такі сплави відрізняються високою міцністю;

– високолеговані сплави з легкоплавкими, нерозчинними в алюмінії, що різко відрізняються щільністю, елементами: Pb, Sn, C. Метод гранулювання дозволяє одержати рівномірно розподілені включення свинцю, олова та ін., що дуже важливо для підшипникових матеріалів;

– термічно зміцнювані сплави на основі системи Al–Mg–Cu (типу И95) із підвищеним вмістом Mn, Cr, Zr, Ni.

Зміцнення від дисперсних включень алюмінідів перехідних металів, що є продуктами розпаду аномально пересичених твердих розчинів, дозволяє одержати найбільш високі, до 800 МПа, значення міцності при задовільній корозійній стійкості.

Розділ 10

МАГНІЙ І СПЛАВИ НА ЙОГО ОСНОВІ

10.1. Магній, його властивості

Магній – лужноземельний метал II групи періодичної системи елементів Д. Менделєєва. Атомна вага – 24,31, колір – світло-сірий. Характерною властивістю магнію є мала густина ($1,74 \text{ г/см}^3$). Температура плавлення – 650°C .

Кристалічна ґратка гексагональна ($a=3,203$; $C=5,2002\text{Å}$). Теплопровідність магнію значно менша порівняно із алюмінієм ($0,37 \text{ кал/(см}\cdot\text{с}\cdot^\circ\text{C)}$), а коефіцієнти лінійного розширення майже однакові ($26,1\cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$ при $20\dots 100^\circ\text{C}$). Модуль пружності $E=44 \text{ ГПа}$.

У результаті взаємодії із киснем утворюється оксид магнію MgO , який має суттєво менший об'єм, порівняно із чистим металом, тому магній повинен відносно швидко окислюватись.

Незважаючи на це, до температури 450°C оксидна плівка на поверхні магнію має захисні властивості, а при більш високих температурах вона пухка та легко пропускає кисень до поверхні металу. При нагріванні на повітрі до 623°C магній запалюється, чим і пояснюється його використання у піротехніці та хімічній промисловості. Волога магнієва пудра запалюється при 360°C . Тому з метою уникнення запалювання виливків при термообробці їх очищують від магнієвого пилу, стружки та заусенців.

Найбільше прискорюють окислення магнію домішки нікелю та міді, меншою мірою – галій, цинк, олово та алюміній. Берилій зменшує швидкість окислення магнію. Він відносно магнію є поверхнево-активним елементом і тому концентрується у поверхневих шарах оксидної плівки. Оксид берилію утворюється зі збільшенням об'єму, на відміну від оксиду магнію, і тому сприяє підвищенню захисних властивостей плівки.

Введення близько $0,02\%$ Be різко зменшує окислюваність магнію та його сплавів при нагріванні на повітрі до самої точки плавлення.

При температурі термічної обробки магній та сплави на його основі не реагують з азотом.

Магній інтенсивно взаємодіє із воднем. У рідкому магнії при температурі кристалізації розчиняється близько $50 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ водню, а у твердому – близько $20 \text{ см}^3/100 \text{ г}$.

Магній легко розчиняється у всіх розведених мінеральних

кислотах, але стійкий у гасі, бензині, мінеральних маслах, спирті, фреоні.

Магній і його сплави дуже електронегативні і тому інтенсивно кородують в електролітах у контакті із іншими металами.

Із холодною водою магній практично не взаємодіє, у морській воді піддається корозії.

Залізо, мідь, кобальт, кремній та нікель різко погіршують корозійну стійкість магнію, а цирконій і марганець підвищують його корозійну стійкість.

Способи захисту магнію і його сплавів від корозії базуються на нанесенні на поверхню виробів тонких щільних оксидних плівок чи покритті поверхні виробів лакофарбовими чи епоксидними захисними шарами.

Технічний первинний магній випускається трьох марок – Mg96 , Mg95 і Mg90 (вміст магнію відповідно $99,96$; $99,95$ і $99,90\%$).

