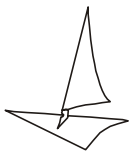
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова

**О. М. Дубовий, Ю. О. Казимиренко, Н. Ю. Лебедєва,
С. М. Самохін**

# ІНЖЕНЕРНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

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



Миколаїв
НУК
2009

*Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник для студентів вищих навчальних закладів, лист № 1.4/18-Г-589 від 20.04.07 р.*

УДК 620.22(075.8)
ББК 30.3
І 62

*Рецензенти*:
Б.І. Бутаков, д-р техн. наук, проф., зав. кафедри експлуатації і технічного сервісу МТП Миколаївського державного аграрного університету;
Ю.М. Лебедєв, д-р техн. наук, проф. кафедри зварювального виробництва Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова

І 62 Інженерне матеріалознавство: Підручник / *О.М. Дубовий, Ю.О. Казимиренко, Н.Ю. Лебедєва, С.М. Самохін.* – Миколаїв: НУК, 2009. – 444 с.

ISBN 978-966-321-122-0

Наведено сучасні уявлення про взаємозв'язок електронної будови та структури матеріалів з їх складом і властивостями. Висвітлено інженерію матеріалів, яка розкриває можливості синтезу і використання фундаментальних і дослідних знань у матеріалознавстві. Розглянуто структурні і фазові перетворення в сталях під час зварювання. Подано основи наноструктурного матеріалознавства. Детально розглянуто спеціальні сталі та сплави, кольорові метали та сплави, неметалеві матеріали. Висвітлено також проблеми вибору і застосування матеріалів. Особливу увагу приділено матеріалам, які застосовуються в судновому корпусо- та машинобудуванні.

Підручник призначений для студентів вищих навчальних закладів інженерних напрямів підготовки і може бути корисним науково-педагогічним та інженерно-технічним працівникам.

УДК 620.22(075.8)
ББК 30.3

ISBN 978-966-321-122-0

© Дубовий О.М., Казимиренко Ю.О.,
Лебедєва Н.Ю., Самохін С.М., 2009

© Видавництво НУК, 2009

# ЗМІСТ

Передмова ..... 8
*Частина 1.* **ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА** ..... 10
1. Вступ до теоретичного матеріалознавства ..... 10
1.1. Матеріали в техніці та побуті ..... 10
1.2. Основні визначення та класифікація матеріалів ..... 17
2. Структура та енергія атомів ..... 19
2.1. Вільні атоми ..... 19
2.2. Електронна структура атомів ..... 20
2.3. Іони. Збудження електронів ..... 23
3. Атомні зв'язки і координаційні числа ..... 25
3.1. Міжатомні притягання ..... 25
3.2. Іонні зв'язки. Координаційні числа ..... 25
3.3. Ковалентні зв'язки ..... 27
3.4. Металевий зв'язок ..... 28
3.5. Проміжні первинні зв'язки ..... 28
3.6. Вандерваальсовий зв'язок ..... 29
3.7. Багатоатомні комірки ..... 29
3.8. Конденсовані фази ..... 30
3.9. Поверхнева енергія ..... 31
4. Фази в матеріалах ..... 32
4.1. Фази. Кристалічні та аморфні тверді тіла ..... 32
4.2. Елементарні кристали ..... 33
4.3. Іонні кристали ..... 35
4.4. Молекулярні кристали ..... 35
4.5. Поліморфізм ..... 36
4.6. Геометрія кристалів ..... 37
4.7. Недосконалості у кристалах ..... 40
4.8. Структура полімерів, скла і кераміки ..... 47
4.9. Процеси плавлення і кристалізації ..... 51
5. Тверді розчини ..... 56
5.1. Розчини ..... 56
5.2. Фазовий склад сплавів ..... 56
6. Атомні процеси у твердих тілах ..... 59
6.1. Рух атомів. Самодифузія ..... 59
6.2. Дифузія. Закони Фіка ..... 60
6.3. Дифузія у сполуках ..... 61

6.4. Дифузія в полімерах ... 62
6.5. Ріст зерна ... 63
7. Холодна пластична деформація та рекристалізація металів ... 64
7.1. Пружна та пластична деформація ... 64
7.2. Пластична деформація полікристалічних металів ... 65
7.3. Вплив нагрівання на структуру та властивості деформованого металу 68
7.4. Холодна, тепла та гаряча обробка тиском ... 70
8. Вплив хімічного складу на рівноважну структуру сплавів ... 70
8.1. Методи побудови діаграм стану ... 70
8.2. Основні діаграми рівноважного стану подвійних сплавів ... 73
8.3. Фізичні та механічні властивості сплавів у рівноважному стані ... 82
8.4. Діаграми стану потрійних сплавів ... 83
8.5. Залізовуглецеві сплави ... 84
8.6. Вуглецеві сталі ... 91
8.7. Структура і властивості чавунів. Класифікація, маркування та застосування ... 99
8.8. Леговані сталі ... 109
9. Основи наноструктурного матеріалознавства ... 117
9.1. Вступ до наноструктурного матеріалознавства ... 117
9.2. Вплив наноструктурного стану на властивості металів, сплавів і твердофазних сполук ... 118
9.3. Методи отримання нанокристалічних порошків, компактних матеріалів і наноструктур ... 120
9.4. Методи дослідження ... 131
9.5. Застосування наноструктурних матеріалів ... 136
10. Конструкційні сталі ... 140
10.1. Сталі підвищеної та високої оброблюваності різанням (автоматні сталі) ... 140
10.2. Конструкційні будівельні низьколеговані сталі ... 142
10.3. Конструкційні машинобудівні леговані сталі, що цементуються ... 145
10.4. Конструкційні машинобудівні леговані поліпшувані сталі ... 153
10.5. Високоміцні сталі ... 157
10.6. Ресорно-пружинні сталі ... 160
10.7. Шарикопідшипникові сталі ... 162
10.8. Зносостійкі сталі ... 165
11. Інструментальні сталі і тверді сплави ... 166
11.1. Сталі для різального інструменту ... 167
11.2. Сталі для вимірювального інструменту ... 173
11.3. Штампові сталі ... 173
12. Порошкові сплави ... 178
12.1. Виробництво порошкових сплавів ... 178
12.2. Застосування порошкових сплавів ... 182
13. Композиційні матеріали ... 186
13.1. Загальна характеристика і класифікація ... 186
13.2. Дисперснозміцнені матеріали ... 187
13.3. Волокнисті композиційні матеріали ... 188
13.4. Шаруваті композиційні матеріали ... 190

13.5. Евтектичні композиційні матеріали ... 190
14. Термічна обробка металів та сплавів ... 192
14.1. Визначення і класифікація ... 192
14.2. Основне обладнання для термічної обробки ... 193
14.3. Термічна обробка сплавів, які не зазнають фазових перетворень у твердому стані ... 194
14.4. Термічна обробка сплавів зі змінною розчинністю компонентів у твердому стані ... 197
14.5. Термічна обробка сталей з евтектоїдним перетворенням ... 200
14.6. Технологія термічної обробки сталей ... 209
15. Структурні і фазові перетворення в сталях при зварюванні ... 218
15.1. Процеси, які відбуваються при нагріванні сталей вище від температур поліморфних перетворень ... 218
15.2. Процеси при охолодженні після зварювання ... 221
15.3. Термічна обробка зварних з'єднань ... 226
16. Хіміко-термічна обробка металів та сплавів ... 234
16.1. Загальні закономірності хіміко-термічної обробки ... 234
16.2. Цементація сталі ... 235
16.3. Азотування сталі ... 236
16.4. Одночасне насичення поверхні сталі вуглецем та азотом (нітроцементація) ... 237
*Частина 2.* **СПЕЦІАЛЬНІ СТАЛІ ТА СПЛАВИ ДЛЯ КОНСТРУКЦІЙ СУДНОВОГО Й ЕНЕРГЕТИЧНОГО МАШИНОБУДУВАННЯ**... 239
1. Види корозійних руйнувань в умовах експлуатації конструкцій ... 239
1.1. Електрохімічна корозія ... 239
1.2. Хімічна корозія ... 247
1.3. Розчинення твердих металів рідкими ... 251
2. Високолеговані корозійностійкі та жаростійкі сталі. Структура і властивості ... 255
2.1. Хромові сталі ... 255
2.2. Хромонікелеві аустенітні сталі ... 256
2.3. Хромонікелеві сталі аустенітно-феритного класу ... 258
2.4. Високоміцні аустенітно-мартенситні та аустенітні сталі ... 258
3. Жароміцні сталі та сплави ... 259
3.1. Загальні вимоги до жароміцних матеріалів ... 259
3.2. Деформація сталей і сплавів при високих температурах під дією обмежених навантажень ... 261
3.3. Основні види деформацій при навантаженні ... 261
3.4. Повзучість і тривала міцність ... 262
3.5. Релаксація напружень ... 263
3.6. Вплив фізичних та структурних чинників на жароміцність металів і сплавів ... 264
3.7. Вплив структури і складу сталей та сплавів на жароміцність ... 265
3.8. Жароміцні сталі ... 269

3.9. Жароміцні сплави на нікелевій основі. Легування, структура і властивості . 274
3.10. Термічна обробка жароміцних сплавів ..... 283
3.11. Жароміцні нікелеві сплави, що зварюються ..... 290
3.12. Дисперснозміцнені нікелеві сплави ..... 292
3.13. Жароміцні сплави на основі тугоплавких металів ..... 296
4. Сталі та сплави з особливими фізичними властивостями ..... 306
4.1. Магнітні сталі та сплави ..... 306
4.2. Сталі та сплави з високим електроопором ..... 310
4.3. Сплави із заданим температурним коефіцієнтом лінійного розширення 311
4.4. Сплави з ефектом "пам'яті форми" ..... 312
4.5. Метали і сплави високої провідності ..... 313
*Частина 3.* **КОЛЬОРОВІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ** ..... 316
1. Алюміній і його сплави ..... 316
1.1. Структура і властивості алюмінію ..... 316
1.2. Сплави алюмінію ..... 318
2. Магній і його сплави ..... 334
2.1. Структура і властивості магнію ..... 334
2.2. Сплави магнію ..... 336
3. Мідь та її сплави ..... 342
3.1. Структура і властивості міді ..... 342
3.2. Сплави міді ..... 344
3.3. Мідно-нікелеві сплави ..... 355
3.4. Жароміцні мідні сплави ..... 357
4. Нікель і його сплави ..... 358
4.1. Структура і властивості нікелю ..... 358
4.2. Сплави нікелю ..... 359
5. Олово, свинець та їх сплави ..... 362
5.1. Структура та властивості олова і свинцю ..... 362
5.2. Сплави олова і свинцю ..... 363
6. Титан і його сплави ..... 367
6.1. Структура і властивості титану ..... 367
6.2. Сплави титану ..... 370
*Частина 4.* **НЕМЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ** ..... 383
1. Деревина ..... 383
1.1. Загальні відомості ..... 383
1.2. Класифікація пиломатеріалів ..... 383
1.3. Основні властивості деревини ..... 384
1.4. Пороки і дефекти деревини ..... 386
1.5. Основні продукти деревообробної та целюлозно-паперової промисловості ..... 387
1.6. Використання деревини в процесах виготовлення композиційних матеріалів ..... 389
2. Каміння ..... 390
2.1. Загальні відомості ..... 390
2.2. Особливості будови кам'яних матеріалів. Класифікація каміння ..... 391
2.3. Природне каміння: властивості, застосування в техніці ..... 392
2.4. Синтетичне каміння: класифікація, новітні методи отримання, застосування в техніці ..... 394

2.5. Методи дослідження та діагностика каміння ... 395
3. Скло ... 396
3.1. Загальні відомості ... 396
3.2. Особливості структури та властивості скляних матеріалів ... 396
3.3. Класифікація скла. Застосування в техніці ... 400
3.4. Формування та додаткова обробка. Методи зміцнення скла ... 402
3.5. Спеціальні види скляних матеріалів ... 404
4. Кераміка ... 406
4.1. Загальні відомості ... 406
4.2. Особливості структури керамічних матеріалів. Класифікація керамічних матеріалів ... 406
4.3. Основні технологічні напрямки виготовлення керамічних матеріалів 407
4.4. Застосування керамічних матеріалів у техніці ... 408
4.5. Спеціальні види композиційної кераміки ... 410
5. В'яжучі речовини ... 412
5.1. Загальні відомості ... 412
5.2. Гіпс ... 413
5.3. Цемент ... 414
5.4. Бетон ... 415
5.5. Залізобетон. Пінобетон ... 415
6. Пластмаси ... 416
6.1. Загальні відомості ... 416
6.2. Особливості структури пластмас ... 417
6.3. Класифікація пластмас. Характеристика основних видів ... 418
6.4. Характеристика процесів переробки пластмас ... 420
6.5. Методи обробки та з'єднання пластмас ... 422
6.6. Застосування виробів із пластмас у техніці ... 423
7. Клеї, гуми, каучук ... 424
7.1. Загальна характеристика клейових матеріалів ... 424
7.2. Класифікація та перспективні види клеїв ... 425
7.3. Природний каучук: склад і будова, основні властивості ... 426
7.4. Синтетичний каучук: основні технологічні напрямки отримання. Різновиди синтетичного каучуку ... 427
7.5. Характеристика компонентів гумових сумішей. Виготовлення виробів з гуми ... 428
8. Лакофарбові матеріали ... 430
8.1. Загальні відомості. Технологічні напрямки нанесення ... 430
8.2. Компоненти лакофарбових матеріалів ... 432
8.3. Перспективні види лакофарбових матеріалів ... 433
8.4. Використання лакофарбових матеріалів у суднобудуванні ... 434
8.5. Ґрунтовки, шпаклівки, фарби, лаки, емалі ... 436
9. Проблеми вибору і застосування матеріалів ... 438
9.1. Загальні принципи вибору матеріалу ... 438
9.2. Економічно обґрунтований вибір матеріалу ... 438
9.3. Приклади вибору матеріалу ... 439
9.4. Основні напрямки економії матеріалів ... 440
Список літератури ... 442

# ПЕРЕДМОВА

Підручник призначений для студентів інженерних напрямів підготовки і в повному обсязі може використовуватися під час вивчення таких дисциплін: "Теоретичні основи матеріалознавства", "Матеріалознавство", "Металознавство та термічна обробка зварних з'єднань", "Спеціальні сталі та сплави", "Кольорові метали та сплави", "Неметалеві матеріали". Окремі розділи підручника можуть бути використані під час вивчення дисциплін "Порошкові і композиційні матеріали" та "Нові матеріали та технології". Навчальний матеріал наведено з урахуванням останніх досягнень матеріалознавства і суміжних наук, наприклад у розділі "Основи наноструктурного матеріалознавства". У підручнику використаний досвід наукової роботи авторів та багаторічний досвід науково-педагогічної діяльності в Миколаївському кораблебудівному інституті (сьогодні – Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова), а також матеріал навчального посібника, виданого одним з авторів у 1997 році [4], який перероблено і значно доповнено відповідно до двоступеневої (бакалавр – магістр) підготовки фахівців з однойменного напряму "Інженерне матеріалознавство". Крім того, запропонований матеріал відповідає навчальним програмам матеріалознавчих професійно-орієнтованих дисциплін за напрямами: "Зварювання", "Авіа- і ракетобудування", "Суднобудування та океанотехніка", "Енергомашинобудування", "Теплоенергетика", "Машинобудування", "Інженерна механіка".

Матеріал книги спрямований на створення систематизованого стислого підручника українською мовою, який об'єднував би в собі основні матеріалознавчі професійно-орієнтовані дисципліни напряму "Інженерне матеріалознавство" та інших інженерних напрямів.

Сучасні підручники та навчальні посібники [2, 4, 8, 10, 14] не в повній мірі відповідають кількості годин, що відводяться на вивчення вказаних дисциплін, більшість з них недоступні читачу і не знімають проблеми, оскільки недостатньо розкривають окремі теми та лишають деякі прогалини.

Намагання авторів максимально наблизити зміст підручника до сучасних потреб фахівців машинобудівної та суміжних галузей промисловості змусило подати науку про матеріали, зосередивши увагу на розумінні природи матеріалів. Тому, з одного боку, розглянуто теорії та описи, які пояснюють зв'язок електронної будови та структури зі складом і властивостями. З іншого боку, висвітлено інженерію матеріалів, яка має справу з синтезом і використанням фундаментальних і дослідних знань у напрямку розвитку, створення,

зміни і застосування матеріалів відповідно до специфічних вимог. Такий підхід до викладання навчального матеріалу виправдовує назву підручника.

У підручнику також розглянуто приклади обробки і застосування суднобудівних матеріалів та спеціальних сталей і сплавів, які використовуються в транспортному газотурбобудуванні. Автори максимально врахували діючі стандарти України.

Підручник написано колективом науково-педагогічних працівників кафедри матеріалознавства і технології металів Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова. Передмову написано спільно; д-р техн. наук, проф., зав. кафедри, заслужений працівник народної освіти України О.М. Дубовий визначив загальну структуру підручника та написав ч. 1 (крім розд. 10–13, 15); канд. техн. наук, доц. Ю.О. Казимиренко – ч. 4 та розд. 12, 13 в ч. 1; канд. техн. наук, доц. Н.Ю. Лебедєва – ч. 3 та п. 8.8.4 і розд. 15 в ч. 1; канд. техн. наук, доц. С.М. Самохін – ч. 2 та розд. 10, 11 в ч. 1.

Автори висловлюють глибоку вдячність ректору Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова, доктору технічних наук, професору, заслуженому діячу науки і техніки України Г.Ф. Романовському за цінні поради і підтримку під час написання й видання цієї книги. Автори також вдячні рецензентам за поради та зауваження, що були висловлені в процесі роботи над підручником, і працівникам видавництва за допомогу, яка була надана під час підготовки підручника до друку.

Автори будуть вдячні за зауваження та побажання, спрямовані на покращення змісту підручника, які можна надсилати за адресою:
*54025, м. Миколаїв, просп. Героїв Сталінграда, 9, видавництво НУК.*
E-mail: publishing@nuos.edu.ua.

# *Частина 1.* ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

## 1. ВСТУП ДО ТЕОРЕТИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

### 1.1. Матеріали в техніці та побуті

Розвиток цивілізації і науково-технічний прогрес суспільства визначаються трьома основними факторами – знаннями (інформацією), енергією та матеріалами, ефективність взаємодії між якими залежить від характеру суспільно-економічних відносин.

*Матеріали* (речовини) – це все, що оточує нас, що ми їмо, чим дихаємо, з чого робимо необхідні для життєдіяльності предмети, знаряддя і механізми. *Енергія* приводить наш світ у рух. *Інформація* – це не тільки відомості з книг, але і відомості, що зберігаються в структурі біологічних молекул, у радіосигналах, переданих у космос, і т. д. Протягом усієї історії людство опановувало речовину, енергію та інформацію. Цілі епохи в його розвитку одержали назву за найменуванням найбільш передової технології для кожної епохи. Так, *кам'яний вік* – це епоха технології обробки каменю для одержання знарядь праці, *залізний вік* – епоха оволодіння технологією обробки металу, *століття друкарства* – епоха оволодіння новим методом поширення інформації, *століття електрики* – епоха оволодіння новими видами енергії.

Із зазначених трьох факторів найбільш консервативним, мало й повільно змінюваним у часі є фактор, який характеризує матеріали, оскільки не з перших днів свого існування людина створювала все нові і нові матеріали, яких не було до цього в природі.

Перше місце серед матеріалів, які використовуються людством сьогодні, займає спадщина кам'яного віку: цемент, бетон, цегла, гончарні і кам'яні вироби. Далі за обсягом іде спадщина бронзового і залізного віків. На третьому місці, як це не дивно, – папір і картон. Четвертою в цьому ряді є пластмаса. Незабаром вона пережене за обсягами виробництва та використання папір і метал. Адже темпи приросту виробництва полімерних матеріалів у всьому світі надзвичайно високі. Зростає й виробництво сталі. Так, у десятилітній

термін з 1996 по 2005 р. виробництво сталі збільшилося з 750 млн т до 1,1 млрд т. У 2004 році обсяги основних промислових матеріалів складали, млн т: сталі – 1060, алюмінію – 37,5, пластмас – 224. Відповідно вартість цих матеріалів у тому ж році становила 550, 50 і 225 млрд євро. Країною найбільшого зростання металургійного виробництва є Китай, де в 2006 році виробництво сталі досягло 330 млн т, а в майбутньому досягне 390 млн т при виробничих потужностях 419 млн т за рік.

На сьогоднішній день у курсі "Теоретичні основи матеріалознавства" головне місце займають метали та їхні сплави, оскільки вони є найбільш поширеним конструкційним матеріалом.

Наука, що вивчає склад, будову та властивості металів і сплавів, а також їхнє застосування в конкретних умовах експлуатації, називається *металознавством*. Ця наука зародилася й оформилася в самостійну наукову дисципліну лише в другій половині XIX ст., хоча витоки її ідуть з далекого минулого. Матеріально-технічною основою виникнення науки про метали і сплави став розвиток металургії, машинобудування, будівництва залізниць, суднобудування, а також удосконалювання військової техніки.

До середини XVIII ст. наука про метали розвивалася переважно завдяки вдосконалюванню військової техніки й у першу чергу вогнепальної зброї.

У XVI–XVII ст. на Русі створюються перші залізоробні заводи, а на початку XVIII ст. металургія розвивається ще більш швидкими темпами, особливо після створення нової металургійної бази на Уралі з його багатющими запасами високоякісної залізної руди і деревинновугільного палива.

Російський метал відрізнявся високою якістю. Це і не дивно. Адже на Уралі він виплавлявся досвідченими металургами з прекрасної руди – магнітного залізняку, на чистому деревному вугіллі. Цей метал набував усе більшої популярності на світовому ринку. У результаті збільшення виробництва металів уже в першій половині XVIII ст. почали складатися передумови для розробки наукових основ металургії і металознавства.

Зростаюча потреба в металах, необхідність одержання сплавів з різними властивостями для виготовлення різних виробів змусили багатьох представників науки XVIII ст., насамперед фізиків і хіміків, зайнятися розробкою теоретичних основ металургійних процесів, з'ясувати залежність властивостей металу від його складу, методів одержання і характеру обробки. Зачинателем науки про метали на Русі по праву вважається М.В. Ломоносов (1711–1765), який був автором першої наукової праці з металургії і гірничої справи "Первые основания металлургии или рудных дел", опублікованої в 1763 р. Перше визначення металу, дане Ломоносовим: "*металлы суть светлые тела, которые ковать можно*", – зберегло своє наукове значення до нашого часу.

Основоположниками сучасного металознавства були видатні російські металурги П.П. Аносов (1797–1851) і Д.К. Чернов (1839–1921). Відкриття, що мали велике значення для створення наукових основ металургії і мета-

лознавства, були зроблені Д.К. Черновим, якого ще за життя називали "батьком металографії". Працюючи на Обухівському сталеливарному заводі в Петербурзі, Д.К. Чернов у 1868 р. відкрив критичні точки, за яких відбуваються перетворення в сталі під час нагрівання й охолодження, та встановив вплив цих перетворень на її будову і властивості.

Завдяки роботам Д.К. Чернова металургія і металознавство перетворилися з ремесла в науку, що дозволило розв'язати найважливіше на той час питання про термічну обробку гарматних стволів і тим самим – практичну задачу виробництва сталевих гармат замість бронзових.

У Франції продовжувачем робіт Д.К. Чернова був видатний вчений Осмонд, який в лабораторних умовах визначив критичні точки Чернова і відкрив точку магнітного перетворення сталі (1900 р.). Робота Осмонда була значно полегшена застосуванням термоелектричного пірометра і сучасного металографічного мікроскопа, творцем яких був відомий французький фізико-хімік Ле-Шательє (1850–1936).

Значний внесок у розвиток металознавства був зроблений вченими О.О. Байковим (1870–1946), який вперше в Росії написав та опублікував курс металографії, і А.М. Бочваром (1870–1947), який поклав початок металознавству кольорових металів і сплавів. Вимоги, які ставляться до матеріалу залежно від умов його роботи, характеру механічного навантаження, температури і впливу середовища, можуть бути різними. Зовсім нові вимоги до конструкційних матеріалів поставила авіаційна техніка, що з'явилася на початку XX ст. Алюміній був першим конструкційним металом, який почали застосовувати в літакобудуванні. Спочатку він витіснив з конструкції літака деревину (каркас), а потім і тканину (обшивка). За обсягом виробництва та використання алюміній займає зараз перше місце серед металів, які застосовуються в літако- і ракетобудуванні. Якщо спочатку алюміній використовувався тільки в авіації, то після Другої світової війни він став широко застосовуватися в інших видах транспорту, будівництві і побуті. Хоча алюміній, офіційно відкритий у 1808 р. англійським професором Г. Дезі, є найбільш розповсюдженим елементом земної кори, проте його виробництво і в даний час є дуже енергоємним і дорогим. Так, для виробництва однієї тонни алюмінію потрібно близько 2000 кг глинозему, 500 кг вугільних електродів і біля 20000 кВт·год електроенергії. Таким чином, його вартість у першу чергу визначається вартістю витраченої електроенергії.

До початку 30-х років були розроблені перші авіаційні сплави на основі магнію – "електрони". Одночасно як експеримент був побудований з електрону планер, але його тримали просто неба і менш ніж через рік він став непридатним до польотів унаслідок корозії. Крім алюмінію і магнію для сучасних літаючих конструкцій широко застосовується також титан, що є не тільки легким і тугоплавким, але й дуже міцним і пластичним металом. Бу-

дучи лише на 2/3 важчим від алюмінію, він перевершує його за міцністю в шість разів і має більшу ніж у два рази температуру плавлення. Основна перевага титану і його сплавів – поєднання високої питомої міцності з хімічною стійкістю за нормальної і підвищеної температури (біля 300…500 °С) – робить їх незамінними в сучасних літальних апаратах.

У тонкостінних конструкціях, що зазнають сильного аеродинамічного нагрівання в надзвуковому і гіперзвуковому літальних апаратах, зараз в основному застосовують титанові сплави і нержавіючі жароміцні залізні і нікелеві сплави. Для тонких профілів титанові сплави не зовсім придатні через малу питому жорсткість, а сталі і нікелеві сплави – за ваговими параметрами. Титанові сплави добре зарекомендували себе в конструкціях підводних човнів.

У суднобудуванні застосовують різноманітні матеріали. У минулому судна будували з дерева, і тільки в XIX ст. для корпусів суден почали використовувати залізо, потім листову сталь. Приблизно до 1945 р. основним матеріалом у корпусобудуванні була вуглецева сталь. Після Другої світової війни для побудови корпусів суден починають широко застосовувати низьколеговану сталь. Сьогодні майже всі великі судна будують з високоміцних низьколегованих сталей.

У 30-х роках XX століття в суднобудуванні почали використовувати алюмінієво-магнієві сплави. Алюмінієві сплави намагалися застосовувати в суднобудуванні і раніше, але через низькі корозійну стійкість і міцність вони не отримали визнання в той час. Широке використання високоміцних і корозійностійких алюмінієво-магнієвих сплавів почалося в суднобудуванні в 50-х роках. Маса конструкцій із цих сплавів на 50 % менша від аналогічних сталевих. Це надало можливість збільшити вантажопідйомність судна, підвищити його швидкість або зменшити потужність головних двигунів. Із цих сплавів виготовляють надбудови суден, корпуси суден на підводних крилах, рятувальні судна і т. д.

Характерною особливістю сучасного суднобудування є широке впровадження нових матеріалів. "Стара, як піраміди; нова, як балістичні ракети,..." – так нерідко говорять про металокераміку – матеріал, який отримують спіканням заготовок і деталей з металевих порошків. Основний матеріал металокераміки – металеві порошки – одержують відновленням з руд, дробленням стрічки, розпиленням рідкого металу чи розкладанням його газоподібних сполук, а також іншими способами. Порошки випускаються з розміром частинок від десятої частки мікрометра до декількох міліметрів. Перед спіканням вони пресуються. Іноді під час спікання їх просочують більш рідким легкоплавким металом.

Металокераміка зараз широко застосовується у виготовленні виробів з тугоплавких металів і твердих жароміцних сплавів.

Спіканням твердих карбідів вольфраму і титану з невеликими кількостями кобальту і нікелю одержують тверді сплави ВК, ТК та інші, різальні властивості яких не знижуються під час нагрівання до 900…950 °С.

Спечені порошкові матеріали мають багато переваг, але навіть у разі використання порошків пластичних металів пластичність спечених виробів є невеликою.

Для підвищення міцності і пластичності зі збереженням великої пористості з 1948 р. почали виготовляти деталі, які містять тонкі короткі металеві волокна, за комбінованою технологією паперового і металокерамічного виробництва. Волокнисті металокерамічні матеріали при такій самій пористості (щільності), що і порошкові, помітно міцніші і більш в'язкі. Їх можна прокатувати, розтягувати і штампувати в холодному стані.

Гази в металах є звичайно шкідливою домішкою. Однак пінистий метал із закритими порами давно вже привертає увагу конструкторів і технологів. Він може бути дуже легким і досить жорстким, мати малу теплопровідність і відрізнятися високими звукоізоляційними якостями, легко оброблятися, бути досить корозійностійким.

Пінометали одержують додаванням у розплавлений метал піноутворювачів – речовин, що розкладаються за високих температур з виділенням великої кількості газів, наприклад гідриду титану, цирконію та ін. Унаслідок цього рідкий метал спінюється. Щоб гази не встигли виділитися, а піна осісти, його швидко охолоджують. Зараз уже в технологічних масштабах налагоджене виробництво піноалюмінію, а з дослідницькою метою виготовляють інші пінометали.

У промисловості, на транспорті і взагалі в народному господарстві велике значення має електрична енергія. Нескладними способами вона перетворюється на тепло, світло, хімічну енергію, механічний рух. Важко було б без неї на літаку, ракеті та судні. Вона запускає двигун і запалює паливну суміш, запускає сотні електродвигунів та електромагнітів, забирає і випускає шасі, надає руху насосам і керуючим механізмам. Вона є джерелом живлення обчислювальних машин, навігаційного, радіолокаційного та іншого обладнання. Вона дає світло й обігріває. Електроенергію виробляють генератори, хімічні батареї, акумулятори. Безліч металів і сплавів виконують у цих пристроях свою особливу роль.

Основним джерелом електричного струму на літаку і судні є генератор. Для підвищення індукції, створюваної статором, і зменшення втрат енергії статор і ротор набирають з листів електротехнічної сталі (кременисте залізо). Магнітне поле в статорі збуджується обмоткою мідних проводів. Вироблену електроенергію потрібно передати споживачам. Максимальну електропровідність мають чисті метали: срібло, мідь, алюміній. Найбільша електро-

провідність у срібла, але воно дороге. Тому авіаційні та суднові проводи виготовляються переважно з міді або з алюмінію.

Контакти реле пускових пристроїв та вимикачів потребують для надійної роботи інших металів. Насамперед вони повинні мати високу електро- і теплопровідність, щоб у контакті виділялося менше тепла і щоб воно швидко відводилося. Під час замикання і розмикання контактів нерідко проскакує іскра, а в потужних ланцюгах може навіть короткочасно утворитися електрична дуга. Отже, вони повинні бути тугоплавкими, щоб не плавитися і не зварюватися в робочому положенні. Метали контактів не повинні окиснюватися. Усім цим вимогам більш за все відповідають благородні метали. Але чисті метали м'які і сильно зношуються механічно. Тому в розривних контактах застосовуються сплави благородних металів, які містять 10…30 % легуючих елементів. У потужних ланцюгах застосовують вольфрамові і молібденові контакти чи контакти з їхніх порошкових композицій зі сріблом, міддю і нікелем.

Якщо прилади можна уподібнити "нервовим вузлам", то "нервовими закінченнями", що сприймають зовнішній вплив, найчастіше є пружні металеві чутливі елементи, мембранні пружини, мембранні й анероїдні (вакуумовані) коробки, сильфони (гофровані металеві міхи), плоскі, кручені і трубчасті пружини. Вони чутливо реагують на зміну навантаження, деформуючись при дуже малих його коливаннях і перетворюючи в такий спосіб невидимі зусилля у видимі переміщення. Тому їх використовують у манометрах, барометрах, висото- і витратомірах, покажчиках швидкості, баротермографах, радіозондах тиску і в багатьох інших приладах та автоматичних пристроях як "датчики" вимірюваної величини.

Матеріал, застосовуваний для виготовлення таких датчиків, повинен мати насамперед високу границю пружності. Так, матеріал пружин повинен мало змінювати свій модуль пружності при нагріванні та охолодженні і з часом у процесі експлуатації. Він має бути корозійностійким, відрізнятися добрими технологічними якостями, бути високопластичним у заготовках, добре паятися і зварюватися. Найповніше задовольняють викладені вимоги термозміцнені сплави – берилієві бронзи, нікельберилієвий сплав, залізонікельберилієві сплави, а також ряд вуглецевих і легованих сталей.

Наведені приклади показують, що для даного часу характерне диференційоване застосування матеріалів у залежності від конкретних умов експлуатації. Очевидно, надалі можна чекати більш широкого застосування зазначених металів, а також створення нових сплавів на основі таких елементів, як цирконій, берилій, реній, тантал та ін.

Необхідно також зазначити, що в сучасних конструкціях усе частіше використовуються неметалеві матеріали, розроблені на основі різноманітних полімерів.

Усі застосовувані в наш час полімерні матеріали можна поділити на чотири групи:

1. Конструкційні пластики, чи пластмаси, – це матеріали, одержувані різними технологічними прийомами на основі полімерів.

2. Еластомери – каучуки, гуми і деякі споріднені матеріали, для яких характерна висока пластичність, тобто здатність до великих оборотних деформацій (до 500 %, а іноді і більше).

3. Волокна, нитки і тканини, виготовлені з цих волокон. Властивості матеріалів цього типу різко розрізняються, якщо їх вимірювати вздовж однієї осі й уздовж двох інших. Міцність, гнучкість, твердість, іноді навіть густина волокнистих матеріалів анізотропні. Природно, це пов'язано зі складом, хімічною структурою і загальними властивостями вихідного полімеру.

4. Плівки, лаки, фарби й інші захисні матеріали, для яких характерна сильна анізотропія властивостей. Крім того, для лакофарбових матеріалів особливе значення має міцність їхнього зчеплення з основою, що покривається, – адгезія. І, нарешті, ще одна особливість матеріалів цього типу: практичне застосування звичайно не допускає їхнього попереднього формування, їх наносять тонким рівним шаром на поверхню, що захищається. Необхідно, щоб до застосування лакофарбовий матеріал був рідким і легко розподілявся по поверхні тонким шаром, а потім ставав міцним і твердим.

Крім цих основних типів полімерних матеріалів, існує декілька допоміжних. Наприклад, клеї, заливальні герметизуючі суміші, газонаповнені матеріали і т. д. Кожен з чотирьох основних типів виконує свою функцію, і жоден не претендує на втручання в чужу сферу. Тут немає головних і другорядних, усі потрібні. Але з погляду конструкційних матеріалів головна роль відводиться пластмасам.

Основу пластмас складають полімери: природні, штучні і синтетичні.

Про загальне зростання споживання полімерних матеріалів говорять, наприклад, такі цифри: у 1966 р. на кожного жителя Землі було вироблено в середньому по 17,5 дм$^3$ металів і 6,7 дм$^3$ пластмас, у 1983 р. тих і інших – приблизно по 25 дм$^3$, а в 2002 р. – 41 дм$^3$ металів і близько 200 дм$^3$ пластмас. Але незважаючи на це, основним конструкційним матеріалом є сьогодні і будуть у найближчому майбутньому металеві сплави, переважно сталі. Завдяки поєднанню таких відомих якостей сталі, як міцність і пластичність з елегантністю, її можна застосовувати і для втілення художніх ідей. Останнім часом почали виготовляти прикраси не лише із золота, срібла і платини, але й зі сталі. Деякі художники використовують сталь замість полотна для своїх картин. Провідні дизайнери Європи повідомляють про можливості сталі як матеріалу, що використовується під час розробки дизайну автомобілів, меблів, зовнішнього і внутрішнього оздоблення будівель і споруд.

## 1.2. Основні визначення та класифікація матеріалів

*Матеріалознавство* – це прикладна наука, яка вивчає взаємозв'язок електронної будови та структури матеріалів зі складом і властивостями та закономірності їх зміни під впливом зовнішніх факторів: теплових, механічних, електромагнітних, радіаційних.

Під *складом* розуміють хімічний склад, під *структурою* – форму, розміри та взаємне розташування фаз у матеріалі.

*Фаза* – це однорідна частина системи, відокремлена від інших частин поверхнею поділу, при переході через яку різко змінюються склад і властивості.

До *властивостей* матеріалів належать фізичні, хімічні, механічні, технологічні та спеціальні (службові) властивості.

Під *системою* розуміють тіло (речовину) або групу тіл (речовини), які взаємодіють (стикаються).

У природі існують два різновиди твердих тіл з різними властивостями – кристалічні й аморфні. *Кристалічні тіла* залишаються твердими, тобто зберігають надану їм форму до певної температури, при якій вони переходять у рідкий стан. Під час охолодження процес здійснюється в зворотному напрямку. Перехід з одного стану до іншого відбувається за відповідної сталої температури. *Аморфні тіла* під час нагрівання розм'якшуються у великому інтервалі температур, стають м'якими, а потім переходять у рідкий стан. Під час охолодження процес здійснюється в зворотному напрямку. Кристалічний стан твердого тіла стійкіший, ніж аморфний.

У техніці виділяють три групи матеріалів: конструкційні, інструментальні і матеріали з особливими фізичними властивостями. Найбільша з них – група конструкційних матеріалів, з яких виготовляють деталі, конструкції машин і механізмів.

Щоб визначити придатність матеріалу до виготовлення з нього певної деталі, необхідно знати склад, будову та властивості цього матеріалу, а також ураховувати умови роботи деталі та фактори, що впливають на працездатність і надійність деталі та машини, – швидкість старіння матеріалу, вплив на нього температури та вологості повітря тощо.

Класифікують *конструкційні матеріали* (рис. 1.1) за природою походження, технологічністю виготовлення конструкції, виробу та за іншими ознаками.

*Інструментальні матеріали* поділяють на матеріали для різального, вимірювального інструменту, обробки металів тиском.

*Матеріали з особливими фізичними властивостями* поділяють на матеріали з особливими магнітними, тепловими та електричними властивостями, а також матеріали з ефектом "пам'яті форми".

Рис. 1.1. Класифікація конструкційних матеріалів

# 2. СТРУКТУРА ТА ЕНЕРГІЯ АТОМІВ

## 2.1. Вільні атоми

Розгляд вільних атомів зводиться до перелічення ряду відомих фізичних і хімічних властивостей. Однак такий розгляд потрібний і доцільний, тому що деякі характеристики ізольованого атома набувають особливого значення, оскільки атоми є структурними складовими будь-якого технічного матеріалу.

***Атомні номери та атомні маси.*** Ядра елементів складаються з нейтронів і протонів. Атомний номер дорівнює кількості протонів і, отже, кількості електронів, які розміщуються навколо ядра в електрично нейтральному атомі. Ці електрони суттєво впливають на електричні і хімічні властивості.

Оскільки електрони складають лише 1/1840 маси протона (або нейтрона), то маса атома приблизно пропорційна загальній кількості протонів і нейтронів. Атомна маса вуглецю з шістьма нейтронами і шістьма протонами, яка дорівнює 12,0000 атомних одиниць маси (а.о.м.), запропонована як еталон шкали атомних мас. Оскільки 1 г·моль $^{12}C$ має масу 12,0000 г і містить $6{,}0220\cdot10^{23}$ атомів (число Авогадро), то 1 а.о.м. відповідає $1{,}6606\cdot10^{-27}$ кг. *Молем* називають одиницю кількості речовини, що дорівнює кількості речовини системи, у якій стільки структурних елементів (атомів, іонів, електронів та ін.), скільки в ізотопі вуглецю $^{12}C$ масою 0,012 кг. Це основна одиниця в СІ. Моль будь-якої речовини містить однакову кількість структурних одиниць речовини і має назву *число Авогадро* ($N_A = 6{,}0220\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$). Атомна маса елемента, який складається більше ніж з одного ізотопу, пропорційна відносній частці кожного ізотопу. Атомна маса визначає густину і теплоємність твердих тіл, але відносно мало впливає на технічні характеристики матеріалу.

**Приклад.** Аргон має густину 1,78 г/л при тиску 1 атм і температурі 0 °С. Скільки атомів містить 1 см$^3$ аргону?

**Розв'язання.** Маса 1 моля аргону дорівнює 39,95 г;

$$\frac{1{,}78\ \text{г}/\text{л}}{10^3\ \text{см}^3/\text{л}}\cdot\frac{6{,}0220\cdot10^{23}\ \text{моль}^{-1}}{39{,}95\ \text{г}/\text{моль}} = 2{,}7\cdot10^{19}\ \text{атомів}/\text{см}^3\ .$$

## 2.2. Електронна структура атомів

Визначимо роль електрона в структурі атома. Маса електрона ($m_e = 9{,}109 \cdot 10^{-31}$ кг) не має суттєвого значення для матеріалознавчих цілей, в той час як заряд електрона ($e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл) відіграє важливу роль, оскільки електропровідність та електронна поляризація залежать від числа електронів та їх заряду. Заряд іонів кратний заряду електронів, оскільки заряд іона визначається надлишком або недостачею електронів. Це, в свою чергу, визначає міцність іонних зв'язків і ряд залежних від них властивостей. Електрони обертаються навколо осі, створюючи магнітний момент, що називається *магнетоном Бора* ($\mu_Б = 9{,}2741 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл). Величина цього моменту може бути розрахована за зарядом маси і сталою Планка.

Електрони, які обертаються навколо атома, мають строго визначене значення енергії. Можна говорити тільки про ймовірність знаходження електрона в тій або іншій координаті поля притягання розглядуваного атома і його сусідів. Простір навколо ядра, в якому найбільш імовірно знаходиться електрон, називається *орбіталлю*. Орбіталі атома мають різні розміри і відповідно неоднакову енергію.

***Квантові числа.*** Електрони, які обертаються навколо ядра атома в орбіталях близьких розмірів, утворюють у залежності від енергії електронні шари, або оболонки, які називають *енергетичними рівнями*. Перший енергетичний рівень має не більше двох електронів, другий – не більше восьми, третій – 18 і четвертий – 32. Таким чином, максимальне число електронів в оболонці описується співвідношенням $N = 2n^2$, де $n$ – *головне квантове число*, яке означає порядковий номер енергетичного рівня, починаючи рахунок від ядра. Головне квантове число, по суті, еквівалентне квантовому числу $n$ у теорії Бора; воно визначає енергію електрона на даній орбіталі та якісно – розміри простору поблизу ядра, де рухається електрон. Орбіталі з однаковими $n$ називаються *енергетичними рівнями* і мають такі цифрові позначення: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 (за кількістю періодів у таблиці Д.І. Менделєєва).

Історично склалося так, що енергетичні рівні атома позначають літерами *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*. Ці позначення використовують і тепер паралельно з цифровими значеннями головного квантового числа $n$. Зростаючим величинам $n$ відповідають значення енергії, що послідовно збільшуються.

Починаючи з головного квантового числа $n = 2$, енергетичні рівні поділяють на підрівні, які відрізняються енергією зв'язку з ядром. Кількість підрівнів дорівнює головному квантовому числу, але не перевищує чотирьох. Енергетичні підрівні характеризуються *орбітальним квантовим числом* $l$ і визначають форму електронної хмари; $l$ набуває значення від 0 до $n - 1$. Цифрами 0, 1, 2, 3 прийнято позначати стан електрона з указаним $l$; літерами $s$, $p$, $d$, $f$ – відповідні підрівні: $s$ – перший до ядра підрівень атомного енергетичного рівня, що складається з одної орбіталі; $p$ – другий (три орбіталі); $d$ – третій

(п'ять орбіталей); *f* – четвертий (сім орбіталей). Кількість орбіталей на підрівнях визначається *магнітним квантовим числом m*, яке набуває цілочислових значень, але обмежене значенням *l*. При $l = 1$ для *m* можливі значення –1, 0, +1; *m* може набути значення в межах від $-l$ до $+l$. Таким чином, числа *n* і *l* визначають енергію підрівня, а *m* – орієнтацію орбіталі в просторі навколо ядра. Існує ще четверте квантове число – *спінове квантове число S*. При кожному заданому *m* спінове квантове число *S* має значення від +1/2 до –1/2 і характеризує напрям обертання електрона навколо своєї осі. Значення *S* відповідає дозволеним орієнтаціям спіну електрона на кожній орбіталі. Але поняття орбіталі дуже спрощує уявлення про електронну будову. Треба згадати про принцип Паулі, за яким на кожній орбіталі з даним квантовим числом *n* може знаходитися не більше двох електронів. Проте ці електрони не ідентичні, оскільки мають різні магнітні властивості, тобто протилежні спіни.

***Позначення розподілу електронів.*** Експериментальна перевірка існування електронних рівнів і підрівнів спочатку була здійснена шляхом електроскопічних досліджень, на основі яких зроблено висновок, що для переведення електрона з нижнього енергетичного рівня на наступний треба витратити квант енергії. І навпаки, при поверненні електрона на нижній рівень виділяється квант енергії (фотон). Енергія *E*, яку має фотон, може бути розрахована безпосередньо за допомогою довжини хвилі фотона λ:

$$E = hc/\lambda = h\nu,$$

де *h* – стала Планка ($6{,}6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); *c* – швидкість світла ($2{,}9979 \cdot 10^{8}$ м/с); $\nu = c/\lambda$ – частота.

Мінімальна енергія електрона в атомі водню, яка відповідає його основному стану (тобто електрона, який знаходився на першій орбіталі), дорівнює 13,6 еВ.

Найбільш різняться спектральні лінії, що утворюються електронами, які переходять на найнижчий енергетичний рівень.

Спектроскопісти часто використовують індекс *s* для позначення електронів, які знаходяться на найнижчому енергетичному рівні в кожній оболонці. Тому позначення $1s^2$ показує, що два електрони (з протилежними магнітними спінами) розміщуються на найнижчому енергетичному рівні першої квантової оболонки. Аналогічно на другій квантовій оболонці – позначення $2s^2$, таким чином, на *s*-підрівні може знаходитися не більше двох електронів.

Кожна наступна оболонка має додаткові підрівні, які позначаються *p*, *d*, *f*. Максимальне число електронів цих підрівнів становить 6, 10 і 14 відповідно (табл. 2.1). Неон, у якого оболонка *L* повністю заповнена, має розподіл електронів $1s^2 2s^2 2p^6$, що вказує на наявність двох електронів у першій оболонці і восьми у другій, причому два з них знаходяться на *s*-підрівні і шість – на *p*-підрівні (табл. 2.2).

*Таблиця 2.1.* **Енергетичні рівні, підрівні та орбіталі**

| Оболонка | Енергетичний рівень $n$ | Енергетичний підрівень $l$ | Орбіталь $m$ | Гранична кількість електронів на енергетичних | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | підрівнях | рівнях $2n^2$ |
| $K$ | 1 | 0$s$ | 0 | 2 | 2 |
| $L$ | 2 | 0$s$<br>1$p$ | 0<br>–1; 0; +1 | 2<br>6 | 8 |
| $M$ | 3 | 0$s$<br>1$p$<br>2$d$ | 0<br>–1; 0; +1<br>–2; –1; 0; +1; +2 | 2<br>6<br>10 | 18 |
| $N$ | 4 | 0$s$<br>1$p$<br>2$d$<br>3$f$ | 0<br>–1; 0; +1<br>–2; –1; 0; +1; +2<br>–3; –2; –1; 0; +1; +2; +3 | 2<br>6<br>10<br>14 | 32 |

*Таблиця 2.2.* **Квантові числа і заповнення електронних оболонок електронами**

| Елемент | | $K$ ($n$ = 2) | $L$ ($n$ = 2) | | $M$ ($n$ = 3) | | | $N$ ($n$ = 4) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Символ | Атомний номер | 1$s$ | 2$s$ | 2$p$ | 3$s$ | 3$p$ | 3$d$ | 4$s$ | 4$p$ |
| H | 1 | 1 | | | | | | | |
| He | 2 | 2 | | | | | | | |
| Li | 3 | 2 | 1 | | | | | | |
| Be | 4 | 2 | 2 | | | | | | |
| B | 5 | 2 | 2 | 1 | | | | | |
| C | 6 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| N | 7 | 2 | 2 | 3 | | | | | |
| O | 8 | 2 | 2 | 4 | | | | | |
| F | 9 | 2 | 2 | 5 | | | | | |
| Ne | 10 | 2 | 2 | 6 | | | | | |
| Na | 11 | 2 | 2 | 6 | 1 | | | | |
| Mg | 12 | 2 | 2 | 6 | 2 | | | | |
| Al | 13 | 2 | 2 | 6 | 2 | 1 | | | |
| Si | 14 | 2 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | |
| P | 15 | 2 | 2 | 6 | 2 | 3 | | | |
| S | 16 | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | | | |
| Cl | 17 | 2 | 2 | 6 | 2 | 5 | | | |
| Ar | 18 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | | |
| K | 19 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | 1 | |
| Ca | 20 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | 2 | |
| Sc | 21 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 1 | 2 | |
| Ti | 22 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 2 | 2 | |
| V | 23 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 3 | 2 | |
| Cr | 24 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | 1 | |
| Mn | 25 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | 2 | |
| Fe | 26 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 6 | 2 | |

*Продовж. табл. 2.2*

| Елемент | | *K* (*n* = 2) | *L* (*n* = 2) | | *M* (*n* = 3) | | | *N* (*n* = 4) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Символ | Атомний номер | 1*s* | 2*s* | 2*p* | 3*s* | 3*p* | 3*d* | 4*s* | 4*p* |
| Co | 27 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 7 | 2 | |
| Ni | 28 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 | 2 | |
| Cu | 29 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 1 | |
| Zn | 30 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | |
| Ga | 31 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 1 |
| Ge | 32 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 |
| As | 33 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 3 |
| Se | 34 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 4 |
| Br | 35 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 5 |
| Kr | 36 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 |

Застосовують умовне позначення електронної конфігурації $nl^x$ (замість $l$ вказують відповідні $s, p, d, f$); $x$ – кількість електронів. Наприклад, електронна конфігурація атома літію $^3$Li описується таким чином: $1s^2 2s^1$.

3*d-електрони* перехідних елементів відіграють важливу роль, оскільки впливають на магнітні властивості. Згідно з правилами Хунда 3*d*-електрони мають тенденцію розміщатися відповідно до їх магнітних спінів. Граничне число 3*d*-електронів дорівнює 10, тому до п'яти електронів можуть мати однакову орієнтацію спінів, перед тим як почнеться заповнення рівня електронами з протилежною орієнтацією.

Оскільки магнітні властивості, які спостерігаються, пов'язані перш за все зі спінами електронів, то нескомпенсована орієнтація спінів дозволяє оцінити величину магнітного моменту атома.

## 2.3. Іони. Збудження електронів

***Металеві іони* (*катіони*)**. Атоми металів легко іонізуються, тобто віддають електрони за реакцією

$$\mathrm{Me} \rightarrow \mathrm{Me}^{m+} + me^{-},$$

де $m$ – число видалених електронів. Енергія, необхідна для видалення електронів, називається *потенціалом іонізації*. Значення потенціалу іонізації деяких елементів наведені в табл. 2.3.

Для простоти можна вважати, що електропровідність рідких і твердих металів обумовлена легкістю видалення валентних електронів з атомів.

***Аніони***. Елементи, розташовані у верхньому правому куті періодичної таблиці, сильно притягують електрони з утворенням негативних іонів або ковалентних зв'язків.

*Таблиця 2.3.* **Потенціали іонізації елементів**

| Елементи | Потенціал іонізації для видалення електрона, еВ | |
|---|---|---|
| | першого | другого |
| H | 13,6 | |
| He | 24,5 | 54,4 |
| Li | 5,4 | 75,6 |
| Be | 9,3 | 18,2 |
| Na | 5,1 | 47,3 |
| Mg | 7,6 | 15,0 |
| K | 4,3 | 31,8 |
| Ca | 6,1 | 11,0 |
| Rb | 4,2 | 27,5 |
| Sr | 5,7 | 11,0 |
| Cr | 3,9 | 25,1 |
| Ba | 5,2 | 10,0 |

***Примітка.*** 1 еВ = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Таким чином, реакції

$$X + me^- \rightarrow X^{m-}$$

легше реалізовуються для галоїдів і близьких до них елементів, ніж для металів. Оскільки аніон отримує додатковий електрон, його радіус збільшується порівняно з нейтральним атомом.

Електрони в атомі можуть бути збуджені. Це означає, що вони можуть переходити з основного стану з найменшою енергією на більш високі енергетичні рівні. Розглянемо це на прикладі водню з одним електроном. Реакція об'єднання протона й електрона в атомі водню $p^+ + e^- \rightarrow \mathrm{H}$ приводить до виділення енергії

$$E_n = \frac{-13{,}6 \text{ еВ}}{n^2},$$

де $n$ – головне квантове число.

Відмітимо три характерні особливості: по-перше, приєднання електрона до протона супроводжується виділенням енергії; по-друге, максимальна енергія складає 13,6 еВ, тобто дорівнює енергії іонізації; по-третє, різниця між енергетичними рівнями $\Delta E$ строго визначена.

# 3. АТОМНІ ЗВ'ЯЗКИ І КООРДИНАЦІЙНІ ЧИСЛА

## 3.1. Міжатомні притягання

В усіх матеріалах існують сили притягання, які приводять до утворення атомних зв'язків. Якби таке притягання було відсутнє, то кожний атом був би незалежний від інших. Тоді матеріали не мали б цілісності і не могли б чинити опір прикладеним зовнішнім силам.

Для зручності доцільно виділити чотири типи міжатомних зв'язків. Перші три типи – іонні (гетерополярні), ковалентні (гомеополярні) і металеві – називаються *первинними зв'язками*, оскільки вони відносно міцні. Кожний з цих зв'язків виникає внаслідок обміну або об'єднання валентних електронів, які знаходяться на *s*- і *p*-підрівнях. Четвертий тип зв'язку – вандерваальсовий (*вторинний*) – виникає в результаті дії дещо слабших, але дуже важливих сил притягання.

## 3.2. Іонні зв'язки. Координаційні числа

Іони з різними зарядами притягуються один до одного під дією кулонівських сил. Зміна енергії під час зближення іонів описується виразом

$$E_{\text{кул}} = \frac{(Z_1 e)(Z_2 e)}{a}, \qquad (3.1)$$

де $a$ – відстань між іонами; $e$ – заряд електрона ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл); $Z_1$ і $Z_2$ – заряди взаємодіючих іонів, що можуть бути як позитивними, так і негативними. Як видно з рівняння, при однойменних зарядах необхідна енергія для зближення іонів $E_{\text{кул}} > 0$, а при різнойменних зарядах зближення іонів приводить до виділення енергії.

Дослідно встановлено, що відстань між іонами в іонних твердих тілах рідко буває менше 0,2 нм. Крім того, з попереднього рівняння видно, що при зменшенні $a$ (тобто при наближенні іонів) енергія, яка виділяється, збільшується. Виникає питання, чому ж центри іонів не можуть переміститися ще ближче один до одного, щоб положення їх було ще більш стійким, що відповідає найменшій енергії? Діаметр ядер складає близько $10^{-6}$ нм, електрони самі по собі не займають простір, отже причина полягає не у відсутності вільного об'єму, а у відштовхуванні сусідніх атомів при малих міжатомних відстанях. Інше пояснення пов'язано з забороною Паулі, відповідно до якої на одній орбіті можуть знаходитися не більше двох електронів (з протилежними спінами), а при подальшому зменшенні міжатомної відстані орбіти електронів неминуче перекривалися б. З обох пояснень випливає, що з наближенням атомів енергія відштовхування електронів набуває суттєвого значення.

Міжатомні відстані залишаються постійними з точністю до $10^{-4}$ нм, у зв'язку з чим зручно розглядати атоми як тверді кулі певного радіуса.

***Координаційні числа.*** Кулонівські сили не мають вибірності, тобто позитивний (або негативний) іон буде притягувати всі протилежно заряджені іони, які знаходяться близько, так, як це описує рівняння (3.1). У цьому є принципова відмінність від ковалентних зв'язків, які розглядаються в наступному підрозділі. Ця відмінність викликає суттєву різницю між механічними та електричними властивостями матеріалів при переході від одного типу зв'язку до іншого.

У зв'язку з відсутністю вибірності кулонівського притягання сусідні іони мають тенденцію максимально координуватися між собою. У результаті великий позитивний іон може утримувати більшу кількість негативних сусідніх іонів, ніж маленький. Під час утворення таких сполук, як NaCl, KCl, KF тощо, атоми втрачають чи одержують електрони, що, у свою чергу, пов'язано з тенденцією до побудови найбільш стійких електронних конфігурацій. Так, у випадку з NaCl натрій втрачає слабко зв'язаний з ядром ($^{11}$Na – $1s^2 2s^2 2p^6 3s$) $3s$-електрон і перетворюється на позитивно заряджений іон $Na^+$ (неон). Атом хлору приєднує цей електрон, утворює негативно заряджений іон $Cl^-$ з електронною структурою атома аргону.

Характерною ознакою іонного зв'язку є відсутність будь-якої переважної спрямованості його в просторі. Тому кожен іон намагається оточити себе найбільшою кількістю іонів протилежного знака. Структура сполуки залежатиме від геометрії взаємного розташування іонів.

Іон цезію з радіусом більше 0,16 нм достатньо великий, щоб біля нього розташувалися вісім іонів хлору, не торкаючись один одного, тобто без значного відштовхування електронних оболонок (рис. 3.1).

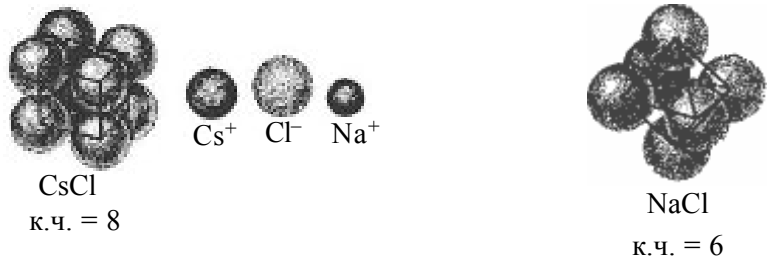



Рис. 3.1. Координаційні числа CsCl і NaCl

Сусідами іона натрію з радіусом менше 0,1 нм можуть бути тільки шість іонів хлору. Іон натрію, який має менший розмір, не міг би контактувати з вісьма іонами хлору без виникнення контактів між цими іонами, тобто без виникнення сил відштовхування між негативно зарядженими електронними

оболонками іонів хлору. Число сусідніх іонів, які знаходяться в контакті, називається *координаційним числом* (к.ч.). Існує ще таке визначення: *координаційне число* – кількість найближчих рівновіддалених сусідів кожної частинки. Наприклад, треба розрахувати радіус найменшого одновалентного позитивного іона, сусідами якого є шість іонів фтору. Іон фтору має радіус 0,133 нм. При розв'язанні цього питання треба розглянути рис. 3.2 як граничний випадок рис. 3.1, коли виникає стикання іонів. Тоді $2(r + R)^2 = (2R)^2$, звідки $r = 0{,}414R$. Оскільки $R_F = 0{,}133$ нм, то $r = 0{,}055$ нм. Це може бути іон літію $Li^+$ з радіусом 0,059 нм.

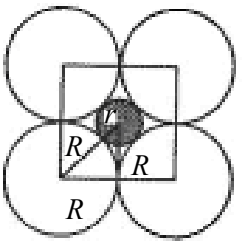


Рис. 3.2. Гранична координація

Відповідні розрахунки можуть бути проведені за допомогою табл. 3.1.

*Таблиця 3.1.* **Дані для розрахунку радіуса найменшого позитивного іона**

| Координаційне число | Максимальне відношення радіусів іонів $r/R$ |
|---|---|
| 3 | 0,155 |
| 4 | 0,225 |
| 6 | 0,414 |
| 8 | 0,732 |
| 12 | 1,000 |

До найбільш характерних властивостей іонних кристалів відносять високу температуру плавлення (близько $10^3$ К) та велику теплоту сублімації (близько $10^6$ Дж/моль). Високу механічну міцність іонних кристалів на практиці важко використати через їх високу крихкість.

## 3.3. Ковалентні зв'язки

Термін *ковалентний* означає спарювання (об'єднання) валентних електронів у сусідніх атомах.

Металоїди та напівпровідники – йод, вуглець, кремній, германій тощо – утворюють кристали завдяки ковалентному зв'язку. Він здійснюється парою електронів, що належать водночас двом сусіднім іонам.

Для йоду координаційне число становить 1, для селену – 2, для алмазу – 4. Кожен атом вуглецю оточений в алмазі чотирма іншими вуглецевими атомами. При цьому кожен із сусідніх вуглецевих атомів володіє спільно двома електронами, тобто від кожного сусіда атоми отримують по одному додатковому електрону. Якщо іонний зв'язок установлюється між атомами різних сортів, то ковалентний – між атомами одного сорту.

До основних властивостей ковалентних (валентних) кристалів відносять високу температуру плавлення (більше $10^3$ К), велику теплоту сублімації ($10^5$...$10^6$ Дж/моль), високі твердість і крихкість. За електричними властивостями валентні кристали належать як до напівпровідників, так і до діелектриків.

Деякі метали поряд з металевим мають значну частку ковалентного зв'язку. На прикладі молекули хлору можна з'ясувати важливу особливість цього типу зв'язку, яка відрізняє його від іонного: кількість гомеополярних зв'язків, якими атом може бути зв'язаний з іншими атомами, в цьому випадку є обмеженою. Кожному з двох атомів, які утворюють молекулу $Cl_2$, для отримання стійкості електронної конфігурації достатньо збільшити кількість валентних електронів на одиницю ($^{17}Cl = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) шляхом об'єднання по одному електрону із зовнішньої оболонки кожного атома: ця пара електронів належить одночасно обом атомам і забезпечує стійкість восьмиелектронної конфігурації (як у Ar).

### 3.4. Металевий зв'язок

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

Наявність великої кількості колективізованих електронів (електронного газу) визначає нежорсткий, неспрямований характер металевого зв'язку, завдяки чому іони металу можуть легко зміщатися 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 реалізовується вільними *s*-електронами, а другий – нескомпенсованими *d*- чи *f*-електронами.

Рухомість електронів у металі виправдовує застосування таких термінів, як *електронний газ* та *електронна хмара*. Оскільки металевий зв'язок не направлений, то координаційні числа, як правило, великі. У більшості металів, наприклад Be, Mg, Al, Ca, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd і Fe (при високій температурі), кожний атом оточений 12 сусідами. Інші метали – Li, Na, K, V, Cr, Mo, Wi, Fe (за низьких температур) – мають координаційне число 8. Тільки в металів зі значним ступенем ковалентності – Si, Ge і Sn (за низьких температур) – координаційне число дорівнює 4.

### 3.5. Проміжні первинні зв'язки

Раніше було виділено три основні типи первинних зв'язків. У "чистому" вигляді такі зв'язки зустрічаються рідко. У силіцію, як і у вуглецевих атомах алмазу, виникають спарені електрони, характерні для ковалентного зв'язку. Однак в атомі силіцію є невелика кількість електронів, здатних виходити з ковалентного зв'язку між сусідніми атомами, викликаючи появу незначної

провідності. У більшій мірі це притаманно германію та олову і є основою для отримання напівпровідників завдяки помітним металевим властивостям.

Іншим прикладом комбінації зв'язків може бути молекула водню. Протягом деякого інтервалу часу (близько $10^{-17}$ с), коли обидва електрони розміщуються біля одного і того самого ядра, молекула стає іонною, тобто існують іони $H^+$ і $H^-$, які зазнають взаємного притягання. Оскільки таке виняткове положення зберігається тільки протягом відносно малого часу, то молекулу $H_2$ розглядають як приклад ковалентного зв'язку.

Поєднання іонного і металевого зв'язків спостерігається в ряді сполук. Наприклад, оксид титану $TiO_2$ має достатньо металевих зв'язків, які визначають його непрозорість і провідність, а при розгляді хімічних реакцій ця сполука може трактуватися як $Ti^{4+}O_2^{2-}$ ($Ti = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$; $O = 1s^2 2s^2 2p^4$).

## 3.6. Вандерваальсовий зв'язок

Вандерваальсовий зв'язок зумовлений силами притягання (силами Ван-дер-Ваальса), що виникають між нейтральними атомами в кристалах інертних газів, органічних сполук та в деяких простих речовинах. Ці досить слабкі сили є результатом перерозподілу (зміщення) електронної густини за законом індукції.

Сили Ван-дер-Ваальса виникають у будь-яких кристалах, незалежно від природи атомів, що взаємодіють. Однак за наявності більш сильної міжатомної взаємодії (іонний, ковалентний чи металевий зв'язок) ці сили практичної ролі не відіграють.

Для типових молекулярних кристалів, де діють лише сили Ван-дер-Ваальса, характерні низькі температури плавлення (150...300 °С) і невелика теплота сублімації. Такі кристали за звичайної температури є діелектриками.

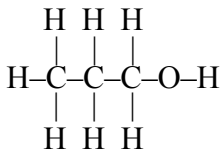
## 3.7. Багатоатомні комірки

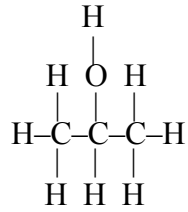
Для полегшення подальшого розгляду доцільно визначити три типи координаційних комірок – молекули, багатоатомні іони і вільні радикали.

***Молекули*** – це нейтральні групи атомів, які міцно зв'язані одна з одною, але мають відносно слабкі зв'язки з іншими аналогічними групами атомів. Внутрішньомолекулярні сили забезпечують первинні зв'язки, а більш слабкі міжмолекулярні сили – вторинні зв'язки.

Такі сполуки, як $H_2O$, $CO_2$, $CCl_4$, $O_2$ і $HNO_3$, характеризуються малим розміром молекул. Однак розмір не може бути вирішальним фактором при визначенні молекули. Дійсно, великі молекули – основа полімерних матеріалів, наприклад поліетилену $C_nH_{2n+2}$, – можуть складатися із сотень і тисяч атомів.

Дві молекули однакового складу можуть мати різні структури. Наприклад, пропіловий та ізопропіловий спирти мають однаковий склад, але відповідно різну структуру:





***Багатоатомні іони.*** Молекула нейтральна, однак багатоатомні комірки можуть мати заряд.

Наприклад, якщо додати два електрони до групи $SO_4$, то це завершить заповнення зовнішніх оболонок (з восьми електронів) усіх п'яти атомів. Така група може захоплювати електрони (від атома металів) з утворенням атома $SO_4^{2-}$. Зв'язки в іонах сульфату ковалентні.

Більшість багатоатомних іонів негативні, тому що атоми, які мають спарені електрони, легко приєднують і надлишкові електрони.

Зустрічаються і багатоатомні катіони, наприклад іон амонію $NH_4^+$.

***Вільні радикали.*** Реакція $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ приводить до утворення негативного гідроксильного іона, оскільки електрон виходить з атома водню. Дисоціація перекису водню також дає вільні радикали: $H_2O_2 \rightarrow 2(OH)$; OH – радикал з високою реакційною можливістю.

## 3.8. Конденсовані фази

Переважна більшість технічних матеріалів є конденсованою фазою, тобто рідинами або твердими тілами з необмеженою кількістю атомів і молекул.

Молекули газу (або атоми інертного газу) мають переважно кінетичну і мінімальну потенціальну енергію, що визначає їх положення відносно сусідніх молекул. Таким чином, кожна молекула незалежна, за винятком випадку співудару молекул, які рухаються. Середня кінетична енергія кожної молекули залежить тільки від температури:

$$\overline{E}_{\text{к}} = \frac{3}{2}kT,$$

де $k$ – стала Больцмана.

У рідині і твердому тілі атоми (або молекули) можуть мати до 12 найближчих сусідів. Через існуюче взаємне притягання зближення атомів супро-

воджується виділенням енергії, тому розділення атомів потребує затрат енергії. Енергія, яка виділяється під час конденсації або витрачається під час випаровування, виявляється вищою, ніж при окремій парі іонів або атомів, оскільки проявляється вплив ближчих сусідніх атомів відповідно до координаційного числа.

Випаровування рідини потребує підведення енергії для руйнування зв'язків. Ця енергія називається теплотою випаровування $\Delta H_{вип}$. Оскільки випаровування зменшує координацію атомів і молекул, значно збільшується невпорядкованість, або ентропія системи. Унаслідок цього в термодинаміці вважається доцільним зв'язувати зміну ентальпії з температурою $T$ та зі зміною ентропії під час випаровування таким чином: $\Delta H_{вип} = T\Delta S_{вип}$.

Згідно з законами термодинаміки, фази з мінімальною вільною енергією $Z$ є стабільними: $Z = H - TS$.

Відома реакція $H_2O$(лід) $\leftrightarrow$ $H_2O$(вода) при 0 °С теж супроводжується зміною ентальпії, яка називається теплотою плавлення $\Delta H_{пл}$ і визначається аналогічно $\Delta H_{вип}$:

$$\Delta H_{пл} = T\Delta S_{пл}.$$

При 0 °С вільна енергія льоду і води однакова.

## 3.9. Поверхнева енергія

Молекули й атоми, які знаходяться на поверхні, характеризуються меншим координаційним числом, оскільки із зовнішнього боку вони не мають сусідів. Тому поверхневі атоми й молекули мають більш високу енергію в порівнянні з тими, що знаходяться всередині конденсованої фази. Ця надлишкова енергія називається поверхневою і може бути виміряна.

**Приклад.** Питома поверхнева енергія $E'$ скла при 650 °С становить 0,3 Дж/м$^2$. Яка енергія $\Delta E$ виділиться, якщо скляна нитка довжиною 0,1 м і діаметром $2\cdot10^{-5}$ м перетвориться на кулю (процес сфероїдизації)?

**Розв'язання**

Об'єм нитки $V_н = \pi r^2 l$, об'єм кулі $V_к = 4/3\pi R^3$.

Оскільки $V_к = V_н$, то $4/3\pi R^3 = \pi r^2 l$, тоді $R = \sqrt[3]{3/4\, r^2 l} \approx 2\cdot10^{-4}$ м.

Площа поверхні нитки $S_н = 2\pi rl$, поверхня кулі $S_к = 4\pi R^2$.

Різниця поверхневої енергії

$$\Delta E = E_н - E_к = E'S_н - E'S_к = E'(2\pi rl - 4\pi R^2) = 2\pi E'(rl - 2R^2) \approx 1{,}73\cdot10^{-6}\ \text{Дж}.$$

Під час сфероїдизації нитки виділяється енергія $\Delta E = 1{,}73\cdot10^{-6}$ Дж.

Сфероїдизація рідин і твердих тіл – природне явище при однорідних границях поділу, оскільки супроводжується зменшенням поверхневої енергії.

# 4. ФАЗИ В МАТЕРІАЛАХ

## 4.1. Фази. Кристалічні та аморфні тверді тіла

*Фаза*, якщо мова йде про матеріали, означає структурно-однорідну частину системи (див. визначення п. 1.2). Розділяють газову, рідку і тверду фази, оскільки структура газу різко відрізняється від структури рідини, а структура рідини – від структури твердого тіла.

Матеріали, які входять у дану систему, можуть знаходитися в різних фазах. Наприклад, вода в посуді з пластику, армованого скловолокном. У цій системі вода, скло і пластик (а також повітря) утворюють самостійні фази. Багатофазні системи мають границі, які є порушенням безперервності структури і складу або тільки складу.

У системі може існувати тільки одна газова фаза. Щільність упаковки атомів і молекул у газах настільки низька, що кожна молекула практично незалежна від інших і не існує певного порядку в їх розміщенні. Структура на рівнях вище молекулярного є хаотичною.

Рідких фаз у системі може бути одночасно декілька, і характерним прикладом є система "вода–масло–рідка ртуть". Масло складається з довгих молекул, зв'язаних між собою слабкими вандерваальсовими силами, вода має невеликі молекули з водневими містками, атоми ртуті утримуються разом металевими зв'язками. У випадку розподілу цих трьох рідких фаз сумарна вільна енергія системи, яка складається із суміші компонентів, стає мінімальною і виникають фазові границі, які відповідають порушенню безперервності структури і складу.

Серед технічних матеріалів зустрічаються різноманітні тверді фази з високим ступенем упорядкованості. Наприклад, кожний атом твердого алюмінію має 12 ближчих сусідів на відстані 0,2862 нм, а також сусідів другого і третього порядків, які розташовані за строго визначеними напрямками і на певних відстанях. Таке тверде тіло називається *кристалічним*. У кварцовому склі положення сусідів другого і третього порядків не є строго заданим, хоча кожний атом силіцію координується з чотирма сусідніми атомами кисню, які знаходяться на відстані 0,16 нм, а кожний атом кисню – з двома атомами силіцію. Таке тверде тіло називається *некристалічним*, або *аморфним*.

Кристалічні тверді тіла – багатофазні кристалічні матеріали, тобто ті, які мають далекий порядок. За нормальних умов усі тверді метали, а також більшість природних мінералів належать до категорії кристалічних матеріалів. Однак молекулярні фази також можуть бути кристалічними, наприклад поліетилен. Інші пластики і скло є аморфними, тобто некристалічними твердими тілами.

***Близький порядок.*** Цей термін використовується в тих випадках, коли потрібно вказати на існування правильної координації перших найближчих сусідів. Такий порядок виникає при постійному ковалентному зв'язку, як в атомах силіцію і кварцовому склі, або він обумовлений відношенням радіусів найближчих іонів, від якого залежить і координаційне число.

***Далекий порядок.*** У кристалі NaCl кожний іон натрію має шість найближчих іонів хлору, кожний іон хлору координований з шістьма іонами натрію. Якщо таке положення зберігається для всіх іонів, то виникає структура з далеким порядком, у якій послідовність розміщення поширюється не тільки на найближчих сусідів, але і на сусідів, які знаходяться на більш далекій відстані.

Розглянемо атомну структуру NaCl і продовжимо її у трьох вимірах. Крім найближчих сусідніх іонів натрію кожний іон хлору має 12 сусідів другого порядку, які знаходяться на вдвічі більшій відстані, і сусідів третього порядку, які розміщені на втричі більшій відстані. Ці та більш віддалені сусіди відповідають за виникнення далекого порядку, що є характерною особливістю кристалічних матеріалів.

Наявність далекого порядку обумовлює картину, яка повторює розміщення атомів у межах усього кристала. *Елементарна комірка* є найменшим об'ємом, шляхом трансляції якого можна повністю відтворити структуру кристала.

## 4.2. Елементарні кристали

Найпростіші кристали складаються з атомів тільки одного елемента, відношення радіусів сусідніх атомів становить 1,0. За відсутності ковалентних зв'язків кожний атом може бути оточений максимум 12 сусідами. Можливі два варіанти розміщення атомів при координаційному числі 12, що можуть бути зображені у вигляді відповідних елементарних комірок – кубічної і гексагональної, якщо іони зобразити як кулі (рис. 4.1).

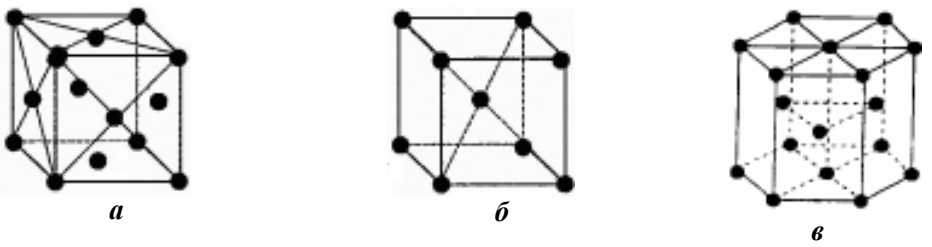



Рис. 4.1. Елементарні комірки:

***а*** – гранецентрована кубічна; ***б*** – об'ємоцентрована кубічна; ***в*** – гексагональна щільноупакована

У кристалі з однакових атомів кожний атом може мати не більше 12 сусідів, тому таке розміщення атомів відповідає їх максимально можливому числу в одиниці об'єму. Ці упаковки називаються *гексагональною щільноупакованою* (ГЩУ) та *гранецентрованою кубічною* (ГЦК).

Під час вивчення структур кристалів важливе значення має відносна щільність упаковки (коефіцієнт компактності).

**Приклад.** Підрахувати коефіцієнт компактності для твердого аргону, який має ГЦК-ґратки (структуру).

**Розв'язання.** Елементарна комірка Ar складається з $\frac{1}{8}\cdot 8+\frac{1}{2}\cdot 6=4$ еквівалентних атомів (рис. 4.2). Об'єм, який займають атоми, дорівнює $4\cdot(4/3)\pi R^3$. Визначимо об'єм куба зі стороною $a=2R\sqrt{2}$ ($a$ – стала ґраток). Він дорівнює $8R^3\left(\sqrt{2}\right)^3$, тоді коефіцієнт компактності становитиме $\frac{4\cdot 4/3\cdot\pi R^3}{8R^3\left(\sqrt{2}\right)^3}=\frac{\pi\sqrt{2}}{6}=0{,}74.$

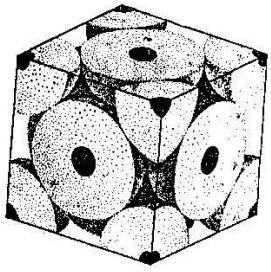


Рис. 4.2. Структура елементарної ГЦК-комірки аргону

Як ГЦК, так і ГЩУ-структури мають щільність упаковки 0,74. Завдяки високій щільності упаковки та відносно низькій енергії ці дві структури зустрічаються майже в половині елементарних твердих металів. Усі інертні гази у твердому стані мають ГЦК-структуру. Серед металів ГЦК-структуру мають: Al, Ca, Fe (при підвищеній температурі), Ni, Cu, Sr, Rh, Pd, As, Ir, Pt, Au, Pb, Th. Гексагональна щільноупакована структура властива Be, Mg, Ti (при зниженні температури), Co, Zn, Y, Zr, Ru, Hf, Re, Os, Tl, а також рідкісноземельним металам. Усі щільноупаковані кристали під час плавлення розширюються, через те що порушення порядку приводить до зменшення щільності упаковки.

***Ковалентні кристали.*** Структура алмазу з ковалентними зв'язками відповідає координаційному числу 4, а щільність упаковки становить лише 0,34. Олово за наявності частково металевого зв'язку і частково ковалентних зв'язків має щільність упаковки лише 0,55. Проте структура кристалів стабільна завдяки міцним ковалентним зв'язкам.

***Об'ємоцентрована кубічна структура (ОЦК).*** У металів атом може бути координований з вісьма сусідами. Дещо менша щільність упаковки (0,68 у порівнянні з 0,74) викликана деякою ковалентністю, магнітними зв'язками та іншими вторинними факторами.

До металів з ОЦК-структурою належать: Li, Na, K, Ti (при підвищенні температури), V, Cr, Fe (за низької температури), Rb, Nb, Mo, Cs, Ba, Ta і W.

***Атомні радіуси.*** Шляхом рентгеноструктурних вимірювань можна з високою точністю визначити міжатомну відстань. Наприклад, для Ti з ГЩУ-ґратками вона становить 0,2951 нм, з ОЦК-ґратками – 0,2850 нм; для Fe з ГЦК та ОЦК-ґратками – відповідно 0,2540 і 0,2482 нм. У кристалах зручно розглядати атоми як сфери (кулі) з радіусом, що дорівнює половині міжатомної відстані. Ці дані про атомні радіуси не відповідають радіусам іонів. При відповідних атомних масах найбільші радіуси мають атоми інертних газів і лужних металів, а найменші – атоми з ковалентними зв'язками. Якщо координаційне число дорівнює 8 (ОЦК), то міжатомна відстань на 2...3 % менша, ніж при координаційному числі 12 (ГЦК і ГЩУ). Більш щільна упаковка атомів стає можливою завдяки зменшенню відштовхування електронних оболонок.

## 4.3. Іонні кристали

Найбільш розповсюдженим прикладом іонних кристалів є NaCl. Але така сама структура властива багатьом іншим кристалам (наприклад, CaO, FeO, LiF, MgO, MnS, PbS, ThC, ZrN). У кожній із цих структур кількість атомів металу дорівнює кількості неметалевих атомів. Крім того, відношення радіусів іонів таке, що кожний катіон можуть оточувати не більше шести аніонів.

У сполук, які мають більші катіони, координаційне число звичайно дорівнює 8. Якщо для зрівноважування зарядів необхідна рівна кількість катіонів та аніонів, то утворюється структура типу CsCl. У деяких сполуках типу $AX_2$ (наприклад, $CaF_2$, $ZrO_2$, $UO_2$) кожний аніон координований тільки чотирма катіонами, а катіон – вісьма атомами, тобто тільки половина можливих місць у ґратках зайнята катіонами, тому заряди залишаються скомпенсованими ($Ca^{2+}$, $F^{-}$).

## 4.4. Молекулярні кристали

Оскільки молекули – стійкі одиниці структури, то вони, подібно до атомів, можуть утворювати кристали. Наприклад, метан $CH_4$ у процесі твердіння утворює кристали з ГЦК-структурою. Аналогічно утворюють ГЦК-кристали аргон та інші матеріали зі слабкими вандерваальсовими зв'язками, температура плавлення їх невелика. Молекули метану, які складаються з атома вуглецю і чотирьох атомів водню, займають усі вузли в елементарній ГЦК-комірці.

Форма двохатомних молекул таких речовин, як $O_2$ і $N_2$, та галоїдів не дозволяє їм координуватися подібно до кулі, тому вони не утворюють кристалів з кубічною структурою. Стрічкові (ланцюжкові) молекули утворюють кристали, структура яких помітно змінюється за трьома напрямками.

У шаруватих структурах принцип координації виконується тільки в межах одного шару, хоча паралельно розміщені шари утворюють тривимірну структуру. Шаруваті молекули також мають великі розміри. Прикладом матеріалу з такою структурою є графіт. Зіставлення структур графіту й алмазу пояснює значну різницю властивостей цих двох кристалів. Алмаз має міцні ковалентні зв'язки і є найтвердішим із природних матеріалів. Графіт має міцні зв'язки всередині шарів, але слабкі між окремими шарами, тому він може використовуватися навіть як мастило. Його властивості анізотропні, тобто змінюються в залежності від напряму: тепло- та електропровідність може змінюватися на два порядки при вимірюванні перпендикулярно до шарів і паралельно їм. Окремо треба розглядати кристали льоду. Під час плавлення його об'єм зменшується. Молекула води має кут зв'язку 104,5°; крім того, в сукупності молекул утворюється водневий місток між двома неекранованими протонами і неспареними електронами атомів кисню в сусідніх молекулах води. Ці фактори визначають структуру кристалів льоду, що характеризуються низькою щільністю упаковки. Руйнування цього далекого порядку під час плавлення приводить до переходу структури в більш щільну фазу і супроводжується зменшенням об'єму.

## 4.5. Поліморфізм

Відомо, що вуглець може мати дві атомні структури: ґратки алмазу і графіту. Залізо має ГЦК-структуру за високої температури та ОЦК-структуру – за низької. Алмаз має стійку атомну структуру за дуже високих тисків, а графіт – за звичайних умов. Здатність матеріалу утворювати декілька кристалічних структур (модифікацій) однакового складу називають *поліморфізмом* (*алотропією*). Різні модифікації однієї речовини, наприклад металу, називають *алотропічними модифікаціями*. Поліморфізм широко розповсюджений серед технічних матеріалів і має важливе значення для їх обробки та експлуатації. Наприклад, термообробка сталі ґрунтується на стабілізації ГЦК-структури заліза при високій температурі з переходом її в ОЦК-структуру під час охолодження. Поліморфні фазові перетворення аналогічно плавленню і кипінню базуються на зміні вільної енергії.

Прикладом може бути перетворення титану:

$$Ti_{ГЩУ} \overset{880\,^{\circ}C}{\longleftrightarrow} Ti_{ОЦК},$$

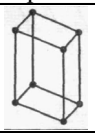
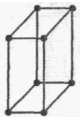
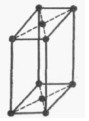
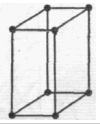
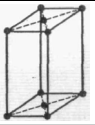
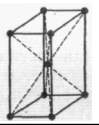
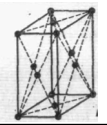
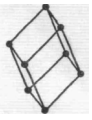
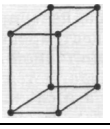
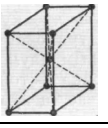
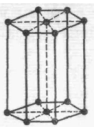
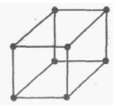
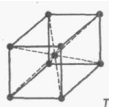
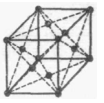
яке супроводжується зміною об'єму і густини, оскільки щільність упаковки ОЦК-структури менша, ніж ГЩУ. Об'ємний ефект під час переходу заліза з ГЦК в ОЦК-модифікацію становить 1,6 %.

## 4.6. Геометрія кристалів

***4.6.1. Кристалічні системи. Ґратки Браве.*** Раніше під час розгляду кристалів не звертали особливої уваги на їхню правильну і красиву форму, яка дає можливість визначити характерні ознаки внутрішньої структури. Хоча зовнішня форма може змінюватися, внутрішня структура залишається постійною. У кристалографії розглядають 14 типів елементарних комірок. Їх називають *просторовими ґратками Браве*. У 1848 р. французький вчений Браве показав, що вивчені трансляції структури та елементи симетрії дозволяють виділити 14 типів кристалічних ґраток.

Із 14 ґраток Браве (табл. 4.1) сім є простими і будуються основними трансляціями до вузлів комірки, а інші сім є складними і будуються трансля-

*Таблиця 4.1.* **Ґратки Браве**

| Системи та приклади | Тип ґраток | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Прості | Базоцентровані | Об'ємоцентровані | Гранецентровані |
| Триклінна<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$<br>$K_2CrO_7$ |  | | | |
| Моноклінна<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$<br>$S_\beta$ |  |  | | |
| Ромбічна<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>$S_\alpha$, $Fe_3C$ |  |  |  |  |
| Тригональна<br>$a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$<br>As, Bi |  | | | |
| Тетрагональна<br>$a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>$Sn_\beta$, $TiO_2$ |  | |  | |
| Гексагональна<br>$a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 120^\circ$<br>Zn, Cd |  | | | |
| Кубічна<br>$a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>Cu, Fe, NaCl |  | |  |  |

цією по точках, які знаходяться або в центрі об'єму елементарної комірки (об'ємоцентровані), або в центрі грані комірки (гранецентровані).

Для характеристики елементарної комірки задають шість величин: ребра $a$, $b$, $c$ та кути між ними $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ (рис. 4.3). Ці величини називають параметрами елементарної комірки кристалічної ґратки. Усі 14 ґраток Браве розподілені по семи кристалічних системах (сингоніях) згідно з їх орієнтацією і відносними величинами параметрів. Кожна кристалічна система включає в себе один або декілька типів просторових кристалічних ґраток. У простих ґратках атоми розміщені тільки по їх вершинах, в об'ємоцентрованих є ще один атом у центрі ґраток, у гранецентрованих – ще по одному атому в центрах граней, а в базоцентрованих – ще по одному атому в центрах пари паралельних граней.

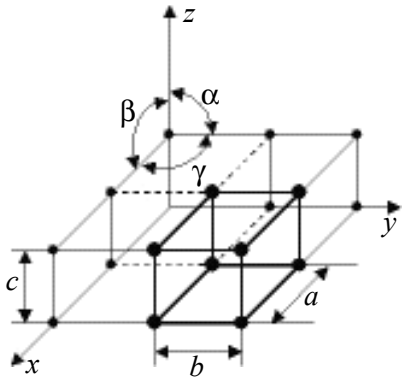



Рис. 4.3. Характеристики комірки

Залежно від внутрішньої структури кристали можуть бути віднесені до одної із семи кристалічних систем – сингоній (табл. 4.2).

*Таблиця 4.2.* **Геометрія кристалічних систем**

| Кристалічна система (сингонія) | Параметри елементарної комірки |
|---|---|
| Кубічна | $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ |
| Тетрагональна | $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ |
| Ромбічна | $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ |
| Моноклінна | $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$ |
| Триклінна | $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ |
| Гексагональна | $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$ |
| Тригональна (ромбоедрична) | $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ і менше 120° |

***4.6.2. Кристалографічні індекси (індекси Міллера).*** Вузли (положення атомів) і напрями у площині та просторі позначають за допомогою так званих індексів Міллера. У кристалографії положення атомних площин у кристалі визначаються відрізками, що відтинаються цими площинами при їх перетині з осями координат $x$, $y$, $z$. Ці відрізки вимірюються цілими числами $m$, $n$, $p$, що дорівнюють довжині ребер комірки $a$, $b$, $c$, які є одиничними відстанями вздовж осей координат.

За індекси площин прийнято брати зворотні відрізки: $h = 1/m$; $k = 1/n$; $l = 1/p$. Ці числа беруться в круглі дужки.

Кожна площина простих кубічних ґраток перетинає тільки одну вісь координат, відтинаючи такі відрізки: (1, ∞, ∞); (∞, 1, ∞); (∞, ∞, 1), а зворотні їм величини – відповідно (1, 0, 0); (0, 1, 0); (0, 0, 1). Тоді для площини (100): 1/1, 1/∞, 1/∞; для площини (110): 1/1, 1/1, 1/∞; для площини (111): 1/1, 1/1, 1/1 (рис. 4.4).