Механічні властивості литого магнію: $\sigma_B=110 \text{ МПа}$; $\sigma_{0,2}=25 \text{ МПа}$, $\delta=8\%$, однак вироби із магнію не виготовляють, а використовують його для виробництва сплавів.

10.2. Взаємодія магнію з легуючими елементами і домішками

Магній у таблиці Д. Менделєєва знаходиться між лужними і перехідними металами, однак він не утворює рідких розчинів із багатьма лужними (Na , Rb , Cs) і тугоплавкими металами (V , Nb , Fe , Mo , W). Зазначені метали також практично не розчиняються у твердому магнії.

Деякі перехідні метали (Mn , Ti , Zr) незначно розчиняються у магнії як у рідкому, так і в твердому стані. Магній утворює безперервні тверді розчини тільки із кадмієм, з яким у нього однакові кристалічні ґратки, близькі температури плавлення.

Розчинність літію у магнії досягає $5,7\%$, тоді як магній у літії розчиняється у значно більших кількостях (рис. 10.1).

Основні легуючі елементи у магнієвих сплавах (алюміній, марганець, цинк) можуть у значних кількостях розчинятися у магнії, зумовлюючи, у ряді випадків, зміцнення твердого розчину (рис. 10.2).

Алюміній і цинк у кількостях до $6\dots 7\%$ утворюють із магнієм тверді розчини і сполуки Mg_4Al_3 та MgZn_2 , які підвищують механічні властивості магнію (рис. 10.2, б, в).

Зміцнювальна дія алюмінію і цинку зберігається лише до температури $150\dots 200^\circ\text{C}$. Підвищують жароміцні властивості магніє-

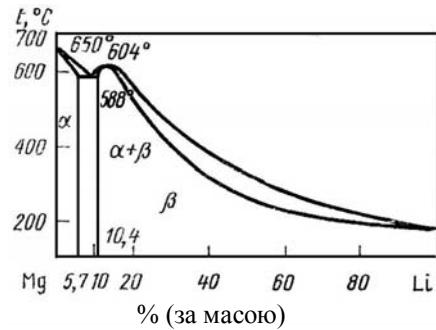


Рис. 10.1. Діаграма стану системи магній-літій

вих сплавів неодим, церій, скандій, найістотніше впливає торій. Висока жароміцність магнієвих сплавів досягається за рахунок формування дисперсних інтерметалідних фаз Mg_9Nd ; Mg_9Ge ; Mg_4Th .

Марганець із магнієм у сплавах утворює твердий α -розчин. При зниженні температури розчинність марганцю в магнії знижується і з α -твердого розчину виділяється β -фаза (рис. 10,2, а). Марганець, не поліпшуючи механічні властивості, підвищує опір корозії і зварюваність сплавів магнію.

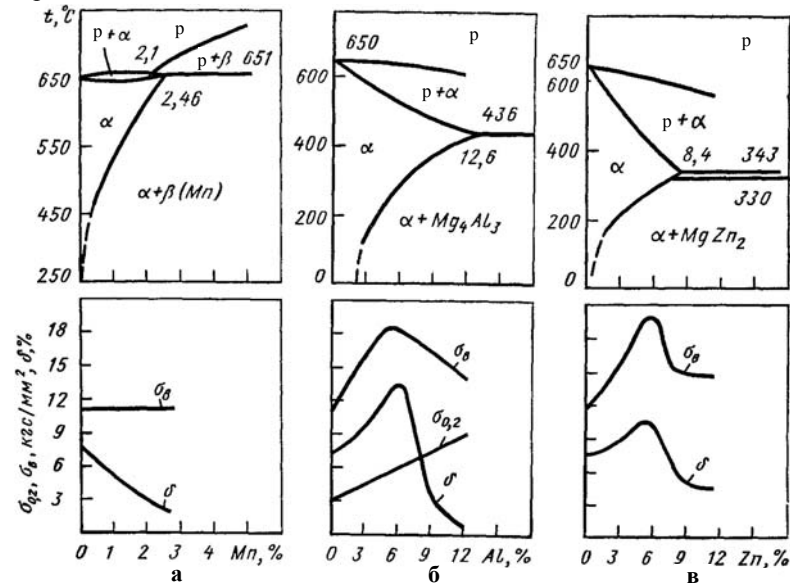


Рис. 10.2. Діаграми стану та механічні властивості сплавів: а – магній-марганець; б – магній-алюміній; в – магній-цинк

Цирконій, введений у сплави магнію з цинком, подрібнює зерно, підвищує механічні властивості, поліпшує опір корозії і зварюваність сплавів магнію.