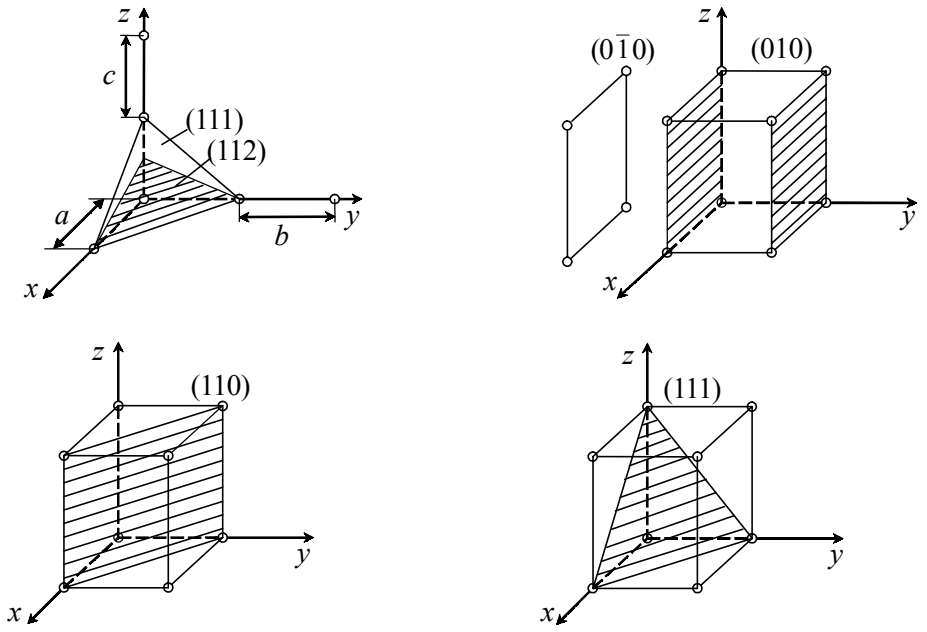



Рис. 4.4. Кристалографічні індекси

Якщо площина відтинає по осях від'ємні відрізки, то над відповідною цифрою індексу ставиться знак "мінус", наприклад (0, $\bar{1}$, 0).

Для розгляду явищ, які відбуваються у кристалічних тілах, уведено поняття індексів напрямів розміщення рядів атомів у кристалічних ґратках (рис. 4.5). Кристалічні напрями проходять через початок координат і вузли кристалічних ґраток. Узявши за одиницю довжину ребра елементарної комірки (період ґраток), визначають координати будь-якої точки цього напряму. Їх позначають простими числами, пропорційними координатам вибраної точки вздовж координатних осей, і беруть у квадратні дужки.

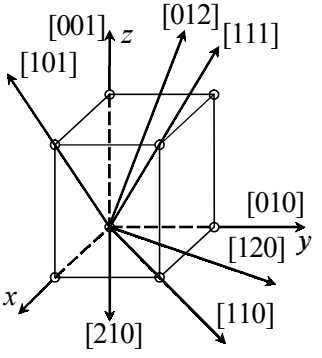



Рис. 4.5. Індекси напрямів

## 4.7. Недосконалості у кристалах

Раніше були розглянуті кристали досконалої структури. Однак неможливо не відмітити те, що кристалічні тіла дуже рідко мають таку структуру. Це твердження може викликати непорозуміння, бо зовнішній вигляд кристалів наводить на думку про висоту їх досконалості.

Однак якби всі матеріали мали досконалу структуру, вони не були б пластичними і не піддавалися б механічній обробці при виготовленні деталей. Термообробка і покращення властивостей сталей ґрунтуються на змінах структури та усуненні недосконалостей. Пластики, керамічні матеріали і скло можуть бути зміцнені шляхом уведення домішок. Керовані провідність і напівпровідність зумовлені особливостями електронної будови зон, пов'язаними з недосконалостями структури. Цей перелік можна було б продовжити. Важливо підкреслити, що недосконалості структури відіграють суттєву роль, визначаючи властивості технічних матеріалів.

Під час вивчення порушень структури ідеальний кристал буде відправною точкою, що дає можливість класифікувати типи і ступінь порушень.

При температурі абсолютного нуля рух атомів зводиться до мінімуму. З переходом до більш високої температури поступово зростає амплітуда коливань атомів, але частота їх коливань у ґратках залишається практично постійною. При максимальному віддаленні від положення рівноваги кінетична енергія атома дорівнює нулю, оскільки рух атома на мить припиняється, а потенціальна енергія велика, тому що велике відхилення від рівноважного стану. У положенні рівноваги потенціальна енергія атома мінімальна, а швидкість його руху і кінетична енергія досягають максимуму.

У багатоатомних твердих тілах атом може коливатися у трьох взаємно перпендикулярних напрямках, тобто має три коливні ступені свободи.

Підвищення температури збільшує об'єм твердого тіла. Причину такого розширення об'єму можна зрозуміти під час розгляду нелінійної моделі пружини. Стискання пружини приводить до появи аномально великих сил відштовхування, в той час як розтягування викликає менші сили притягання. Тверді тіла з більш міцними зв'язками характеризуються меншим коефіцієнтом теплового розширення (оскільки при міцних зв'язках важко порушити атомний порядок) і більшою температурою плавлення (енергією, необхідною для розриву цих зв'язків).

Теплове розширення виникає внаслідок коливання атомів. У випадку симетричних структур ці коливання однакові в трьох напрямках. У некубічних структурах теплове розширення анізотропне, а коефіцієнт теплового розширення може набувати навіть від'ємне значення.

Оскільки більшість іонних і металевих кристалів мають високі коефіцієнти упаковки, то порушення розміщення атомів, які відбуваються під час плавлення, звичайно приводять до збільшення об'єму. Найбільш примітним ви-

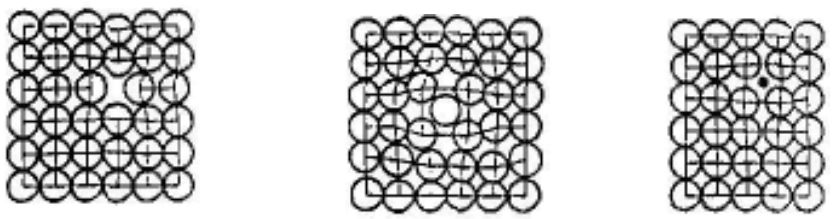
нятком є магній з притаманними йому водневими зв'язками, а також силіцій, германій і вісмут. Додатковий об'єм виникає під час плавлення, оскільки коефіцієнт упаковки рідини менший в порівнянні з твердим тілом.

Дефекти у кристалах рухомі, вони можуть наближатися і взаємодіяти між собою. Під час нагрівання рухомість дефектів підвищується, але швидкість переміщення різних дефектів залишається різною. Унаслідок рухомості і взаємодії концентрація дефектів у кристалі змінюється. Мало дефектів мають відпалені метали. Концентрація дефектів у кристалах зростає після гартування, обробки тиском і т. ін.

Дефекти спотворюють кристалічні ґратки, залишаючись термодинамічно нестійкими, але не зникають, тому що відсутні кінетичні умови.

Дефекти у кристалах поділяють на точкові, лінійні, поверхневі та об'ємні. Точкові дефекти за розміром близькі до міжатомної відстані. Довжина лінійних дефектів у кілька десятків разів більша від ширини; у поверхневих дефектів мала товщина, а ширина і довжина більші від неї у кілька десятків разів. Об'ємні дефекти (пори, тріщини) мають значні розміри у всіх трьох напрямках.

***4.7.1. Точкові дефекти.*** Локальні (точкові) недосконалості структури характерні для більшості кристалів. Звичайно вони проявляються у вигляді *вакансій, міжвузлових і домішкових атомів* у ґратках (рис. 4.6).



***а*** ***б*** ***в***

Рис. 4.6. Точкові дефекти:
***а*** – вакансія; ***б*** – міжвузловий атом; ***в*** – домішковий атом

*Вакансією* називають пустий вузол кристалічних ґраток. *Міжвузловий атом* – атом, переміщений в позицію між вузлами. *Домішкові атоми* розміщуються у вузлах ґраток або між вузлами та утворюють розчини заміщення або проникнення.

На утворення вакансій потрібно у два-три рази менше енергії, ніж на утворення міжвузлового атома. Найпростіше пояснити ці недосконалості кристалізації можна порушеннями відповідності між кількістю наявних атомів і кількістю можливих місць у кристалічних ґратках. На практиці такі недосконалості можуть виникати в результаті теплового збудження, яке зміщує атоми з їх місць в ідеальних ґратках.

Енергія зміщення з положення, яке займає атом у ґратках, показана на рис. 4.7, де $E_1^*$ позначає енергію активації, необхідну для порушення вихідних зв'язків і переміщення атома в положення з максимальною енергією, звідки він переходить у менш стабільний стан.

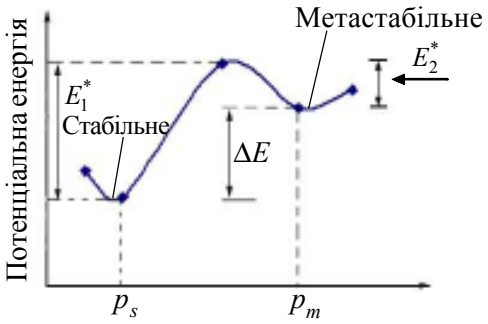



Рис. 4.7. Енергія зміщення атома

Як правило, небагато атомів мають енергію, достатню для подолання такого енергетичного бар'єра. Однак невелика, але статистично важлива частка атомів протягом даного відрізка часу матиме необхідну енергію.

На рис. 4.7 $\Delta E$ – різниця між $E_1^*$ і $E_2^*$, або енергія утворення дефекту.

Прямий доказ утворення вакансій у кристалічних ґратках може бути отриманий відпалом двох однакових зразків алюмінію за температури, на декілька градусів меншої від температури плавлення (660 °С). Якщо один зразок загартувати, а інший повільно охолодити, то при кімнатній температурі об'єм першого зразка буде на 0,2 % більший, ніж об'єм повільно охолодженого зразка. При високій температурі утворюються вакансії, оскільки деякі атоми дифундують до поверхні. Ці вакансії залишаються у структурі загартованого зразка. Під час повільного охолодження більшість атомів устигають повернутися в рівноважний стан. Крім того, якщо загартований зразок знову нагріти і повільно охолодити, то різниця між об'ємами зникне.

Отже, $\Delta E$ може розглядатися як енергія деформації області навколо точкових дефектів. Концентрація таких дефектів різко збільшується під час нагрівання, але за будь-якої температури у кристалах вакансій значно більше, ніж міжвузлових атомів.

Збільшення кількості вакансій під час нагрівання відбувається на вільній поверхні кристала. Атоми в поверхневому шарі коливаються так само, як і інші. Деякі з них, що мають підвищену енергію, можуть вийти в адсорбційний шар, залишивши ямки. У такі ямки переміщуються атоми з нижчого шару, а залишені вузли стають вакансіями, які потім рівномірно розміщуються по всьому об'єму кристала.

Точкові дефекти безупинно переміщуються у ґратках. Сусідній з вакансією атом може зайняти її місце і залишити свій вузол вільним, в який переходить інший атом. Це рівнозначно переміщенню вакансії на одну міжатомну відстань. Такий процес повторюється знову. Чим вища температура, тим більше вакансій і тим частіше вони переходять з вузла у вузол. Вакансії є дуже важливими дефектами, вони прискорюють усі процеси, які стають активні-

шими з підвищенням температури: дифузію, розпад насичених твердих розчинів, спікання порошків і т. ін.

Насичення точковими дефектами досягається в процесі гартування, пластичного деформування чи опромінювання нейтронами. Через деякий час надлишок точкових дефектів зникає на вільній поверхні кристала, у порах, на границях зерен та в інших дефектах.

Усі точкові дефекти спотворюють кристалічні ґратки, збільшуючи електроопір, і певною мірою зміцнюють кристал.

В іонних і ковалентних кристалах вакансії та інші дефекти можуть бути як донорами, так і акцепторами електронів. Вони відповідають за переважання тієї чи іншої електропровідності в кристалах та за зміну електричних властивостей.

***4.7.2. Лінійні дефекти (дислокації).*** Найбільш важливим видом недосконалостей, які визначають властивості металу, є *дислокації* – одновимірні дефекти, які виявляються краще в разі зсуву кристала.

У міру розвитку процесу ковзання в результаті того, що зсув здійснюється на один повний період, більшість комірок у нижній частині кристала зберігають попередню структуру. Однак між ділянками, які зазнали ковзання, і ділянкою, яка збереглася, залишається лінія незбігу комірок (край "зайвої" півплощини), що називається *дислокацією* (рис. 4.8).

Продовження процесу ковзання викликає рух дислокації у кристалі, приводить до розповсюдження зсувного зміщення. Пластична деформація є результатом безпосереднього генерування і руху таких дислокацій.

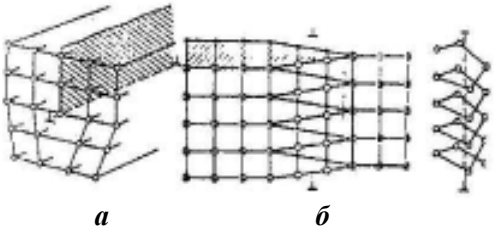
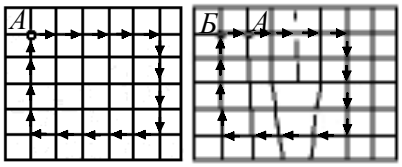



Рис. 4.8. Схеми крайової (***а***) та гвинтової (***б***) дислокацій

Одна частина дислокаційної петлі розміщується паралельно, а інша – перпендикулярно до напрямку руху. Перпендикулярну частину дислокаційної петлі називають *крайовою дислокацією*, оскільки якщо подивитися вздовж цієї дислокації, то можна побачити край надлишкової ("зайвої") атомної півплощини. Частина дислокаційної петлі, яка розміщується паралельно напрямку руху, називається *гвинтовою дислокацією*. Причини такої назви можна зрозуміти з рис. 4.8.

Навколо дислокації ґратки напружено спотворені і мають підвищену енергію. Мірою спотворення є так званий *вектор Бюргерса*. Він з'являється, якщо обійти замкнений контур в ідеальному кристалі (рис. 4.9,***а***), йдучи від вузла до вузла, а потім цей же шлях пройти в реальному кристалі (див. рис. 4.9,***б***), залишаючи дислокацію всередині контуру.

Як видно з рис. 4.9,***б***, у реальному кристалі контур незамкнений. Вектор, потрібний для замикання контуру, називається вектором Бюргерса *БА*. У крайової дислокації він дорівнює міжатомній відстані і перпендикулярний до дислокаційної лінії, у гвинтової дислокації – також дорівнює міжатомній відстані, але паралельний дислокаційній лінії. Вектор Бюргерса є характеристикою дислокацій, визначає їх енергію, рухомість та інші властивості. Дислокації з рівними, але протилежно орієнтованими векторами є дислокаціями різних знаків. Дислокації з однаковими знаками відштовхуються, з протилежними – притягуються.




***а*** ***б***

Рис. 4.9. Вектор Бюргерса:
***а*** – замкнений контур;
***б*** – незамкнений контур

Початок і кінець дислокаційних ліній лежать на границі зерна, на зовнішній поверхні кристала або в дислокаційному вузлі – точці перетину трьох дислокацій. У кристалах дислокації утворюють просторову сітку; є також дислокації, замкнені у вигляді петлі.

Щільність дислокацій вимірюють кількістю ліній, які перетинають площу 1 см$^2$. У напівпровідникових кристалах вона дорівнює $10^4…10^5$ см$^{-2}$, у відпаленому металі – $10^6…10^8$ см$^{-2}$. При холодній пластичній деформації щільність дислокацій зростає до $10^{11}…10^{12}$ см$^{-2}$.

Залежність між границею міцності металів і сплавів та щільністю дефектів, головним представником яких є дислокації, зображено на рис. 4.10.

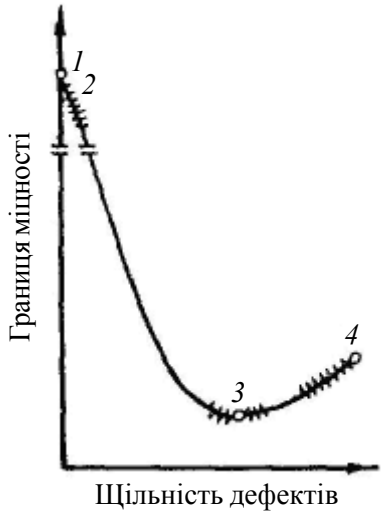



Рис. 4.10. Вплив щільності дефектів на міцність металів та сплавів:
*1* – ідеальний кристал (без дефектів); *2* – майже ідеальний кристал ("вус"); *3* – відпалений метал; *4* – метал, зміцнений холодною пластичною деформацією, термічною або термомеханічною обробкою

При досягненні щільності дислокацій більше $10^{12}$ см$^{-2}$ швидко з'являються тріщини, внаслідок чого метал руйнується.

Дислокації та інші дефекти беруть участь у фазових перетвореннях і рекристалізації, є готовими центрами для зародження нової фази у твердому розчині. У напрямку дислокаційної лінії швидкість дифузії в кілька десятків разів більша, ніж через кристалічні ґратки без дефектів.

***4.7.3. Поверхневі дефекти (границі зерен та їх структура).*** У промисловості використовують як полікристалічні, так і монокристалічні матеріали. У першому випадку матеріал складається з великої кількості дрібних кристалів (зерен) розміром $10^{-5}…10^{-1}$ см, кристалографічні площини яких у кожному зерні орієнтовані по-різному. Кожний кристал (зерно), в свою чергу, складається з субзерен (блоків) відносно правильної будови. Зерна металу дезорієнтовані одне відносно одного на кут від кількох часток градуса (малокутові границі) до кількох градусів або кількох десятків градусів (висококутові границі). Субзерна (блоки), повернуті одне відносно одного на кут від декількох секунд до декількох хвилин (малокутові границі), мають розмір у 30–40 разів менший від розміру зерна. У межах кожного субзерна (блока) ґратки майже ідеальні, якщо не враховувати точкових дефектів. Розмір субзерен (блоків) сильно впливає на властивості металів.

Границі між зернами являють собою перехідну зону завширшки п'ять–десять міжатомних відстаней, у якій ґратки одного кристала з певним кристалографічним орієнтуванням переходять у ґратки сусіднього кристала, який має інше кристалографічне орієнтування. Таким чином, на границі зерна атоми розміщені менш правильно, ніж у зерні. Крім того, на границях зерен у технічних металах містяться домішки, це ще більше порушує порядок розташування атомів. На границях субзерен порушення менші.

Границі субзерен утворюються дислокаціями. Якщо збільшується кут дезорієнтації субзерен і зменшуються їх розміри, то щільність дислокацій у металі збільшується. Оскільки в реальному металі довжина границь субзерен і зерен дуже велика, кількість дислокацій у ньому величезна ($10^4…10^{12}$ см$^{-2}$).

Атоми на границях зерен або субзерен мають підвищену потенціальну енергію. Таку ж підвищену енергію мають і атоми, які розміщуються на поверхні кристала, внаслідок некомпенсованості сил міжатомної взаємодії.

***Аморфні тверді тіла.*** Тверді тіла, у яких відсутній далекий порядок (або кристалічність), називаються *аморфними*. Типовим прикладом є скло і пластмаси. Існує принципова різниця між склом $B_2O_3$ і кристалом $B_2O_3$. При підвищеній температурі структура скла стає аналогічною структурі в'язкої рідини. У відповідності до міркувань щодо ролі вільної енергії, рідина характеризується температурою твердіння, нижче якої кристалічна структура є більш стабільною. Для $B_2O_3$ ця температура становить 460 °С. Однак енергія активації, яка необхідна для переходу від близького порядку до далекого, достатньо велика, а теплота плавлення, яка виділяється, є надто малою, і в результаті при температурі твердіння процес кристалізації проходить повільно.

При кімнатній температурі він ще більше вповільнюється, оскільки занадто мало атомів мають достатню енергію для руйнування існуючих зв'язків, що є необхідною умовою для наступної перебудови атомів. Таким чином, чисте скло з $B_2O_3$, подібно іншим типам скла, може невизначено довго перебувати в нестабільному стані.

Утруднення кристалізації спостерігається в матеріалах з ковалентними зв'язками, які мають подовжені каркасні структури, і в матеріалах, які містять більш складні молекули. Для кожного з цих двох типів матеріалів існують труднощі перебудови структури. На противагу цьому атоми металів, іони і невеликі молекули, наприклад $I_2$, кристалізуються з рідкої фази дуже швидко, і можливість утворення метастабільної склоподібної структури буде утруднена.

Якщо застосувати надвисоку швидкість охолодження з рідкого стану (більше $10^6$ °С/с), то дифузійні процеси настільки вповільняться, що будуть стримуватися утворення зародків і ріст кристалів. У цьому випадку утвориться не тверда кристалічна структура, а аморфна. Матеріали з такою структурою називаються *аморфними сплавами*, або *металевим склом*.

Аморфний стан надає металевим матеріалам властивостей, які дуже відрізняються від властивостей відповідних матеріалів з кристалічною структурою. Так, аморфні магнітном'які матеріали характеризуються високою магнітною проникністю і дуже малою коерцитивною силою. При цьому магнітні властивості матеріалу малочутливі до механічного впливу.

Одержано аморфні матеріали з високою магнітною енергією. Питомий електроопір аморфних металевих матеріалів у два-три рази більший, ніж в аналогічних сплавах з кристалічною структурою. Ці матеріали вдало поєднують високі міцність, твердість і зносостійкість з достатніми пластичністю і корозійною стійкістю.

Тверднення з утворенням аморфних структур принципово можливе практично для всіх металів. Аморфну структуру одержано в більш як 20 металів і напівпровідникових матеріалів, а також у більш як 110 сплавів. Це сплави легкоплавких (Pb, Sn, Al та ін.), рідкісноземельних та перехідних (Fe, Co, Mn, Cr та ін.) металів. Для того щоб утворилась аморфна структура в перехідних металах, до них додають так звані аморфнотвірні елементи (C, P, B, N, S та ін.). Склад аморфного сплаву повинен відповідати формулі $M_mX_n$, де $M$ – один або декілька перехідних металів; $X$ – елемент, який додають для утворення і стабілізації аморфної структури. Так, відомі аморфні сплави, склад яких відповідає формулам $Fe_{80}P_{13}B_7$, $Ni_{80}S_{20}$ та ін.

Найефективнішим способом отримання стрічок є охолодження металу на зовнішній або на внутрішній поверхні обертового барабана. Останній виготовляється з матеріалів з високою теплопровідністю. Одержують аморфний сплав шляхом прокатки між холодними валками сплаву у вигляді струменя.

Тонкий шар аморфного металу одержують шляхом розплавлення поверхні виробів лазерним променем унаслідок швидкого відведення тепла в масу основного металу в процесі тверднення.

Металеві матеріали з аморфною структурою можна одержати і під час надшвидкого охолодження з газової фази (пароподібного або іонізованого стану) електролізом, катодним або плазмовим розпиленням з високими швидкостями осадження та охолодження.

## 4.8. Структура полімерів, скла і кераміки

*Полімерами* називають речовини з великою молекулярною масою (більше 10), в яких молекули складаються з однакових груп атомів-ланок (рис. 4.11).

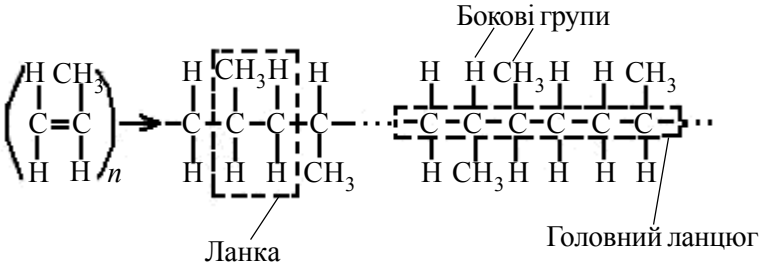



Рис. 4.11. Схема будови лінійної макромолекули

Кожна ланка являє собою змінену молекулу початкової низькомолекулярної речовини – мономера. Під час одержання полімерів молекули мономерів об'єднуються й утворюють довгі лінійні молекули (макромолекули), в яких між атомами здійснюється ковалентний зв'язок. Залежно від характеру зв'язку між лінійними молекулами полімери поділяють на термопластичні й термореактивні.

*Термопластичні* полімери здатні багаторазово пом'якшуватися під час нагрівання і тверднути під час охолодження без зміни властивостей.

*Термореактивні* полімери під час нагрівання лишаються твердими до повного термічного розпаду. Така їх поведінка пояснюється тим, що в термопластичних полімерах між молекулами діють відносно малі сили Ван-дер-Ваальса. Під час нагрівання зв'язки між молекулами значно зменшуються, матеріал стає м'яким і піддатливим. У термореактивних полімерах, крім сил Ван-дер-Ваальса, діють поперечні ковалентні зв'язки між молекулами. Завдяки їм термореактивний матеріал залишається твердим під час нагрівання. Лінійні молекули мають головні ланцюги і бокові групи (див. рис. 4.11). При молекулярній масі $10^4...10^6$ у лінійній молекулі об'єднуються сотні ланок і довжина головного ланцюга набагато більша від розмірів боко-

вих груп. У більшості полімерів головні ланцюги складаються переважно з атомів вуглецю, у кремнієорганічних полімерів – з атомів кисню і водню, які чергуються.

Бокові групи, які утворюються атомами (водню, галоїдів) та радикалами (OH–, CN–, $C_6H_5$– та ін.), – це короткі полімерні ланцюги з кількох ланок. Очевидно, що за наявності бокових груп декількох видів можна розмістити їх уздовж головного ланцюга як невпорядковано, так і в певному порядку. Полімери з невпорядкованим чергуванням груп називаються *нерегулярними*, а з упорядкованим – *регулярними*.

Загальна структура полімерів складається зі структури молекул та надмолекулярної структури, тобто залежить від взаємного укладання лінійних молекул у полімерній речовині. Надмолекулярна структура з'являється під впливом сил притягання між молекулами та теплового руху самих молекул. Найбільш характерною і важливою формою теплового руху макромолекул є поворот однієї частини молекули відносно іншої. Рівноважному стану відповідає певне значення кутів між зв'язками. Форма лінійної молекули весь час змінюється. Виявлено, що її рівноважна форма – це еліпсоїд. Будь-які нерівноважні зміни форми молекули швидко зникають, коли обертання навколо зв'язків усередині макромолекули здійснюється легко. Для нерегулярних полімерів характерні пачкові структури, коли на порівняно великих ділянках головні ланцюги сусідніх молекул розміщуються паралельно. У регулярних полімерів типовими надмолекулярними структурами є кристали. Пачкові структури і кристали утворюються за підвищених температур, коли всередині макромолекули легко здійснюються зсуви, обертання і т. ін.

Макромолекули в полімерній речовині упаковані нещільно, мірою щільності упаковки є вільний об'єм, тобто різниця між фактичним питомим об'ємом речовини та теоретичним питомим об'ємом при найщільнішій упаковці. Під час нагрівання вільний об'єм збільшується. Залежно від вільного об'єму полімерна речовина перебуває в одному з фізичних станів: склоподібному, високоеластичному або в'язкоплинному. Перехід з одного стану в інший здійснюється без виділення чи поглинання теплоти. Температури переходів називаються температурами склування $t_{ск}$ і плинності $t_{п}$. Різниця між фізичними станами полімерів дуже виразно проявляється під час деформування.

У *склоподібному стані* обертання навколо зв'язків у макромолекулах здійснюються важко, полімер є пружним твердим тілом.

*Високоеластичний стан* з'являється тоді, коли вільний об'єм становить 2,5 %. У цьому стані полімер поводиться як еластичне тіло. Під дією навантаження закручені макромолекули випрямляються і подовжуються, деформація досягає 500...800 %. Відстань між атомами в макромолекулах при цьому змінюється мало. Якщо навантаження знімається, тепловий рух за частки секунди повертає макромолекули в рівноважний стан, тому високоеластична деформація оборотна.

У *в'язкоплинному стані* полімер поводиться як в'язка рідина. Під навантаженням макромолекули випрямляються і ковзають одна відносно одної. Головну частину деформації становить необоротна в'язка течія. Після припинення дії навантаження течія припиняється і в'язка рідина зберігає одержану форму. Нагрівання супроводжується розривом ковалентних зв'язків у макромолекулах. Кількість таких розривів помітно збільшується за температури, вищої від $t_{пл}$, а починаючи з температури розкладання (руйнування) $t_{руйн}$ термічний розпад макромолекул з виділенням низькомолекулярних сполук швидко веде до повного руйнування полімеру. Регулярні полімери кристалізуються в результаті переохолодження нижче від рівноважної температури кристалізації $t_{кр}$ з виділенням тепла і зменшенням об'єму. Під час кристалізації гнучкі макромолекули укладаються в порядку, який відповідає певним кристалічним ґраткам. Ступінь кристалізації звичайно високий, не менше 60...70 %, але повна кристалізація не досягається.

Якщо розтягувати нагрітий вище від $t_{ск}$ термопластичний полімер та охолоджувати його під навантаженням нижче від $t_{ск}$, то високоеластичний стан "замерзає", подовжені макромолекули залишають свою форму і після того, як навантаження знімають. Орієнтування молекул у напрямку розтяжного навантаження визначає анізотропію властивостей.

У кристалічних полімерах розміри кристалів та їх форма залежать від умов кристалізації, механічні властивості визначаються одержаною структурою.

*Скло* являє собою аморфну речовину, яка утворюється під час сплавлення оксидів або безоксидних сполук. Склотвірними є оксиди $SiO_2$, $B_2O_3$, $P_2O_5$, $GeO_2$, а також деякі безоксидні сполуки арсену, селену, телуру. Основу скла становлять просторові ґратки з однорідних структурних елементів. У найпростішому за складом кварцовому склі такими елементами є тетраедри $SiO_4$, які з'єднуються своїми вершинами (рис. 4.12).

Кути $\alpha$ між зв'язками силіцій–кисень у сусідніх тетраедрах змінюються в широких межах (120...180°), цим і пояснюється невпорядкованість розміщення тетраедрів $SiO_4$. У кристалічному кварці тетраедри $SiO_4$ розміщені впорядковано й утворюють кристалічні ґратки, в цьому випадку значення кутів між зв'язками знаходяться в більш вузьких межах.

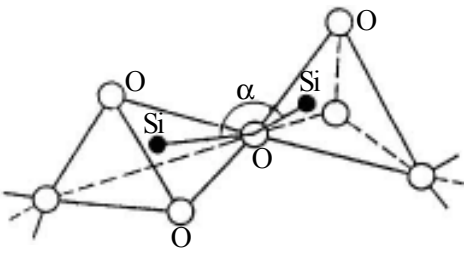



Рис. 4.12. Розміщення тетраедрів $SiO_4$ у склі

Структура аморфного скла утворюється під час охолодження скляної маси, коли підвищення її в'язкості перешкоджає кристалізації.

Основну масу промислового скла становить силікатне скло з домішками

інших оксидів. Це скло порівняно з кварцовим пом'якшується за більш низьких температур і легко піддається переробці. У силікатному склі атоми з'єднуються ковалентно-іонними зв'язками; у просторові ґратки, крім силіцію і кисню, входять також Al, Ti, Ge, Be, іони лужних та лужноземельних металів, які розміщуються в комірках цих ґраток. Розширення хімічного складу силікатного скла веде до зміни властивостей, кольору і є причиною структурної *неоднорідності*. Тверде скло має багатофазну структуру, кожна з фаз залишається аморфною.

При певному співвідношенні вмісту силіцію, кисню та інших елементів важливо уникнути зародження і росту кристалів, що дуже впливає на міцність і прозорість скла.

*Керамікою* називають матеріали, які одержують у процесі високотемпературного спікання мінеральних порошків. Речовини, з яких складається цей матеріал, під час нагрівання взаємодіють між собою, утворюючи кристалічну або аморфну структуру. Кераміка – це пористий матеріал, який складається з ковалентних чи іонних кристалів: складних оксидів, карбідів або твердих розчинів на їх основі.

*Аморфна фаза* – це скло, яке за хімічним складом відрізняється від кристалів. Керамічний матеріал містить одну або кілька кристалічних фаз, окремі види кераміки зовсім не мають скла в структурі. Як правило, кераміка має полікристалічну структуру з прошарками скла і з невпорядкованим розміщенням зерен, тому вона однорідна за властивостями.

Характерною особливістю керамічних матеріалів є крихкість. Опір руйнуванню тим вищий, чим дрібніші кристали і чим менша пористість. Наприклад, щільна мікрокристалічна кераміка на основі $Al_2O_3$ з розміром зерен 1...5 мкм у п'ять-шість разів міцніша від звичайної. Вироби з щільної дрібнозернистої (тонкої) кераміки одержують за більш складною технологією, і тому вони мають велику вартість. Пористу кераміку використовують як вогнетривкий матеріал для виготовлення фільтрів, діелектриків тощо. Міцну щільну кераміку використовують для виготовлення деяких деталей машин.

*Ситали*, або склокристалічні матеріали, одержують із скла спеціального складу за допомогою контрольованої кристалізації. Структура ситалів являє собою суміш дуже дрібних (розмірами 0,01...1,00 мкм) дезорієнтованих кристалів (60...95 %) і залишкового скла (40...5 %). Первинне скло за хімічним складом відрізняють від залишкового, в якому накопичуються іони, що не входять до складу кристалів. Така структура утворюється в скляних виробах після подвійного відпалу: перший необхідний для формування центрів кристалів, другий – для вирощування кристалів на готових центрах. Для утворення кристалів до скла додають $LiO_2$, $TiO_2$, $Al_2O_3$ та інші сполуки.

Залежно від умов утворення центрів кристалізації ситали поділяють на *термоситали і фотоситали*. У термоситали додають декілька відсотків ок-

сидів ($TiO_2$, $P_2O_5$) або фторидів (NaF та ін.). Відпалюванням термоситалу отримують високу й однорідну густину. У фотоситалах використовують малі домішки золота, срібла, платини, міді. Центри кристалізації формуються під дією опромінення ультрафіолетовим світлом і відпалу. Неопромінені ділянки залишаються аморфними після відпалу.

Фотоситали використовують як фоточутливі матеріали. Термоситали мають універсальне застосування: як зносостійкі матеріали (деталі гідромашин, вузлів тертя, захисні емалі); як міцні стабільні діелектрики (для радіодеталей, плат) тощо.

## 4.9. Процеси плавлення і кристалізації

*Плавленням* називають перехід твердих тіл у рідкий стан з певною, залежно від тиску, температурою.

З трьох агрегатних станів металів (твердого, рідкого та газоподібного) рідкі металеві розплави природно ближчі до твердого кристалічного стану, ніж до газоподібного. Доведено, що рідкий метал не має далекого порядку в просторовому розміщенні атомів, для нього характерне існування близького порядку. Для кількісного опису атомної структури рідких металевих розплавів використовують такі самі параметри, що і для опису кристалічних тіл: координаційне число, щільність упаковки атомів у просторі тощо.

Перехід металу з рідкого або пароподібного стану в твердий з утворенням кристалічної структури називається *первинною кристалізацією*. Утворення нових кристалів у твердій кристалічній речовині називається *вторинною кристалізацією*.

Кристалізація складається з двох процесів, які відбуваються одночасно, – зародження та росту кристалів. Кристали можуть зароджуватися спонтанно (спонтанна кристалізація) або рости на готових центрах кристалізації (неспонтанна кристалізація).

*Спонтанна кристалізація* обумовлена прагненням речовини мати більш стійкий стан, який характеризується зменшенням термодинамічного потенціалу $Z$. З підвищенням температури термодинамічний потенціал речовини як у твердому, так і в рідкому стані зменшується (рис. 4.13).

Температура, що відповідає однаковим значенням термодинамічного потенціалу для твердого і рідкого станів речовини, називається рівноважною температурою кристалізації $t_s$.

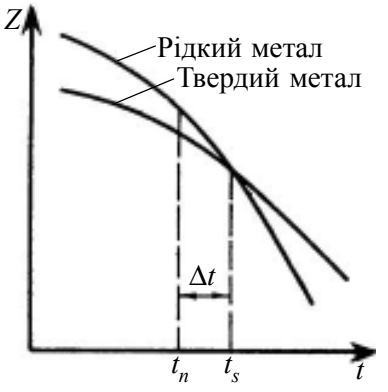



Рис. 4.13. Залежність термодинамічного потенціалу від температури металу в твердому і рідкому станах

Кристалізація відбувається в тому разі, якщо термодинамічний потенціал речовини у твердому стані буде меншим від потенціалу речовини в рідкому стані, тобто під час переохолодження рідкого металу до температур $t_n$, нижчих від рівноважної. Плавлення – процес, зворотний кристалізації, – відбувається за температури, вищої від рівноважної, що відповідає перегріванню. Різниця між реальними температурами плавлення та кристалізації називається *температурним гістерезисом*.

Рідкий метал, який характеризується близьким порядком у розміщенні атомів, має більшу внутрішню енергію, ніж твердий зі структурою далекого порядку, тому під час кристалізації виділяється теплота. Між цією теплотою і температурою кристалізації існує зв'язок. Залежно від сил міжатомного зв'язку для різних металів теплота кристалізації змінюється від 2500 (Na, K та ін.) до 20000 Дж/моль (W та ін.). Коли кристалізується чистий елемент, відведення теплоти, яке здійснюється шляхом охолодження, компенсується теплотою кристалізації. У зв'язку з цим на кривій охолодження, відображеній в координатах "температура–час", процесу кристалізації відповідає горизонтальний відрізок (рис. 4.14).

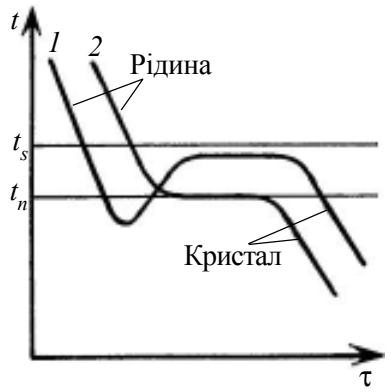



Рис. 4.14. Криві охолодження металу

Якщо об'єм рідкого металу великий, то теплота, яка виділяється під час кристалізації, підвищує температуру практично до рівноважної (див. рис. 4.14, крива *1*); якщо об'єм рідкого металу малий, то теплота також мала, тому кристалізація відбувається з переохолодженням порівняно з рівноважною температурою (див. рис. 4.14, крива *2*).

Різниця між рівноважною $t_s$ і реальною $t_n$ температурами кристалізації називається *ступенем переохолодження*. Він залежить від природи металу, збільшується з підвищенням чистоти металу та зростанням швидкості охолодження. Звичайний ступінь переохолодження при кристалізації у виробничих умовах змінюється від 10 до 30 °С. Великі швидкості охолодження збільшують його до сотень градусів.

Ступінь перегрівання під час плавлення металів, як правило, не перевищує кількох градусів.

У рідкому стані атоми внаслідок теплового руху переміщуються хаотично. У той же час виникають групи атомів невеликого об'єму, в межах яких розміщення атомів речовини багато в чому аналогічне їх розміщенню у кристалічних ґратках. Ці групи нестійкі, розпадаються і знову з'являються в рідині. Якщо рідина охолоджується, то найбільші групи стають стійкими, здатними до росту. Ці стійкі групи атомів називаються *центрами кристаліза-*

*ції* (*зародками*). Утворенню зародків сприяє флуктуація енергії, тобто відхилення енергії груп атомів в окремих зонах рідкого металу від якогось середнього значення. Розмір утворюваного зародка залежить від величини зони флуктуації. Поява центрів змінює термодинамічний потенціал системи. З одного боку, під час переходу рідини у кристалічний стан термодинамічний потенціал зменшується, з іншого – збільшується внаслідок появи поверхні поділу між кристалічним зародком і рідиною. У зв'язку з цим уведено поняття *критичного зародка*. Зародки, більші від критичного, викликають зменшення термодинамічного потенціалу системи, і тому вони стійкі і здатні рости. Отже, зі збільшенням ступеня переохолодження критичний розмір зародка зменшується, тому з'являється більше зародків, які здатні рости. Так, підрахунки показують: якщо ступінь переохолодження заліза 10 К, то зародок критичного розміру матиме $3{,}55 \cdot 10^7$ елементарних комірок, а якщо 100 К, то $3{,}55 \cdot 10^4$.

Швидкість процесу та кінцевий розмір кристалів після кристалізації (кристали ростуть до зіткнення) визначаються співвідношенням швидкостей росту кристалів та утворення центрів кристалізації.

Якщо ступінь переохолодження малий, то будуть великий критичний розмір зародків і мала швидкість їх утворення. Тоді при твердненні утворюється великокристалічна структура. Невеликі ступені переохолодження досягаються під час заливання рідкого металу у форму з малою теплопровідністю (земляна, шамотна) або в підігріту металеву форму. Збільшення ступеня переохолодження відбувається під час заливання рідкого металу в холодну металеву форму, а також при малих товщинах стінок форми. Оскільки швидкість утворення зародків у цьому випадку збільшується інтенсивніше, ніж швидкість їх росту, то утворюються дрібні кристали.

У реальних умовах процеси кристалізації і характер утвореної структури значною мірою залежать від наявності готових центрів кристалізації. Такими центрами, як правило, є тугоплавкі частинки неметалевих включень, оксидів, інтерметалевих сполук, які утворюються домішками. На початку кристалізації центри знаходяться в рідкому металі у вигляді твердих включень. Під час кристалізації атоми металу відкладаються на поверхні домішок, як на готовому зародку. Така кристалізація називається *гетерогенною*. Зародками можуть бути і стінки форми.

Наявність готових центрів кристалізації спричиняє зменшення розмірів кристалів. Ефект здрібнення структури значно збільшується при дотриманні структурної та розмірної відповідності (різниця в міжатомних розмірах не повинна бути більше 5...7 %) домішкової фази основному металу. Наприклад, домішки титану в алюмінії утворюють тугоплавке включення TiAl з тетрагональними кристалічними ґратками, які добре спрягаються з гранецентрованими ґратками алюмінію, що значно здрібнює структуру.

У рідкому металі можуть бути розчинені домішки, які також викликають здрібнення структури. Вони адсорбуються на поверхні зародка кристала і зменшують поверхневий натяг на межі поділу "рідина–тверда фаза" та лінійну швидкість росту кристалів. Домішки, які знижують поверхневий натяг, називаються *поверхнево-активними*.

Здрібнення структури поліпшує механічні властивості металу. У промисловості для здрібнення структури металів і сплавів застосовують технологічну операцію, яку називають *модифікуванням*. Вона полягає у внесенні спеціальних домішок (модифікаторів) у рідкий сплав перед розливанням. Як домішки використовують поверхнево-активні речовини (наприклад, бор у сталі, натрій в алюмінії та його сплавах) та елементи, які утворюють тугоплавкі тонкодисперсні частинки (наприклад, титан, цирконій в алюмінії та його сплавах; алюміній, титан у сталі). Модифікатори додають до сплавів у кількості від тисячних до десятих часток процента.

Форма і розмір зерен, які утворюються під час кристалізації, залежать від умов їх росту, що визначаються переважно швидкістю і напрямком відведення тепла, температурою рідкого металу, а також вмістом домішок.

Ріст зерна відбувається за дендритною (деревоподібною) схемою (рис. 4.15).

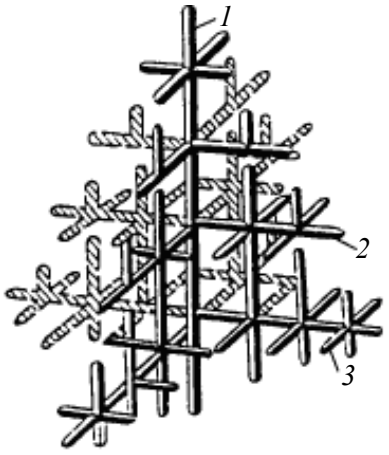



Рис. 4.15. Схема будови дендрита:
*1*, *2* і *3* – осі першого, другого та третього порядків

Установлено, що максимальна швидкість росту кристалів спостерігається по площинах і напрямках, які мають найбільшу щільність упаковки атомів. Спочатку виростають довгі гілки, які називаються осями першого порядку. Далі з'являються і починають рости осі другого порядку, від яких відгалужуються осі третього порядку і т. д. В останню чергу кристалізується метал між осями.

Дендрити ростуть до зіткнення один з одним, після чого кристалізується міжосьовий простір і вони перетворюються на повновагі кристали з неправильною зовнішньою огранкою. Такі кристали називають *зернами*, або *кристалітами*.

Умови відведення тепла під час кристалізації значно впливають на форму зерен. Кристали ростуть переважно в напрямку, зворотному відведенню тепла. Тому направлене тепловідведення спричиняє утворення стовпчастих (витягнутих) кристалів.

Структура зливка залежить від багатьох факторів: кількості і властивостей домішок у чистому металі або легуючих елементів у сплаві, температури розливання, швидкості охолодження, а також конфігурації, температури, теплопровідності, стану внутрішньої поверхні ливарної форми. Типова структура зливка складається з трьох зон (рис. 4.16).

Рідкий метал перш за все переохолоджується в місцях стикання з холодними стінками форми. Високий ступінь переохолодження сприяє утворенню на поверхні зливка зони дрібних рівновісних кристалів *1*. Далі відбувається переважний ріст кристалів, орієнтованих у напрямку тепловідведення. Так утворюється зона стовпчастих кристалів *2*, розташованих перпендикулярно до стінок форми. У середині зливка, де найменший ступінь переохолодження і не спостерігається спрямоване відведення теплоти, утворюються рівновісні кристали великих розмірів (зона *3*). Використовуючи різні технологічні способи, можна змінювати кількісне співвідношення зон або взагалі виключити зі структури зливка будь-яку зону.

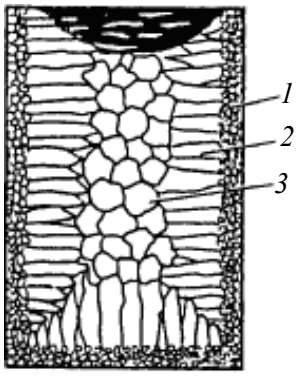



Рис. 4.16. Схема макроструктури зливка

У верхній частині зливка, яка твердне в останню чергу, утворюється усадочна раковина. Під нею знаходиться крихкий метал, який має багато усадочних пор. Частину зливка з усадочною раковиною і крихким металом відрізають.

Зливки сплавів мають неоднорідний склад. Наприклад, від поверхні до центру і знизу вверх збільшується концентрація вуглецю та шкідливих домішок – сірки та фосфору. Хімічна неоднорідність називається *зональною ліквацією*. Вона негативно впливає на механічні властивості. У реальних зливках, крім зональної, є й інші види ліквації. Так, *гравітаційна ліквація* утворюється внаслідок різниці в питомій вазі твердої і рідкої фаз, а також під час кристалізації сплавів олова з сурмою, міді зі свинцем та ін. Для зменшення гравітаційної ліквації застосовують великі швидкості охолодження зливків. Космічні технології усувають цей вид дефекту.

# 5. ТВЕРДІ РОЗЧИНИ

## 5.1. Розчини

Фази можуть містити більше одного компонента. Наприклад, у воді може бути розчинена домішка NaCl. Багатокомпонентні фази, які існують у певних концентраціях, називаються *розчинами*. Характерною особливістю розчину є входження домішок розчиненої речовини до основної структури чистого розчинника. Дуже легко розчинення відбувається в рідинах, структура яких не залишається строго незмінною. Однак це справедливо тільки в певній мірі: наприклад, у воді може розчинитися невелика кількість $C_8H_{18}$, оскільки їх молекули не є повністю сумісними. Другий компонент може входити і до структури твердого тіла. До речі, ГЦК-структура Cu може містити близько 40 % Zn, зберігаючи при цьому свою будову. У такому сплаві, відомому під назвою "латунь", Cu відіграє роль розчинника, а Zn – розчиненої речовини. Утворення твердих розчинів, як правило, потребує більш строгого дотримання певних співвідношень між розчином і розчиненою речовиною, ніж у випадку рідин, оскільки структура твердого тіла більш стійка. Наприклад, заміна атомів Cu на атоми Zn можлива завдяки близьким атомним радіусам (0,1332 і 0,1278 нм) та однаковим електронним характеристикам цих двох атомів.

Межі розчинності залежать від температури. Наприклад, межі розчинності NaCl у воді при 20 °С – не більше 28 %. Уся надлишкова кількість NaCl залишається нерозчиненою, зберігає кристалічну структуру і є іншою фазою.

## 5.2. Фазовий склад сплавів

***5.2.1. Сплави.*** Під виразом *сплав* розуміють речовину, яка утворюється в результаті сплавлення двох і більше елементів. Можливі й інші методи отримання сплавів – спікання, електроліз, сублімація (у цьому випадку речовини називають *псевдосплавами*), але найбільш поширене сплавлення різних елементів (речовин). У виробництві переважно використовують не чисті метали чи неметали, а сплави металів з металами або з неметалами, бо вони мають більш високі властивості. Крім того, сплавлення дає змогу в широких межах змінювати ці властивості в потрібному напрямку.

Чисті метали – це умовне поняття. Далі під виразом *чистий метал* матимемо на увазі метал чистотою 99,990...99,999 %. В інших випадках розуміємо технічно чистий метал з невеликою кількістю домішок (99,5...99,9 %), який отримують звичайним заводським способом.

Сплав, який одержаний переважно з металевих елементів і має металеві властивості, називають *металевим сплавом*. Його будова складніша

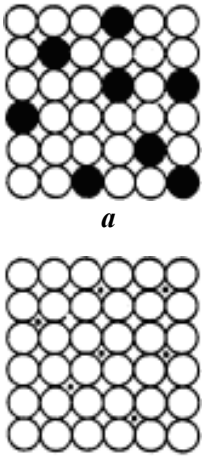
порівняно з чистим металом і залежить від того, як взаємодіють компоненти сплаву. У твердому стані може не бути хімічної взаємодії між компонентами – простими речовинами, які утворюють сплав. Тоді сплав являє собою механічну суміш окремих частинок (зерен) компонентів.

Складові сплаву можуть взаємодіяти, утворюючи хімічні сполуки, та взаємно розчинятися, утворюючи розчини. Крім розчинів та хімічних сполук, можливе утворення таких фаз, які не належать до згаданих і є проміжними.

*Тверді розчини* – це фази змінного складу, в яких у ґратках елемента *A* розташовуються атоми елемента *B*, не змінюючи їх типу. Розташування відбувається заміщенням або проникненням атомів *B* між вузлами ґраток *A*. У першому випадку розчини називають твердими розчинами заміщення, у другому – твердими розчинами проникнення. Для твердих розчинів характерний металевий тип зв'язку.

***5.2.2. Тверді розчини заміщення.*** У твердих розчинах атоми розчиненої речовини розподіляються у ґратках розчинника шляхом заміщення його атомів (рис. 5.1,***а***). Якщо розташування атомів закономірне, твердий розчин називають *упорядкованим*.

Утворення твердих розчинів супроводжується збільшенням електроопору; тверді розчини менш пластичні і завжди твердіші від чистих металів. Розчинення елементів з меншим атомним радіусом, ніж атомний радіус розчинника, викликає зменшення середнього періоду ґраток, а з більшим радіусом – збільшення.



***а*** ***б***

Рис. 5.1. Атомно-кристалічна структура твердого розчину

Кількість розчиненого елемента в твердому стані підпорядковується таким правилам:

1) розчинність зменшується при збільшенні різниці атомних радіусів сплавлених елементів (розмірний фактор);

2) за сприятливого розмірного фактора розчинність зменшується в разі збільшення різниці між валентностями сплавлених елементів, при цьому розчинність в елементі з меншою валентністю більша, ніж в елементі з більшою валентністю. Чим більша валентність розчиненого елемента, тим менше його розчиняється у твердому стані.

Під час утворення твердих розчинів заміщення можлива й необмежена розчинність елементів у твердому стані, тобто коли при будь-якому співвідношенні сплавлених елементів усі різнорідні атоми розміщуються у вузлах спільних просторових ґраток. Необмежена розчинність спостерігається при одночасному виконанні трьох умов: елементи повинні мати однаковий тип кристалічних ґраток, атоми близьких розмірів (різниця не більше 8...15 %) та однакову валентність, тобто електронна концентрація сплавів не повинна змінюватися при зміні складу. У твердому стані вона

характерна для сплавів міді з золотом, міді з нікелем, германію з силіцієм. У поліморфних металів така розчинність може бути в межах однієї модифікації просторових ґраток. Наприклад, $Fe_\alpha$ утворює необмежений ряд твердих розчинів з Cr (ОЦК-ґратки), а $Fe_\gamma$ – з Ni (ГЦК-ґратки).

Упорядковані тверді розчини зустрічаються в системах із значною або з необмеженою розчинністю у твердому стані, при цьому повна впорядкованість виникає за концентрацій твердого розчину, які відповідають простим атомним співвідношенням компонентів типу $AB$ або $AB_3$. Часткова впорядкованість спостерігається при співвідношеннях, близьких до згаданих. Прикладом такого твердого розчину може бути сплав Cu–Au, в якому 25 % Au. Упорядкованість зменшує електроопір і пластичність, але збільшує твердість і міцність.

***5.2.3. Тверді розчини проникнення.*** Такі тверді розчини утворюються при сплавленні перехідних металів з неметалами, які мають малий атомний радіус, – H, N, C, B (див. рис. 5.1,***б***). Головна умова, яка визначає можливість розчинення шляхом проникнення, – розмірний фактор. Розмір міжвузлового атома має дорівнювати розміру пори або бути трохи більшим від нього. Тверді розчини проникнення завжди мають обмежену розчинність і зустрічаються переважно тоді, коли розчинник має ГЩУ- або ГЦК-ґратки, в яких є пори з радіусом $0{,}41R$, де $R$ – радіус атома розчинника. В ОЦК-ґратках розчинність шляхом проникнення мала, бо розмір пор не перевищує $0{,}29R$.

Прикладом твердих розчинів проникнення, які мають промислове значення, можуть бути розчини вуглецю у $Fe_\gamma$ і $Fe_\alpha$. При цьому $Fe_\gamma$ з ГЦК-ґратками розчиняє до 2,14 % вуглецю, $Fe_\alpha$ з ОЦК-ґратками майже не розчиняє його, максимальна розчинність – близько 0,02 %.

Спотворення ґраток розчинника в даному випадку значно більше, ніж у твердих розчинах заміщення. У зв'язку з цим більш різко змінюються властивості. При збільшенні кількості розчиненого елемента в твердих розчинах проникнення помітно збільшуються електроопір, коерцитивна сила, твердість та міцність, але значно знижуються пластичність і в'язкість. У сплавах, які складаються більш як з двох елементів, можлива розчинність в одному розчиннику шляхом заміщення і проникнення. Наприклад, при сплавленні заліза з марганцем і вуглецем утворюється твердий розчин, в якому марганець розчиняється шляхом заміщення, а вуглець – шляхом проникнення.

У даному розділі були розглянуті тверді розчини, які утворюються на базі чистих компонентів, тобто мають ґратки одного з компонентів сплаву. Проте тверді розчини можуть утворюватися і на базі хімічних сполук. У цьому випадку зберігаються ґратки хімічної сполуки $A_nB_m$, але надлишкова кількість атомів, наприклад, $B$ розчиняється, заміщуючи в ґратках певну кількість атомів $A$. Можлива також розчинність і третього елемента ($C$) у хімічній сполуці.

Треба підкреслити, що тверді розчини – це кристали, найбільш близькі за властивостями до розчинника, оскільки зберігають його ґратки і тип зв'язку.

Наприклад, тверді розчини на базі металів відрізняються високою технологічною пластичністю, добре деформуються в гарячому стані, а багато з них – і в холодному. Тверді розчини становлять основу більшості промислових конструкційних сплавів і сплавів спеціального призначення.

***5.2.4. Проміжні фази.*** Кристали, які утворюються різними елементами і мають особливий тип кристалічних ґраток, відмінних від ґраток цих елементів, називають *проміжними фазами*. Як і тверді розчини, вони є кристалами, склад яких змінюється в певному інтервалі концентрацій, інколи дуже малому. Проміжні фази, як і тверді розчини, позначають буквами грецького алфавіту, а також хімічними формулами, які відображають склад (стехіометричний). До проміжних належать: фази з іонним ($FeO$, $Fe_3O_4$) та іонно-ковалентним типами зв'язку ($ZnS$, $AlP$); фази проникнення (карбіди, нітриди і деякі гідриди); електронні фази ($CuZn$, $CuZn_3$); фази Лавеса ($MoFe_2$, $TiFe_2$, $TiCr_2$); сигма-фази (у сплавах заліза, які мають більше 20 % Cr).

Для полегшення ідентифікації проміжних фаз за їх складом корисною може бути табл. 5.1, де знаком "+" позначені можливі варіанти стехіометричного складу тих чи інших фаз.

*Таблиця 5.1.* **Можливі стехіометричні формули проміжних фаз**

| Фаза | $A_5B$ | $A_4B$ | $A_{31}B_8$ | $A_3B$ | $A_9B_4$ | $A_2B$ | $A_5B_3$ | $A_3B_2$ | $AB$ | $A_5B_8$ | $AB_2$ | $AB_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Валентна | | | | | | + | | + | + | | | |
| Електронна | + | | + | + | + | | + | | + | + | | + |
| NiAs-типу | | | | | | | | | + | | | |
| Сигма | | | | | | | | | + | | | |
| Проникнення | | | | | | | | | + | | + | |
| Лавеса | | + | | | | + | | | | | + | |

# 6. АТОМНІ ПРОЦЕСИ У ТВЕРДИХ ТІЛАХ

## 6.1. Рух атомів. Самодифузія

*Самодифузія* – перехід атома з вузла кристалічних ґраток у сусідній вузол або в міжвузловину під впливом теплової активації.

***Радіоактивні індикатори.*** Рух атомів можна вивчати за допомогою радіоактивних ізотопів. Наприклад, на поверхню звичайного Ni, який складається з ізотопів $Ni^{58}$ та $Ni^{60}$, можна електролітично нанести радіоактивний нікель $Ni^{63}$ (рис. 6.1). Оскільки $Ni^{63}$ розкладається з випусканням β-частинок, які реєструються на фотопластинці, він може використовуватися як індикатор дифузії нікелю. Через те що $Ni^{63}$ і звичайний Ni утворюють ідеальний розчин, зменшиться вільна енергія.

Незважаючи на однакову ймовірність переміщення кожного окремого атома за всіма напрямами, наявність градієнта концентрації спонукає атоми індикатора рухатися вправо (див. рис. 6.1).

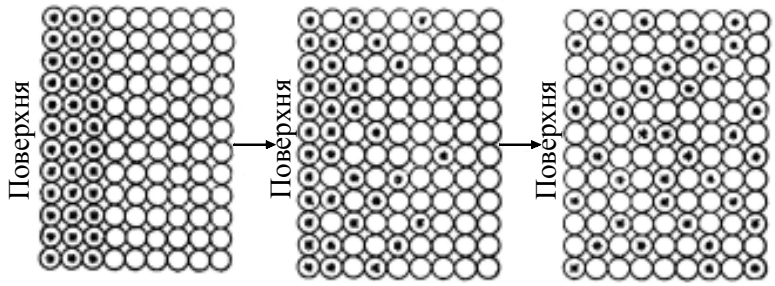



Рис. 6.1. Рух атомів радіоактивного $Ni^{63}$

Таке пояснення самодифузії можна перенести і на атоми розчиненого елемента у випадку твердого розчину. Якщо, наприклад, Ni нанести на поверхню Cu, то в разі витримки зразка при підвищеній температурі протягом досить великого проміжку часу дифузія атомів у напрямі градієнта концентрації повинна привести до гомогенного розподілу Ni у Cu. Однак швидкість дифузії атомів Ni у Cu більша, ніж у Ni, оскільки енергія активації, необхідна для руху атомів у Cu, менша, ніж для руху в Ni. Ця різниця не є несподіваною, тому що низька температура плавлення Cu (1083 °C у порівнянні з 1453 °C для Ni) вказує, що зв'язки Cu–Cu мають меншу міцність, ніж зв'язки Ni–Ni.

## 6.2. Дифузія. Закони Фіка

*Дифузія* – переміщення різнорідних атомів, яке супроводжується зміною концентрації компонентів в окремих зонах сплаву.

Для опису процесів дифузії та самодифузії пропонуються декілька механізмів (обмінний, циклічний, міжвузловий, вакансійний та ін.). Але здійснюється той механізм дифузії або самодифузії, при якому буде мінімальна величина енергетичного бар'єра (енергії активації), котрий необхідно подолати атому, що рухається. Енергія активації залежить від сил міжатомного зв'язку і дефектів кристалічних ґраток, які спрощують переходи. Для металевих атомів більш вірогідним є вакансійний механізм, а для елементів з малим атомним радіусом (H, N, C) – міжвузловий.

Класичними законами дифузії є закони Фіка, які діють у слабких розчинах або в системах з малим перепадом дифундуючої речовини – градієнтом концентрації $\partial c/\partial x$.

Перший закон Фіка записується у вигляді

$$dm = -D\partial c/\partial x dS d\tau,$$

тобто при постійній температурі кількість дифундуючої речовини $dm$ за одиницю часу $d\tau$ через одиницю поверхні $dS$ пропорційна градієнту концентрації $\partial c/\partial x$ і коефіцієнту дифузії $D$ (см$^2$/с). Знак "мінус" указує на те, що дифузія здійснюється в напрямку, зворотному вектору градієнта концентрації, тобто від зони з більшою концентрацією в зону з меншою концентрацією дифундуючого елемента.

Коли градієнт концентрації змінюється з часом, а коефіцієнт дифузії беруть незалежним від концентрації, процес дифузії описується другим законом Фіка, який виводиться з першого закону:

$$\partial c/\partial \tau = D\partial^2 c/\partial x^2.$$

Коефіцієнт дифузії $D$ показує швидкість дифузії при перепаді концентрації, що дорівнює одиниці, залежить від складу сплаву, розмірів зерен і температури процесу.

Для визначення діапазону температур Арреніус установив експоненціальну залежність від температури:

$$D = D_0\, e^{-Q/Rt},$$

де $D_0$ – передекспоненціальний множник, який залежить від сил зв'язку між атомами кристалічних граток; $Q$ – енергія активації процесу дифузії; $R$ – газова стала.

Далі для опису дифузійних процесів у складних сплавах учені уточнювали закони Фіка, ввели поняття градієнта хімічного потенціалу, або градієнта термодинамічної активності, замість градієнта концентрації.

Дифузійні процеси лежать в основі кристалізації і рекристалізації, фазових перетворень і насичення поверхні сплавів іншими елементами. Про це йтиме мова в наступних розділах.

## 6.3. Дифузія у сполуках

При невпорядкованій структурі кожний атом може переміщуватися в будь-яке незайняте місце ґраток. Однак у сполуках, як відомо, виникає майже ідеальна впорядкованість, прикладом може бути NiO (рис. 6.2). Дві вакансії дефекту Шотткі в NiO не можуть бути зайняті сусідніми атомами, тому що в них протилежні заряди.

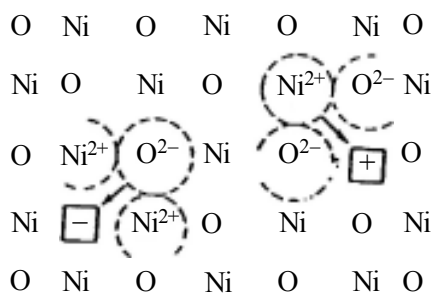



Рис. 6.2. Схема вакансій дефекту Шотткі

Тому процес дифузії може здійснюватися переміщенням іонів із другої координаційної сфери з переходом через відносно високий енергетичний бар'єр. Коефі-

цієнти дифузії двох і більше компонентів сполуки рідко стають близькими за величиною, що пояснюється різними величинами зарядів і розмірами структури. Наприклад, при 1000 °С коефіцієнт дифузії іона $Na^+$ у NaCl приблизно в п'ять разів більший, ніж іона $Cl^-$. Ця різниця викликана неоднаковими розмірами іонів (0,10 і 0,18 нм відповідно). Процес дифузії у твердих розчинах сполук має цікаві особливості. Коефіцієнт дифузії $Mg^{2+}$ у MgO малий, за винятком області дуже високої температури. Якщо у MgO розчиняється $Fe_{1-x}O$ при відновлювальних умовах, то цей коефіцієнт змінюється незначно. А якщо розчинення здійснюється при окиснювальних умовах, то коефіцієнт дифузії $Mg^{2+}$ збільшується, тому що на кожні два утворювані іони $Fe^{3+}$ виникає одна вакансія.

## 6.4. Дифузія в полімерах

Дифузія молекул полімерів відрізняється від дифузії атомів або іонів мінімум двома особливостями. По-перше, молекули полімерів мають більші розміри і масу. Тому вони можуть утворювати вигини та петлі, які перешкоджають їх переміщенню. По-друге, використання полімерів обмежене інтервалом відносно низьких температур – від 100 до 1000 К, тому теплової енергії для дифузії молекул полімерів недостатньо. Однак невеликі розчинені молекули можуть дифундувати в полімерних твердих тілах завдяки низькій енергії активації, особливо у випадку лінійних молекул зі слабкими міжмолекулярними зв'язками. Така дифузія має велике практичне значення, тому що багато полімерних матеріалів використовуються у вигляді плівок або волокон, тобто відрізняються малими розмірами в певних напрямах.

Наприклад: 1) товщина плівок упаковок харчових продуктів складає тільки частки міліметра, тому навіть при низькому коефіцієнті дифузії через плівку може проходити недопустимо велика кількість кисню або вуглекислого газу; 2) поступова дифузія молекул кисню та азоту через гумову камеру може привести до зниження тиску в автомобільних шинах; 3) у виробництві текстильних волокон дифузія використовується для фарбування матеріалів; 4) вибіркова дифузія через мембрани широко використовується для знесолювання (опріснення) води.

Атоми і невеликі молекули дифундують через полімери з більшою швидкістю, ніж великі молекули. Аналогічно аморфні полімери з меншою густиною характеризуються більш швидкою дифузією, ніж висококристалічні полімери; таким чином, розгалужені і некристалічні структури полегшують процес дифузії.

Дифузія в аморфних полімерах різко зменшується при переході через температуру склування. Структура стає міцною, і активній дифузії потрібна більша енергія.

Типовим наслідком дифузії є розбухання, або абсорбція, яка спостерігається в некристалічних лінійних полімерах. Проникнення мікромолекул у структуру полімеру збільшує його об'єм. Такі домішки, у свою чергу, пластифікують полімер, знижуючи температуру склування і змінюючи його механічні властивості. Великі домішки мікромолекул можуть навіть викликати розчинення полімеру. Наприклад, набухання гумових шлангів для бензину. На противагу цьому явищу застосовують кристалічні полімери або полімери зі "змитими" молекулами.

## 6.5. Ріст зерна

Атоми не тільки переміщуються у кристалічних гратках, але і переходять через границю зерен. У випадку плоскої границі ці переміщення збалансовані, тобто кількість атомів, які переміщуються в обох напрямах, однакова. Якщо границя викривлена, то атом, який знаходиться на ввігнутій поверхні, буде мати більшу кількість сусідів і, таким чином, меншу енергію, ніж у випадку, коли він розміщується на опуклій поверхні. Тому переміщення атомів в обох напрямах через границю неоднакове, внаслідок чого границя буде переміщуватися до центра кривизни (рис. 6.3). Силою для такого зміщення є прагнення до мінімуму площі поверхні й енергії границі.

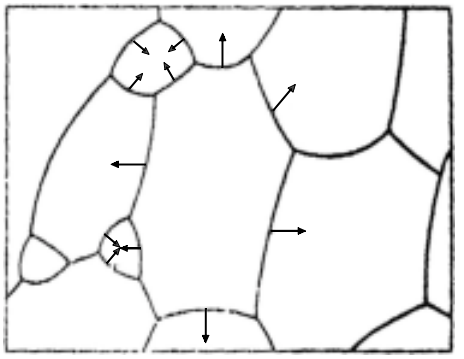


Рис. 6.3. Механізм росту зерен

Механізм росту зерен при збиральній рекристалізації у випадку однофазної структури такий, як показано на рис. 6.3. Якщо зерна однофазного матеріалу повинні заповнити весь тривимірний простір при мінімальній площі границь, які перетинаються під кутом 120°, то границі зерен будуть не плоскими, а кривими. Топографічно це означає опуклі границі у маленьких і ввігнуті границі у великих зерен. Таким чином, переміщення границі до центра кривизни повинно супроводжуватися ростом великих зерен за рахунок малих, які в подальшому взагалі зникають. У результаті залишається менша кількість більш крупних зерен. Наявність незначної кількості сторонніх фаз перешкоджає росту зерен.

Зі зростанням температури швидкість дифузійного руху збільшується за експоненціальним законом. Таким чином, при підвищеній температурі значно збільшуються швидкість росту і розмір утворюваних зерен. Однак треба зазначити, що ріст зерен є необоротним процесом, тобто при переході до низької температури зерна зберігають свої розміри.

# 7. ХОЛОДНА ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ ТА РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ МЕТАЛІВ

## 7.1. Пружна та пластична деформація

Під впливом прикладених ззовні сил метал, як і будь-яке тверде тіло, змінює свою форму та розміри. Такі зміни називаються *деформацією*.

При малих ступенях деформації діє відомий закон Гука

$$\sigma = \varepsilon E,$$

де $\sigma$ – напруження; $\varepsilon$ – відносна деформація; $E$ – модуль пружності.

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

$$\sigma = P/S,$$

де $P$ – зовнішнє навантаження; $S$ – площа поперечного перерізу.

Поки не перевищена *границя пружності* $\sigma_{пруж}$, після зняття зовнішнього навантаження кожен атом повертається в положення рівноваги, а пружні деформації та напруження перетворюються на нуль. Структура металу при цьому не змінюється. Слід зазначити, що визначення границі пружності $\sigma_{пруж}$ досить тривале і трудомістке, тому на практиці замість неї визначають або границю пропорційності $\sigma_{пц}$, або границю плинності – фізичну $\sigma_т$ чи умовну $\sigma_{0,2}$. Але $\sigma_{пруж}$ менша за всіх інших.

Коли напруження в металі перевищують 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 в металі, називається *пластичною деформацією*.

Існують два механізми пластичної деформації: дифузійний та зсувний. Перший з них відіграє основну роль при гарячій пластичній деформації, другий – при холодній. Сутність процесу зсувної деформації полягає в організованому переміщенні окремих частин кристала (*ковзання*) або групи його атомних площин (*двійникування*), в результаті якого кристал і все тіло витягаються вздовж напрямку дії зовнішньої сили при відповідному зменшенні поперечних розмірів.

***Дотичні напруження у кристалі.*** Не варто думати, що залишкова деформація може бути зумовлена виключно зсувним навантаженням, а не розтягувальним або стискувальним. Але в цих випадках ефективною є лише та частина зовнішнього навантаження, що відповідає силам зсуву і створює у кристалі *дотичні напруження*.

Будь-яке зовнішнє навантаження $P$ може бути розкладено (рис. 7.1) на дві складові: нормальну $N$ та дотичну $K$. 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

$$S = A/\cos\theta,$$

де $\theta$ – кут між напрямком зовнішнього навантаження та нормаллю до площини ковзання.

Водночас складова

$$K = P\sin\theta.$$

Тоді дотичне напруження

$$\sigma = \frac{K}{S} = \frac{P}{A}\sin\theta\cos\theta = \frac{P}{2A}\sin 2\theta.$$

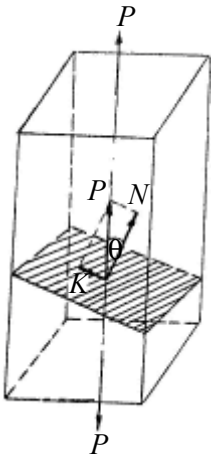



Рис. 7.1. Розкладення сили у кристалі

Звідси випливає, що $\sigma = 0$ при $\sin 2\theta = 0$, тобто при $\theta = 0°$ або $90°$.

Максимальне дотичне напруження

$$\sigma_{max} = \frac{P}{2A} = 0{,}5\sigma_{\text{розтяг}}\,(\sigma_{\text{стис}})$$

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

Отже, при розтягуванні та стискуванні дотичні напруження дорівнюють нулю у площинах, паралельних та перпендикулярних до осі розтягування (стискування), і досягають максимуму, що дорівнює половині величини напружень у площинах, розташованих під кутом 45° до осі розтягування (стискування). Такі площини називаються *площинами найлегшого зсуву*.

## 7.2. Пластична деформація полікристалічних металів

Зсування в кристалічному тілі може здійснюватися двома шляхами: ковзанням та двійникуванням. Процес ковзання розвивається по кристалічних площинах з найбільш щільним розміщенням атомів (по площинах ковзання). Під впливом зовнішніх сил у кристалічному тілі з'являється дотичне (ско-

лювальне) напруження, яке, досягнувши певної критичної величини, викликає пластичну деформацію. У процесі зсування кристали поділяються на окремі частини, які називаються *пачками ковзання*. Здійснюється переміщення однієї атомної площини відносно іншої. Крім переміщення, спостерігається поворот атомних пачок відносно діючої сили, тобто двійникування. Сліди ковзання видно під мікроскопом на полірованій поверхні деформованого зразка у вигляді тонких прямих паралельних чи хвилястих ліній. Чим більша деформація, тим щільніші лінії ковзання і тим менші розміри пачок (рис. 7.2,***а***).

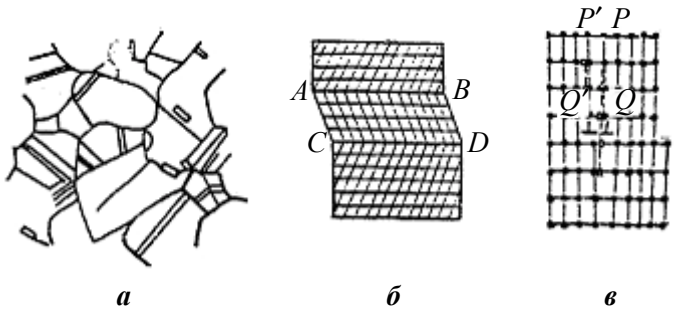



Рис. 7.2. Лінії ковзання і двійники на поверхні зерен (***а***), схема двійникування при пластичній деформації (***б***) та схема переміщення атомів під час руху лінійної дислокації (***в***)

Деформації двійникуванням звичайно розвиваються при низьких температурах та великих швидкостях навантаження, коли ковзання утруднено. Під час двійникування, на відміну від ковзання, зсув сусідніх атомних площин здійснюється на величини, які не дорівнюють цілій кратній міжатомній відстані. У кристалах з'являються двійникові смуги (*ABCD*, див. рис. 7.2,***б***), в середині яких ґратки стають дзеркальним відображенням ґраток сусідніх, недеформованих областей.

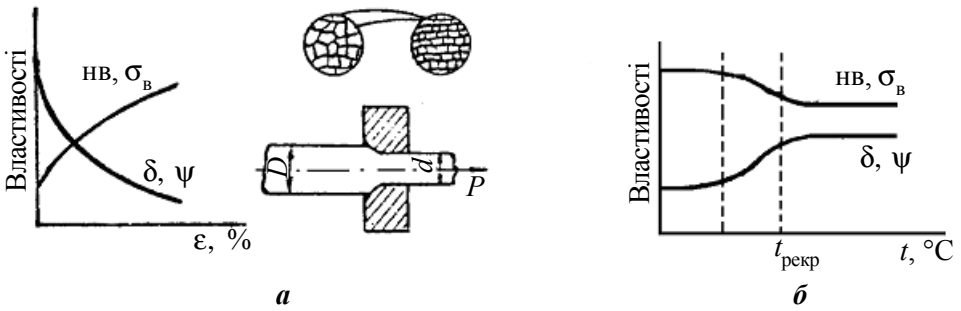
Процеси ковзання та двійникування здійснюються шляхом руху дислокації. Величина критичного сколювального напруження значно менша за розрахункову з припущення, що ковзання здійснюється шляхом жорсткого зсуву одночасно всіх атомів по всій площині ковзання. На рис. 7.2,***в*** подано схему, що ілюструє рух лінійної дислокації. Під впливом дотичного напруження в переміщенні бере участь тільки та частина атомів, яка розміщена поблизу дислокації. Вони переміщуються із свого положення на відстань, значно меншу від міжатомної, а екстраплощина дислокації $P'Q'$ переміщується до положення $PQ$ на відстань, що дорівнює міжатомній. Отже, рух дислокацій здійснюється "естафетним" шляхом. Функції неповної площини під дією дотичного напруження передаються сусіднім площинам до тих пір, поки дислокація не вийде на поверхню кристала. Унаслідок переміщення однієї дислокації через кристал відбувається зсув на одну міжатомну відстань. Переміщення дислокацій на малу відстань не потребує великого напруження, і тому реальний опір зсуву значно менший від теоретичного. Як показали

рентгеноструктурні дослідження, у процесі пластичної деформації атомно-кристалічні ґратки не руйнуються, а тільки спотворюються. Це обумовлено переміщенням окремих атомів з їх нормальних положень, утворенням дислокацій та вакантних вузлів і т. ін.

Пластична деформація в полікристалічному тілі починається при більших напруженнях, ніж у монокристалі; різне орієнтування зерен і порушення в атомній будові примежових шарів утруднюють процес ковзання. При пластичній деформації площини ковзання повертаються, зерна витягуються в напрямку діючої сили. Структура стає волокнистою.

Якщо до деформації зерна мали різне орієнтування у просторі, то після значної деформації з'являється переважне орієнтування зерен, обумовлене пластичною деформацією. Це називається *текстурою деформації*. Деформований метал за наявності текстури має в різних напрямках різні механічні та фізичні властивості, тобто стає анізотропним.

При збільшенні величини пластичної деформації опір зсуву, що характеризується властивостями міцності (твердістю, границями пружності, плинності та міцності), підвищується, а здатність до пластичної деформації (відносне подовження та поперечне звуження) знижується (рис. 7.3,***а***).




***а*** ***б***

Рис. 7.3. Вплив холодної пластичної деформації (***а***) та відпалу (***б***) на структуру і властивості металу

Явище зміцнення металів, що відбувається при пластичній деформації, називається *наклепом*. Особливо інтенсивно властивості міцності підвищуються на початкових стадіях деформування. При великих значеннях деформації настає "насичення", тобто властивості міцності практично не підвищуються, здатність до пластичної деформації втрачається, починається процес руйнування. При деформації щільність дислокацій збільшується. Накопичення їх відбувається на границях зерен, блоків та включень. Утворюються "сидячі" (закріплені) дислокації у кристалічних площинах, по яких не може здійснюватися ковзання. Виникає перехрещування дислокацій, що приводить до полігонізації структури: формування комірчастої структури при взаємодії дислокацій з утворенням дислокаційних стінок. Збільшення щільності

дислокацій є основною причиною підвищення властивостей міцності. Вважається, що зміцнення досягає насичення при щільності дислокацій, яка дорівнює $10^{12}$ см$^{-2}$. Здрібнення блоків мозаїчної структури зерен, збільшення кута дезорієнтації між ними та напруження другого роду, що відбувається при деформації, також є причинами наклепу. Пластична деформація викликає зміни фізичних властивостей металу: підвищуються електроопір і коерцитивна сила, збільшується питомий об'єм, зменшується теплопровідність.

## 7.3. Вплив нагрівання на структуру та властивості деформованого металу

Деформований метал перебуває у вкрай нерівноважному, термодинамічно нестійкому стані. Відновлення рівноважного стану можливе тільки в тому випадку, коли атоми металу мають достатню рухомість, іншими словами, достатню кінетичну енергію. Під час нагрівання металу кінетична енергія атомів зростає, тому можуть легше відбуватися процеси, що повертають метал до рівноважного стану. З підвищенням температури відбувається поступова зміна властивостей. Процес, при якому властивості поступово змінюються в напрямку до початкових, називається *відпочинком*, або *поверненням*. Після відпочинку не спостерігаються зміни структури. При звичайному металографічному дослідженні виявляється волокниста структура, притаманна деформованому шару. Рентгеноструктурний аналіз виявляє зменшення напруження другого роду, отже, відбувається зміна тонкої структури зерен.

При певному підвищенні температури у вузькому інтервалі спостерігається різка зміна властивостей у напрямку до початкових – тих, які мав матеріал до пластичної деформації (див. рис. 7.3,***б***). При цьому металографічні дослідження виявляють різку зміну структури деформованого металу. На фоні волокнистої структури з'являються нові рівновісні зерна. З підвищенням температури та збільшенням часу витримки вони заповнюють весь об'єм металу.

Процес зародження нових рівновісних зерен під час нагрівання пластично деформованого металу називається *первинною рекристалізацією*. При рекристалізації утворюються зародкові центри, що являють собою мікрооб'єми з відновленими кристалічними ґратками. Вони з'являються в місцях, де було найбільше спотворених кристалічних ґраток і напруження було максимальним. Утворені зародки ростуть шляхом приєднання атомів із спотвореного оточення, напруження при цьому зменшується.

Температура, за якої відбувається процес первинної рекристалізації, залежить від фізичної природи металів, їх чистоти та величини деформації. Для технічно чистих металів температуру рекристалізації підраховують за формулою Бочвара

$$t_{\text{рекр}} = \alpha t_{\text{пл}},$$

де $t_{пл}$ – температура плавлення, К; $\alpha$ – коефіцієнт, який для технічно чистих металів має значення 0,3, а для сплавів при збільшенні кількості легуючих елементів може зростати до 0,9.

Температура, за якої властивості інтенсивно змінюються в напрямку до початкових, називається *температурним порогом рекристалізації*.

У промисловості рекристалізаційний відпал здійснюється при температурі, на 100...200 °С вищій від $t_{рекр}$, що значно скорочує час термообробки. Так, суднокорпусну сталь рекомендується відпалювати при 600...650 °С, хоча $t_{рекр}$ становить 450 °С. Розмір зерна рекристалізованого металу залежить від багатьох факторів, зокрема від величини деформації, температури нагрівання та часу витримки.

***Величина деформації.*** З рис. 7.4 видно, що при невеликій деформації після нагрівання виникають дуже великі зерна. Ця деформація називається *критичною*. При деформації, вищій від критичної, величина зерна зменшується. Вплив холодної пластичної деформації на розмір зерна рекристалізованого металу можна пояснити так: при деформації, меншій від критичної, спотворення кристалічних ґраток настільки незначне, що нові зародки не виникають і процес рекристалізації не відбувається. Починаючи з критичної величини деформації та вище утворюються мікрооб'єми зі значно спотвореними кристалічними ґратками, тобто з великою щільністю дислокацій як на границях зерен, так і на границях блоків. У них у першу чергу знімається напруження під час нагрівання у процесі рекристалізації. Ці місця стають центрами рекристалізації. При критичній деформації мало спотворених мікрооб'ємів, тому утворюється незначна кількість зародкових центрів і зерно росте до великих розмірів. При збільшенні деформації кількість центрів рекристалізації зростає і зерно після рекристалізації стає дрібнішим.

Величина критичної деформації звичайно незначна (не вище 10 %) і залежить від природи металу та його чистоти.

***Температура нагрівання.*** Чим вища температура нагрівання, при якій здійснюється процес рекристалізації, тим більше зерно. З підвищенням температури рекристалізації зерна збільшуються за рахунок поглинання дрібних. Цей процес відбувається тим інтенсивніше, чим вища температура, і називається *вторинною* (або *збиральною*) *рекристалізацією*. Спонтанний ріст зерен пояснюється прагненням системи до зменшення вільної енергії. З підвищенням температури зерна збільшуються, а їх питома поверхня і, отже, вільна поверхнева енергія зменшуються.

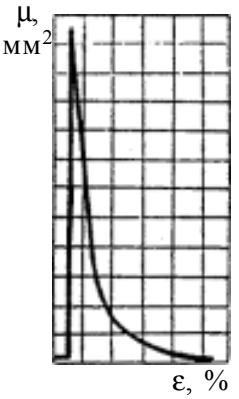



Рис. 7.4. Вплив величини деформації на розмір зерна після рекристалізації

***Час витримки.*** Чим довша витримка і чим вища температура, за якої відбувається процес, тим більше зерно після рекристалізації. Збільшення зерна із зростанням часу витримки пояснюється дифузійним процесом збиральної рекристалізації.

### 7.4. Холодна, тепла та гаряча обробка тиском

Донедавна існували тільки два види обробки тиском: холодна та гаряча. Межею між ними був поріг рекристалізації. Вважалося, що під час обробки тиском нижче від цієї температури в результаті пластичної деформації метал наклепується і цей наклеп зберігається й надалі. Отже, такий метал має підвищені міцність і твердість, знижені пластичність і в'язкість та характеризується виразною анізотропією властивостей. Тому під час виготовлення виробів з такого холоднодеформованого металу ці обставини слід ураховувати.

Якщо ж обробка тиском проводиться вище за поріг рекристалізації і триває певний час, поряд зі зміцненням металу внаслідок пластичної деформації відбувається його знеміцнення через рекристалізацію. Такий гарячедеформований метал не зберігає ні наклепу, ні анізотропії своїх властивостей. Це також, безумовно, потрібно враховувати під час виготовлення виробів з нього.

Згодом до цих видів обробки тиском приєднався третій, відомий тепер як *тепла обробка*. На відміну від холодної обробки, яка проводиться при кімнатній температурі або трохи вищій від неї, тепла обробка тиском відбувається при температурах, що становлять 0,15...0,25 від температури плавлення. За таких температур одночасно з пластичною деформацією відбуваються 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.

## 8. ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА РІВНОВАЖНУ СТРУКТУРУ СПЛАВІВ

### 8.1. Методи побудови діаграм стану

Сплави складаються з двох і більше елементів. Ці елементи називаються *компонентами*. Властивості сплаву залежать від багатьох факторів, але перш за все вони визначаються складом фаз та їх кількісним співвідношенням. Ці відомості можна одержати за допомогою аналізу діаграм стану.

Знання діаграми стану дає можливість уявити формування структури всіх

сплавів, визначити оптимальну температуру заливання сплаву для одержання литої деталі, оцінити рідкоплинність вибраного сплаву і можливість одержання хімічної неоднорідності, зробити висновок стосовно можливості й умов обробки тиском, визначити режим термічної обробки, який необхідно застосувати для даного сплаву. Вона показує також, як змінюється стан сплаву залежно від температури (тиск сталий для всіх випадків) і концентрацій.

Якщо система однокомпонентна, діаграма стану має один вимір (шкала температур) і точки на прямій показують відповідну рівноважну температуру зміни фазового стану (рис. 8.1).

Якщо в системі два компоненти, діаграму будують у двох вимірах (температура–концентрація). На осі ординат відкладають температуру, на осі абсцис – концентрацію. Загальний вміст компонентів у сплаві дорівнює 100 %, кожна точка на осі абсцис відповідає певному вмісту компонентів: у точці *C* (рис. 8.2) – 40 % *B* і 60 % *A*, в точці *D* – 60 % *B* і 40 % *A* і т. д. Віддалення від точки *A* збільшує кількість компонента *B*, і в точці *B* його буде 100 %.

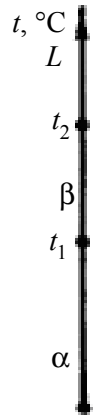



Рис. 8.1. Зміна фазового стану залежно від температури в однокомпонентній системі:
α, β – низько- і високотемпературна фази; *L* – рідина

Діаграми стану сплавів з трьома компонентами мають просторовий вигляд. Системи з чотирма і більшою кількістю компонентів також зображують у вигляді просторових діаграм, але з деяким спрощенням, бо вони мають більше трьох незалежних змінних.

Експериментальна побудова діаграм стану можлива завдяки тому, що фазове перетворення сплаву відбувається одночасно зі зміною фізико-механічних властивостей (електроопору, густини та ін.) і тепловим ефектом. Перехід сплаву з рідкого стану в твердий супроводжується значним виділенням тепла, тому якщо вимірювати температуру залежно від часу і зобразити це графічно, то можна за перегинами та зупинками на кривих охолодження визначити критичні температури, при яких відбуваються фазові перетворення. Для фіксування перетворень у твердому стані, які супроводжуються малими тепловими ефектами, спостерігають за певною фізичною величиною, що значно змінюється при фазових перетвореннях (електричні, магнітні та інші властивості).

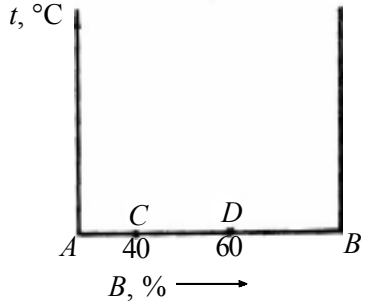



Рис. 8.2. Координати для зображення двокомпонентних систем

На рис. 8.3 наведена залежність довжини залізного зразка від температури. Коли температура досягає 911 °С, відбувається зменшення довжини зразка, що вказує на перехід заліза з одного фазового стану в інший, а при температурі 1392 °С спостерігається друге перетворення. Ці фізичні ефекти є наслідком фазових перетворень, але вони не відображають атомно-кристалічної структури фаз.

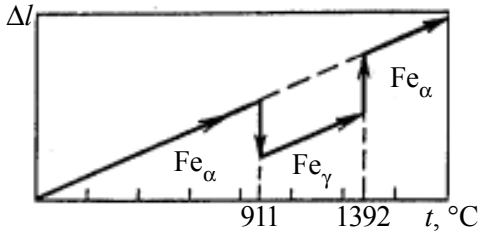



Рис. 8.3. Схема зміни довжини залізного зразка залежно від температури нагрівання

Для експериментальної побудови діаграми стану сплавів, що утворені компонентами *A* і *B*, необхідно виготовити серію сплавів з різним складом цих компонентів. Для кожного сплаву експериментально визначають критичні точки (температури фазових перетворень). Одержані значення температури відкладають на вертикальних лініях відповідно до хімічного складу. З'єднуючи критичні точки, одержують лінії діаграми стану.

На рис. 8.4 наведено найпростішу діаграму стану, де лінія ліквідусу – геометричне місце всіх точок, які визначають температуру початку кристалізації (*L*, "ліква" латинською мовою означає *рідкий*). Лінія солідуса відповідає точкам, які визначають температуру кінця кристалізації (*S*, "солід" – *твердий*). Ці лінії поділяють діаграму на області з різним фазовим складом.