Термічна обробка магнієвих і алюмінієвих сплавів має багато спільного, що пов'язано із відсутністю поліморфних перетворень у цих металах і близькістю температур плавлення алюмінію і магнію. Однак на режими термічної обробки магнієвих сплавів істотно впливають низькі коефіцієнти дифузії більшості компонентів у твердих розчинах магнію. Низькі швидкості дифузійних процесів приводять, в умовах незрівноваженої кристалізації, до розвитку дендритної ліквідації (навіть при малих швидкостях охолодження при твердінні), полегшують фіксацію пересичених твердих розчинів при гартуванні, ускладнюють розпад пересичених розчинів при старінні.

Дендритна ліквідація спричинює зниження механічних властивостей і технологічної пластичності зливків, тому перед деформацією вони підлягають гомогенізаційному відпалу.

Магнієві сплави піддають також і рекристалізаційному відпалу, при виборі режимів якого необхідно враховувати схильність до росту зерна при підвищених температурах (рис. 10.3). Рекристалізаційний відпал знижує міцність, але підвищує пластичність магнієвих сплавів і значною мірою усуває анізотропію властивостей напівфабрикатів у повздовжньому і поперечному напрямках. Напівфабрикати, що підлягають рекристалізаційному відпалу, у маркуванні після позначення марки сплаву містять літеру *M* (наприклад, МА8М).

Деформовані напівфабрикати з магнієвих сплавів відпалюють також для зняття залишкових напружень. Цю обробку проводять при температурах, більш низьких, порівняно із температурами рекристалізаційного відпалу, відразу ж після технологічної обробки, що створює залишкові напруження.

Гартування дозволяє істотно підвищити міцність, а іноді, і пластичні властивості сплавів, особливо це стосується ливарних сплавів. При нагріванні ливарних сплавів під гартування при досить високих температурах сітка виділень по межах зерен розсмоктується і відбувається хоча б часткова гомогенізація, внаслідок чого зростає пластичність.

Для підвищення міцності магнієві сплави піддають також гартуванню і старінню. Критичні швидкості охолодження невисокі, і фіксація при гартуванні гомогенного стану, що відповідає температурі нагрівання під гартування, відбувається вже при охолодженні на повітрі. Лише для деяких сплавів необхідне охолодження струменями повітря чи підігрітою до 80...95 °C водою.

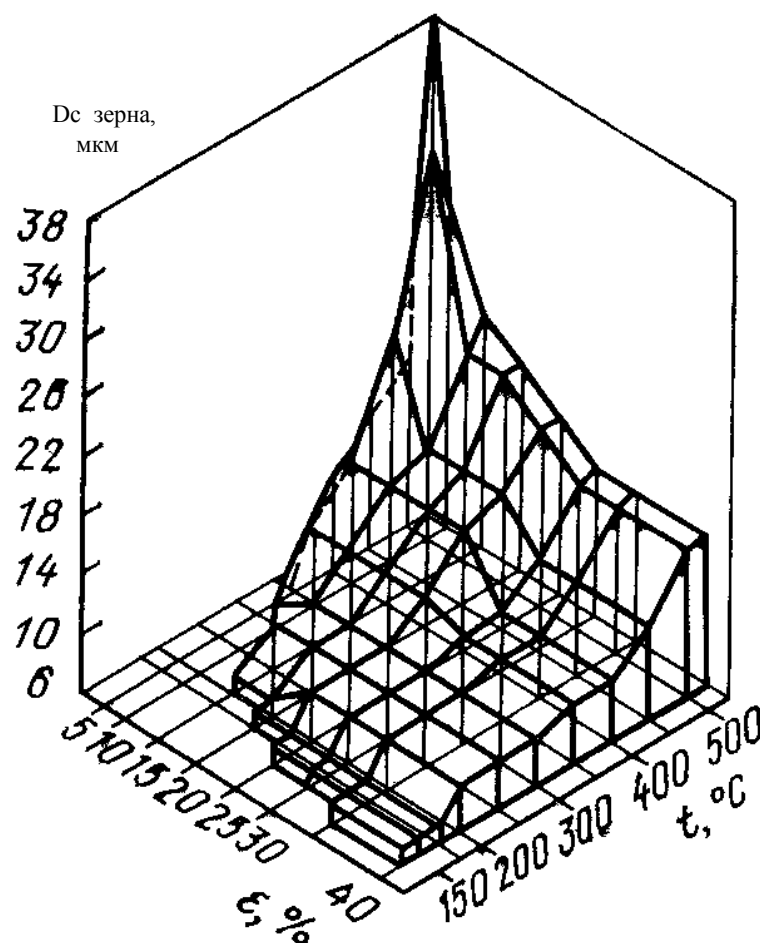


Рис. 10.3. Діаграма рекристалізації сплаву МА15

Природного старіння більшості магнієвих сплавів після гартування не відбувається і витримування загартованих напівфабрикатів при кімнатній температурі протягом тривалого часу не змінює структури і властивостей. Тривалість штучного старіння магнієвих сплавів значно більша, ніж алюмінієвих. Штучне старіння магнієвих сплавів підвищує їх міцність порівняно із станом після гартування, але при цьому ефект зміцнення порівняно невеликий. Розпад пересичених розчинів при штучному старінні промислових магнієвих сплавів, що не містять

рідкоземельних елементів (РЗМ), відбувається без проміжних стадій. Із пересиченого розчину відразу виділяється стабільна фаза, що має з матрицею некогерентні межі. Саме цим значною мірою пояснюється невисокий приріст міцності при старінні сплавів цієї групи.

Оскільки підвищення міцнісних характеристик магнієвих сплавів при гартуванні порівняно із властивостями відпаленого чи литого металу достатньо велике, а старіння не приводить до значного додаткового зміцнення, магнієві сплави часто піддають тільки гартуванню, а фасонні виливки – гомогенізації з охолодженням на повітрі.

Ливарні магнієві сплави підлягають термічній обробці для підвищення механічних властивостей і зменшення залишкових напружень. Зміцнювальна термічна обробка складається із гартування та наступного штучного старіння. Для зменшення залишкових напружень використовують відпал (режим Т2).

У структурі виливків із магнієвих сплавів завжди існують незрівноважені фази, що ускладнює вибір ефективних температур гартування через можливість розплавлення цих фаз при нагріванні. Для запобігання цьому явищу для ряду сплавів розроблені ступеневі режими нагрівання під гартування.

На першому низькотемпературному ступені у матриці твердого розчину розчиняються незрівноважені фази і температура незрівноваженого солідусу сплаву підвищується. Це дозволяє підняти температуру на другому ступені та отримати твердий розчин із необхідною концентрацією легуючих елементів.

При температурі нагрівання під гартування час витримування для магнієвих сплавів коливається в широких межах і залежить від складу сплавів та структури виливків. Розмір зерна у виливках із магнієвих сплавів значною мірою визначається товщиною стінки перерізу виробів та застосуванням способом лиття. Чим більші виливки за розмірами і менші швидкості охолодження при твердінні, тим грубішими формуються зерна. Тому час витримки при нагріванні сплавів під гартування залежно від цих факторів може змінюватися в широких межах.

Гартування магнієвих сплавів дає змогу істотно підвищити механічні властивості, особливо у сплавах системи Mg–Al–Zn. Тому їх часто використовують у стані після гартування (режим Т4). Критична швидкість охолодження при гартуванні магнієвих сплавів невелика, і тому охолодження після нагрівання під гартування проводять на спокійному повітрі. Для інтенсифікації охолодження при гартуванні

деяких сплавів застосовують також обдування струменями повітря чи охолодження у підігрійтій до 80...95 °С воді.

Зливки магнієвих сплавів із метою підвищення технологічної пластичності при обробці тиском піддають гомогенізаційному відпалу.