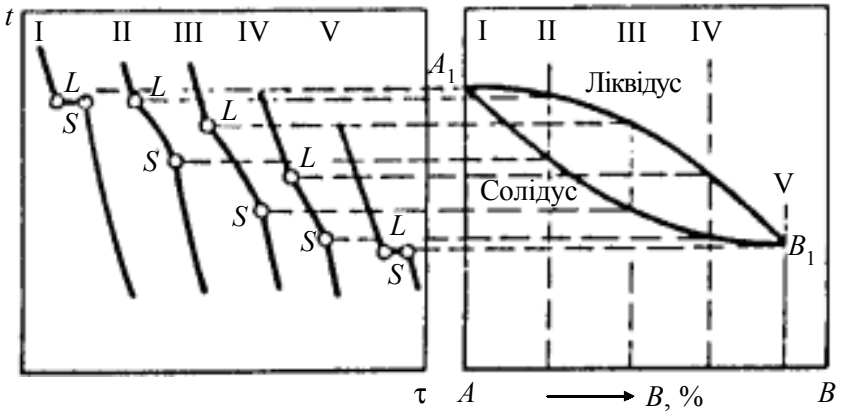



Рис. 8.4. Схема побудови діаграми стану

Положення ліній на діаграмі залежить від швидкості охолодження сплавів, тому температури критичних точок у процесі побудови діаграми стану ви-

значають при повільному охолодженні або нагріванні. Такі діаграми називають *рівноважними*.

Експериментально побудовані діаграми стану перевіряють за допомогою правила фаз Гіббса, яке дає можливість теоретично обґрунтувати напрямки перебігу процесів перетворення для визначення рівноважного стану системи. Загальні закономірності існування стійких фаз, які відповідають умовам рівноваги, виражають у математичній формі за правилом фаз. Воно дає можливість передбачити і перевірити процеси, що відбуваються під час нагрівання та охолодження: показує, чи відбувається процес кристалізації при постійній температурі або в інтервалі температур, і визначає, яка кількість фаз може одночасно існувати в системі.

Оскільки діаграми стану звичайно будують при постійному атмосферному тиску, то правило фаз виражається таким рівнянням:

$$c = k - f + 1,$$

де $c$ – кількість ступенів свободи (або варіантність системи), тобто кількість незалежних змінних внутрішніх (склад фаз) і зовнішніх (температура, тиск) факторів, які можна змінювати без зміни кількості фаз, що перебувають у рівновазі; $k$ – кількість компонентів у системі; $f$ – кількість фаз.

За правилом фаз виходить, що в подвійній системі при постійному тиску не може одночасно існувати більше трьох фаз. Це можливо, якщо $c = 0$ ($f = 2 + 1$). Три фази можуть існувати тільки завдяки певному складу фаз і температурі. Якщо в подвійній системі виявлено більше трьох фаз, це означає, що сплав не в рівноважному стані або неправильно визначена кількість фаз чи компонентів. Для однофазного стану правило фаз не застосовують.

Експериментальна побудова діаграм стану є дуже трудомістким процесом, який потребує великої кількості дослідних сплавів. Але за наявності термодинамічних даних, одержаних з допомогою правил геометричної термодинаміки, можна побудувати рівноважні діаграми стану.

## 8.2. Основні діаграми рівноважного стану подвійних сплавів

***8.2.1. Діаграма стану у випадку повної розчинності компонентів у рідкому і твердому станах. Правило відрізків.*** Маємо два компоненти, які необмежено розчинні в рідкому і твердому станах, але не утворюють хімічних сполук. Компоненти: $A$, $B$; фази: $L$, $\alpha$.

Якщо два компоненти необмежено розчиняються в рідкому і твердому станах, то можливе існування тільки двох фаз – рідкого розчину $L$ і твердого розчину $\alpha$. Таким чином, трьох фаз не може існувати, кристалізація при постійній температурі не спостерігається, і горизонтальної лінії на діаграмі немає.

Діаграма складається з трьох областей: рідини, рідини і твердого розчину, твердого розчину (рис. 8.5). Лінія *AmB* називається лінією ліквідусу, а лінія *AnB* – лінією солідуса. Процес кристалізації зображається кривою охолодження сплаву (див. рис. 8.4). Точка *1* (див. рис. 8.5) відповідає початку кристалізації, точка *2* – закінченню. Між точками *1* і *2* (тобто між лініями ліквідусу і солідуса) сплав перебуває у двофазному стані. Якщо існують два компоненти і дві фази, система моноваріантна ($c = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$), тобто при зміні температури рівноваги в певних межах кількість фаз не змінюється, але змінюється концентрація компонентів у фазах; кожній температурі відповідає певний склад фаз. Концентрація і кількість фаз сплаву, який знаходиться між лініями солідуса і ліквідусу, визначаються правилом відрізків. Так, сплав *1* у точці *a* складається з рідкої і твердої фаз. Склад рідкої фази визначається проекцією точки *b*, яка лежить на лінії ліквідусу, а твердої – проекцією точки *c*, яка лежить на лінії солідуса. Кількість фаз визначається співвідношеннями: рідкої фази – *ac*/*bc*, твердої – *ab*/*bc*.

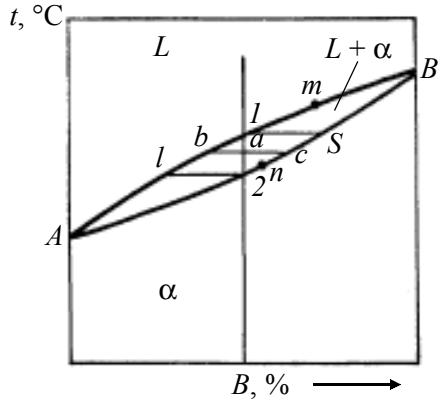



Рис. 8.5. Діаграма стану сплавів, компоненти яких розчинні в рідкому і твердому станах

Зверніть увагу на те, що в інтервалі кристалізації (від точки *1* до точки *2*) з рідкого сплаву, який має первинну концентрацію *1*, виділяються кристали, більш багаті на тугоплавкий компонент. Склад перших кристалів визначається проекцією точки *S*. Закінчується кристалізація сплаву в точці *2*, коли остання крапля рідини, що має склад *l*, твердне. Відрізок, який показує кількість твердої фази, дорівнює нулю в точці *1*, коли тільки почалася кристалізація, та 100 % усього сплаву в точці *2*, коли кристалізація закінчилась. Склад рідини змінюється за кривою *1–l*, а склад кристалів – за кривою *S–2*, і в мить закінчення кристалізації склад кристалів такий самий, як і склад первинної рідини. Це дає змогу сформулювати *правило визначення складу фаз* (перше положення правила відрізків, правило концентрації): для визначення концентрації компонентів у двох фазах через точку, яка характеризує стан сплаву, проводять горизонтальну лінію (коноду) до перетину з лініями, які обмежують дану область; проекції точок перетину на горизонтальну вісь діаграми покажуть склади фаз.

*Правило визначення кількісного співвідношення фаз* (*друге положення правила відрізків*). Через дану точку проводять горизонтальну лінію. Відрізки цієї лінії (коноди), які визначають склад фаз, обернено пропорціональні

кількості цих фаз: $L/\alpha = ac/ab$. Якщо ж треба визначити кількість тієї чи іншої фази, всю коноду ($bc$) вважають за 100 % сплаву, кількість рідкої фази (як у даному випадку) розраховують як $(ac/bc)\cdot 100$ %, твердої – $(ab/bc)\cdot 100$ %. Ці правила справедливі для двофазної області діаграми стану і непридатні для однофазної області.

***8.2.2. Діаграма стану для сплавів з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.*** Маємо два компоненти, які необмежено розчинні в рідкому стані, обмежено у твердому і не утворюють хімічних сполук. Компоненти: *A*, *B*; фази: *L*, α, β.

У таких сплавах можливе існування рідкої фази, твердого розчину компонента *B* у *A*, який називають α-розчином, та твердого розчину компонента *A* у *B*, який позначають β. У них можлива нонваріантна рівновага, якщо одночасно існують три фази: *L*, α, β. Залежно від того, яка реакція проходить в умовах існування трьох фаз, можуть бути два види діаграм: діаграма з евтектикою та діаграма з перитектикою.

***Діаграма з евтектикою.*** У цій системі не утворюються фази, що являють собою чисті компоненти. З рідини можуть виділятися тільки тверді розчини α і β. Таким чином, біля вертикальних ліній *A* і *B*, які відповідають чистим компонентам, утворюються області існування твердих розчинів α і β (рис. 8.6).

Гранична розчинність компонента *B* у *A* визначається лінією *DF*, а гранична розчинність *A* у *B* – лінією *CG*. Сплави, що розмістилися між цими лініями, перебувають за межею розчинності і складаються з двох фаз: α + β. Лінія *AEB* цієї діаграми називається лінією ліквідусу, лінія *ADECB* – лінією солідуса. За допомогою правила фаз і правила відрізків можна простежити за процесом кристалізації будь-якого сплаву.

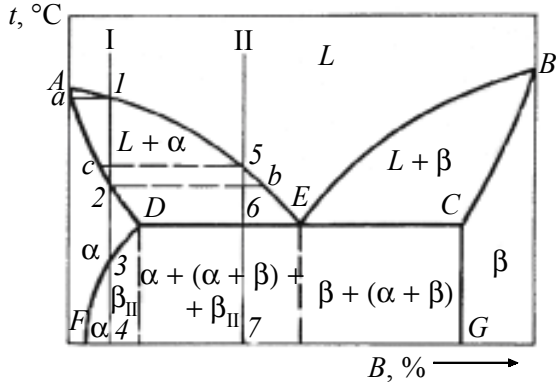



Рис. 8.6. Діаграма з евтектикою

***Кристалізація сплаву I.*** Вище точки *1* сплав перебуває в рідкому стані. У точці *1* починається процес кристалізації. Виділяються кристали твердого розчину, концентрація якого змінюється за кривою *a–2*, а склад рідини – за кривою *1–b*. У точці *2* кристалізація закінчується. Одержані кристали твердого розчину повинні мати (у рівноважному стані) концентрацію первинної рідини. Ці кристали не зазнають змін до точки *3*, яка лежить на лінії граничної розчинності. Нижче цієї точки твердий розчин α стає пересиченим і виділяються надлишкові кристали. Такими кристалами є кристали β-твердого

розчину, це визначається застосуванням правила відрізків для сплавів, що лежать усередині двофазної області ($\alpha + \beta$), тобто для сплавів нижче лінії *DF*.

Склад твердого розчину $\alpha$ змінюється за кривою *3–F* внаслідок появи кристалів $\beta$ концентрацією *G*. Кількість кристалів $\beta$, які виділяються зі сплаву I, характеризується відрізком від вертикальної лінії I до лінії *3–F* і при охолодженні збільшується.

Кристали $\beta$, які виділилися з твердого розчину, називаються вторинними кристалами і часто позначаються як $\beta_{II}$, на відміну від первинних кристалів $\beta$, що виділяються з рідини (їх позначають без індексу). Процес виділення вторинних кристалів з твердої фази називається *вторинною кристалізацією*, на відміну від процесу первинної кристалізації, коли кристали утворюються з рідкої фази.

Сплав, концентрація якого лежить лівіше точки *F*, не матиме вторинних виділень $\beta$-кристалів. Оскільки лінію *CG*, на відміну від *DF*, показано вертикальною (див. рис. 8.6), тобто розчинність компонента *A* у *B* не залежить від температури, то вторинних $\alpha$-кристалів немає, але вони були б, якби лінія *CG* була нахилена ліворуч, тобто розчинність зменшувалася б зі зниженням температури. Точка *D* для твердого розчину показує максимальну розчинність компонента *B* у компоненті *A* за найбільш сприятливих умов.

***Кристалізація сплаву II.*** Під час кристалізації цього сплаву, на відміну від попереднього, якщо температура досягає горизонтальної лінії *DEC*, відбувається нонваріантна реакція. У рівновазі перебувають три фази – рідина складу *E*, $\alpha$-кристали складу *D* та $\beta$-кристали складу *C*. Наведемо умовний запис: індекс біля символу, який позначає фазу, показує склад фази. Наприклад, $\alpha_D$ означає $\alpha$-твердий розчин складу точки *D*. Якщо досягається температура, яка відповідає горизонтальній лінії *DEC*, відбувається евтектична реакція – з рідини виділяються кристали обох твердих розчинів: $L_E \rightarrow \alpha_D + \beta_C$.

У загальному вигляді евтектична реакція записується так: $L \rightarrow \alpha + \beta$. Ця реакція нонваріантна, бо при двох компонентах у реакції беруть участь три фази ($c = k + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$). Усі три фази мають певний склад (проекції точок *E*, *D* і *C*), а температура їх перетворення постійна.

Після кристалізації сплаву II, крім первинних (які виділилися під час охолодження від точки *5* до точки *6*) кристалів $\alpha$, утворюється ще евтектика $\alpha + \beta$.

*Евтектикою* називають структуру, яка складається з певного поєднання двох (або більше) твердих фаз, що одночасно кристалізуються з рідкого сплаву.

При подальшому охолодженні внаслідок зміни розчинності $\alpha$-кристали виділяють вторинні кристали $\beta_{II}$. За нормальних температур $\alpha$-кристали (як первинні, так і ті, що входять до евтектики) матимуть склад, який відповідає точці *F*. Виділення вторинних кристалів з евтектичних складових не виявляються дослідженнями за допомогою мікроскопа, тому що вони об'єднуються з аналогічною фазою евтектики.

Незважаючи на велику кількість структурних складових (первинний α-твердий розчин, вторинні кристали β-твердого розчину, евтектики α + β), остаточно охолоджений сплав має тільки дві фази (α та β), і за правилом відрізків, якщо його застосувати нижче лінії *DF*, можна визначити всю кількість α- і β-фаз, незалежно від того, в якій структурній формі вони перебувають.

Сплави, в яких відбувається одночасна кристалізація двох (або більше) фаз при постійній і найнижчій для даної системи температурі, називають *евтектичними*. Ті сплави, що лежать лівіше точки *E*, називають *доевтектичними*, правіше – *заевтектичними*.

***Діаграма з перитектикою.*** Перитектичне перетворення спостерігається в багатьох промислових сплавах, наприклад у Fe–C (до 0,51 % C), Cu–Zn, Cu–Sn тощо. Якщо відбувається евтектичне перетворення, то рідина кристалізується з утворенням двох твердих фаз. Можливий і другий тип нонваріантного перетворення (трифазової рівноваги), коли рідина взаємодіє з кристалами, які раніше випали, та утворює новий вид кристалів. Реакція подібного типу називається *перитектичною* (рис. 8.7).

На діаграмі показані три однофазні зони: рідина *L* та обмежені тверді розчини α і β. Лінія ліквідусу – *ACB*, лінія солідуса – *APDB*.

***Кристалізація сплаву I.*** Кристалізація починається в точці *1*, коли з рідини випадають кристали β-твердого розчину складу *8*. Потім у процесі зниження температури рідина змінює свою концентрацію за лінією ліквідусу від точки *1* до точки *C*, а кристали β – за лінією солідуса від точки *8* до точки *D*. Якщо температура досягає перитектичної горизонталі *CPD*, склад рідини відповідає точці *C*, а склад кристалів – точці *D*. Ці обидві фази взаємодіють та утворюють третю фазу α, концентрація якої визначається точкою *P* – третьою точкою на горизонталі.

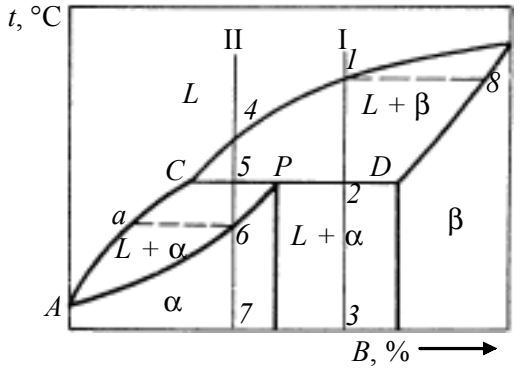



Рис. 8.7. Діаграма з перитектикою

Перитектична реакція зображається як $L_C + \beta_D \rightarrow \alpha_P$ або в загальному вигляді $L + \beta \rightarrow \alpha$. Оскільки точки *D* і *P* показують граничну концентрацію твердих розчинів α і β (для спрощення лінії граничної розчинності подано вертикальними), то від точки *2* до точки *3* існуватимуть тільки дві фази. Кількісне співвідношення фаз при перитектичній реакції, необхідне для утворення α-фази, визначається правилом відрізків:

$$\frac{\text{Кількість } \beta}{\text{Кількість } L} = \frac{CP}{PD}.$$

У даному сплаві кількість кристалів β та рідини, які беруть участь у перитектичній реакції, визначається співвідношенням

$$\frac{\text{Кількість } \beta}{\text{Кількість } L} = \frac{C–2}{2–D},$$

тобто сплав має надлишок β-фази порівняно з кількістю, яка необхідна для утворення α-кристалів. Тому після закінчення реакції β-кристали залишаються надлишковими. Таким чином, у структурі будуть продукти перитектичної реакції (α-кристали) і надлишкові первинні β-кристали, які залишилися. Чим ближче точка *2* лежить до точки *P*, тим менше в реакції залишається надлишкових β-кристалів.

Для сплаву, який відповідає концентрації точки *P*, співвідношення взаємодіючих при перитектичному перетворенні рідини і β-кристалів саме таке, яке достатнє для утворення α-кристалів граничної концентрації.

Для перитектичної кристалізації характерно те, що нова α-фаза з'являється на межі взаємодіючих рідини і β-кристалів. Для сплаву I перитектичною реакцією закінчується процес кристалізації.

***Кристалізація сплаву II.*** Відмінність кристалізації цього сплаву полягає в тому, що при перитектичній температурі спостерігається надлишок рідкої фази порівняно з такою кількістю, яка потрібна для утворення α-кристалів концентрації *P*. Тому перитектичне перетворення закінчується, коли вичерпано β-твердий розчин і рідина, яка залишалася в інтервалі між точками *5* і *6*, кристалізується в α-фазу. У цьому випадку концентрація рідини змінюється за кривою *C–a*, а концентрація утворюваних α-кристалів – за *P–6*.

***8.2.3. Діаграма стану для сплавів, компоненти яких утворюють хімічні сполуки.*** Хімічна сполука (стійка і нестійка) спостерігається в деяких промислових сплавах: Fe–Al, Ni–Al, Fe–C та ін. Вона характеризується певним співвідношенням компонентів. На діаграмі це зображається вертикальною лінією, яка перетинає вісь абсцис у точці, що відповідає даному співвідношенню компонентів у хімічній сполуці. Якщо компоненти *A* і *B* утворюють хімічну сполуку $A_nB_m$, то на $n + m$ її атомів припадає $n$ атомів *A* та $m$ атомів *B*. Певному атомному співвідношенню відповідає і певне співвідношення за масою.

Хімічна сполука стійка, якщо її можна нагрівати без розпаду до плавлення, і нестійка, якщо нагрівання приводить до розпаду. Залежно від цього можуть бути два види діаграм. Можливі утворення кількох хімічних сполук двома компонентами та розчинність на основі хімічної сполуки, що також відображено на діаграмі стану.

***Діаграма зі стійкою хімічною сполукою.*** Припустимо, що обидва компоненти утворюють стійку хімічну сполуку $A_nB_m$. Ця сполука і чисті компоненти не утворюють у твердому стані розчинів. Компоненти системи: *A* і *B*;

фази: $L$, $A$, $A_nB_m$ і $B$. З чотирьох можливих у системі фаз можуть співіснувати три: $L$, $A$, $A_nB_m$ або $L$, $B$, $A_nB_m$. Ця хімічна сполука стійка, тому може бути нагріта без розпаду до своєї температури плавлення (рис. 8.8, точка $C$).

Хімічна сполука плавиться при постійній температурі. Діаграма має дві евтектичні точки: $E_1$ та $E_2$. Евтектика $E_1$ являє собою суміш кристалів компонента $A$ і хімічної сполуки, а евтектика $E_2$ – кристалів $B$ і хімічної сполуки. Відповідні реакції утворення евтектичних сумішей мають вигляд

$$L_{E_1} \rightarrow A + A_nB_m; \quad L_{E_2} \rightarrow B + A_nB_m.$$

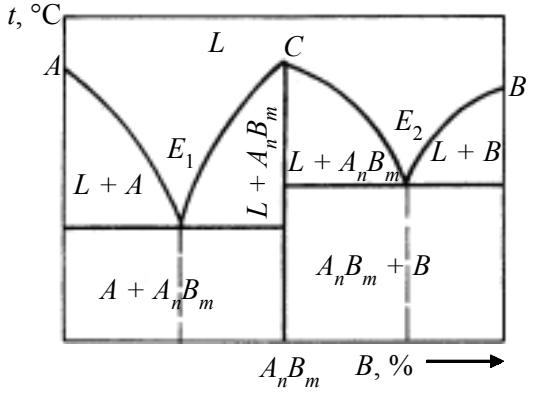



Рис. 8.8. Діаграма стану зі стійкою хімічною сполукою

На лініях $E_1C$ і $CE_2$ виділяються первинні кристали хімічної сполуки. Таким чином, заевтектичні сплави відносно $E_1$ та доевтектичні відносно евтектики $E_2$ у твердому стані складаються з первинних кристалів $A_nB_m$ та евтектики $E_1$ або $E_2$.

Кристалізація сплавів за цією діаграмою відбувається аналогічно кристалізації сплавів, які утворюють механічну суміш кристалів чистих компонентів. Різниця полягає тільки в тому, що крім виділення чистих компонентів $A$ та $B$ утворюється хімічна сполука. Таким чином, діаграма з хімічною сполукою являє собою приставлені одна до одної прості діаграми. Таку діаграму можна поділити на дві частини вертикальною лінією, яка відповідає хімічній сполуці, та вивчати кожну частину діаграми окремо. Якщо компоненти $A$ та $B$ утворюють дві або більше хімічних сполук, то діаграма сплаву складатиметься з трьох, чотирьох або більше простих діаграм сплавів механічних сумішей.

***Діаграма з нестійкою хімічною сполукою.*** На відміну від діаграми зі стійкою хімічною сполукою, в цьому випадку два компоненти утворюють нестійку хімічну сполуку, яка під час нагрівання до певної температури $t_1$ розпадається на рідину та один із компонентів, тобто не розплавляється повністю. На лінії $DCF$ (рис. 8.9) у рівновазі перебувають три фази: рідина концентрації $D$, кристали компонента $B$ та кристали хімічної сполуки $A_nB_m$.

Під час нагрівання хімічна сполука $A_nB_m$ розпадається на рідину концентрації $D$ та кристали $B$. Таким чином, під час охолодження відбуватиметься зворотна реакція:

$$L_D + B \rightarrow A_nB_m.$$

Ця реакція подібна до перитектичної: рідина взаємодіє з кристалами, які

випали раніше, але утворює не новий твердий розчин, як у випадку перитектичної реакції, а хімічну сполуку.

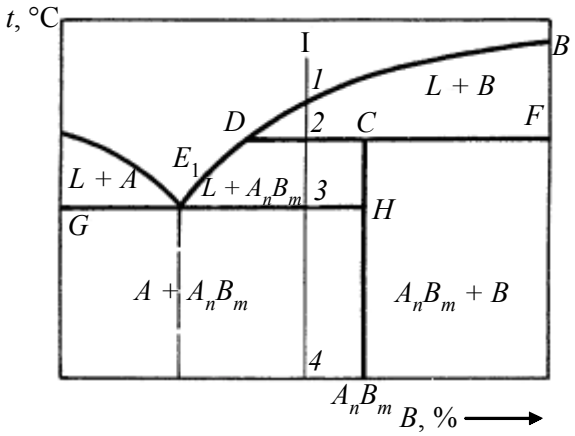



Рис. 8.9. Діаграма стану з нестійкою хімічною сполукою

***Кристалізація сплаву I у рівноважних умовах.*** У точці *1* починається кристалізація, випадають кристали *B* і концентрація рідини змінюється за кривою *1–D*. У точці *2* при постійній температурі утворюється нестійка хімічна сполука за формулою, яку наведено вище. Після закінчення реакції залишається рідина, яка кристалізується з утворенням $A_nB_m$ до тих пір, поки її концентрація не досягне точки $E_1$. Тоді рідина кристалізується в евтектику, яка складається з кристалів *A* та хімічної сполуки. Таким чином, на кривій охолодження маємо дві площадки: верхню, яка відповідає утворенню нестійкої хімічної сполуки, і нижню, яка відповідає утворенню евтектики $A + A_nB_m$.

***8.2.4. Діаграма стану для сплавів з поліморфним та евтектоїдним перетвореннями.*** Велике практичне значення мають сплави, в яких один із компонентів або обидва зазнають поліморфного перетворення. Якщо для таких сплавів застосувати термічну обробку, то можна одержати метастабільний стан структури з новими властивостями.

У розглянутих діаграмах вивчалося первинне перетворення, пов'язане з процесом кристалізації рідкого сплаву. Під час вторинної кристалізації внаслідок зміни розчинності при зміні температури виділяються вторинні кристали. Вторинна кристалізація спостерігається і в тому випадку, якщо хоча б один з компонентів зазнає поліморфного (алотропічного) перетворення. Перетворення у твердому стані відбувається тоді, коли хоча б одному з компонентів властивий поліморфізм (тобто в діаграмах, де компонентами є Fe, Sn, Co, Mn, Ti, Zr та деякі інші елементи).

У діаграмах з поліморфним перетворенням верхня частина характеризує первинну кристалізацію, нижня – вторинну. Вигляд діаграми стану залежить від того, які сполуки утворюються між алотропічними формами обох компонентів. Припустимо, що компонент *A* має дві модифікації: $A_\alpha$ і $A_\beta$. Перша існує при низькій температурі, друга – при високій. Компонент *B* також має дві модифікації: низькотемпературну $B_\alpha$ та високотемпературну $B_\beta$. Якщо низькотемпературні модифікації обмежено розчинні одна в одній,

а високотемпературні – необмежено, тоді маємо поєднання діаграм (рис. 8.10).

У результаті первинної кристалізації всі сплави цієї системи утворюють однорідний β-твердий розчин. Якщо знижується температура, β-твердий розчин розпадається внаслідок обмеженої розчинності на α і α', де α – обмежений твердий розчин компонента *B* в α-модифікації компонента *A*; α' – обмежений твердий розчин компонента *A* в α-модифікації компонента *B*.

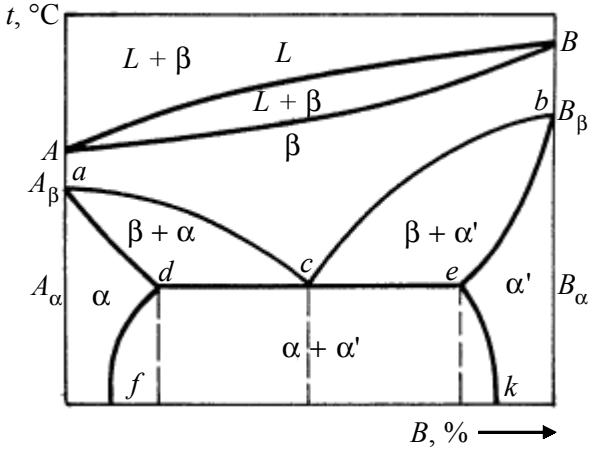



Рис. 8.10. Діаграма стану для сплавів з поліморфним та евтектоїдним перетвореннями

Лінії *ac* та *cb* відповідають температурі початку розпаду β-твердого розчину (необмеженого розчину високотемпературних модифікацій компонентів *A* і *B*). Якщо температура зменшується нижче лінії *ac*, у рівновазі перебувають кристали твердих розчинів β та α, склад яких визначається лініями *ac* (β-фази) і *ad* (α-фази). Якщо температура стає нижчою від положення лінії *bc*, у рівновазі перебувають β- та α'-фази. Склад β-твердого розчину зі зниженням температури змінюється за лінією *bc*, а α'-фази – за лінією *be*. При досягненні ізотерми *dce* твердий розчин β, склад якого відповідає точці *c*, розпадається при постійній температурі:

$$\beta_c \rightarrow \alpha_d + \alpha'_e.$$

Розпад β-розчину на суміш двох фаз (α та α') можна описати так само, як доевтектичне перетворення, але в цьому випадку початковою фазою буде твердий розчин (не рідина, як при евтектичному перетворенні). Подібне перетворення, на відміну від евтектичного, називається *евтектоїдним*, а суміш одержаних кристалів (α + α') – *евтектоїдом*. Сплави, розміщені лівіше точки *c*, називаються *доевтектоїдними*; сплав, який відповідає точці *c*, – *евтектоїдним*, а сплави, розміщені правіше точки *c*, – *заевтектоїдними*.

Лінія *df* вказує на зміну граничної розчинності компонента *B* в α-модифікації компонента *A* залежно від температури, а лінія *ek* – компонента *A* в α-модифікації компонента *B*.

Розпад твердого розчину відбувається і в умовах значного переохолодження. Чим вищий ступінь переохолодження, тим буде меншою кількість надлишкових фаз (α або α') та більшою кількість евтектоїду.

Будова евтектоїду завжди тонша, ніж евтектики. Чим вищий ступінь переохолодження β-твердого розчину, тим дрібніші фази, які утворюють евтектоїд. Змінюючи розміри фаз в евтектоїді, можна в широких межах змінювати механічні та фізичні властивості сплавів.

Якщо переохолоджувати β-твердий розчин до низьких температур, то відбувається зсувне мартенситне перетворення, внаслідок якого значно підвищується твердість, особливо в сталях. У зв'язку з цим нагрівання сплавів до температур, які відповідали б області стабільного β-твердого розчину, з наступним швидким охолодженням для одержання мартенситної структури називається *гартуванням*.

## 8.3. Фізичні та механічні властивості сплавів у рівноважному стані

Властивості сплаву значною мірою визначаються фазовим складом, який можна характеризувати за діаграмою стану. Уперше на зв'язок між виглядом діаграми та властивостями вказав М.С. Курнаков.

Для систем сплавів, компоненти яких утворюють необмежені тверді розчини, залежність властивостей від складу фаз зображується кривими лініями. Для систем сплавів, структура яких складається з двофазних сумішей, ця залежність зображується прямими (рис. 8.11).

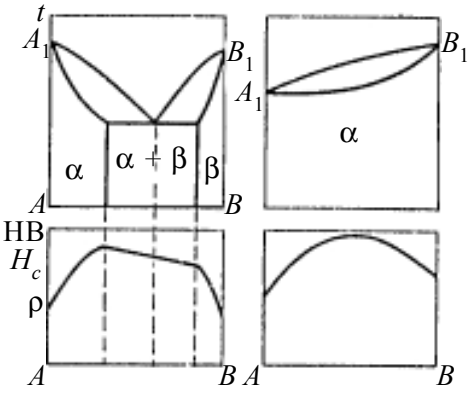



Рис. 8.11. Закономірності М.С. Курнакова

Ці закономірності вказують на те, що у твердих розчинах такі властивості, як твердість НВ, питомий електроопір ρ, коерцитивна сила $H_c$ та інші, завжди переважають над властивостями початкових компонентів. Зміцнення при збереженні пластичності твердих розчинів використовується на практиці. Якщо при розчиненні в залізі силіцію або марганцю (кількістю 2 %) міцність збільшується в два рази, то пластичність зменшується тільки на 10 %. Розчинення алюмінію (кількістю 5 %) в міді підвищує міцність сплаву в два рази, а пластичність залишається на рівні пластичності міді. Тверді розчини мають рідкісні фізичні та хімічні властивості. Якщо в залізі розчинений нікель (кількістю 30 %), сплав утрачає феромагнітні властивості при температурах 20...25 °С; розчин, який містить більше 13 % хрому, надає залізу корозієстійких властивостей. У зв'язку з цим тверді розчини широко застосовуються не тільки як конструкційні матеріали, але і як матеріали з особливими фізичними та іншими властивостями.

Велике практичне значення мають технологічні властивості твердих розчинів. Сплави в стані твердих розчинів добре обробляються тиском і важко різанням. Ливарні властивості твердих розчинів, як правило, незадовільні. Найкращу рідкоплинність мають евтектичні сплави.

Проміжні фази (карбіди, нітриди, бориди, оксиди тощо) в більшості випадків мають високі твердість, температуру плавлення та крихкість.

Закономірності, виявлені М.С. Курнаковим, є основою для розробки сплавів із заданими властивостями. Але ці закономірності стосуються лише тих сплавів, які перебувають у рівноважному стані, тому використання їх обмежене.

## 8.4. Діаграми стану потрійних сплавів

Значна кількість сплавів, що застосовуються в техніці, складається більш як з двох компонентів. У деяких випадках кількість третього компонента надто мала або його вплив настільки незначний, що систему розглядають як подвійну. Тоді обмежуються згадкою про вплив третього компонента (сталь, чавун та ін.). Проте, коли концентрація третього елемента велика або його вплив досить суттєвий, сплави слід розглядати як потрійну систему.

Діаграма стану потрійних сплавів має вигляд тригранної призми (рис. 8.12). Основою призми є рівнобічний трикутник, на гранях якого відкладають концентрацію компонентів. Трикутник називають *концентраційним*. Компоненти, що утворюють сплав, указують біля вершин трикутника, відповідні подвійні сплави – на його сторонах, а потрійні – точками всередині трикутника.

Для визначення складу потрійного сплаву використовують властивості рівнобічного трикутника: якщо через будь-яку точку всередині трикутника, наприклад $M$, провести прямі, паралельні сторонам, сума відрізків $a$, $b$ і $c$, виділених на сторонах, буде дорівнювати стороні трикутника ($a + b + c = AB = BC = CA$). За 100 % одного з компонентів беруть сторону трикутника. Для визначення складу сплаву $M$ користуються відрізками $Mh$, $Mk$ і $Mg$, які дорівнюють відрізкам $a$, $b$ і $c$. Відлік ведуть за годинниковою стрілкою, тоді відрізок $a$ вкаже вміст компонента $A$, відрізок $b$ – вміст $B$, відрізок $c$ – вміст $C$.

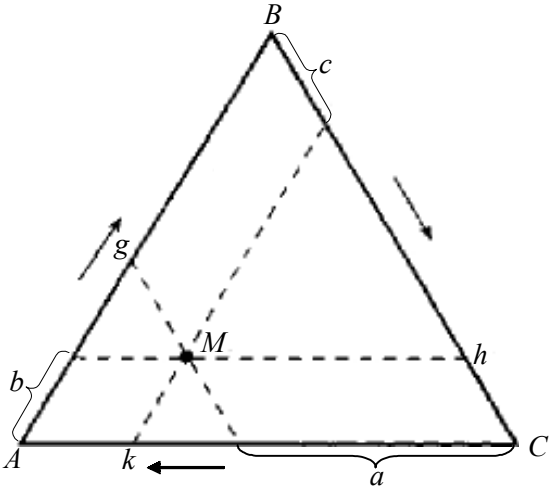



Рис. 8.12. Концентраційний трикутник потрійної системи

Температури відкладають по висоті призми. Для визначення фазового та структурного складу потрібного сплаву залежно від концентрації і температури будують просторове зображення діаграми (рис. 8.13).

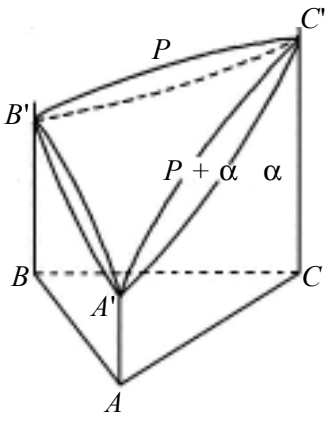



Рис. 8.13. Діаграма стану потрійних сплавів з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах

## 8.5. Залізовуглецеві сплави

***8.5.1. Залізо та його сполуки з вуглецем.*** Залізовуглецеві сплави – сталі та чавуни – найважливіші металеві сплави сучасної техніки. Незважаючи на стрімке зростання виробництва і застосування різних матеріалів, більш як 90 % конструкційних матеріалів, що використовуються у світі, становлять сталі та чавуни.

У 30-х роках XIX ст. в Росії П.П. Аносов уперше використав мікроскоп для вивчення структури сталі та її зміни після кування і термічної обробки. У 60-х роках XIX ст. з допомогою мікроскопічного аналізу вивчали структуру залізних метеоритів. Першими металографами були астрономи Відманштеттен і Сорбі. Вони довели, що структура метеоритного заліза майже не відрізняється від звичайного заліза (точніше сплаву заліза з нікелем) і визначається переважно нагріванням під час проходження метеоритом атмосфери Землі.

Для практики найважливішими є металографічні дослідження структури заліза і сплавів на його основі залежно від складу, режиму теплової обробки тощо. Залізо (як і будь-який інший метал) ніколи не буває абсолютно чистим: воно завжди має домішки. Можна одержати залізо високої чистоти, яке містить менше 0,01 % домішок, але частіше використовують так зване *технічне залізо* (часто його називають *залізо Армко*). Таке залізо одержують у виробничих умовах, воно містить приблизно 99,8...99,9 % заліза та 0,1...0,2 % домішок (близько десяти елементів). У ньому присутні вуглець (близько 0,02 %), мідь (близько 0,1 %), інші елементи (тисячні та десятитисячні частки процента).

Температура плавлення заліза 1539 °С (рис. 8.14). У твердому стані воно може бути в двох модифікаціях – $\alpha$ (ОЦК) і $\gamma$ (ГЦК). Принципово важливим фактором є те, що $\alpha$-залізо існує в двох інтервалах температур: нижче 911 °С і від 1392 до 1539 °С. Пояснення цього явища слід шукати в зміні величин вільної енергії залежно від температури.

Вільна енергія $\alpha$-заліза ($Fe_\alpha$) менша від вільної енергії $\gamma$-заліза ($Fe_\gamma$) при температурах нижче 911 °С і вище 1392 °С. В інтервалі температур 911...1392 °С меншу вільну енергію має гранецентрована упаковка атомів заліза ($Fe_\alpha$). Ось чому під час нагрівання при 911 °С відбувається $\alpha \rightarrow \gamma$-

перетворення, а при 1392 °С – $\gamma \rightarrow \alpha$-перетворення. Високотемпературна модифікація $\alpha$-заліза (інколи називається $\delta$-залізом) не є новою алотропічною формою.

При 768 °С залізо зазнає магнітного перетворення, вище 768 °С воно стає немагнітним.

Залізо з багатьма елементами утворює розчини: з металами – розчини заміщення; з вуглецем, азотом, воднем – розчини проникнення.

Розчинність вуглецю в залізі залежить від того, в якій кристалічній формі воно існує: в $\alpha$-залізі дуже мала (менше 0,02 %), в $\gamma$-залізі вона значно більша (до 2,14 %).

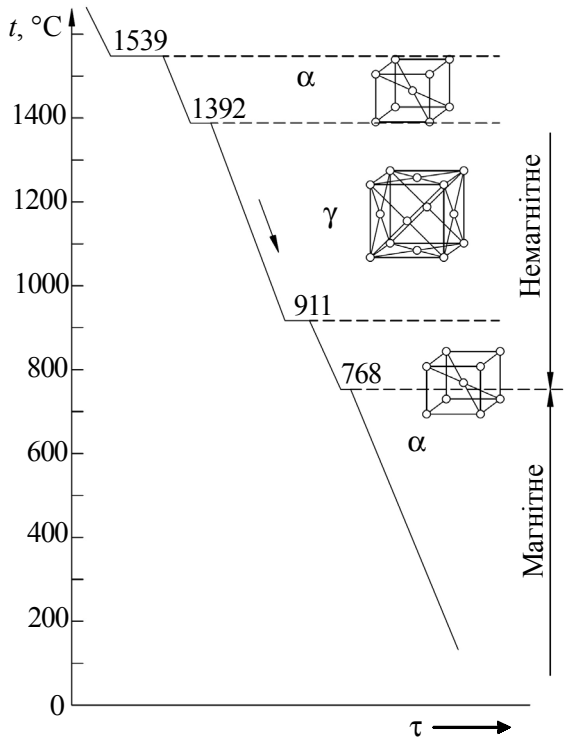



Рис. 8.14. Крива охолодження заліза

Критичну точку (768 °С), яка відповідає магнітному перетворенню заліза, тобто перетворенню феромагнітного стану в парамагнітний, називають *точкою Кюрі* і позначають $A_2$. Критичну точку $\alpha \leftrightarrow \gamma$-перетворення при 911 °С позначають відповідно $A_{c3}$ (для нагрівання) і $A_{r3}$ (для охолодження), при 1392 °С – $A_{c4}$ (для нагрівання) і $A_{r4}$ (для охолодження). Якщо перетворення відбувається в рівноважному стані, індекси *c* та *r* відсутні.

Механічні властивості технічно чистого заліза характеризуються такими величинами:

границя міцності при розтягуванні $\sigma_в$ ..... 250 МПа
границя плинності при розтягуванні $\sigma_т$ ..... 120 МПа
відносне подовження $\delta$ ..... 50 %
відносне звуження $\psi$ ..... 85 %
твердість НВ ..... 80

Ці показники змінюються в певних межах, бо на властивості заліза впливає ряд факторів (наприклад, збільшення зерна знижує твердість тощо).

Залізо утворює з вуглецем хімічну сполуку $Fe_3C$ – *цементит*, або карбід заліза. Оскільки розчинність вуглецю в $\alpha$-залізі низька, то за нормальних температур у структурі сталі утворюються здебільшого високовуглецеві фази у вигляді цементиту або іншого карбіду. Кристалічна будова цементиту дуже складна. Температура плавлення становить близько 1260 °С. Поліморфного

перетворення цементит не зазнає, але за низьких температур він слабкоферомагнітний. Цементит має високу твердість (більше 800 НВ, легко дряпає скло) та дуже низьку пластичність, яка практично дорівнює нулю.

Цементит здатний утворювати тверді розчини заміщення. Атоми вуглецю можуть заміщуватися атомами неметалів: азоту, кисню; атоми заліза – атомами металів: марганцю, хрому, вольфраму та ін. Такий твердий розчин на основі ґраток цементиту називається *легованим цементитом*. Позначають його $M_3C$, де під літерою *M* розуміють залізо та інші метали, які заміщують залізо в ґратках цементиту.

Цементит – сполука нестійка, при деяких умовах розпадається з утворенням вільного вуглецю у вигляді графіту. Це має важливе практичне значення для високовуглецевих сплавів – чавунів.

***8.5.2. Компоненти, фази та структурні складові в системі "залізо–вуглець".*** У системі Fe–C є два *компоненти*: Fe та C. Про залізо досить докладно сказано вище. Можна тільки додати те, що густина α-заліза становить 7,86 г/см$^3$, а γ-заліза – 8,0...8,1 г/см$^3$. Під час перетворення відбувається стискання. Об'ємний ефект стискання становить приблизно 1,0 %.

Вуглець є неметалевим елементом густиною 2,5 г/см$^3$ з температурою плавлення близько 4000 °С. Вуглець поліморфний: у звичайних умовах він існує у вигляді модифікації графіту, але може існувати й у вигляді метастабільної модифікації алмазу. Розчиняється в залізі в рідкому і твердому станах, також може бути у вигляді хімічної сполуки – цементиту, а у високовуглецевих сплавах – у вигляді графіту.

У системі Fe–C розрізняють такі *фази*: рідкий сплав (рідина), тверді розчини – ферит та аустеніт, а також цементит і графіт.

*Рідина* – рідкий розчин вуглецю в залізі, існує вище лінії ліквідусу, позначається літерою *L*.

*Ферит* – твердий розчин вуглецю в α-залізі; позначається Ф, α або $Fe_\alpha(C)$. Розрізняють низькотемпературний α-ферит, який розчиняє до 0,02 % вуглецю, та високотемпературний δ-ферит з граничною розчинністю вуглецю 0,1 %. Ферит (якщо містить близько 0,006 % вуглецю) має приблизно такі механічні властивості, як і технічно чисте залізо. Під мікроскопом він виявляється у вигляді поліедричних зерен.

*Аустеніт* – твердий розчин вуглецю в γ-залізі; позначається А, γ або $Fe_\gamma(C)$. Гранична розчинність вуглецю в γ-залізі 2,14 %. Аустеніт пластичний, але має більшу міцність, ніж ферит (160...200 НВ). Мікроструктура аустеніту – поліедричні зерна.

*Цементит* – хімічна сполука заліза з вуглецем – карбід заліза $Fe_3C$. Містить 6,67 % вуглецю. Позначається хімічною формулою або літерою Ц (800 НВ).

*Графіт* – алотропічна модифікація вуглецю. Позначається літерою Г. Кристалічні ґратки графіту гексагональні шаруваті. Графіт м'який, має низьку міцність, електропровідний, хімічно стійкий.

*Перліт* – евтектоїдна суміш фериту та цементиту, позначається літерою П, його називають ще евтектоїдом. Можна дати і таке визначення: *перліт* – це продукт евтектоїдного розпаду аустеніту. Перліт містить 0,8 % вуглецю і є структурною складовою. Частіше будова його пластинчаста. Перліт – міцна структурна складова: $\sigma_в$ = 800...900 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 450 МПа, $\delta$ = = 16 %, твердість 180...220 НВ.

*Ледебуритом* називається евтектична суміш аустеніту та цементиту; позначається літерою Л (назва за ім'ям німецького вченого Ледебура). Суміш містить 4,3 % вуглецю. Це теж структурна складова. Під час охолодження ледебуриту нижче 727 °С аустеніт, який входить до його складу, перетворюється в перліт, і за нормальної температури ледебурит являє собою суміш цементиту та перліту. Він має великі твердість (600 НВ) і крихкість, не піддається обробці тиском і майже не обробляється різанням.