Оскільки ефект зміцнення магнієвих сплавів при старінні невеликий, найбільш розповсюдженими видами термічної обробки деформованих напівфабрикатів із магнієвих сплавів є високотемпературний (рекристалізаційний) і низькотемпературний (для зняття напружень) відпали, а також гартування.

Температуру і час витримки при нагріванні під гартування встановлюють залежно від розмірів перерізу напівфабрикатів. Для зменшення корозійного впливу гартівного середовища час перебування напівфабрикатів у воді обмежують (не більше 5 хв).

10.3. Класифікація магнієвих сплавів

Магнієві сплави так само, як і алюмінієві, за способом виробництва із них напівфабрикатів і виробів поділяються на дві основні групи:

деформівні – для виробництва напівфабрикатів методами обробки тиском;

ливарні – для отримання деталей методом фасонного лиття.

Деформівні сплави позначаються літерами МА, ливарні – МЛ, за якими знаходиться умовний номер сплаву.

Деформівні сплави розроблено на базі систем Mg–Mn, Mg–Al–Zn, Mg–Zn–Zr, Mg–PЗМ (рідкоземельний метал) і Mg–Li (табл. 10.1).

Таблиця 10.1. Склад та типові механічні властивості*

деформівних магнієвих сплавів

Марка сплаву	Вміст, %	Вид термообробки	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
МА8	Mg 1,3...2,2 Ce 0,15...0,35	–	250	150	16
МА2-1	Al 3,8...5 Zn 0,8...1,5 Mg 0,3...0,7	–	280	180	12
МА14	Zn 5,6...6 Zr 0,3...0,9	Старіння	340	300	10
МА12	Nd 2,3...3,5 Zr 0,3...0,8	Гартування та старіння	280	140	14
МА21	Li 7...10 Cd 3...5 PЗМ 0,05...0,15	–	240	200	16

* Властивості пресованих напівфабрикатів.

Термічно зміцнюваний сплав МА8 містить, крім марганцю, також незначну домішку церію, завдяки чому утворюється Mg_9Ce , що подрібнює зерно і додатково зміцнює сплав. Структура сплаву складається із зерен твердого розчину на базі магнію, частинок марганцю та сполуки Mg_9Ce . Сплав відрізняється достатньою корозійною стійкістю і зварюваністю.

Дещо міцніший сплав МА2–1, крім основних компонентів алюмінію і цинку, додатково леговано марганцем, що поліпшує корозійну стійкість. Сплав МА2–1пч (підвищеної чистоти) відрізняється від базового сплаву МА2–1 значно меншим вмістом домішок заліза, міді і нікелю, що робить його більш корозієстійким (у сплаві МА2–1 може бути 0,04 % Fe, а у сплаві МА2–1пч – тільки 0,005 % Fe). Сплави МА2–1 і МА2–1пч термічною обробкою не зміцнюються, їх використовують у гарячедеформованому чи відпаленому стані. Їхня структура складається із зерен твердого розчину на основі магнію і залишків частинок Mg_{17}Al та алюмінідів марганцю, що не розчинилися при температурі гарячого деформування (рис. 10.4).

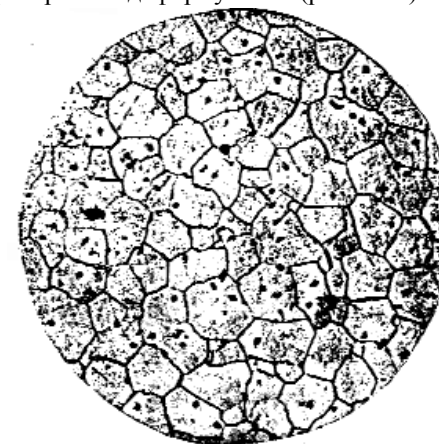


Рис. 10.4. Мікроструктура відпаленого сплаву МА5

Сплав МА14 гартується при охолодженні на повітрі з температури гарячої деформації, після чого його піддають старінню при 170 °С 10...24 год. Зміцнення при старінні відбувається завдяки виділенню метастабільної β -фази (MgZn). Цирконій у сплав вводять для подрібнення зерна. Крім того, цирконій пов'язує домішки заліза у тугоплавкі інтерметаліди, що осідають при плавленні на дно, і розплав очищається від цієї шкідливої домішки, яка знижує корозійну стійкість. Головна

перевага сплаву МА14 – високі показники міцності та текучості, а основний недолік – погана зварюваність.

Сплав МА12, розроблений на базі системи Mg–Nd, використовують як жароміцний для роботи при температурах до 200 °С. Розчинність неодиму в магнії при евтектичній температурі (552 °С) становить 3,6 % і значно зменшується при зниженні температури. Сплав МА12 гартують від 535 °С у воду і піддають старінню при 200 °С протягом 16 год, при якому виділяється метастабільна фаза, що зміцнює сплав.

Сплави на базі системи Mg–Li, які мають густину 1,3...1,6 г/см³, називають надлегкими. Сплав МА21 складається із α -розчину на основі магнію і β -розчину на основі літію з ОЦК-ратками. Питома жорсткість цього сплаву (відношення модуля пружності до густини) на 20...30 % є вищою, ніж інших магнієвих і алюмінієвих сплавів. Жорсткість конструкцій з цього сплаву більша порівняно із жорсткістю конструкцій однакової маси з більшості інших металевих сплавів.

Ливарні сплави розроблено на базі систем Mg–Al–Zn, Mg–Zn–Zr, Mg–Nd, вони за складом близькі до деформівних сплавів відповідних систем (табл. 10.2). Призначення легуючих елементів таке саме, як і в деформівних сплавах.

Найбільш широко використовують сплав МЛ5 і його модифікацію – сплав МЛ5пч, у якому, для забезпечення більш високої корозійної стійкості, концентрація шкідливих домішок заліза, міді і нікелю є на порядок меншою. Так, у сплаві МЛ5 допускають 0,06 % Fe, а в сплаві МЛ5пч – тільки 0,007 % Fe (рис. 10.5).

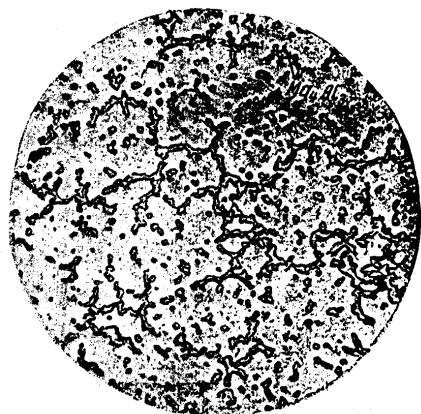


Рис. 10.5. Мікроструктура литого сплаву МЛ5

Таблиця 10.2. Хімічний склад ливарних магнієвих сплавів

Марка сплаву	Хімічний склад основних компонентів, %							
	Магній	Алюміній	Марганець	Цинк	Цирконій	Кадмій	Індій	Сума РЗМ
МЛ3	Основа	2,5...3,5	0,15...0,5	0,5...1,5	—	—	—	—
МЛ4	Основа	5...7	0,15...0,5	2...3,5	—	—	—	—
МЛ4пч	Основа	5...7	0,15...0,5	2...3,5	—	—	—	—
МЛ5	Основа	7,5...9	0,15...0,5	0,2...0,8	—	—	—	—
МЛ5пч	Основа	7,5...9	0,15...0,5	0,2...0,8	—	—	—	—
МЛ5он	Основа	7,5...9	0,15...0,5	0,2...0,8	—	—	—	—
МЛ6	Основа	9...10,2	0,1...0,5	0,6...1,2	—	—	—	—
МЛ8	Основа	—	—	5,5...6,6	0,7...1,1	0,2...0,8	—	—
МЛ9	Основа	—	—	—	0,4...1	—	0,2...0,8	—
МЛ10	Основа	—	—	0,1...0,7	0,4...1	—	—	—
МЛ11	Основа	—	—	0,2...0,7	0,4...1	—	—	2,5...4
МЛ12	Основа	—	—	4,0...5	0,6...1,1	—	—	—
МЛ15	Основа	—	—	4,0...5	0,7...1,1	—	—	—
МЛ19	Основа	—	—	0,1...0,6	0,4...1	—	—	—
							Неодим (1,9...2,6)	
							Неодим (2,2...2,8)	
							Неодим (0,6...1,2)	
							Неодим (1,6...3,2)	