***8.5.3. Загальна характеристика діаграми стану "залізо–цементит".*** Діаграма стану "залізо–цементит" ("залізо–вуглець") дає основні уявлення про будову залізовуглецевих сплавів – сталей та чавунів.

*Вуглецевою сталлю* називають сплав заліза з вуглецем, який містить до 2,14 % (нижня границя відповідає приблизно 0,02 %) вуглецю і домішки Mn, Si, S, P.

*Чавуном* називають високовуглецевий сплав на основі заліза, який містить більше 2,14 % (на практиці до 5 %) вуглецю і домішки Mn, Si, S, P (в більшій кількості, ніж у вуглецевих сталях).

Під час розгляду діаграми зі стійкою хімічною сполукою було з'ясовано, що кожну стійку хімічну сполуку можна розглядати як компонент і діаграму можна вивчати частинами. Так зробимо і зараз, розглянемо тільки частину системи "залізо–вуглець": від заліза до хімічної сполуки ($Fe_3C$ – цементит, 6,67 % С). Це не тільки спрощує наше завдання знайомства з системою, а й виправдано тим, що на практиці використовують залізні сплави, які містять не більше 5 % вуглецю. Таким чином, поняття діаграми "залізо–цементит" і "залізо–вуглець" з точки зору практики тотожні. На рис. 8.15 зображено діаграму "залізо–цементит". Вона характеризує фазовий склад та перетворення в сплавах з концентрацією від чистого заліза до цементиту. Особливість діаграми полягає в тому, що на осі концентрації часто позначають дві шкали, які вказують на кількість вуглецю та цементиту. Координати характерних точок діаграми наведено в табл. 8.1.

Точка *A* позначає температуру плавлення чистого заліза, точка *D* – температуру плавлення цементиту. Точки *N* і *G* відповідають температурам поліморфних перетворень заліза; *H* і *P* характеризують граничну концентрацію вуглецю відповідно у високо- і низькотемпературному фериті. Точка *E* позначає найбільшу концентрацію вуглецю в аустеніті. Значення інших точок будуть зрозумілі після аналізу діаграми.

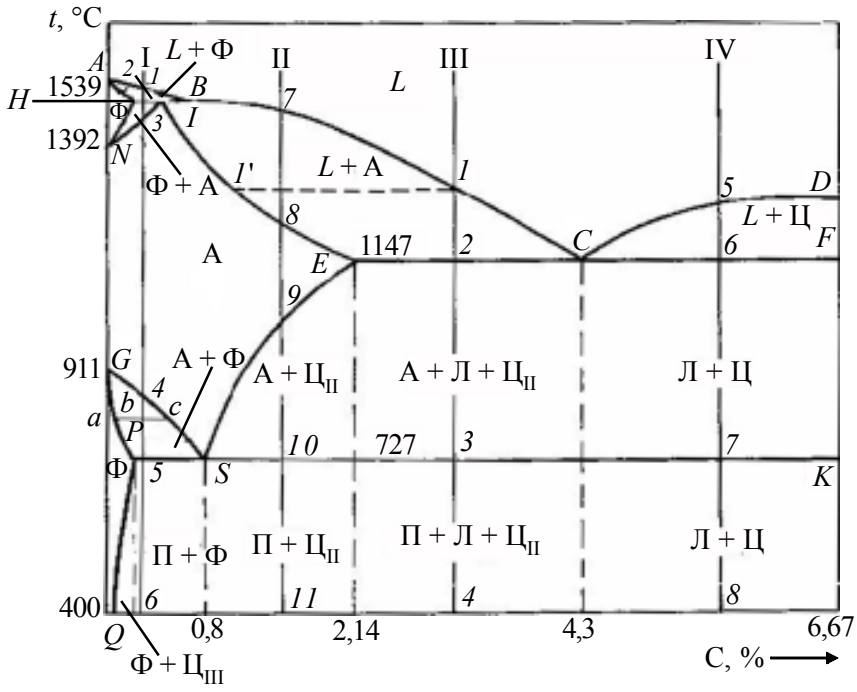



Рис. 8.15. Діаграма стану "залізо–цементит"

*Таблиця 8.1.* **Характерні точки діаграми стану "залізо–цементит"**

| Позначені точки | Температура, °С | Концентрація вуглецю, % |
|---|---|---|
| *A* | 1539 | 0 |
| *H* | 1499 | 0,100 |
| *I* | 1499 | 0,160 |
| *B* | 1499 | 0,510 |
| *N* | 1392 | 0 |
| *D* | 1260 | 6,670 |
| *E* | 1147 | 2,140 |
| *C* | 1147 | 4,300 |
| *F* | 1147 | 6,670 |
| *G* | 911 | 0 |
| *P* | 727 | 0,020 |
| *S* | 727 | 0,800 |
| *K* | 727 | 6,670 |
| *Q* | 400 | 0,006 |

Перетворення в сплавах діаграми стану відбувається під час кристалізації рідкої фази *L* і в твердому стані. Первинна кристалізація проходить в інтервалі температур, які визначаються лініями ліквідусу (*ABCD*) і солідуса (*AHIECF*). Вторинна кристалізація відбувається в результаті перетворення заліза однієї алотропічної модифікації в іншу та зміни розчинності вуглецю в аустеніті та фериті. При зниженні температури ця розчинність зменшується. Лінія *ES* характеризує зміну концентрації вуглецю в аустеніті, а лінія *PQ* – у фериті.

Цементит має незмінний хімічний склад (вертикальна лінія *DFK*), змінюються тільки форма та розмір кристалів, що впливає на властивості сплавів. Найбільші кристали цементиту утворюються, коли він виділяється з рідини при первинній кристалізації. Цементит, який виділився з рідини,

називається *первинним*, з аустеніту – *вторинним*, з фериту – *третинним*. Відповідно лінія *CD* на діаграмі стану називається *лінією первинного цементиту*, *ES – лінією вторинного цементиту*, *PQ – лінією третинного цементиту*. У системі "залізо–цементит" відбуваються три ізотермічні перетворення:

перитектичне перетворення на лінії *HIB* (1499 °С) –

$$L_B + \Phi_H \rightarrow \text{А}_I;$$

евтектичне на лінії *ECF* (1147 °С) –

$$L_C \rightarrow \text{А}_E + \text{Ц}_F;$$

евтектоїдне на лінії *PSK* (727 °С) –

$$\text{А}_S \rightarrow \Phi_P + \text{Ц}_K.$$

Критична точка, яка відповідає евтектоїдному перетворенню, позначається $A_{c1}$ (при нагріванні) і $A_{r1}$ (при охолодженні).

Евтектична суміш аустеніту та цементиту називається *ледебуритом*, евтектоїдна суміш фериту та цементиту – *перлітом*. Під час охолодження ледебуриту нижче лінії *PSK* аустеніт, який входить до його складу, перетворюється в перліт і при кімнатній температурі являє собою суміш цементиту та перліту. У цій структурній складовій цементит утворює суцільну матрицю, в якій розміщені колонії перліту. Така будова ледебуриту спричиняє те, що сплави заліза з вуглецем поділяють на дві групи: сталі, які містять до 2,14 % вуглецю, та чавуни, в яких більше 2,14 % вуглецю. Розглянемо окремо кристалізацію цих сплавів.

***Кристалізація сталей.*** Сплави, які містять до 0,02 % вуглецю, називають технічним залізом, від 0,02 до 0,8 % – доевтектоїдними сталями, 0,8 % – евтектоїдними сталями, від 0,8 до 2,14 % – заевтектоїдними сталями.

Сталь I (див. рис. 8.15) містить від 0,10 до 0,16 % вуглецю. В інтервалі температур *1–2* виділяється ферит. При температурі точки *2* у сталі I міститься надлишок фериту. Перитектичний процес закінчується утворенням нової фази (аустеніту) із збереженням певної кількості фериту:

$$L_B + \Phi_H \rightarrow \text{А}_I + \text{зал.}\Phi_H.$$

При подальшому охолодженні від точки *2* до точки *3* цей залишковий ферит перетворюється в аустеніт з такою самою кількістю вуглецю, яку містить сплав. В інтервалі температур *3–4* перетворення не відбуваються. В інтервалі температур *4–5* з аустеніту виділяється ферит. При температурі точок *a*, *b*, *c* фазовий склад відповідає $\text{А}_c + \Phi_a$. Кількісне співвідношення фаз визначається співвідношенням відрізків *ab* та *ac*.

При температурі точки *5* сплав має фазовий склад $\text{А}_S + \Phi_P$ з кількісним співвідношенням фаз $\text{А}_S / \Phi_P = 5P/5S$. У результаті евтектоїдного перетво-

рення аустеніт перетворюється в перліт, котрий разом з феритом, який виділився раніше, утворює кінцеву структуру сталі: $А_S \rightarrow Ф_P + Ц_K$, або в цьому випадку $А_S + Ф_P \rightarrow П + зал.Ф_P$. Оскільки розчинність вуглецю у фериті залежить від температури, то в інтервалі температур *5–6* виділяється третинний цементит. У сталях він не виявляється, тому що його дуже мало і він приєднується до цементиту в перліті. Третинний цементит виявляється в технічному залізі.

У сталі II в інтервалі температур *7–8* з рідини виділяється аустеніт, і в точці *8* сталь складається з кристалів аустеніту. В інтервалі *8–9* перетворення не відбуваються. Нижче температури, яка відповідає точці *9*, з аустеніту виділяється вторинний цементит $Ц_{II}$. При температурі точки *10* аустеніт має склад точки *S*. Відбувається евтектоїдне перетворення $А_S \rightarrow Ф_P + Ц_K$, або для цього випадку $А_S + Ц_{II} \rightarrow П + Ц_{II}$, це і буде кінцева структура сталі. Лінія граничної розчинності вуглецю в аустеніті *SE* при охолодженні відповідає температурам початку виділення з аустеніту вторинного цементиту $Ц_{II}$, а при нагріванні – кінцю розчинення вторинного цементиту в аустеніті. Критичні точки, які відповідають лінії *SE*, прийнято позначати $A_{cm}$.

***Кристалізація чавунів.*** Чавун, який містить від 2,14 до 4,30 % вуглецю, називається доевтектичним, 4,30 % – евтектичним, 4,30...6,67 % – заевтектичним.

У сплавах, які містять більше 2,14 % вуглецю, при кристалізації відбувається евтектичне перетворення. Такі сплави називають *білими чавунами*. Для вивчення процесу кристалізації чавунів необхідно розглянути майже всю діаграму стану.

Сплав III (див. рис. 8.15) – доевтектичний білий чавун (близько 3 % вуглецю). В інтервалі температур *1–2* з рідини виділяються кристали аустеніту. Склад рідини змінюється за лінією *1C*, склад аустеніту – за лінією *1'E*. При температурі точки *2* відбувається евтектичне перетворення, тобто рідина, яка залишилася, кристалізується ізотермічно з одночасним виділенням двох фаз:

$$L_C \rightarrow А_E + Ц_F.$$

У даному випадку можна записати

$$L_C + А_E \rightarrow \text{ледебурит } (А_E + Ц_F) + А_E.$$

При подальшому охолодженні концентрація вуглецю в аустеніті змінюється за лінією *ES* та внаслідок виділення $Ц_{II}$ набуває значення 0,8 %. При температурі лінії *PSK* аустеніт (у ледебуриті) зазнає евтектоїдного перетворення, в результаті чого перетворюється на перліт:

$$А_S \rightarrow Ф_P + Ц_K.$$

Розглянуте перетворення можна записати таким чином:

$$(А_S + Ц_{II} + Ц_F) + А_S + Ц_{II} \rightarrow \text{ледебурит [перліт } (Ф_P + Ц_K) + Ц_{II} + Ц_F] + \\ + \text{перліт } (Ф_P + Ц_K) + Ц_{II}.$$

Сплав IV – заевтектичний білий чавун (4,3 % вуглецю). У заевтектичних чавунах кристалізація починається з виділення з рідкого розчину кристалів первинного цементиту. У сплаві IV цементит виділяється в інтервалі температур *5–6*, при цьому склад рідкої фази змінюється за лінією *5C*. Первинна кристалізація закінчується евтектичним перетворенням з утворенням ледебуриту. При подальшому охолодженні відбувається перетворення в твердому стані, як і у сплаві III:

$$L_C + Ц \rightarrow \text{ледебурит } (А_E + Ц_F) + Ц \rightarrow \text{ледебурит } (А_S + Ц_{II} + Ц_F) + Ц \rightarrow \\ \rightarrow \text{ледебурит [перліт } (Ф_P + Ц_K) + Ц_{II} + Ц_F] + Ц.$$

Кінцева структура заевтектичного чавуну при кімнатній температурі така: в ледебуриті видно темні кристали перліту, чітко виділяються великі пластини первинного цементиту.

## 8.6. Вуглецеві сталі

*Вуглецеві сталі* – це сплави заліза з вуглецем, які містять до 2,14 % вуглецю і постійні домішки Mn, Si, S і P. Нагадаємо, що основним металевим матеріалом промисловості є вуглецева сталь.

***8.6.1. Вплив вуглецю і домішок на властивості сталі.*** Сталь як один з головних конструкційних матеріалів сучасності не є двокомпонентним залізовуглецевим сплавом. Крім цих двох основних елементів сталі містять багато різних домішок, які можна поділити на постійні, випадкові та спеціальні. Усі вони впливають на властивості сталі.

*Вуглець* – найважливіший елемент, який обумовлює структуру й властивості сталі, її поведінку при виробництві та експлуатації. Структура сталі після охолодження складається з фериту й цементиту. Чим більше буде в сталі вуглецю, тим більше буде цементиту, дуже твердої фази. Завдяки цьому твердість і міцність сталі підвищуються (рис. 8.16). Поряд з цим відносне подовження й звуження, а також ударна в'язкість зменшуються. Але в той же час, якщо простежити характер зміни границі міцності, можна побачити, що при концентрації вуглецю більше 0,9 % границя міцності починає знижуватися. Це пояснюється особливостями структури заевтектоїдних сталей, де по границях зерен утворюється вторинний цементит у вигляді сітки, яка з підвищенням концентрації вуглецю стає безперервною. Під час випробування на розтягання цементит, як крихка фаза, полегшує руйнування.

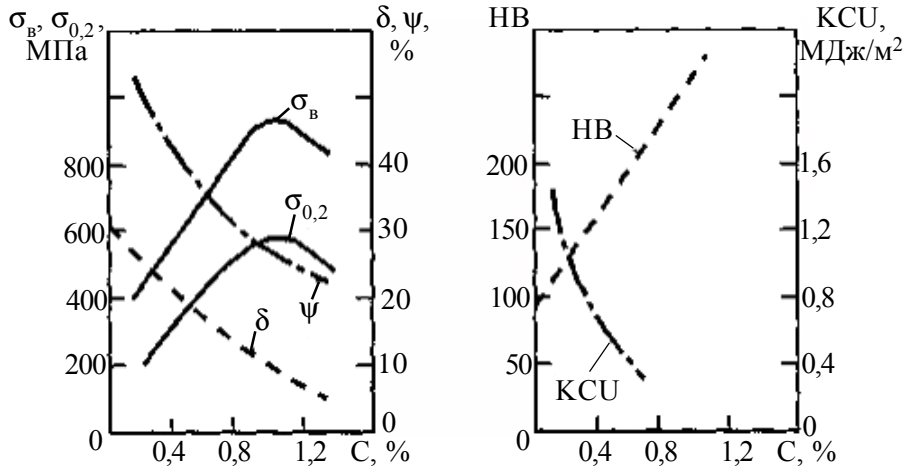



Рис. 8.16. Вплив вуглецю на механічні властивості сталей

***Постійні домішки.*** До домішок, що завжди присутні в сталі, відносять марганець, кремній, сірку, фосфор, кисень, водень та азот. Концентрація цих елементів як домішок пов'язана з існуючою технологією виробництва сталі і не повинна перевищувати відповідно: 0,8 % Mn, 0,37 % Si, 0,06 % S та 0,07 % P.

*Марганець* є корисною домішкою в сталі, яку вводять у процесі розкиснення. Він має більшу спорідненість з киснем, ніж залізо, і сприяє усуненню шкідливих домішок закису заліза за реакцією FeO + Mn = MnO + Fe. Під час виплавки марганець утворює сульфіди MnS, значна кількість яких спливає разом зі шлаком. Марганець підвищує міцність, пружність та прогартовуваність.

*Силіцій* також позитивно впливає на властивості сталі в переважній більшості випадків, бо значно підвищує її пружність і міцність. Як правило, кількість цієї домішки становить 0,35…0,37 %. Але в сталях, призначених для глибокого штампування, концентрацію силіцію встановлюють на рівні 0,17 %, а інколи навіть 0,07 % через його негативний вплив на пластичність сталі.

*Сірка* є шкідливою домішкою в сталі, куди вона потрапляє з руди або з палива. Із залізом сірка утворює хімічну сполуку – сульфід заліза FeS, який практично не розчиняється в залізі у твердому стані. Діаграма фазової рівноваги Fe–FeS (рис. 8.17) свідчить про утворення евтектики Fe + FeS з температурою плавлення 988 °C, тобто дуже низькою для залізовуглецевих сплавів. Ця евтектика присутня в структурі сталі навіть за надзвичайно малого вмісту сірки і розміщується по границях зерен. Під час гарячого пластичного деформування з температурою процесу 1000…1200 °C евтектика розплавляється,

через що в місцях її розташування виникають надриви або тріщини. Це явище називається *явищем червоноламкості*.

Крім того, сірчисті сполуки значно знижують механічні властивості сталі, особливо ударну в'язкість і пластичність, а також погіршують зварюваність та корозійну стійкість. Тому кількість сірки в сталі обмежують. Найбільшу кількість (до 0,05 %) мають сталі звичайної якості, в якісних сталях вона становить до 0,04 %, у високоякісних – до 0,025 %, а в особливо високоякісних – до 0,015 %. Але в деяких випадках сірка може бути й корисним елементом, тому що вона полегшує обробку сталі різанням. Такі сталі називають *автоматними*, їх обробляють на верстатах-автоматах, а кількість сірки підвищують до 0,15…0,25 %. Поряд з сіркою збільшують і кількість марганцю, внаслідок чого сірчисті сполуки, головним чином MnS, розміщуються не по границях зерен, а всередині і тому менш негативно впливають на пластичність сталі.

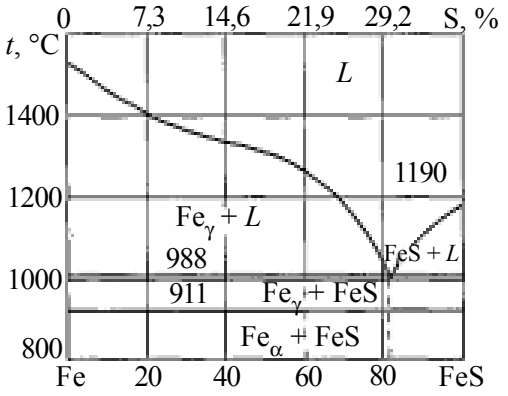



Рис. 8.17. Діаграма стану Fe–FeS

*Фосфор* – шкідлива домішка. Він розчиняється у фериті й аустеніті та значно спотворює кристалічні ґратки заліза. В'язкість зменшується – сталь стає *холодноламкою*. Негативний вплив фосфору посилюється внаслідок схильності до ліквації. Найбільша його кількість допускається в сталях звичайної якості – 0,04 %, в якісних сталях – 0,035 %, а у високоякісних – 0,025 %.

Газові домішки кисню, азоту й водню іноді називають *прихованими* у зв'язку з невеликою їх наявністю в сталі: 0,002…0,008 % O; 0,002…0,007 % N; 0,0001…0,0007 % H. Вони можуть знаходитися в сталі у вигляді: крихких неметалевих включень (оксиди FeO, $AlO_3$, нітриди $Fe_4N$); твердого розчину; вільного стану в дефектних ділянках металу (тріщинах, раковинах та ін.). Ці домішки розміщуються переважно по границях зерен, що знижує опір крихкому руйнуванню. Крім того, неметалеві включення – це концентратори напружень. Наявність водню призводить до виникнення флокенів – невеликих тріщин овальної форми, які значно погіршують усі властивості сталі. Сучасним ефективним способом зменшення кількості цих домішок у сталі є вакуумування.

***Випадковою домішкою*** в сталі може бути будь-який елемент, що потрапляє в шихту разом з металевим брухтом або з чавуном під час виплавки сталі. Такі домішки звичайно присутні в невеликих кількостях, тому не мають значного впливу на властивості сталі.

***Спеціальні домішки*** – це елементи, які додають у сталь спеціально з метою зміни її властивостей в заданому напрямку, тому їх ще називають *легуючими елементами*, а сталі, що їх містять, – *легованими сталями*. Найчастіше як легуючі елементи використовують Ni, Cr, Ti, Mn, Mo, W, Al та ін.

***8.6.2. Класифікація і маркування вуглецевих сталей.*** *Класифікують* вуглецеві сталі за різними ознаками. Наприклад, за призначенням їх поділяють на конструкційні, інструментальні та спеціального призначення. За якістю розрізняють сталі звичайної якості, якісні та високоякісні. Якість сталі залежить від вмісту в ній шкідливих домішок – сірки та фосфору. Сталь звичайної якості містить до 0,06 % сірки та до 0,07 % фосфору. В якісних сталях їх вміст не перевищує 0,04 %, а у високоякісних – 0,03 %. Вміст шкідливих домішок у сталі залежить від способу виробництва; найчистішою є сталь, виплавлена в електропечах.

За ступенем розкиснення сталі поділяють на *киплячі*, *спокійні* та *напівспокійні*. Киплячі сталі розкиснюють тільки марганцем (вихід придатної сталі 95...100 %). Перед розливанням у них є ще багато кисню у вигляді FeO, що при затвердінні частково взаємодіє з вуглецем та утворює газ CO, бульбашки якого під час виходу з рідкого металу нагадують "кипіння". Частина бульбашок CO залишається у зливку (рис. 8.18,***а***), після прокатування вони сплющуються, що надає сталі високої пластичності (вміст кремнію не перевищує 0,05 %). Спокійну сталь розкиснюють у печі і ковші кремнієм, марганцем та алюмінієм. Сталь кристалізується без виділення газів, у верхній частині зливка (див. рис. 8.18,***б***) утворюється усадкова раковина, що зменшує вихід придатного матеріалу до 85...90 %. Напівспокійну сталь отримують при розкисненні феромарганцем і частково феросиліцієм або алюмінієм. При

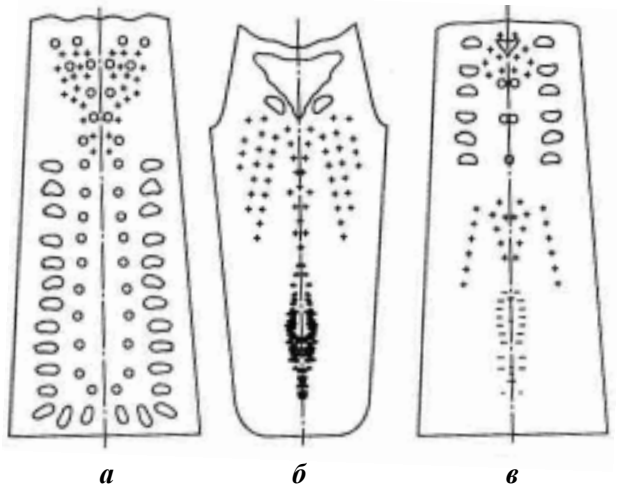



Рис. 8.18. Схеми будови зливків:
***а*** – киплячої; ***б*** – спокійної; ***в*** – напівспокійної сталі

цьому зливок не має концентрованої усадкової раковини, в нижній частині він має будову спокійної сталі, а у верхній – киплячої (див. рис. 8.18,***в***). Вихід сталі становить 90...95 %. За властивостями і вартістю ці сталі є проміжними між киплячими та спокійними.

За структурою вуглецеві сталі поділяють на доевтектоїдні (менше 0,8 % вуглецю) зі структурою фериту і перліту, евтектоїдну (0,8 %) з перлітною структурою і заевтектоїдні (більше 0,8 %) зі структурою перліту і вторинного цементиту.

За вмістом вуглецю конструкційні сталі бувають низьковуглецевими (до 0,3 %), середньовуглецевими (0,3...0,5 %) і високовуглецевими (0,50...0,65 %).

Сталі спеціального призначення отримують як зміною хімічного складу, так і застосуванням спеціальної технології виготовлення виробів. Це автоматні сталі, сталі для листового штампування та виливків, а також загартовані сталі.

*Автоматні* – це сталі з підвищеною оброблюваністю різанням (для деталей, які виготовляються на верстатах-автоматах).

Оброблюваність оцінюють кількома показниками, першим з яких слід назвати інтенсивність спрацьовування інструменту. Вона залежить від швидкості різання, допустимої при заданій стійкості (часу між перезаточуваннями) інструменту. Оброблюваність також оцінюється шорсткістю обробленої поверхні, формою стружки та легкістю її відведення і прибирання з робочої зони верстата. Оброблюваність сталі різанням залежить від її механічних властивостей, мікроструктури, хімічного складу та теплопровідності. Важко обробляти як надто тверді, так і дуже пластичні сталі. У першому випадку збільшуються сила різання і температура нагрівання інструменту, що сприяє знеміцненню інструментального матеріалу. У другому – суцільна неперервна стружка ковзає по передній поверхні різця, нагріває та інтенсивно стирає її. Крім того, на передню поверхню різця періодично налипає шар деформованого твердого металу, зрізаного з поверхні деталі (явище наросту). При зміні розмірів інструменту і налипанні відокремлених наростів оброблювана поверхня стає неточною і шорсткою, має задирки. Особливо важко обробляти сталь з аустенітною структурою, бо крім високої пластичності та в'язкості аустеніт має низьку теплопровідність. У цьому випадку значну частину тепла поглинає інструмент, що призводить до зменшення його твердості.

Підвищити оброблюваність можна технологічними та металургійними заходами. До технологічних належать термічна обробка середньовуглецевих сталей і холодна пластична деформація низьковуглецевих з метою незначного збільшення твердості. Ефективнішими є металургійні заходи, що полягають у створенні в сталі таких структурних складових, які знеміцнюються або плавляться під час нагрівання, а також стають крихкими від взаємодії з певними хімічними елементами. Вуглецеві автоматні сталі містять до 0,3 % сірки

і до 0,15 % фосфору. Щоб запобігти червоноламкості, в них збільшують до 0,70...1,55 % вміст марганцю. Утворювані сульфіди, виконуючи роль "внутрішнього мастила", сприяють відокремленню стружки та її ламанню. Ці сталі мають анізотропію механічних властивостей – знижені в'язкість, пластичність та особливо міцність від утомленості в напрямку, перпендикулярному до осі прокатного виробу. Низька корозійна стійкість таких сталей обмежує їх застосування лише для маловідповідальних деталей (кріпильні вироби, вироби з підвищеними вимогами до точності і шорсткості поверхні).

Чимало деталей машин і будівельних конструкцій (кузови та крила автомобілів, кришки та ковпаки, покрівлі тощо) виготовляють з листового матеріалу. Порожнисті вироби, як правило, виготовляють витягуванням у холодному стані – *листовим штампуванням*. Придатність сталі до витягування залежить, у першу чергу, від вмісту вуглецю. Для глибокого витягування він не повинен перевищувати 0,1 %, для згинання і незначного витягування – 0,2...0,3 %, а при вмісті вуглецю 0,35...0,45 % листи можна згинати лише з великим радіусом. Структура цих сталей повинна складатися з фериту і незначної кількості перліту. Строго контролюється також наявність і створюються умови для відсутності вкраплень третинного цементиту, вміст марганцю обмежується до 0,25...0,50 %, кремнію – до 0,03 %, сірки – до 0,03 %, а фосфору – до 0,02 %.

*Сталі для виливків* (деталей, виготовлених заливанням рідкого сплаву у форму) від аналогічних конструкційних для обробки тиском і різанням відрізняються широким хімічним складом, який регламентується спеціальними стандартами.

*Загартована сталь* порівняно зі звичайною характеризується підвищеною міцністю. Такого зміцнення сталь набуває після холодної пластичної деформації в процесі прокатування, волочіння та пресування. Це такі вироби, як дріт, тонкий лист, стрічка, труби і т. п. Властивості загартованої сталі пропорційні ступеню обтиснення. При максимальному ступені обтиснення (96...97 %) сталі з вмістом вуглецю 1,2 % її границя міцності сягає 4000 МПа. Загартований дріт тонких перерізів після різних ступенів обтиснення застосовується для канатів і тросів. З цією метою використовують сталь, яка містить 0,6...0,8 % вуглецю і після обтискання зі ступенем 80...90 % набуває міцності 1800...3000 МПа. Найкращою для гартування початковою структурою є дрібнопластинчастий перліт, який отримують після спеціальної термічної обробки.

*Маркування* вуглецевих сталей регламентується відповідними державними або галузевими стандартами та технічними умовами. У марках сталей відображаються якість, спосіб розкиснення, хімічний склад та особливі технологічні властивості і призначення.

За ДСТУ 2651–94 сталь звичайної якості маркується літерами **Ст**, циф-

рами від 0 до 6 після них, що показують умовний номер марки залежно від хімічного складу і міцності, та літерами **кп**, **пс** і **сп**, які вказують на ступінь розкиснення сталі (кипляча, напівспокійна і спокійна); наприклад, Ст1кп, Ст5пс, Ст6сп. Такі сталі використовуються для виготовлення маловідповідальних деталей машин і конструкцій, що працюють при статичних навантаженнях, а починаючи з Ст4 – і для важчих умов експлуатації. Чим більше число в марці сталі, тим вищі твердість і міцність, але менша пластичність.

Порівняємо сталі звичайної якості українських марок з аналогічними іноземними, маркування яких складається з латинських літер **Fe**, трицифрового числа, що показує границю міцності (МПа), та літер **O**, **A**, **B**, **C**, **D** через дефіс, які характеризують категорію якості за вмістом сірки і фосфору: Ст0 – Fe310-O, Ст3кп – Fe360-A, Ст3пс – Fe360-B, Ст3сп – Fe360-C, Ст4кп – Fe430-A, Ст4пс – Fe430-B, Ст4сп – Fe430-C, Ст5пс – Fe510-B, Ст5сп – Fe510-C, Ст6 – Fe590.

У марках якісних конструкційних сталей за ГОСТ 1050–74 записують двоцифрові числа від 05 до 65, які показують середній вміст вуглецю в сотих частках відсотка. У марках низьковуглецевих сталей можуть дописуватися літери **кп** для підкреслення ступеня розкиснення. Їх використовують частіше для деталей, які виготовляються листовим штампуванням. Із середньовуглецевих сталей виготовляють вали, осі, зірочки, зубчасті колеса, а з високовуглецевих – відповідальні деталі (колеса вагонів, шпинделі верстатів, пружні деталі).

У сталях звичайної якості може бути підвищений вміст марганцю, тоді в марці після цифри записують літеру **Г**; наприклад, Ст3Гсп. У марках якісних сталей для виливків після двоцифрового числа пишуть літеру **Л**; наприклад, 25Л, 45Л. За ГОСТ 5520–79 у марках якісних сталей для виготовлення котлів, які працюють під тиском, після двоцифрового числа пишуть літеру **К**; наприклад, 12К, 22К.

За ГОСТ 1414–75 у марці конструкційної якісної сталі підвищеної оброблюваності перед цифрами пишуть літеру **А**; наприклад, А12, А20.

Стан сталі (термооброблена – **Т**, загартована – **Н**) записують в умовному позначенні прокату.

Сталь нелегована інструментальна за ГОСТ 1435–74 маркується літерою **У** та числом, яке показує вміст вуглецю в десятих частках відсотка; наприклад, У7, У8, У13. У випадку зменшеного до 0,03 % вмісту сірки та фосфору після цифр записують літеру **А** (У7А, У10А). Виготовляють з цих сталей інструмент, який у процесі роботи нагрівається несильно, наприклад зубила, долота, молотки, плоскогубці, сокири, калібри, напилки, шабери, вимірювальний інструмент тощо.

Сталі для армування залізобетонних конструкцій називають *арматур-*

*ними*. Їх виготовляють у вигляді прутків (гладких і періодичного профілю) у нормальному гарячекатаному та термозміцненому станах. Залежно від міцності ГОСТ 5781–82 та ТУ 14-2-686–86 передбачають поділ арматурних сталей на класи. За стандартом клас такої сталі позначають літерою **А** і римською цифрою після дефіса; наприклад, А-I, А-II...А-VIII. Термозміцненим сталям при позначенні класу після літери **А** дописують малу літеру **т**. Такими можуть бути сталі, починаючи з IV класу (Ат-IV…Ат-VIII). Якщо сталь придатна для зварювання, після римської цифри пишуть літеру **С**, якщо має підвищену стійкість до корозійного розтріскування – літеру **К**, якщо має обидві властивості – обидві літери (Ат-IVС, Ат-IVК, Ат-VСК). Для розпізнавання кінці прутків фарбують у різні кольори. Нетермооброблені частини (кінці) фарбують у червоний колір. Крім того, прутки різних класів можна розпізнати за наявністю і видом насічки. Наприклад, сталі класу А-I гладкі, класу А-II мають часті виступи одного напрямку – гвинтові (рис. 8.19,***а***), класу А-IIС – рідкі виступи одного напрямку (***в***), класів А-III і Ат-III...Ат-VIII – густі в "ялинку" (***б***), а класів А-IV...А-VI – рідкі в "ялинку" (*г*).

За технічними умовами клас сталі позначають літерою **А** і числом, що показує границю міцності, МПа. У випадку термозміцнення після літери **А** пишуть малу літеру **т**, а за наявності спеціальних властивостей – малу літеру **с** після числа.

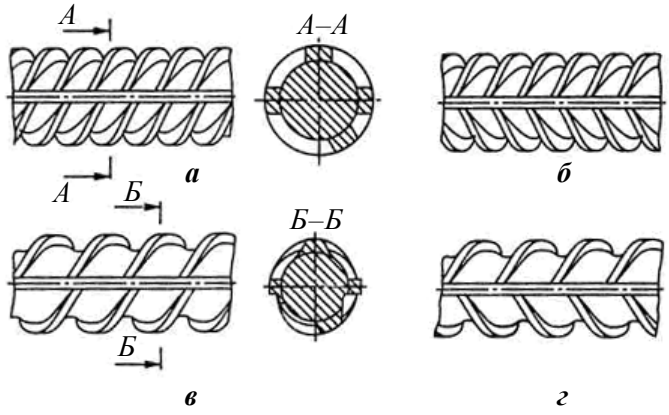



Рис. 8.19. Профілі арматурної сталі

Відповідність класів така: А-I – А240, А-II – А300, А-III – А400, А-IV – А600, А-V – А800, А-VI – А1000, Ат-IV – Ат590, Ат-V – Ат785, Ат-VI – Ат980, Ат-VII – Ат1175, Ат-VIII – Ат1375. Термозміцнені прутки мають виступи в "ялинку". Клас арматури позначають кількістю поперечних виступів між опуклими позначками, які наносять під час прокатування. Певна відстань між позначками відповідає індексу прокатного стана (рис. 8.20).

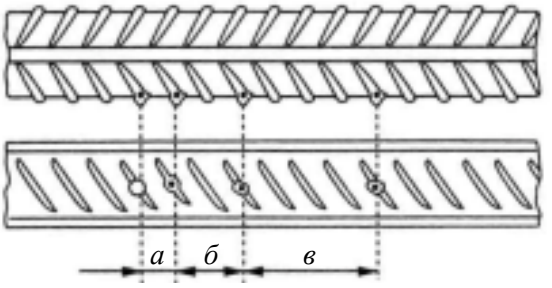



Рис. 8.20. Маркування арматури періодичного профілю (ТУ-14.2.686–86):
*а* – початок маркування; *б* – індекс прокатного стана; *в* – клас арматури

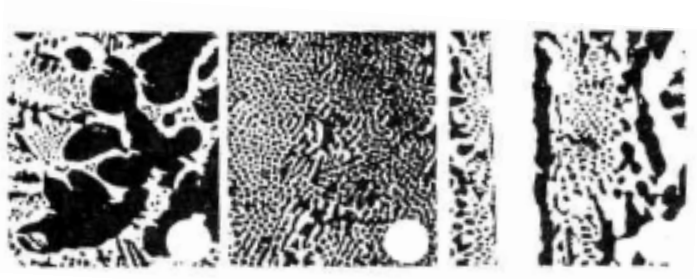
Арматурні сталі виготовляють як зі сталей звичайної якості, так і з низьколегованих та спеціальних сталей. Про них мова йтиме далі.

## 8.7. Структура і властивості чавунів. Класифікація, маркування та застосування

Залізовуглецеві сплави із вмістом вуглецю більше 2,14 %, які після первинної кристалізації мають двофазний стан (аустеніт і цементит або аустеніт і графіт), називають *чавунами*. Чавун відрізняється від сталі не лише більшим вмістом вуглецю, а й своїми технологічними властивостями, наприклад кращими ливарними властивостями (завдяки евтектичному перетворенню) та гіршою здатністю до пластичної деформації (у зв'язку з наявністю крихких вкраплень). Крім того, чавун легший (середня густина 7,2 т/м$^3$) і дешевший від сталі.

Залежно від форми вуглецю чавуни поділяють на білі (матово-білий колір у зламі) та графітизовані (сірий колір у зламі). *Білими* називають чавуни, у яких весь вуглець перебуває у вигляді цементиту. Фазові й структурні перетворення в них описуються діаграмою стану сплавів "залізо–цементит" (див. рис. 8.15). За вмістом вуглецю розрізняють доевтектичні (менше 4,3 % вуглецю), евтектичні (4,3 %) та заевтектичні (більше 4,3 %) чавуни. Завдяки великому вмісту цементиту білі чавуни мають високу твердість (4500...5500 НВ) і крихкість, використовуються для виготовлення зносостійких деталей, які не потребують механічної обробки (наприклад, лопаток дробометальних машин, куль і броньованих плит млинів, елементів конструкцій пневмотранспорту, деталей насосів для абразивного середовища тощо). Структуру доевтектичних чавунів складають перліт, вторинний цементит і ледебурит, структуру евтектичного – чистий ледебурит, а заевтектичні, крім ледебуриту, містять голчасті вкраплення первинного цементиту (рис. 8.21). Структуру білого чавуну можуть мати також у поверхневому шарі *графітизовані чавуни*, їх називають вибіленими і використовують для виготовлення прокатних валків, плугових лемешів, гальмівних колодок та інших деталей, що працюють в умовах стирання.

У графітизованих чавунах до 0,8 % вуглецю може перебувати у вигляді цементиту (в перліті), а решта – у вільному стані у вигляді графіту. Така структура забезпечує меншу твердість, добру оброблюваність різанням, а також високі антифрикційні властивості, водночас зменшує міцність і пластичність. Фазові й структурні перетворення в них описуються діаграмою стану сплавів "залізо–вуглець" (див. рис. 8.15). Механічні властивості графітизованих чавунів пояснюються умовами утворення графітних вкраплень та їх формою.



***а*** ***б*** ***в***

Рис. 8.21. Мікроструктури білих чавунів:
***а*** – доевтектичного; ***б*** – евтектичного; ***в*** – заевтектичного

Процес утворення графітних вкраплень – *графітизація* – пов'язаний з багатьма факторами. По-перше, слід нагадати, що графіт має відмінну від заліза гексагональну кристалічну ґратку, а кристалічна ґратка цементиту базується на ОЦК-ґратці заліза. Цементит ближчий до аустеніту, ніж графіт, і за хімічним складом (аустеніт – 2,14 % вуглецю, цементит – 6,69 %, а графіт – 100 %). Тому утворення цементиту як з рідини, так і з аустеніту відбувається легше, не потрібна значна дифузія вуглецю, тобто цей процес кінетично вигідніший. По-друге, графіт – природно-стійка фаза (компонент) і має менший запас вільної енергії, ніж менш стійкий карбід, тобто термодинамічний фактор сприятиме утворенню не цементиту, а графіту.

Утворення графіту з рідини й аустеніту відбувається в результаті охолодження в дуже вузькому інтервалі температур (6…11 °С) між лініями евтектичних та евтектоїдних перетворень, тобто в умовах малих переохолоджень при невеликих швидкостях охолодження. Це пояснюється великою роботою утворення зародка графіту і значною дифузією атомів вуглецю до місця утворення зародка, а атомів заліза – від цього місця. Утворення зародків було б не дуже частим явищем, якби рідкий чавун був ідеально чистою речовиною. Насправді в рідкому чавуні містяться дрібні частинки різних вкраплень і домішок, у тому числі й графіту. На цих частинках і починають осідати атоми вуглецю, створюючи кристали графіту. У цьому випадку робота утворення зародка графіту може бути порівнянною з роботою утворення зародка цементиту й утворення графіту можливе при температурах нижче 1147 °С.

Отже, нагрівання чавуну значно вище від температури плавлення буде приводити до розчинення ймовірних центрів кристалізації в рідині і сповільнювати графітизацію, а введення в рідкий чавун різноманітних домішок сприятиме збільшенню числа центрів кристалізації вуглецю і прискорюватиме графітизацію.

Аналогічним буде і механізм виділення графіту з аустеніту в інтервалі температур 738...727 °С і нижчих, оскільки вуглець осідатиме на вкрапленнях графіту, які утворились за вищих температур.

Крім викладеного механізму утворення графіту безпосередньо під час кристалізації, існує також інший, пов'язаний з нестійкістю цементиту. Його розпад можливий при певних температурах з утворенням аустеніту і графіту та фериту і графіту. Для здійснення такого розпаду потрібні дифузія вуглецю до центрів кристалізації графіту і самодифузія атомів заліза з тих місць, де зосереджується графіт. Цей практично неможливий при кімнатній температурі процес різко прискорюється з підвищенням температури. Схема процесу зображена на рис. 8.22. У зоні стійкості аустеніту цементит при тривалій витримці буде розпадатися на аустеніт і графіт з утворенням після охолодження зерен перліту та графіту. Розпад перлітного цементиту нижче лінії *PSK* (727 °С) закінчиться утворенням структури фериту і графіту. Незакінчені процеси спричинять утворення змішаних структур: перліту, цементиту і графіту або перліту, фериту і графіту.

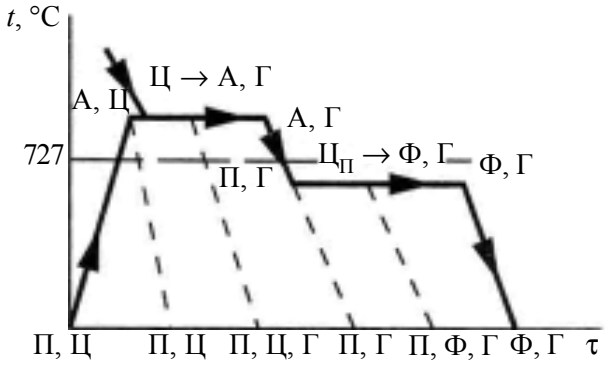



Рис. 8.22. Схема утворення структур при графітизації чавуну

Звичайний промисловий чавун не є чисто залізовуглецевим сплавом, бо містить ті ж самі домішки, що й вуглецева сталь, тобто марганець, кремній, сірку та фосфор, але в більших кількостях. Ці домішки суттєво впливають на умови графітизації, а отже і на структуру та властивості.

*Вуглець.* Збільшення вмісту вуглецю сприяє зниженню температури плавлення, підвищенню рідкоплинності й доброму заповненню форми під час виготовлення деталей ливарним способом, а також збільшує кількість вільного вуглецю (графіту) в чавуні, тобто зменшує його механічні властивості. Тому практично застосовувані чавуни містять від 2,5 до 4,0 % вуглецю: нижня межа – для товстостінних виливків, а верхня – для тонкостінних.

*Кремній* дуже сприяє графітизації. Розчиняючись у залізі, він не тільки створює місця для появи зародків графіту (атомний діаметр менший, ніж у за-

ліза), а й робить можливим розпад утворених кристалів цементиту. Вміст кремнію може становити 0,5...4,5 %.

*Марганець* збільшує схильність чавуну до вибілювання, тобто до утворення цементиту. Домішки 0,4...0,6 % Mn сприяють зв'язуванню сірки в MnS і дещо поліпшують механічні властивості, особливо в тонкостінних виливках. Збільшення вмісту марганцю потребує збільшення вмісту кремнію.

*Сірка* – шкідлива домішка, яка сприяє вибілюванню чавуну (в 5…6 разів більше, ніж марганець). Вона погіршує механічні і ливарні властивості чавуну, збільшує усадку і підвищує схильність до утворення тріщин. Для дрібних деталей вміст сірки не перевищує 0,08 %, для масивніших – 0,10...0,12 %.

*Фосфор* у чавуні в невеликих кількостях є корисною домішкою. До 0,03 % фосфору розчиняється у фериті. При більших концентраціях утворюється фосфідна евтектика з температурою плавлення 970 °С, що збільшує рідкоплинність сплаву, але підвищує твердість і крихкість. При вмісті фосфору близько 1 % (художнє чавунне литво) евтектика займає майже 10 % об'єму сплаву, при вмісті фосфору до 0,7 % вона спостерігається у вигляді дрібних вкраплень і підвищує пружні властивості та зносостійкість. У навантажених виливках вміст фосфору не перевищує 0,3 %.

*Водень* – шкідлива домішка, яка спричиняє вибілювання чавуну. При відливанні у вологу форму поверхневий шар металу деталі може отримати структуру білого чавуну. Для зменшення вмісту водню слід зменшувати вологість повітря, яке вдувається у плавильну піч.

Крім постійних домішок у чавун можуть потрапляти з руд або вводитися спеціально інші хімічні елементи: хром, нікель, мідь, алюміній, титан, молібден. Такі чавуни називають *легованими*. Майже всі легуючі елементи впливають на умови графітизації, кількість і розміри графітних вкраплень, структуру металевої основи, а отже і на властивості чавуну.

*Хром* утворює з вуглецем карбіди, збільшує твердість, підвищує жаро-, корозіє- та зносостійкість, але погіршує оброблюваність різанням.

*Нікель* сприяє графітизації, подрібнює зерно і збільшує зносостійкість. При вмісті понад 13 % у поєднанні з хромом і міддю забезпечує отримання зносо- та корозієстійкої структури (нірезист).

*Алюміній і мідь* сприяють графітизації, підвищують міцність і зносостійкість.

*Титан і молібден* подрібнюють зерно, підвищують зносостійкість, але сприяють вибілюванню. В оптимальній пропорції з нікелем забезпечують утворення перлітної структури.

Таким чином, ступінь графітизації в чавуні зростає зі збільшенням кількості вуглецю та кремнію. Аналогічно, але менш ефективно впливають нікель, мідь та алюміній. Вибілювальними домішками є марганець, хром, сірка, молібден і титан. Основними ж елементами, від яких залежить структура металевої основи графітизованого при первинній кристалізації чавуну, є вуглець і кремній.

Крім хімічного складу, структура і властивості чавуну залежать від технологічних факторів і, в першу чергу, від швидкості охолодження. При зменшенні швидкості охолодження збільшується кількість графіту, при збільшенні – кількість цементиту. Вибираючи швидкість охолодження, до уваги беруть товщину стінки виливка: чим товстіша стінка, тим менша швидкість охолодження і тим повніше пройде процес графітизації. Розміри графітних вкраплень регулюють певним співвідношенням вуглецю, кремнію і марганцю. Якщо є потреба отримати в поверхневому шарі певної деталі високу твердість, у цьому місці ливарної форми встановлюють металеві вставки-холодильники.

Про вплив вуглецю та кремнію на структуру чавуну свідчать структурні діаграми. Залежно від заданої товщини стінки, швидкості охолодження та сумарного вмісту вуглецю і кремнію структура може бути (рис. 8.23) ледебуритно-перлітною (зона I), перлітно-графітною (зона II) або феритно-графітною (зона III). Знайшовши для потрібної структури сумарний вміст кремнію і вуглецю з іншої діаграми (рис. 8.24), для конкретної товщини стінки вибирають потрібний вміст вуглецю та кремнію.

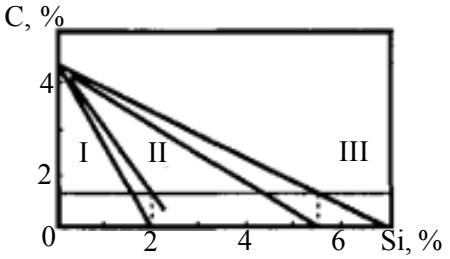



Рис. 8.23. Залежність структури чавунів від вмісту кремнію та вуглецю

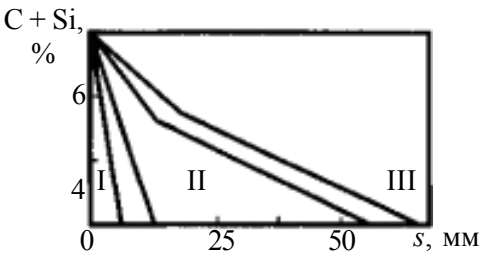



Рис. 8.24. Зв'язок структури чавуну з товщиною *s* стінки деталі та хімічним складом

До технологічних факторів впливу на розміри та форму вкраплень графіту належить також процес *модифікування*, що полягає у створенні центрів кристалізації або у впливі на ріст кристалів. Модифікування здійснюють додаванням у розплавлений чавун спеціальних речовин – модифікаторів – у кількості 0,1...0,8 %, які або стають центрами кристалізації, або осідають на вже утворених кристалах і сповільнюють їх ріст. Модифікують переважно чавун з низьким вмістом вуглецю і кремнію, який орієнтовно визначають за залежністю $C + Si = 5{,}5 - \lg\delta$, де $\delta$ – товщина стінки виливка в міліметрах. Для розчинення модифікатора температура чавуну повинна бути вище 1350 °С. Модифікатор уводять у вигляді частинок розміром 2...5 мм для ковшів місткістю до 50 кг і 5...10 мм для стокілограмових ковшів. Після модифікування чавун перемішують і витримують не більше 15 хв, оскільки може відбутися демодифікування (модифікатор розчиниться повністю). Графітизацію поліп-

шують такі модифікатори, як силікокальцій, високопроцентний феросиліцій, графіт сріблястий та лігатури (силікокальцій–титан, кремній–марганець–цирконій та ін.). У результаті подрібнення вкраплень графіту зростають механічні властивості і майже вдвічі зносостійкість чавуну.

Для надання вкрапленням графіту кулястої форми їх модифікують магнієм або лігатурами (магній–нікель, мідь–магній, магній–нікель–рідкісноземельні метали тощо). Кількість модифікатора становить 0,3...2,5 % від маси рідкого чавуну. Використання лігатур і комплексних модифікаторів запобігає вибризкуванню металу з ковша від піроефекту – спалахування магнію. Вплив магнію (0,02...0,08 %) на графітизацію полягає в утворенні мікробульбашок газоподібного магнію (кипить при 1100 °С), в яких зароджуються і ростуть кульки графіту. Механічні властивості таких сплавів, які мають невелику пластичність і добрі антифрикційні властивості, наближаються до властивостей сталей.

Крім поділу білих чавунів за вмістом вуглецю, їх класифікують також за кінцевою структурою, за вмістом домішок та за особливими властивостями.

*За кінцевою структурою*, що утворюється після перетворень переохолодженого аустеніту, білі чавуни поділяють на перлітні, аустенітні та мартенситні (пересичений твердий розчин вуглецю в α-залізі); *за вмістом домішок* – нелеговані, середньолеговані, високохромисті та ванадієві; *за особливими властивостями* – зносостійкі, корозієстійкі та жаростійкі.

У марках зносостійких чавунів згідно з ГОСТ 1215–79 записують російські літери **ИЧ**, а також літери **Х**, **Н**, **М**, **Т**, **Д**, що вказують на наявність певних елементів (Х – хрому, Н – нікелю, М – молібдену, Т – титану, Д – міді), і числа після них, що показують вміст цих елементів у відсотках (ИЧХ47Д, ИЧХ28Н2, ИЧХ28Н2М2 та ін.). Особливі властивості досягаються при певному вмісті легуючих елементів: 12...24 % хрому – зносостійкість; 34 % хрому – жаростійкість та корозійна стійкість у кислотах, лугах і морській воді; 3...5 % нікелю та 0,3...1,5 % молібдену – підвищена здатність до зміцнення термічною обробкою.

Графітизовані чавуни, залежно від форми графітних вкраплень, поділяють на сірі, високоміцні та ковкі.

*Сірим* називають чавун, у якому до 0,8 % вуглецю може перебувати у вигляді цементиту (в перліті), а решта – у вільному стані у вигляді пластинчастого або вермикулярного (вермішелеподібного) графіту.

За структурою металевої основи (рис. 8.25) сірі чавуни поділяють на перлітні (структура перліту і графіту), феритно-перлітні (ферит, перліт і графіт) та феритні (ферит і графіт). Механічні властивості сірого чавуну значно залежать від властивостей металевої основи, але найбільше від кількості, форми та розмірів графітних вкраплень. Міцність, твердість і зносостійкість таких чавунів зростають при збільшенні кількості перліту. Вирішальна роль графіту

зумовлена тим, що його пластинки діють як надрізи або тріщини, пронизують металеву основу і послаблюють її. З цієї причини сірі чавуни погано протидіють розтягу, мають низькі міцність і пластичність. Відносне подовження при розтягу незалежно від структури основи становить 0,2...0,5 % для пластинчастого і 1,0...1,5 % для вермикулярного графіту. Твердість сірих чавунів зумовлюється структурою металевої основи і мало залежить від форми графітних вкраплень. Наприклад, феритні чавуни мають твердість 1500...1800 НВ, феритно-перлітні – 1800...2500 НВ, а перлітні – 2500...2900 НВ. За ГОСТ 1412–79 в марках сірих чавунів записують великі літери **СЧ** і двоцифрове число, яке показує границю міцності при розтягу $10^{-1}$ МПа (наприклад, СЧ12, СЧ45).



***а*** ***б*** ***в***

Рис. 8.25. Мікроструктури сірих чавунів, ×300:
***а*** – перлітного; ***б*** – феритно-перлітного; ***в*** – феритного

Структуру сірого чавуну отримують найчастіше при повільному охолодженні в піщано-глинистій ливарній формі. Маса виливків може становити від кількох грамів (поршневі кільця) до 100 і більше тонн (станини верстатів). При виборі марки чавуну для конкретних умов роботи беруть до уваги як механічні, так і технологічні властивості. Феритні сірі чавуни СЧ10, СЧ15, СЧ18 призначені для мало- і середньонавантажених деталей: кришок, фланців, маховиків, корпусів редукторів і підшипників, супортів, гальмівних барабанів, дисків зчеплення тощо. Феритно-перлітні сірі чавуни СЧ20, СЧ21, СЧ25 використовуються для деталей, які працюють при підвищених статичних і динамічних навантаженнях: блоків циліндрів, картерів двигунів, поршнів, станин верстатів, зубчастих коліс тощо. Перлітні сірі модифіковані чавуни СЧ30, СЧ35, СЧ40, СЧ45 мають найвищі механічні властивості завдяки дрібним відокремленим графітним вкрапленням. Модифіковані чавуни використовуються для деталей, які працюють при великих навантаженнях або у важких умовах стирання (зубчасті колеса, гільзи блоків циліндрів, шпинделі, розподільні вали і т. п.). Ці чавуни мають найвищу герметичність, тому з них виготовляють також корпуси насосів і компресорів, арматуру гальмівної пневматики та гідроприводів. Для деталей, які працюють при підвищених температурах, сірі чавуни легують. Жаростійкості сприяють домішки хро-

му та алюмінію, жароміцності – хрому, нікелю й молібдену. Немагнітні хромонікелеві чавуни з аустенітною структурою використовують для виготовлення стояків магнітів, кришок вимикачів тощо. З метою підвищення зносостійкості гільз циліндрів, розподільних валів та інших деталей їх робочі поверхні піддають зміцнювальній термічній обробці, а також насичують азотом.

*Високоміцними* називають чавуни, в яких графітні вкраплення мають кулясту форму. Їх одержують шляхом модифікування магнієм або лігатурами в ковші перед розливанням у форми. Хімічний склад цих чавунів, %: вуглець – 3,0...3,6; силіцій – 1,1...2,9; марганець – 0,3...0,7; сірка – до 0,02; фосфор – до 0,1. За структурою високоміцні чавуни бувають феритними та перлітними. У феритних чавунах (структура фериту і кулястого графіту) допускається до 20 % перліту. У перлітних чавунах може бути до 20 % фериту (рис. 8.26). Домішки легуючих елементів сприяють утворенню аустенітної структури, яка характеризується високою жаро- та корозієстійкістю.



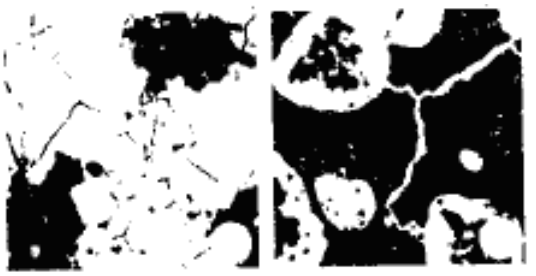
Рис. 8.26. Мікроструктура перлітного високоміцного чавуну, ×300

Кулястий графіт є слабким концентратором напружень, тому високоміцний чавун має більші, ніж сірий, міцність і пластичність. Оскільки відсутні гострі надрізи, властиві структурі сірого чавуну, доцільною є зміна структури металевої основи термічною обробкою. Принципово можливі всі види зміцнювальних і знеміцнювальних операцій.

У марках високоміцних чавунів за ДСТУ 3925–99 записують великі літери **ВЧ** і числа, перше з яких показує границю міцності при розтягу, МПа, а друге – відносне подовження, %; наприклад, ВЧ600-2. Їх використовують у різних галузях техніки (авто- і тракторобудуванні, сільськогосподарському машинобудуванні, металургії та будівництві), ефективно замінюючи ними сталь у багатьох деталях і конструкціях. З них виготовляють виливниці для розливання сталі (в 1,5...2,5 разу стійкіші, ніж із сірого чавуну), прокатні валки, кокілі, станини потужних молотів і пресів, штампи для гнуття і холодної висадки, колінчасті та розподільні вали, поршні, поршневі кільця, циліндри, шестерні, зірочки та інші деталі.

Графітизований чавун, в якому графіт має пластівчасту форму, називають *ковким* (рис. 8.27). Така форма графіту, на відміну від пластинчастого, менше знижує механічні властивості металевої основи, тому ковкі чавуни є міцнішими та пластичнішими від сірих (однак їх не можна кувати). Структури ковких чавунів (ферит і графіт, перліт і графіт) та змішану (перліт, ферит і графіт) отримують при довготривалому відпалюванні доевтектичних білих чавунів.

Виливки з білого чавуну, які відпалюватимуться для зміни на ковкий чавун, повинні бути тонкостінними (до 50 мм), без вкраплень пластинчастого графіту. З цієї ж причини вихідний білий чавун має вузькі інтервали вмісту хімічних елементів: 2,4...2,9 % C; 1,0...1,6 % Si; 0,2...1,0 % Mn; до 0,2 % S; до 0,18 % P. Розплавити такий чавун у вагранці не можна, тому використовують спеціальні печі, що збільшує вартість виробів. Але основні витрати при виготовленні ковких чавунів ідуть на довготривалий відпал. Його застосовують для отримання феритної структури. Процес відпалу полягає в повільному (20...25 год) нагріванні (рис. 8.28, режим *1*) деталей, вкладених у металеві ящики і засипаних піском або сталевою стружкою для захисту від окиснення, до температури 950...1000 °С. Під час витримки при цій температурі протягом 10...15 год відбувається перша стадія графітизації, яка полягає в розпаді евтектичного та вторинного цементитів з утворенням аустеніту й вільного вуглецю – графіту. Далі температура повільно знижується та відбувається розпад утворюваного з аустеніту вторинного цементиту. Друга стадія графітизації проводиться або при дуже повільному охолодженні в евтектоїдному інтервалі температур (див. рис. 8.28, режим *2*), або при тривалій (25...30 год) витримці за температури 720...740 °С. При цьому розпадається цементит перліту та формується структура фериту і графіту. Якщо швидкість охолодження деталей при температурах нижче 727 °С була недостатньо малою або була замалою витримка на стадії графітизації, можливий неповний розпад перлітного цементиту і чавун матиме феритно-перлітну структуру. Перлітний ковкий чавун отримують при відпалі (див. рис. 8.28, режим *3*). У цьому випадку збільшують температуру нагрівання до 1000 °С та тривалість першої стадії графітизації й проводять безперервне охолодження до температури 20 °С. Перлітний цементит у таких умовах практично не розпадається, і чавун матиме в структурі перліт і графіт. Релаксація ливарних напружень, компактна форма і відокремленість графітних вкраплень зумовлюють високі механічні властивості ковких чавунів. Феритні чавуни мають підвищену пластичність, а перлітні – високі міцність і твердість.



***а*** ***б***

Рис. 8.27. Мікроструктури ковких чавунів, ×300:
***а*** – феритна; ***б*** – перлітно-феритна

У маркуванні ковких чавунів використали позначення, властиві іншим чавунам. Літери **КЧ** означають ковкий чавун, перше число – границю міцності $10^{-1}$ МПа, а останнє (через дефіс) – відносне подовження, %; наприклад, КЧ30-6, КЧ37-12, КЧ60-3, КЧ80-1,5.

Ковкі чавуни використовують в автотракторному та сільськогосподарському машинобудуванні, в будівництві та інших галузях. З них виготовляють колінчасті та розподільні вали, поршні дизелів, коромисла клапанів, деталі механізму зчеплення, картери головної передачі, корпуси диференціала та рульового механізму, маточини коліс, гальмівні колодки, арматурні деталі для трубопроводів (муфти, трійники, коліна) та інші деталі. Основний недолік ковких чавунів – висока вартість, тому цей матеріал використовують лише для тонкостінних деталей, в яких отримати структуру високоміцного чавуну при виготовленні ливарним способом не вдається.

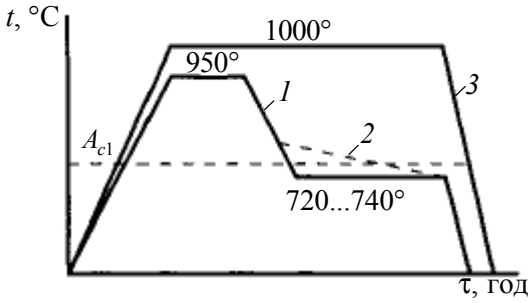



Рис. 8.28. Схема відпалу білого чавуну на ковкий

Особливих властивостей графітизованим чавунам, як і білим, надають домішки певних хімічних елементів.

Низький коефіцієнт тертя, висока зносостійкість перлітної структури металевої основи та мінімальна схильність до задирок графітизованих чавунів дають змогу використовувати їх для виготовлення антифрикційних деталей – втулок паливних насосів, втулок клапанів, поршневих кілець автомобільних двигунів тощо. Склад і властивості *антифрикційних сірих* (АЧС), *антифрикційних ковких* (АЧК) та *високоміцних* (АЧВ) чавунів регламентуються ГОСТ 1585–85. Наприклад, чавуни АЧС-1, АЧС-2 та АЧС-4 (твердість 1800...2410 НВ) призначені для роботи з термозміцненими валами, АЧС-5 (1800...2900 НВ) – для роботи з такими самими валами в дуже навантажених вузлах. Для АЧС-3 (1600...1900 НВ) твердість вала може бути довільною, а АЧС-6 (1000...1200 НВ) може працювати з "сирим" (термічно незміцненим) валом при температурах до 300 °С.

При підвищених швидкостях ковзання і високих тисках використовують чавуни АЧВ зі щільною перлітною структурою і незначними вкрапленнями кулястого графіту. Чавун АЧВ-1 придатний для роботи з термозміцненими валами, а АЧВ-2 – з "сирими". Так само, як АЧВ-1, застосовують і чавун АЧК-1 з пластівчастою формою графіту, а як АЧВ-2 – чавун АЧК-2. Вони дещо відрізняються за хімічним складом (у чавунах АЧК менше кремнію) та за твердістю (2100...2600 НВ у АЧВ-1 і 1670...1970 НВ у інших).

*Жароміцні* чавуни легують нікелем, хромом і марганцем. Вони мають аустенітну структуру, вкраплення карбідів і кулястого графіту, високу циклічну в'язкість, добре гасять вібрації, стійкі в лугах, слабких розчинах кислот, у середовищі перегрітої водяної пари та в морській воді. Крім того, вони немагнітні й задовільно обробляються різанням. З таких чавунів виготовляють

деталі, що експлуатуються при високих навантаженнях і підвищеній (до 600 °С) температурі: вставки гільз циліндрів, головки поршнів, випускні колектори двигунів, вентилі, корпуси турбонагнітачів, газових турбін, насосів, а також немагнітні вироби. Марки жароміцних чавунів складаються з літер **Ч**, **Х**, **Н**, **Г** і чисел після них, що показують вміст хрому, нікелю та марганцю у відсотках, а також літери **Ш**, якщо графіт має кулясту форму.

*Жаростійкі* чавуни не піддаються окисненню на повітрі та в інших газових середовищах за підвищеної температури. Це досягається при легуванні алюмінієм, хромом і кремнієм, а також частково нікелем і марганцем графітизованих чавунів з пластинчастим або кулястим графітом.

При температурі середовища до 650 °С чавун легують хромом (0,5...2,7 %), при температурах 800...900 °С до нього вводять 5...6 % кремнію, що сприяє утворенню феритно-перлітної структури з пластинчастим або кулястим графітом. Під час експлуатації деталей у середовищі з температурою вище 1000 °С чавун легують хромом (23...32 %) та алюмінієм (19...25 %). У марках цих чавунів записують літери **ЖЧ**, а також **С**, **Х** або **Ю** з числами через дефіс, які показують вміст кремнію, хрому та алюмінію у відсотках (наприклад, ЖЧХ-0,8, ЖЧХ-30), а також літеру **Ш** в кінці, якщо графіт має кулясту форму.

*Корозійної стійкості* сірий чавун набуває при легуванні хромом, кремнієм, нікелем, алюмінієм та іншими елементами, які сприяють утворенню на поверхні деталі оксидної плівки, що не взаємодіє з середовищем. Деталі з таких чавунів добре працюють у середовищі кислот, лугів, морської води і т. п. Хромонікелеві чавуни стійкі в розплавлених лугах та їх водних розчинах. З них виготовляють, наприклад, котли для розплавлення каустичної соди. Корозійна стійкість зростає при зменшенні розмірів графітних вкраплень. У марках цих чавунів записують літери **СЧЩ** (**Щ** – стійкість у середовищі лугів) і через дефіс номер сплаву; наприклад, СЧЩ-1, СЧЩ-2.

## 8.8. Леговані сталі

*Легованою* називається сталь, яка зазнала *легування* – введення певних хімічних елементів з метою одержання відповідного хімічного складу та утворення структури з потрібними фізичними, хімічними та механічними властивостями. Сталь вважають легованою, якщо в ній містяться марганець (понад 0,8 %), силіцій (понад 0,5 %), хром і нікель (понад 0,3 %), мідь (понад 0,25 %), вольфрам і кобальт (понад 0,2 %), алюміній (понад 0,1 %), молібден, титан і ніобій (понад 0,05 %) та бор (понад 0,001 %). Сумарний вміст легуючих елементів у сталі не перевищує 50 %. За цим показником розрізняють низьколеговані (до 2,5 %), середньолеговані (2,5...10,0 %) і високолеговані (понад 10 %) сталі. Залежно від вмісту тих чи інших елементів леговані сталі бувають марганцевистими, крем'янистими, хромистими, нікелевими, мо-

лібденовими, вольфрамовими, а також хромонікелевими, хромонікельмолібденовими тощо. За наявності в сталі чотирьох і більше легуючих елементів її називають *складнолегованою*.

Виробництво легованих сталей перевищує третину загального виробництва сталей і має тенденцію до зростання. Легуючі елементи впливають на властивості сталі, кристалічну будову та взаємодію у твердому стані з залізом і вуглецем, термічну та хіміко-термічну обробку. Використання таких сталей є економічно вигідним, оскільки дає змогу зменшити масу механізмів і машин та збільшити їх надійність і довговічність.

***8.8.1. Вплив легуючих елементів на рівноважну структуру та властивості сталей.*** Як легуючі найчастіше використовують такі елементи: Cr, Ni, Mn, Si, Mo, W, V, Ti, Co, Nb. Менше використовують Al, Cu, B та деякі інші. Майже всі легуючі елементи змінюють температури поліморфних перетворень заліза, температуру евтектоїдного та евтектичного перетворень, також впливають на розчинність вуглецю в аустеніті. Деякі з них здатні, як і залізо, взаємодіяти з вуглецем, утворюючи карбіди, і взаємодіяти між собою або із залізом, утворюючи проміжні фази – *інтерметаліди.*

За впливом на критичні точки $A_3$ та $A_4$ легуючі елементи поділяють на дві групи. Рівноважні температури $A_3$ та $A_4$ для чистого заліза дорівнюють відповідно 911 і 1392 °С. В інтервалі зазначених температур знаходиться стійка модифікація Fe з ГЦК-ґратками.

До першої групи належать елементи, які знижують температуру $A_3$ і підвищують температуру $A_4$. Це Ni, Mn, C, Co, N та інші елементи. У сплавах заліза з нікелем, марганцем та кобальтом γ-область "відкривається", тобто в певному інтервалі температур існує необмежена розчинність компонентів один в одному в твердому стані – тверді розчини з ГЦК-ґратками. У цьому випадку температура $A_3$ знижується навіть нижче нуля. На рис. 8.29 зображено частину діаграми "залізо – легуючий елемент з відкритою γ-областю".

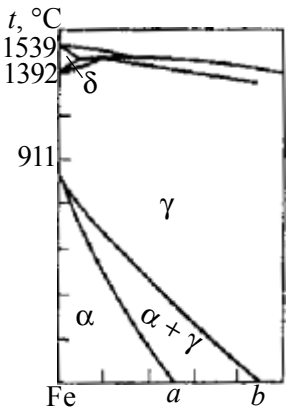



Рис. 8.29. Діаграма стану "залізо – легуючий елемент з відкритою γ-областю"

У сплавах з концентрацією легуючого елемента, яка дорівнює або більша від концентрації, що відповідає точці *b*, ГЦК-ґратки стійкі при температурі 20...25 °С; такі сплави називають *аустенітними сталями.* Таким чином, *аустенітом* називають не тільки твердий розчин вуглецю у $Fe_\gamma$, а й будь-який твердий розчин на основі $Fe_\gamma$.

До другої групи належать елементи, які підвищують температуру $A_3$ та знижують температуру $A_4$. У цьому разі температурний інтервал стійкості аустеніту зменшується і, отже, розширюється температурний інтервал стійкості $Fe_\alpha$. Таких легу-

ючих елементів більшість: Cr, Mo, W, V, Si, Ti тощо. Усі перелічені елементи утворюють із залізом діаграму з замкненою γ-областю. Концентрація, яка відповідає точці *c*, для більшості елементів невелика (до 1,0...1,5 %), і тільки для хрому аустенітна область розширюється до 12 %. З наведених елементів, які дають замкнену γ-область, тільки хром та ванадій не утворюють із залізом проміжних фаз, і тому спостерігається необмежена розчинність цих елементів у залізі з ОЦК-ґратками (рис. 8.30,***а***). Інші легуючі елементи, які замикають γ-область, утворюють із залізом проміжні фази, тому при певних концентраціях на діаграмах з'являється лінія, що обмежує розчинність і правіше якої розміщуються двофазні області (див. рис. 8.30,***б***).

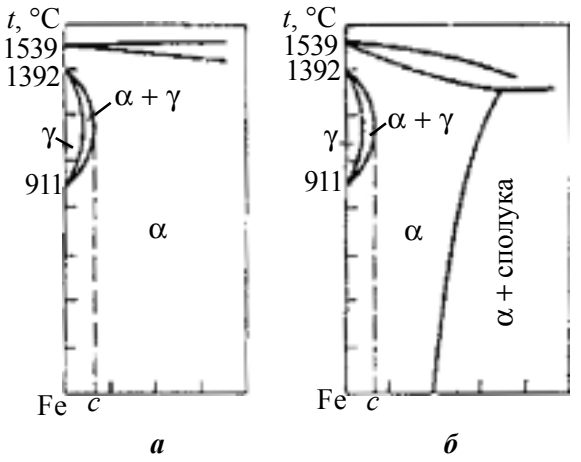



Рис. 8.30. Діаграма стану "залізо – легуючий елемент із замкненою γ-областю"

Однофазні сплави з ОЦК-ґратками, які стійкі при всіх температурах навіть до солідуса, називають *феритними сталями*. Таким чином, *феритом* називають не тільки твердий розчин вуглецю у $Fe_\alpha$, а й будь-які тверді розчини на основі $Fe_\alpha$.

Вплив хімічних (легуючих) елементів на властивості легованих сталей ілюструє табл. 8.2.

*Таблиця 8.2.* **Вплив хімічних елементів на властивості легованої сталі**

| Хімічний елемент | Характер впливу на властивості |
|---|---|
| Марганець | Підвищує міцність, особливо пружні властивості, зменшує червоноламкість, збільшує товщину термозміцненого шару – прогартовуваність. При вмісті більше 1,5 % підвищує схильність до відпускної крихкості, сприяє росту зерна при нагріванні. Якщо вміст марганцю становить більше 13 %, сталь набуває аустенітної структури, яка збільшує ударо- і зносостійкість при сухому терті в умовах високих контактних напружень |
| Силіцій | При вмісті до 1,5 % збільшує міцність, в'язкість і пружні властивості; більше 2 % – знижує пластичність і забезпечує добрі магнітні властивості, сталь швидко намагнічується і розмагнічується; 15...20 % – сталь стає кислотостійкою. Наявність силіцію збільшує прогартовуваність, але вимагає вищої температури нагрівання |
| Нікель | Підвищує прогартовуваність (особливо в поєднанні з хромом), міцність, в'язкість, пружні властивості, корозійну стійкість при високих температурах та електричний опір і зменшує лінійне розширення при нагріванні |

*Продовж. табл. 8.2*

| Хімічний елемент | Характер впливу на властивості |
|---|---|
| Хром | Підвищує твердість, міцність, прогартовуваність і зносостійкість. При вмісті більше 12 % надає сталі високих антикорозійних і жаростійких властивостей. Недоліком є підвищення схильності до відпускної крихкості |
| Молібден | Забезпечує отримання рівномірної дрібнозернистої структури з високими міцністю, пластичністю та в'язкістю. Підвищує прогартовуваність та корозійну стійкість, суттєво зменшує відпускну крихкість |
| Титан, ніобій | Сприяють утворенню дрібнозернистої структури, особливо в поєднанні з хромом і марганцем. Зменшують міжкристалітну корозію в нержавіючих сталях. Після термічного зміцнення забезпечують високу твердість |
| Ванадій | У невеликих кількостях (до 0,04 %) сприяє отриманню дрібнозернистої структури і підвищує в'язкість сталі. Сприяє збереженню твердості після відпуску, поліпшує зварюваність, бо є активним розкиснювачем і дегазатором |
| Вольфрам | Здрібнює зерно, підвищує твердість, міцність, прогартовуваність, червоностійкість (здатність зберігати твердість при нагріванні) та усуває крихкість при відпуску |
| Алюміній | Здрібнює зерно, підвищує ударну в'язкість і корозійну стійкість, сприяє азотуванню (насиченню азотом з метою збільшення твердості) |
| Бор | У невеликих кількостях (до 0,007 %) значно збільшує прогартовуваність сталей, особливо хромомолібденових |

***8.8.2. Карбіди в легованих сталях.*** До карбідотвірних належать перехідні метали з недобудованими *d*-електронними оболонками. Чим менше електронів на них, тим більша спорідненість з вуглецем. У сталях карбідотвірними є такі елементи: Fe, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti (перелічені в порядку зростання їх карбідотвірних можливостей).

Якщо у сталь уводять невелику кількість карбідотвірних елементів (у десятих частках процента; для несильних карбідотвірних – 1...2 %), утворення карбідів цих елементів частіше не відбувається. У цьому випадку атоми легуючого елемента частково заміщують атоми заліза в просторових ґратках цементиту: утворюється легований цементит, який за властивостями мало відрізняється від звичайного цементиту.

Карбід марганцю не утворюється за будь-якого вмісту марганцю.

Легований цементит записують так: $(FeCr)_3C$ або $(Fe, Mn)_3C$, або в загальному вигляді $M_3C$. Остання формула підкреслює, що в карбідах цементитного типу на три металевих атоми припадає один атом вуглецю. Сильні карбідотвірні елементи – Mo, W, V, Nb, Ti – утворюють з вуглецем фази проникнення, які мають формулу *M*C. За певних умов W та Mo утворюють карбіди, багатші на метал, – $M_2C$. Фази проникнення відрізняються дуже високою тугоплавкістю, практично не розчинні в аустеніті.

Хром у низько- та середньолегованих сталях (до 10 %) утворює карбід $Cr_7C_3$, у високолегованих – $Cr_{23}C_6$ (вміст хрому більший). Карбіди хрому можуть розчиняти залізо та легуючі елементи сталі в значній кількості, тому формули цих карбідів записують так: $M_7C_3$ та $M_{23}C_6$.

Таким чином, залежно від легуючого елемента та його кількості в структурі легованих сталей зустрічаються такі карбіди: добре розчинні в аустеніті – типу $M_3C$, слаборозчинні – $M_7C_3$, $M_{23}C_6$ та $M_6C$, майже не розчинні у твердому стані – $MC$.

***Вплив легуючих елементів на температури фазових перетворень сталей під час нагрівання та на склад точок S і E діаграми.*** Легуючі елементи, які знижують температуру $A_3$ у безвуглецевих сплавах (Ni та Mn), переміщують лінії *PSK*, *GS* та *SE* діаграми Fe–$Fe_3C$ у напрямку більш низьких температур (див. рис. 8.15), а ті легуючі елементи, які підвищують температуру $A_3$, діють навпаки – переміщують лінії *PSK*, *GS* та *SE* у напрямку більш високих температур.

Більшість легуючих елементів зменшують розчинність вуглецю в аустеніті при будь-яких температурах, що рівнозначно переміщенню лінії *SE* вліво, у напрямку менших концентрацій вуглецю. Максимальна розчинність вуглецю в аустеніті (точка *E*) найбільше зменшується під впливом елементів, які замикають γ-область у безвуглецевих сплавах: Cr, Si, W, V, Ti. Це означає, що в присутності цих легуючих елементів ледебурит у структурі сплаву з'являється при менших концентраціях вуглецю, ніж у нелегованих залізовуглецевих сплавах. Наприклад, у сталі, легованій 10...11 % хрому, ледебурит з'являється у структурі при вмісті вуглецю 1 %. Характерно, що невелика кількість ледебуритної евтектики при заниженому вмісті вуглецю не знижує здатності сплаву до обробки тиском у гарячому стані, тоді як нелегований білий чавун (2,14 % вуглецю) втрачає здатність до обробки тиском навіть при малій кількості евтектичної складової структури. У зв'язку з цим леговані сталі, які містять ледебуритну складову, належать до сталей, а не до білих чавунів, і називають їх *ледебуритними*.

***8.8.3. Класифікація та маркування легованих сталей.*** Леговані сталі класифікують за структурою в рівноважному й нормалізованому станах, за хімічним складом та за призначенням.

За структурою в рівноважному стані леговані сталі поділяють на класи: феритний, перлітний, аустенітний і ледебуритний. Утворення домінуючих структурних складових зумовлюється, в першу чергу, вмістом вуглецю і легуючих елементів, а також їх співвідношенням, від чого залежатиме характер алотропічних перетворень та карбідоутворення. Наявність ледебуриту в сталі утруднює кування виливків, а він сам при цьому поділяється на відокремлені карбіди та аустеніт.

За структурою в нормалізованому (при охолодженні на повітрі) стані

розрізняють три класи легованих сталей: перлітний, аустенітний і мартенситний. Сталі перлітного класу можуть мати в структурі перліт, сорбіт або троостит (більш дисперсні, ніж перліт), сумарний вміст легуючих елементів у них не перевищує 5 %. У сталях мартенситного класу вміст легуючих елементів становить 5...10 %, а в аустенітних – більше 10 %.

Залежно від призначення леговані сталі можна об'єднати в такі групи: конструкційні (машинобудівні та будівельні), інструментальні та сталі з особливими властивостями (спеціальні).

Конструкційні машинобудівні сталі поділяють за видом термічної обробки і призначенням на сталі для цементації, поліпшувані, ресорно-пружинні та підшипникові. Будівельні сталі під час виготовлення з них виробів не піддаються термічній обробці, за сумарним вмістом легуючих елементів їх часто називають низьколегованими.

Інструментальні сталі за призначенням поділяють на сталі для різального і мірильного інструменту, штампові. До сталей з особливими властивостями належать нержавіючі, жароміцні, жаро- і зносостійкі, з особливими електричними властивостями тощо.

Для позначення марок легованих сталей стандартами розроблена система, яка передбачає буквено-цифровий запис марки. Кожний легуючий елемент позначається початковою літерою його назви. Деякі елементи позначають іншими літерами: **Г** – марганець; **Д** – мідь; **Р** – бор; **Б** – ніобій; **С** – кремній; **П** – фосфор; **Ф** – ванадій; **Ю** – алюміній; **А** – азот; **Ч** – рідкісноземельні метали. У марці записують числами на початку вміст вуглецю, великими літерами і числами за ними – вміст легуючих елементів. Вміст вуглецю в конструкційних сталях записують дво- або трицифровим числом, яке виражає соті частки відсотка, в інструментальних сталях – одноцифровим числом, що виражає десяті частки відсотка. У марках інструментальних сталей, які містять один і більше відсотків вуглецю, цифри на початку не пишуть. Вміст легуючих елементів завжди записують у відсотках, а якщо він менше одного відсотка, цифра після літери частіше не пишеться. Якщо вміст у сталі сірки та фосфору менше 0,03 %, наприкінці марки записують велику літеру **А**. Цифри та літери в записі марки сталі повинні мати однакову висоту.

***8.8.4. Вплив легуючих елементів на зварюваність сталей.*** Під *зварюваністю сталей* розуміють можливість отримання на даній сталі зварного з'єднання з високими властивостями, що не поступаються властивостям основного металу, і високої якості (відсутність різного роду зварних дефектів – пор, тріщин, шлаковин та ін.). Погіршення зварюваності сталі є причиною утворення гарячих тріщин при зварюванні та холодних тріщин у зварних з'єднаннях, сильного росту зерна у пришовній зоні з утворенням у зоні термічного впливу (ЗТВ) мартенситу або бейніту (повністю або частково) з високою крихкістю, яка значно перевищує крихкість зварюваної сталі, утворен-

ня знеміцнених ділянок у ЗТВ, схильних до дисперсійного твердіння, виникнення високих залишкових напружень та деформацій.

Можливість отримання якісного зварного з'єднання залежить не тільки від складу сталі, а й від технології та умов зварювання, товщини металу конструкції. Тому вплив легуючих елементів на зварюваність слід розглядати стосовно до одного виду зварювання – дугового зварювання.

Вуглець і всі основні легуючі елементи негативно впливають на зварюваність. Однак межі вмісту різних легуючих елементів у сталі, з яких починається значне погіршення зварюваності, для різних елементів різні. Крім того, ці межі залежать і від рівня легування сталі іншими елементами. Краще за все зварюється сталь з низьким вмістом вуглецю. Негативний вплив вуглецю на зварюваність пов'язаний з підвищенням схильності до утворення гарячих і холодних тріщин та крихкості металу в ЗТВ. Зростання вмісту вуглецю збільшує об'ємні зміни при охолодженні, що призводить до утворення нерівноважних структур.

Вплив легуючих елементів на зварюваність може бути різним у низько- і високолегованих сталях. Низьколеговані сталі з невеликим вмістом вуглецю (0,15…0,25 %) складають основну масу сталей для зварних конструкцій та виробів, тому вплив легуючих елементів на зварюваність доцільно розглянути на прикладі сталей цього типу.

Силіцій, який уводиться в низьколеговані сталі в кількості до 1,7 %, особливо шкідливого впливу на зварюваність не має. Деякий негативний вплив силіцію може бути пов'язаний з тим, що він зміцнює ферит і сприяє неоднорідності розподілу вуглецю. Тому в ЗТВ сталей із силіцієм більш помітний вплив збільшення швидкості нагрівання на підвищення ступеня неоднорідності аустеніту і властивостей після охолодження. Крім того, кремній утворює стійкі оксидні плівки, що може негативно впливати на зварюваність.

Вплив марганцю на зварюваність пов'язаний із вмістом вуглецю: чим вищий вміст вуглецю в сталі, тим більш негативний вплив марганцю на зварюваність. При вмісті вуглецю 0,1 % хорошою є зварюваність сталей, що містять марганець у кількості до 2,5 %, при більш високому вмісті вуглецю (0,25 %) – зварюваність сталей з меншим вмістом марганцю (1,7…1,8 %). Вплив марганцю на зварюваність пов'язаний також з підвищенням схильності до появи гартівних структур у ЗТВ, збільшенням крихкості в цих ділянках та ймовірністю появи холодних тріщин. Збільшення схильності до утворення гартівних структур підвищує також ефект зміни об'єму в ЗТВ після зварювання.

Вплив хрому на зварюваність також залежить від вмісту вуглецю. Сталі з 0,1…0,12 % вуглецю і вмістом хрому до 3 % зберігають хорошу зварюваність. При вмісті хрому до 5 % сталь зварюється задовільно. При більшому вмісті хрому зварюваність значно погіршується. Такий вплив пов'яза-

ний з декількома факторами. Хром, як і марганець, підвищує схильність до загартовуваності в ЗТВ, але в дещо меншій мірі. Карбіди, що містять хром, слабо розчиняються, і тому під час нагрівання аустеніт у ЗТВ є менш однорідним, ніж у нелегованій або марганцевій сталі. При високому вмісті хрому сильно збільшується неоднорідність властивостей ЗТВ, з'являються ділянки з низькотемпературним мартенситом і підвищується схильність до утворення холодних тріщин, збільшується об'ємний ефект перетворення і знижується теплопровідність сталі. Це призводить до підвищення рівня залишкових напружень у зварному з'єднанні.

Нікель до 1 % в сталі із вмістом вуглецю до 0,2 % суттєво не погіршує зварюваності. При більш високому вмісті нікелю необхідне зниження вмісту вуглецю або застосування спеціальних технологічних заходів для забезпечення якості зварних з'єднань. Негативний вплив нікелю на зварюваність пов'язаний з підвищенням стійкості аустеніту і збільшенням у продуктах його розпаду в ЗТВ мартенситу і бейніту. Крім того, нікель збільшує розчинність у сталі водню, що підвищує схильність до появи холодних тріщин.

Негативно впливають на зварюваність елементи, що утворюють стійкі карбіди. Молібден і вольфрам без значного погіршення зварюваності вводять у низьковуглецеву сталь у кількостях до 0,5 %. Ванадій і ніобій погіршують зварюваність при вмісті більш ніж 0,2 %. Такий вплив сильних карбідотвірних елементів пов'язаний з труднощами розчинення стійких карбідів під час нагрівання, ускладненням гомогенізації аустеніту і, як наслідок цього, з утворенням у ЗТВ ділянок з нерівноважними структурами. Ці карбіди впливають також на процес кристалізації металу шва.

Вплив легуючих елементів у низьковуглецевій низьколегованій сталі на умовний показник зварюваності схематично зображено на рис. 8.31. За одиницю взято зварюваність нелегованої сталі із вмістом вуглецю 0,2 %.

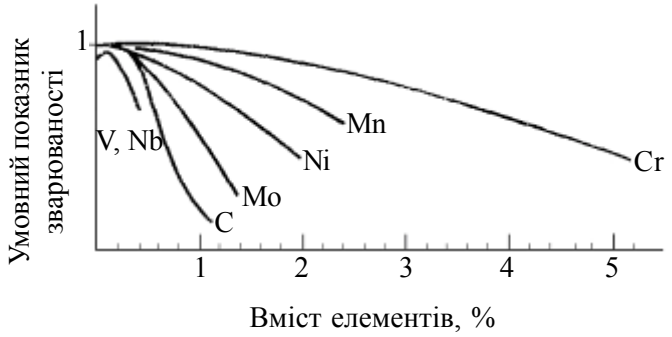



Рис. 8.31. Вплив легуючих елементів на зварюваність сталі

# 9. ОСНОВИ НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

## 9.1. Вступ до наноструктурного матеріалознавства

Уперше концепція наноматеріалів була сформульована стосовно металевих матеріалів Глейтером у 1981 р., і був уведений термін *нанокристалічні матеріали*, пізніше стали використовуватися такі терміни, як *наноструктурні*, *нанофазні*, *нанокомпозитні* та ін. Головна роль відповідно до цієї концепції була відведена поверхням поділу (границям зерен) як фактору, що дозволяє суттєво змінити властивості твердих тіл шляхом модифікування структури й електронної будови та легування хімічними елементами незалежно від розмірів їх атомів і типу хімічного зв'язку.

Слід зазначити, що дослідження малорозмірних об'єктів (колоїди, дрібнодисперсні порошки, тонкі плівки) і квантових розмірних явищ почалося досить давно. Більш того, археологічні знахідки свідчать про існування рецептур приготування колоїдних розчинів ще в античному світі.

Широкий інтерес, який виявляється до нанооб'єктів в останні роки, обумовлений принаймні трьома обставинами:

по-перше, методи нанотехнології дозволяють отримувати нові матеріали і пристрої з характеристиками, які значно перевищують їх сучасний рівень, що дуже важливо для інтенсивного розвитку багатьох галузей техніки, біотехніки, охорони навколишнього середовища, медицини, оборони тощо;

по-друге, нанотехнологія виявилася широким науковим напрямом, який об'єднує спеціалістів у галузях фізики, хімії, матеріалознавства, комп'ютерної техніки, економіки, соціології та ін.;

по-третє, розв'язання проблем нанотехнології виявило багато прогалин як у фундаментальних, так і в технологічних знаннях, що сприяло концентрації науково-інженерної діяльності в цьому напрямі.