Особливістю сплавів на базі системи Mg–Al–Zn є трохи незвичайний спосіб подрібнення зерна, а саме шляхом збільшення перегріву розплаву (при литті більшості сплавів збільшення перегріву розплаву призводить до росту зерна у виливку як наслідок розчинення або дезактивації частинок, що є центрами кристалізації).

Більш поширеним є інший спосіб подрібнення зерна в сплавах системи Mg–Al–Zn – введення у розплав вуглецевмістких речовин, наприклад гексахлоретану чи магнезиту. Частинки Al_4C_3 , що утворюються при цьому, є центрами кристалізації магнієвого сплаву.

Сплав МЛ5 має великий інтервал кристалізації (близько 160 °С), містить мало евтектики (цілком незрівноваженої) і тому має схильність до утворення усадочної пористості. У литому стані структура сплаву складається з α -твердого розчину всіх компонентів у магнії, включень $Mg_{17}Al_{12}$, залишків евтектики і невеликої кількості алюмінідів марганцю (рис. 10.6). Включення $Mg_{17}Al_{12}$ зумовлюють крихкість литого сплаву. Сплав піддають термічній обробці найчастіше за режимом Т4. При нагріванні під гартування до 415 °С із витримкою 12...24 год утворюється гомогенний твердий розчин легуючих елементів у магнії. Під час охолодження на повітрі фаза $Mg_{17}Al_{12}$ не встигає виділитися з твердого розчину і при гартуванні підвищуються міцність і пластичність сплаву (див. табл. 10.3). При вмісті алюмінію і цинку поблизу верхньої межі складу у сплаві МЛ5 можливе утворення ділянок легкоплавкої евтектики і при нагріванні до 415 °С – перепал. У цьому випадку варто застосовувати двоступеневе нагрівання під



Рис. 10.6. Мікроструктура сплаву МЛ5 після старіння

Таблиця 10.3. Механічні властивості ливарних магнієвих сплавів (окремо вилиті зразки, лиття у грунт)

Марка сплаву	Вид термічної обробки	Тимчасовий опір σ_B , МПа (кгс/мм ²), не менше	Границя текучості $\sigma_{0,2}$, МПа (кгс/мм ²), не менше	Відносна пружність при $L=5d$, %, не менше
МЛ3	—	157 (16)	—	6
	T6	226 (23)	—	2
МЛ4пч	T4	216 (22)	—	5
МЛ5	T4	226 (23)	83,3 (8,5)	5
	T6	226 (23)	—	2
МЛ5пч	T4	226 (23)	83,3 (8,5)	5
	T6	226 (23)	—	2
МЛ5он	T4	216 (22)	—	5
МЛ6	T6	216 (22)	137 (14)	1
МЛ8	T6	264 (23)	166,5 (17)	4
МЛ9	T6	226 (23)	108 (11)	4
МЛ10	T6	226 (23)	137 (14)	3
	T61	235 (24)	137 (14)	3
МЛ11	T4	137 (14)	83,3 (8,5)	3
МЛ12	T1	226 (23)	127,5 (13)	5
МЛ15	T1	206 (21)	127,5 (13)	3
Мл19	T6	216 (22)	118 (12)	3

гартування: спочатку до 360 °С із витримкою 3 години, протягом яких легкоплавка евтектика зникає, а потім – до 420 °С із витримкою 20...28 год для найбільш повного розчинення надлишкових фаз.

Для захисту виливків із магнієвих сплавів від окислювання нагрівання під гартування виконують у повітряній атмосфері, що містить 0,5...1 % SO_2 (на поверхні виливка утвориться захисна плівка сульфату магнію). Сірчаний газ подається у піч або утворюється у печі при розкладанні залізного колчедану.

Сплав МЛ5 піддають після гартування старінню при 200 °С, 16 год (рис. 10.6). Через порівняно невисоку дисперсність виділень $Mg_{17}Al_{12}$ зміцнення при старінні дуже невелике. Тому обробку за режимом Т6 застосовують рідко, у тих випадках, коли необхідно трохи підвищити границю текучості, а також стабілізувати розміри деталей.

Сплав МЛ12 після лиття внаслідок прискореного охолодження на повітрі виявляється загартованим, і його піддають тільки старінню (300 °С, 6 год), тобто обробляють за режимом Т1. Сплав МЛ12 відрізняється від сплаву МЛ5 більш високою границею текучості ($\sigma_{0,2} \geq 130$ і 85 МПа відповідно) і меншою чутливістю механічних властивостей до товщини стінок виливка. Недолік сплаву МЛ12 – погана зварюваність.

Сплав МЛ10 – жароміцний. Його використовують для роботи до 250 °С. Сплав обробляють за режимом Т6: гартування у воді при температурі більше або рівне 80 °С і старіння при 205 °С, 12...18 год. При старінні виділяється β -фаза (Mg_9Nd). Сплав відрізняється гарними ливарними властивостями. Інтервал кристалізації у нього значно менший, ніж у сплавів МЛ5 і МЛ12.

Сплав МЛ15 порівняно зі сплавом МЛ12 додатково леговано лантаном, що підвищує жароміцні властивості, поліпшує зварюваність, зменшує схильність до утворення мікропукоті та гарячих тріщин. Сплав термічно зміцнюється старінням при 300 °С протягом 6 год. Однак за міцністю і пластичністю сплав МЛ15 поступається сплаву МЛ12 (див. табл. 10.3).

Сплави МД9, МЛ10, МЛ11, МЛ19, що належать до системи $Mg-PZM-Zr$, характеризуються високою жароміцністю. При тривалій експлуатації вони можуть працювати до 250...350 °С, а при короткочасній – до 400 °С.

Основний легуючий елемент у сплавах МЛ9, МЛ10, МД19 – неодим, а у МЛ11 – церієвий мішметал (75 % Се, решта – РЗМ). Сплави на основі системи $Mg-Nd$ не відрізняються високими механічними властивостями при кімнатній температурі, але мають високу жароміцність, гарні ливарні і технологічні властивості. Сплав МЛ11, легований церієвим мішметалом, характеризується зниженими властивостями при кімнатній температурі. Усі сплави цієї групи леговані також цирконієм, що ефективно подрібнює зерно та рафінує, нейтралізуючи шкідливі домішки.

Сплави системи $Mg-PZM-Zr$ характеризуються змінною, що зменшується зі зниженням температури, розчинністю легуючих елементів та досить однорідним розподіленням дисперсних частинок, які виділяються при розпаді пересичених розчинів у процесі старіння і забезпечують зміцнювальний ефект (див. табл. 10.3). У зв'язку із цим жароміцні сплави системи $Mg-PZM-Zr$, як правило, застосовують у термічно зміцненому стані. Зміцнювальні фази у цих сплавах мало схильні до коагуляції, що обумовлює їхню високу жароміцність.

Незважаючи на те, що міцність магнієвих сплавів нижча, порівняно із алюмінієвими, але завдяки меншій густині питома міцність їх у більшості випадків вища. Цим визначається основна галузь застосування магнієвих сплавів – аерокосмічна промисловість. Із ливарних магнієвих сплавів виготовляють колеса, шасі літаків, корпуси насосів і приладів.

Із магнієвих сплавів, які деформуються, виготовляють двері кабін

і корпуси ракет, окремі деталі планера літака. Деякі магнієві сплави мають високу здатність до демпфування, завдяки якій можна значно знизити рівень вібрації і шуму, тому вони застосовуються для виготовлення корпусів, у які монтується електронна апаратура керованих снарядів.

Оскільки вказані сплави мають низьку здатність поглинати теплові нейтрони, вони використовуються для виготовлення оболонок трубчастих тепловидільних елементів у атомних реакторах.

Важлива перевага магнієвих сплавів – гарна оброблюваність різанням.