*Наноструктурними* прийнято називати матеріали, основні структурні елементи яких (кристаліти, зерна, шари, волокна, пори) не перевищують 100 нм, принаймні в одному напрямі. До задач матеріалознавчих досліджень входить установлення різноманітних зв'язків між властивостями і структурою матеріалів з виявленням оптимальних наноструктур, що здійснюється в тісному зв'язку з технологією виготовлення і подальшою експлуатацією наноструктурних матеріалів.

Завдяки своїм унікальним властивостям наноструктурні матеріали займають провідне місце в сучасному матеріалознавстві. Серед них можна виділити декілька основних різновидів: консолідовані наноматеріали, нанонапівпровідники, нанополімери, фулерени і тубулярні наноструктури, нанопористі матеріали, нанобіоматеріали, супрамолекулярні структури.

До *консолідованих наноматеріалів* відносять компакти, плівки і покрит-

тя з металів, сплавів, сполук, які отримані методами порошкової технології, інтенсивної пластичної деформації, контрольованої кристалізації з аморфного стану та різними методами нанесення плівок і покриттів. Нанозерна цих матеріалів перебувають не в ізольованому стані або слабозв'язаному вигляді, а в консолідованому стані. Міцність прошарків між зернами в консолідованих наноматеріалах досить висока.

*Фулерени і тубулярні наноструктури* стали предметом багатьох досліджень починаючи з 1985 р., коли була відкрита нова форма вуглецю – кластери $C_{60}$ і $C_{70}$, названі *фулеренами*, та особливо з 1991 р., коли виявили вуглецеві нанотрубки в продуктах електродугового випаровування графіту.

*Нанонапівпровідники*, *нанополімери і нанобіоматеріали* можуть бути як в ізольованому, так і в частково консолідованому стані, утворюючи також гібридні матеріали.

*Нанопористі матеріали* характеризуються розмірами пор, як правило, менше 100 нм.

*Супрамолекулярні структури* – це наноструктури, які отримують у результаті так званого нековалентного синтезу з утворенням слабких (ван-дер-ваальсових, водневих та ін.) зв'язків між молекулами та їх ансамблями.

*Каталізатори* – також один з прикладів наноматеріалів, що давно досліджуються і широко застосовуються.

Таким чином, види наноматеріалів дуже відрізняються як за технологією виготовлення, так і за функціональним призначенням. Їх об'єднує тільки характерний малий розмір частинок, зерен, трубок, пор, що визначає структуру і властивості. Мінімальний розмір структурних елементів становить $(0{,}1\ldots1{,}0)\cdot 10^{-9}$ нм, тобто відповідає розмірам окремих атомів та молекул, максимальний розмір – 100 нм – встановлений умовно.

## 9.2. Вплив наноструктурного стану на властивості металів, сплавів і твердофазних сполук

Властивості наноматеріалів, у тому числі експлуатаційні характеристики, визначаються їх структурою. Основним елементом структури консолідованих наноматеріалів є зерно, або кристаліт. Як і у випадку звичайних дефектів у твердих тілах, для наноматеріалів розрізняють нульвимірні, одновимірні, двовимірні і тривимірні дефекти – відповідно вакансії і міжвузлові атоми, дислокації, поверхні поділу, нанопори.

У наноматеріалах навіть при температурах, близьких до температури плавлення, рівноважні точкові дефекти практично відсутні.

Наявність протяжних міжфазних границь у наноструктурних матеріалах призводить до виникнення численних дислокацій, інших дефектів і пов'язаних з ними міжзеренних напружень. Щільність міжфазних границь і дислокацій може досягати значної величини, наприклад для нанокристаліту розміром 7 нм вона становить близько $10^{19}$ см$^{-2}$.

Серед механічних властивостей наноматеріалів слід відмітити високі твердість і пластичність. При порівнянні властивостей цих матеріалів з мікрокристалічними аналогами привертає до себе увагу внесок граничних шарів. Так, модулі пружності $E$ і $G$ у наноматеріалів на 30 % нижчі, а твердість при температурах $(0{,}4\ldots0{,}5)t_{пл}$ в 2…7 разів вища, ніж у відповідних аналогів, твердість яких підлягає відомій залежності Холла–Петча

$$\mathrm{HV} = \mathrm{HV}_0 + kd^{-1/2},$$

де $\mathrm{HV}_0$ – твердість за Віккерсом монокристала; $k$ – коефіцієнт пропорціональності; $d$ – діаметр зерна.

Але за температури 20…25 °С пластична деформація при вдавлюванні індентора вже супроводжується дифузійним ковзанням, коли розмір зерен стає менше 10 нм, твердість знижується внаслідок збільшення внеску дифузійної рухомості приграничних шарів. Незважаючи на зниження, твердість наноструктурних матеріалів з розмірами зерен менше 10 нм у декілька разів перевищує твердість мікрокристалічних аналогів.

Як однофазні наноструктурні матеріали (мідь, паладій), так і багатофазні, що отримані кристалізацією з аморфного стану, відрізняються підвищеною міцністю; границя плинності більша в 2…3 рази, а тимчасовий опір у 1,5…8,0 разів вищий, ніж у відповідних аналогів.

Наноструктурні матеріали мають високі демпфірувальні властивості внаслідок різниці модулів пружності зерен і граничних шарів, пружні коливання поширюються неоднорідно і суттєво розсіюються.

Теплофізичні властивості наноструктурних і звичайних матеріалів відрізняються внаслідок різного впливу масштабного фактора (розміру зерна), а також кількості та стану граничних шарів. У порошкових і деформованих металевих сплавах після рекристалізаційного відпалу стан граничного шару максимально нерівноважний. При 20…25 °С з помітною швидкістю і повнотою розвиваються процеси рекристалізації і, як наслідок, змінюються властивості. У порошкових керамічних матеріалах властивості більш стійкі, оскільки для їх зміни потрібний відпал при 300…500 °С. Теплоємність наноструктурних сплавів при низьких температурах в 1,2…2,0 рази вища, ніж у відповідних аналогів, а при 20…25 °С дещо вища у зв'язку з високою теплоємністю граничного шару. Наноструктурні матеріали сильніше розширюються під час нагрівання внаслідок більш інтенсивного (в 1,5…2,5 разу) розширення граничного шару порівняно із зернами. У наноструктурної міді при розмірі зерен 8 нм коефіцієнт теплового розширення вдвічі більший, ніж у полікристалічної.

Питомий електроопір наноструктурних матеріалів вищий, ніж у відповідних аналогів, оскільки електрони провідності сильніше розсіюються на границях зерен. Так, у нанокристалічних міді, нікелю і заліза з розмірами зерен 100…200 нм питомий електроопір при 20 °С зростає відповідно на 15,

35 і 55 %. Зменшення діаметра зерен міді до 7 нм підвищує питомий електроопір у декілька разів.

Феромагнетизм у наноструктурних сплавів, які отримані з аморфних сплавів на основі заліза, виявляється незвичайно. Утворення нанокристалічної структури у сплавах $Fe_{81}Si_7B_{12}$ і $Fe_{60}Cr_{18}Ni_7Si_xB_{15-x}$ супроводжується підвищенням магнітної твердості. Коерцитивна сила від початкового значення 40 А/м для аморфного стану підвищується в 125…700 разів.

Також розроблені сплави з аморфно-кристалічною будовою, які мають комплекс властивостей магнітном'якого матеріалу. Сплав $Fe_{73,5}Cr_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ є одним з найкращих у цій групі. Після відпалу при 530…550 °С протягом 1 год початковий аморфний сплав набуває двофазної аморфно-кристалічної структури – зерна твердого розчину кремнію в залізі з розмірами 10…20 нм, які оточені аморфною оболонкою. При відпалі кремній концентрується в нанокристалах, а мідь, ніобій і бор – в аморфній фазі, вміст якої досягає 20…40 % (об.), товщина оболонки близько 1 нм (відповідає декільком атомним шарам). Сплави цього типу мають близьку до нуля магнітострикцію (як суму негативної магнітострикції нанокристалів і позитивної магнітострикції аморфної фази) і також малу константу магнітної кристалографічної анізотропії. Магнітні характеристики залежать у першу чергу від розміру зерен. Оптимальним є розмір 10…20 нм.

Слід відмітити надпластичність керамічних наноструктурних матеріалів. Завдяки їй досягається висока точність розмірів керамічних виробів дуже складної форми, які мають внутрішні порожнини і поверхні зі змінною кривизною. Надпластичність кераміки виявляється при розмірах зерен менше 100 нм. У двофазній кераміці ріст зерен пригнічується завдяки дисперсійному виділенню зерен другої фази. Факторами, що підвищують пластичність кераміки, є також висококутова дезорієнтація границь і наявність невеликої кількості міжзеренної аморфної фази. У наноструктурному стані деякі керамічні матеріали (наприклад, діоксид титану) деформуються вже при кімнатній температурі.

## 9.3. Методи отримання нанокристалічних порошків, компактних матеріалів і наноструктур

***Порошкові технології.*** Ресурсо- та енергозберігаючі, а також високоекологічні особливості порошкових технологій роблять їх дуже поширеними в сучасному виробництві. Під *порошком* розуміють сукупність індивідуальних стичних твердих тіл (або їх агрегатів) невеликих розмірів – від декількох нанометрів до тисячі мікрон. Для виготовлення наноматеріалів як первинну сировину використовують ультрадисперсні порошки, тобто частинки розміром не більше 100 нм, а також крупніші порошки, які отримані в умовах

інтенсивного подрібнення і складаються з дрібних кристалітів розміром, близьким до вказаних вище.

Подальші операції порошкової технології – пресування, спікання, гаряче пресування тощо – повинні забезпечити отримання зразка (виробу) заданих форм і розмірів з відповідною структурою і властивостями. Сукупність цих операцій часто називають *консолідацією*. Стосовно до наноматеріалів консолідація повинна, з одного боку, забезпечити практично повне ущільнення (тобто відсутність у структурі макро- і мікропор), а з іншого – зберегти наноструктуру, пов'язану з початковими розмірами ультрадисперсного порошку (тобто розмір зерен у спечених матеріалах повинен бути якомога менший, а саме менше 100 нм).

Методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів дуже різноманітні. Їх можна умовно поділити на хімічні і фізичні. Так, хімічні реакції відіграють значну роль при випаровуванні в середовищі реакційних газів. У той же час багато хімічних методів засновані на фізичних явищах (низькотемпературна плазма, лазерне випромінювання та ін.). Хімічні методи, як правило, більш універсальні і продуктивні, але керувати розмірами, складом і формою частинок легше під час використання фізичних методів, особливо конденсаційних. Далі розглядаються деякі з методів отримання ультрадисперсних порошків.

*Конденсаційний метод.* Цей метод найбільш відомий і вивчений. Розрізняють гомогенне і гетерогенне утворення зародків (кластерів). У першому випадку зародок виникає флуктуаційно і зміна вільної енергії Гіббса

$$\Delta F = -4\pi r^3 \Delta\mu/(3\Omega) + 4\pi r^2\sigma, \qquad (9.1)$$

де $r$ – радіус зародка; $\Omega$ – атомний (молекулярний) об'єм; $\sigma$ – поверхнева енергія; $\Delta\mu = kt\ln(p/p_0)$ – зміна хімічного потенціалу під час утворення зародка конденсацією з пари; $k$ – стала Больцмана; $t$ – температура; $p$, $p_0$ – тиск пари в системі і рівноважний тиск відповідно.

Перший доданок у виразі (9.1) відображає енергетичний виграш під час утворення зародка; другий – збільшення енергії в результаті утворення міжфазної поверхні. Мінімізація виразу (9.1), тобто $\partial\Delta F/\partial r = 0$, дозволяє оцінити радіус критичного зародка:

$$r_{кр} = 2\Omega\sigma/\Delta\mu. \qquad (9.2)$$

При $r < r_{кр}$ утворення зародків термодинамічно невигідне. Підстановка $\Delta\mu$ в цей вираз приводить до відомої формули Гіббса–Томпсона, що відображає вплив розміру частинок на тиск пари:

$$p = p_0\exp[2\sigma\Omega/(ktr)].$$

Аналіз виразів (9.1) і (9.2) дозволяє зробити висновок, що, змінюючи пересичення системи (збільшуючи або знижуючи тиск пари, наприклад,

шляхом варіювання температури процесу), можна регулювати $r_{кр}$ і добиватися потрібного розміру наночастинок порошків. Уводячи сторонні поверхні в простір випаровування, яке відбувається в нейтральних газах, можна провокувати гетерогенне зародкотворення, для якого висота потенціального бар'єра утворення критичного зародка нижча в порівнянні з об'ємною гомогенною конденсацією.

Наночастинки можуть бути одержані і шляхом кристалізації з емульсій. Але основний недолік цих методів синтезу – утворення крупних агрегатів. Щоб уникнути агломерування, осадження проводять у гетерогенних середовищах, використовуючи стабілізацію поверхнево-активними речовинами полімерного типу, за допомогою яких вдається, наприклад, одержувати частинки $ZrO_2$ розміром менше 10 нм.

Конденсаційний метод був використаний в установці Глейтера (рис. 9.1), в якій отримання ультрадисперсного порошку в атмосфері розрідженого інертного газу поєднується з вакуумним пресуванням. Конденсовані на поверхні охолоджуваного обертового циліндра наночастинки знімаються спеціальним скребком *5* і збираються в прес-формі *2* попереднього пресування (тиск до 1 ГПа), а потім у спеціальній прес-формі *1* компактуються при вищому (до 3…5 ГПа) тиску.

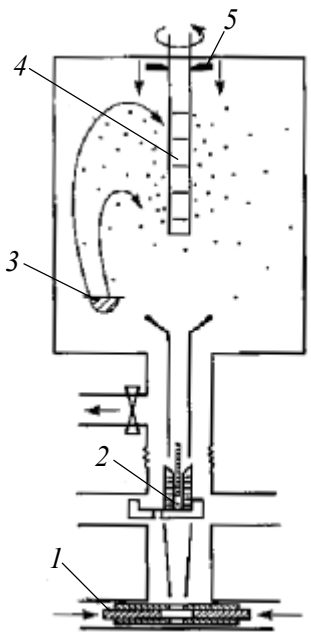



Рис. 9.1. Схема установки Глейтера:
*1* – вузол компактування при високому тиску; *2* – вузол попереднього пресування; *3* – випарник; *4* – обертовий колектор, що охолоджується рідким азотом; *5* – скребок

Продуктивність установки Глейтера невелика і лімітується переважно невисокими швидкостями випаровування. На рис. 9.2 показана схема установки для отримання ультрадисперсних порошків оксидів та інших сполук (нітридів, карбідів і т. д.) методом конденсації з використанням прекурсорів (вихідних речовин) металоорганічних сполук. Малопродуктивне випаровування твердих об'єктів замінюється в даному випадку розкладанням термічно маломіцних металоорганічних сполук типу тетраізопропілтитану або тетратретбутилцирконію. Як випарник тут використовується трубчастий реактор. До нього подається газова суміш прекурсору і нейтрального газу (носія), і відбувається гетерогенне утворення наночастинок. Ця суміш з випарника виноситься в робочу камеру і конденсується на охолоджуваному обертовому циліндрі, звідки зчищається скребком у спеціальний колектор. Установки такого типу використовуються в промисловому масштабі (напри-

клад, американською фірмою "Nanophase Technologies Corporation") для отримання ультрадисперсних порошків $A1_2O_3$, $Fe_2O_3$, $TiO_2$, $CeO_2$, $Cr_2O_3$, $ZnO$, $In_2O_3$, $Y_2O_3$ і $ZrO_2$ з продуктивністю приблизно до 20 г/год. Ця продуктивність визначається в основному необхідними розмірами ультрадисперсних порошків.

Конденсаційні методи забезпечують виготовлення ультрадисперсних порошків з розміром частинок до декількох нанометрів, але тривалість процесу отримання таких об'єктів (і відповідно вартість) досить велика. За бажанням споживачів на поверхню порошку можна нанести тонкі полімерні плівки, що запобігають агломерації і корозійній дії.

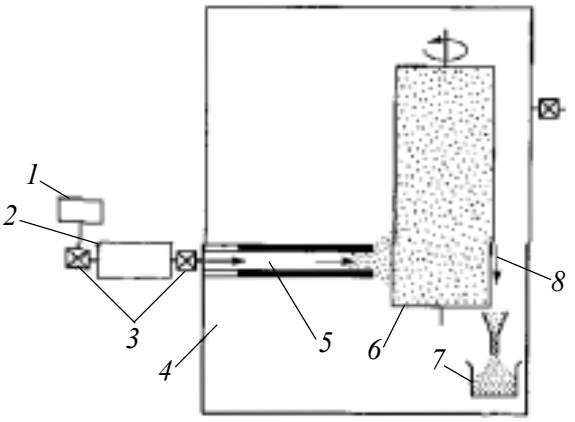



Рис. 9.2. Схема установки для отримання ультрадисперсних порошків оксидів:
*1* – підведення газу-носія; *2* – джерело прекурсору; *3* – регулюючі клапани; *4* – робоча камера (тиск газу 1…50 Па); *5* – трубчастий реактор; *6* – охолоджуваний обертовий циліндр; *7* – колектор; *8* – скребок

*Високоенергетичне подрібнення. Механохімічний синтез.* Подрібнення – це типовий приклад технологій типу "зверху вниз". У млинах, дезінтеграторах, атриторах та інших диспергуючих установках подрібнення відбувається шляхом роздавлювання, розколювання, розрізання, стирання, розпилювання, удару або в результаті комбінації цих дій. На рис. 9.3 показані схеми атритора (***а***), в якому при обертанні подрібнюваної шихти і куль поєднуються ударна та стираюча дії, і вібраційного млина (***б***), конструкція якого забезпечує високу швидкість руху куль і частоту ударів. Для провокування руйнування процес подрібнення часто проводиться в умовах низьких температур. На його ефективність впливає співвідношення маси куль і подрібнюваної суміші, яке звичайно підтримується в інтервалі від 5:1 до 40:1.

Забезпечуючи прийнятну продуктивність, подрібнення, проте, не приводить до отримання дуже тонких порошків, оскільки існує деяка межа подрібнення, що відповідає досягненню своєрідної рівноваги між процесом руйнування частинок та їх агломерацією. Навіть при подрібненні крихких матеріалів розмір одержуваних частинок звичайно не нижче 100 нм; частинки складаються з кристалітів розміром не менше 10…20 нм. Слід зазначити, що в процесі подрібнення практично завжди відбувається забруднення продукту матеріалом куль і футерівки, а також киснем.

У практиці отримання наноматеріалів подібні установки (див. рис. 9.3) часто використовуються для операцій механохімічного синтезу, коли високоенергетичне диспергування поєднується з утворенням сплавів і сполук у результаті хімічних реакцій. Останні відбуваються при взаємодії початкових порошків або в результаті насичення з газової фази, а також при різних змішаних варіантах. Утворення сполук і сплавів в умовах механохімічного синтезу пов'язують як з інтенсивною генерацією нових поверхонь і глибоким перемішуванням (що забезпечує інтенсифікацію дифузійних процесів), так і з розупорядкуванням кристалічної структури реагентів (що є також дуже важливим чинником у процесах утворення сплавів і сполук при температурах, нижчих від необхідних для звичайного синтезу). Екзотермічний характер багатьох реакцій обумовлює спонтанний розвиток процесів, що також може впливати на перебіг механохімічного синтезу.

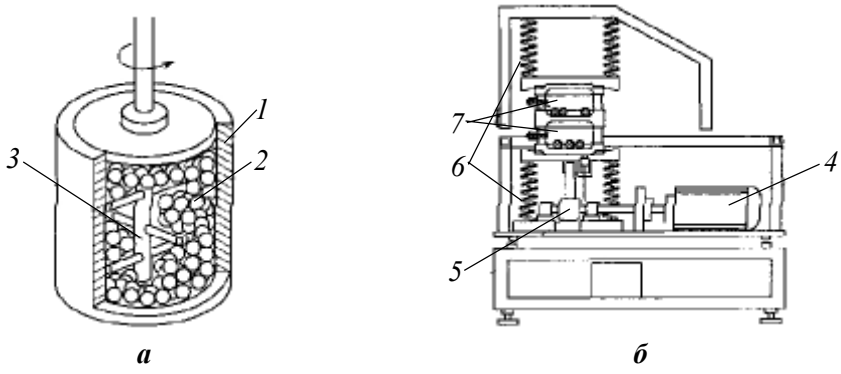



Рис. 9.3. Схеми установок для подрібнення:
*1* – корпус; *2* – кулі; *3* – обертова крильчатка; *4* – двигун; *5* – вібратор; *6* – пружини; *7* – барабани з кулями і подрібнюваною шихтою

Методом механохімічного синтезу отримані ультрадисперсні порошки багатьох тугоплавких сполук (TiN, TiC, $TiB_2$, ZrN, NbC та ін.) і композиційних складів типу $Al_2O_3$ + Fe(Ni, Cr), зафіксовано також утворення пересичених твердих розчинів у системах Fe–Cu, Fe–Ni, Fe–Ti, Fe–Al, W–Cu, Ni–Al та ін.

Високоенергетичне подрібнення і механохімічний синтез можуть забезпечити отримання ультрадисперсних порошків різного складу в широких масштабах, але чистота одержуваних продуктів не завжди буває високою і мінімальний розмір частинок (кристалітів) також обмежений.

*Плазмохімічний синтез.* Синтез у низькотемпературній плазмі здійснюють при високих температурах (до 6000…8000 К), що забезпечує високий рівень пересичення, великі швидкості реакцій і конденсаційних процесів. Використовуються дугові плазмотрони та високо- і надвисокочастотні (НВЧ) генератори плазми. Дугові апарати продуктивніші і доступніші, проте НВЧ-

установки забезпечують отримання тонших і чистіших порошків. Схема такої установки наведена на рис. 9.4. Як початкові продукти для плазмохімічного синтезу використовуються хлориди металів, металеві порошки, кремніє- і металоорганічні сполуки.

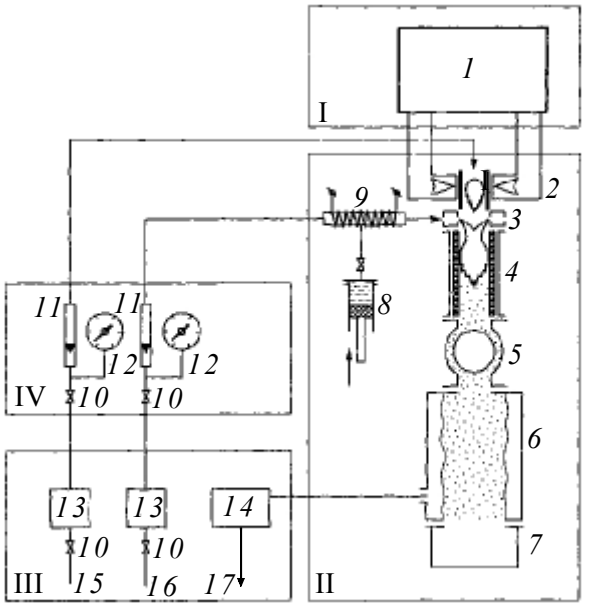



Рис. 9.4. Схема НВЧ-установки плазмохімічного синтезу:

I, II, III – відповідно силове, основне технологічне та допоміжне технологічне устаткування; IV – блок керування; *1* – мікрохвильовий генератор; *2* – плазмотрон; *3* – пристрій введення реагентів; *4* – реактор; *5* – теплообмінник; *6* – фільтр; *7* – збірник порошку; *8* – дозатор реагентів; *9* – випарник; *10* – вентилі; *11* – ротаметри; *12* – манометри; *13* – система очищення газів; *14* – скрубер; *15* – уведення плазмотвірного газу; *16* – уведення газуносія; *17* – виведення газів

Плазмохімічна технологія забезпечує масштабне отримання ультрадисперсних порошків тугоплавких металів (W, Mo), сполук (TiN, A1N, $A1_2O_3$, SiC, $Si_3N_4$, Ti(C, N) та ін.), а також композиційних об'єктів типу $Si_3N_4$ + SiC, $TiB_2$ + TiN тощо. Особливості плазмохімічного синтезу (неізотермічність процесу, можливість коагуляції частинок тощо) обумовлюють у більшості випадків досить широкий розподіл одержуваних частинок за розмірами.

*Синтез в умовах ультразвукової дії.* Цей метод відомий як сонохімічний синтез, в основі якого лежить ефект кавітації мікроскопічних бульбашок. При кавітації, як відомо, в малому об'ємі розвиваються аномально високий тиск (до 50…100 МПа) і висока температура (до 3000 К і вище), а також досягаються величезні швидкості нагрівання й охолоджування (до $10^{10}$ К/с). В умовах кавітації бульбашка стає ніби нанореактором. З використанням екстремальних умов усередині кавітаційних бульбашок одержано багато нанокри-

сталічних (аморфних) металів, сплавів і тугоплавких сполук (наприклад, наночастинки Fe, Ni, Co та їх сплавів з карбонілів, нанооксид Zr тощо).

*Електричний вибух дроту.* При пропусканні через відносно тонкий дріт імпульсів струму густиною $10^4…10^6$ А/мм$^2$ відбувається вибухове випаровування металу з конденсацією його пари у вигляді частинок різної дисперсності. Залежно від виду навколишнього середовища може відбуватися утворення металевих частинок (інертні середовища) або оксидних (нітридних) порошків (окиснювальні або азотні середовища). Необхідний розмір частинок і продуктивність процесу регулюються параметрами розрядного контуру і діаметром дроту. Форма наночастинок переважно сферична, розподіл частинок за розмірами нормально-логарифмічний, але достатньо широкий. Для наночастинок розміром 50…100 нм таких металів, як Al, Cr, Fe і Ni, продуктивність установки складає 50…200 г/год при енерговитратах до 25…50 кВт·год/кг. Нанопорошки оксидів ($Al_2O_3$, $TiO_2$, $ZrO_2$, $MgAl_2O_4$ та ін.) також можуть бути виготовлені, причому після седиментаційної обробки розмір частинок може бути дуже малим (20…30 нм).

Розглянуті вище в загальному вигляді деякі з методів отримання нанопорошків потребують деталізації. Вибір оптимального методу повинен ґрунтуватися на вимогах, що ставляться до нанопорошку і наноматеріалу, з урахуванням економічних та екологічних міркувань.

*Методи консолідації.* Практично всі відомі в порошковій технології методи: пресування і спікання, різні варіанти гарячого пресування, гаряче екструдування тощо – застосовні і до ультрадисперсних порошків. В установках, подібних до зображеної на рис. 9.1, незважаючи на використання досить високого тиску пресування (до 2…5 ГПа), навіть у вакуумі і при невеликій висоті зразків (до 1 мм) вдається одержати зразки пористістю не менше 10…15 %. Для ультрадисперсних порошків характерна низька ущільнюваність під час пресування внаслідок значного впливу характеристик тертя між частинками. У технології пресування нанопорошків при кімнатних температурах ефективне застосування ультразвукових коливань, які після зняття навантаження під час пресування зменшують пружну післядію і дещо підвищують відносну щільність спресованих виробів, розширюючи можливості виготовлення втулок та виробів інших форм.

Для усунення залишкової пористості необхідна термічна обробка спресованих зразків – спікання. Проте звичайні режими спікання порошкових об'єктів не дозволяють зберегти початкову наноструктуру. Процеси росту зерен (рекристалізація) та ущільнення при спіканні (усадка) є дифузійноконтрольованими та відбуваються паралельно, накладаючись один на одного. Тому забезпечити високу швидкість ущільнення з одночасним запобіганням рекристалізації нелегко.

Таким чином, використання високоенергетичних методів консолідації,

які допускають застосування високих статичного і динамічного тисків та помірних температур, дозволяє певною мірою затримати ріст зерен.

Звичайні режими пресування і спікання ультрадисперсних порошків можуть використовуватися для отримання наноструктурних пористих напівфабрикатів, що потім для повної консолідації піддаються операціям обробки тиском. Так, мідні порошки, одержані конденсаційним методом, з розміром частинок близько 35 нм з оксидною ($Cu_2O$) плівкою товщиною 3,5 нм після пресування при тиску 400 МПа і неізотермічного спікання у водні до 230 °С (швидкість нагрівання 0,5 °С/хв) набувають відносної щільності 90 % з розміром зерна 50 нм. Подальша гідростатична екструзія приводить до отримання безпористих макрозразків, що мають високі міцність і пластичність (границя плинності при стисненні дорівнює 605 МПа, відносне подовження 18 %).

***Інтенсивна пластична деформація.*** Формування наноструктури масивних металевих зразків може бути здійснено методом інтенсивної пластичної деформації. В основі цього методу лежить формування сильно фрагментованої і дезорієнтованої структури зі збереженням ознак рекристалізованого аморфного стану внаслідок великих деформацій. Для досягнення великих деформацій матеріалу застосовуються різні методи: кручення під квазігідростатичним тиском, рівноканальне кутове пресування, прокатування, всебічне кування. Використання інтенсивного пластичного деформування дозволяє поряд зі зменшенням середнього розміру зерен виготовляти масивні зразки з практично безпористою структурою матеріалу, чого не вдається досягти компактуванням високодисперсних порошків.

У процесі деформування підвищується щільність дислокацій, подрібнюються зерна, зростає концентрація точкових дефектів і дефектів упаковки. Сукупність цих змін сприяє утворенню специфічної мікроструктури. Основні закономірності її формування визначаються поєднанням параметрів початкового структурного стану матеріалу, конкретними умовами та механікою процесу деформування. За інших рівних умов основна роль у формуванні структури і властивостей матеріалу належить механіці процесу деформування: якщо вона забезпечує однорідність пружного і деформованого станів по всьому об'єму матеріалу, то деформація найбільш ефективна.

На рис. 9.5 показані дві схеми інтенсивної пластичної деформації: обертання під високим тиском (***а***), коли дископодібний зразок поміщають у матрицю і стискають обертовим пуансоном, і рівноканальне кутове пресування (***б***), коли зразок деформується за схемою простого зсуву й існує можливість повторної деформації за різними схемами (рис. 9.6).

При обертанні під високим тиском ступінь деформації звичайно регулюється числом обертів. При деформуванні обертанням і рівноканальним кутовим пресуванням розмір зерен наноматеріалів становить близько 100 нм.

Основною особливістю структури наноматеріалів, отриманих деформаційними методами, є нерівноважні границі зерен – джерело великих пружних напружень. Іншим джерелом напружень є потрійні стики зерен.

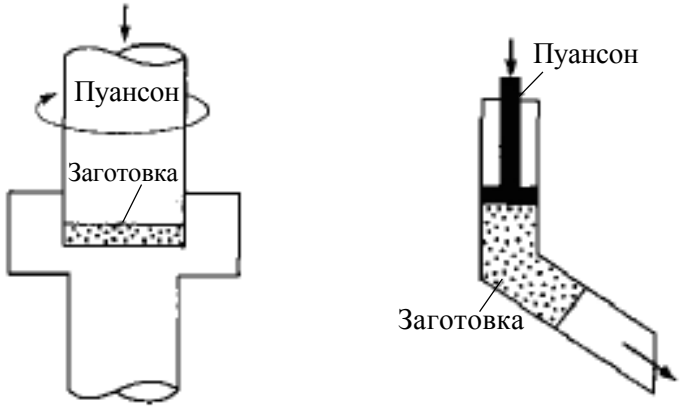



Рис. 9.5. Схеми інтенсивної пластичної деформації

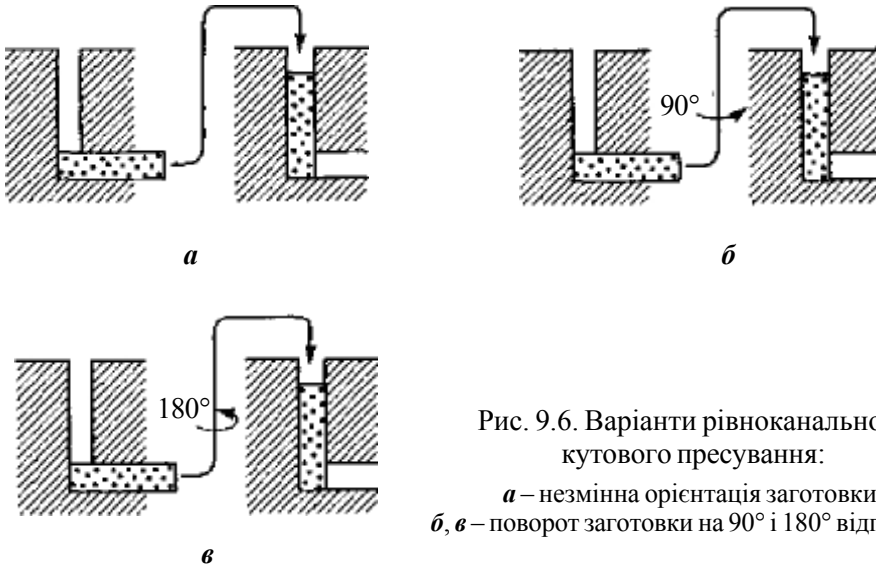



Рис. 9.6. Варіанти рівноканального кутового пресування:
***а*** – незмінна орієнтація заготовки;
***б***, ***в*** – поворот заготовки на 90° і 180° відповідно

Схеми інтенсивної пластичної деформації можуть бути використані також для пресування металевих порошків. Металеві багатошарові нанокомпозити типу Cu–Nb і Cu–Ag виготовляються багатоступеневою обробкою тиском (холодне волочіння з екструзією, гаряче плющення або екструзія з подальшими операціями холодного плющення та ін.). Товщина волокон або шарів у нанокомпозитах Cu–Nb може становити 10…100 нм.

***Контрольована кристалізація з аморфного стану.*** Як відомо, багато з елементів, металевих сплавів і сполук (наприклад, Si, Se, сплави Fe, Ni, Al, Zr тощо) можуть перебувати в аморфному стані, тобто характеризуються тільки близьким порядком розташування атомів.

Методи отримання аморфних матеріалів досить різноманітні і добре розроблені в різних варіантах: конденсація з газової фази, гартування з рідкого стану, іонна імплантація, високоенергетичне подрібнення та ін. Якщо аморфні матеріали піддавати контрольованому рекристалізаційному відпалу, управляючи процесами зародження і росту кристалітів, то можна одержати практично безпористі наноматеріали з кристалітами невеликого розміру (близько 10…20 нм і менше).

Залежно від умов відпалу з рідкого стану є три типи наноструктур: повна кристалізація безпосередньо в процесі гартування з розплаву та утворення одно- або багатофазної структури (як звичайної полікристалічної, так і наноструктури); неповна кристалізація в процесі відпалу розплаву та утворення аморфно-кристалічної структури; відпал з розплаву до утворення аморфного стану, який трансформується в наноструктуру тільки при подальшій термічній обробці.

Для переробки отримуваних аморфних порошків, наприклад, газовим розпилюванням рідких розплавів використовують прийоми гарячої обробки тиском.

***Технологія плівок і покриттів.*** Ці методи універсальні стосовно складу наноматеріалів, які можуть бути виготовлені практично безпористими в широкому діапазоні розмірів зерен, починаючи від 1…2 нм і більше. Єдине обмеження – це товщина плівок і покриттів – від декількох часток мікрона до сотень мікрон. Використовуються як фізичні, так і хімічні методи осадження, а також електроосадження і деякі інші прийоми. Поділ методів осадження на фізичні і хімічні умовний, оскільки багато фізичних прийомів включають у себе хімічні реакції, а хімічні методи стимулюються фізичним впливом.

Осадженням на холодну або гарячу поверхню підкладки отримують плівки і покриття, тобто безперервні шари нанокристалічного матеріалу. У цьому способі утворення наночастинок відбувається безпосередньо на поверхні підкладки. Завдяки формуванню компактного шару нанокристалічного матеріалу немає потреби в пресуванні.

Осадження на підкладку може відбуватися з парів, плазми або з колоїдних розчинів. При осадженні з парів метал випаровується у вакуумі, в атмосфері кисню або азоту, а потім пари металу або утвореної сполуки (оксиду, нітриду) конденсуються на підкладці. Розмір кристалітів плівки можна регулювати зміною швидкості випаровування і температури підкладки.

При осадженні з плазми для підтримання електричного розряду застосовують інертний газ. Безперервність і товщину плівки, розміри кристалітів

у ній можна регулювати змінюванням тиску газу і параметрів розряду. Як джерело металевих іонів під час осадження з плазми застосовують металеві катоди, які забезпечують високий ступінь іонізації (від 30 до 100 %); кінетична енергія іонів становить від 10 до 200 еВ, а швидкість осадження – до 3 мкм/хв.

Основний недолік іонно-плазмового дугового розпилювання – утворення дрібних крапель металу внаслідок часткового плавлення катода і можливість їх потрапляння в осаджувані плівки. Цього недоліку позбавлене магнетронне розпилювання, яке є різновидом іонно-плазмового осадження. Даний метод дозволяє використовувати катоди не тільки з металів і сплавів, але і з різних сполук, а також знижувати температуру підкладки на 100…200 К і більше. Це розширює можливості отримання аморфних і нанокристалічних плівок. Однак ступінь іонізації, кінетична енергія іонів і швидкість осадження при магнетронному розпилюванні нижчі, ніж при використанні плазми електродугового розряду.

На рис. 9.7 зображена схема установки магнетронного розпилювання з мішенню прямокутної форми, на поверхні якої в районі входу і виходу магнітних силових ліній виникає "доріжка розпилювання". Напилювані підкладки (на схемі не показані) розташовані над мішенню і для досягнення рівномірності плівок за складом і структурою обертаються.

Набуває поширення метод газотермічного напилення наноструктурних покриттів. Як сировина використовуються різні оксидні ($Al_2O_3$–$TiO_2$, $Al_2O_3$–$ZrO_2$, $Cr_2O_3$–$TiO_2$, $ZrO_2$–$Y_2O_3$ та ін.) і карбідні (WC–Co, $Cr_3C_2$–Ni та ін.) композиційні нанопорошки. Схема установки для газотермічного напилення твердосплавних порошків з використанням киснево-вуглецевих газових сумішей показана на рис. 9.8. Перед напиленням початкові порошки обробляють у високоенергетичних подрібнювальних агрегатах, а потім для поліпшення сипучості піддають агломерації – змішуванню з пластифікатором та обкатці. У результаті одержують округлі частинки розміром 10…50 мкм. Остання операція забезпечує достатню швидкість надходження агломерова-

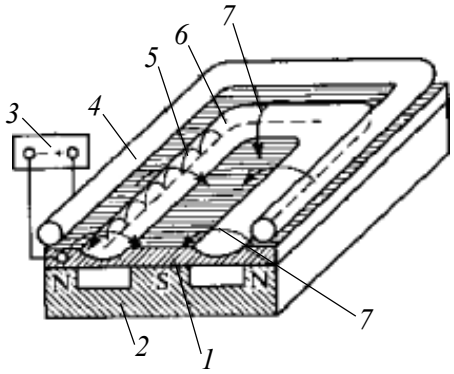



Рис. 9.7. Схема установки магнетронного розпилювання:

*1* – катод-мішень; *2* – постійний магніт; *3* – джерело живлення; *4* – анод; *5* – траєкторія руху електронів; *6* – зона (доріжка) розпилювання; *7* – силові лінії напруженості магнітного поля

них сфероїдів у плазмовий струмінь. Температура струменя досить висока (приблизно 3000 К і вище), але високі швидкості газового потоку (близьо 2000 м/с) призводять до короткочасного перебування наноструктурних частинок у високотемпературному інтервалі. Це утруднює процес формування покриттів. Розмір нанокристалітів звичайно збільшується від 30…40 до 200 нм, але показники твердості і зносостійкості таких покриттів перевищують ті ж самі для звичайних покриттів в 1,3…2,0 рази.

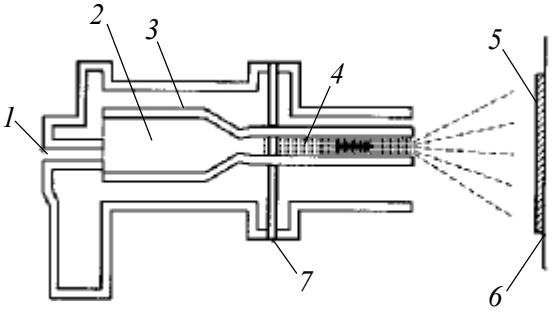



Рис. 9.8. Схема установки газотермічного напилення:
*1* – ввід газових сумішей; *2* – змішувач; *3* – система охолодження; *4* – плазмовий струмінь; *5* – покриття; *6* – підкладка; *7* – ввід порошку

## 9.4. Методи дослідження

***9.4.1. Сканувальна зондова мікроскопія*** включає в себе тунельну та атомно-силову мікроскопію.

*Сканувальний тунельний мікроскоп* (*СТМ*) був розроблений Г. Бінінгом і Г. Рорером у 1981 р., а в 1986 р. їм була присуджена Нобелівська премія.

Властивості поверхні зразків вивчаються шляхом прикладання невеликої напруги (0,01…10,00 В) і реєстрації тунельного струму в зазорі (приблизно декілька атомних діаметрів) між тонкою голкою (тунельним зондом) і досліджуваною поверхнею. Значна залежність тунельного струму від відстані (при зміні зазору на одну десяту нанометра струм змінюється в 10 разів) забезпечує високу чутливість мікроскопа. Отримані результати характеризують топографію, хімічні й електронні властивості поверхні. Схема роботи СТМ наведена на рис. 9.9.

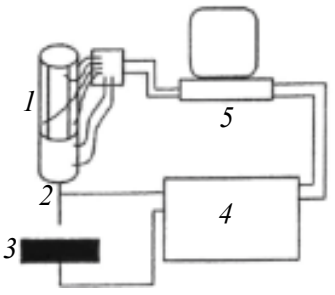



Рис. 9.9. Схема сканувального тунельного мікроскопа:
*1* – п'єзокерамічний сканер; *2* – тунельний зонд; *3* – зразок; *4* – електронна схема для підтримання напруги і тунельного струму між зразком і зондом; *5* – комп'ютерна система реєстрації й керування

До складу СТМ входить п'єзокерамічний сканер, що змінює свої геометричні розміри за *xyz*-напрямками при прикладанні електричної напруги до тунельного зонда з вольфраму, платино-іридієвого сплаву, вуглецю або з інших матеріалів. Як зонд використовують загострені голки радіусом при вершині близько 10 нм. Сканувальний механізм дозволяє переміщати зонд у трьох вимірах з високою точністю і на відстані до декількох міліметрів. Тонке сканування забезпечує переміщення зонда або зразка з точністю до часток нанометра на десятки мікрон.

Вимірювання можуть проводитися як на повітрі, так і у вакуумі або в інертних середовищах. Після підведення зонда до поверхні на відстань декілька десятих від нанометра тунельний струм набуває значення біля наноампера, при цьому електронна схема зі зворотним зв'язком дозволяє стабілізувати цю величину, змінюючи напругу на *z*-секції п'єзосканера, тобто піднімаючи або опускаючи зонд на поверхню зразка. Подаючи лінійно змінювану напругу на *x*- або *y*-секцію п'єзосканера і замірюючи переміщення зонда по вертикалі, можна просканувати ділянку поверхні й отримати топографічне зображення.

За допомогою сканувального тунельного мікроскопа можна не тільки проводити мікроскопічні дослідження з докладною атестацією поверхневої структури, але і переміщувати зондом окремі атоми по поверхні, тобто здійснювати модифікування поверхні. Застосування СТМ дозволяє проводити дослідження окремих атомів і молекул, нанокластерів, спостерігати процеси перебудови поверхні, адсорбції і десорбції на атомно-молекулярному рівні. Крім електронного розподілу, СТМ дозволяє також вимірювати спектри коливання молекул.

Сканувальний тунельний мікроскоп – перший прилад, завдяки якому можливості нанотехнологічних досліджень були суттєво розширені. Проте і в СТМ є недолік: за його допомогою можна вивчати тільки матеріали, що проводять електричний струм.

*Атомно-силовий мікроскоп* (*АСМ*) був розроблений Г. Бінінгом у 1986 р. Такий сканувальний прилад вимірює не тунельний струм, а силу зв'язку між атомами речовини. Схеми роботи сканувальних силових мікроскопів наведені на рис. 9.10.

Сканування за допомогою зонда реєструє варіації силової взаємодії кінця голки з досліджуваною поверхнею. Голка розташована на кінці спеціальної консольної балки (кантилевера), яка здатна вигинатися під впливом невеликих сил взаємодії вандерваальсового типу, що виникають між вершиною голки і досліджуваною поверхнею. Деформація кантилевера реєструється за допомогою чутливих датчиків, що дає можливість після відповідних дій відтворити з високим розрізненням топографію досліджуваної поверхні.

Підведення зонда на необхідну відстань до поверхні і сканування здійснюються так само, як і в СТМ, п'єзокерамічним *xyz*-транслятором *1*, причому вертикальне переміщення зонда реєструється за допомогою оптичної системи, в якій лазерний промінь відбивається від дзеркала *5* і потрапляє на фотодіод *6* (див. рис. 9.10,***а***), або за допомогою тунельного зонда *7*, який змонтований над пружиною (див. рис. 9.10,***б***).

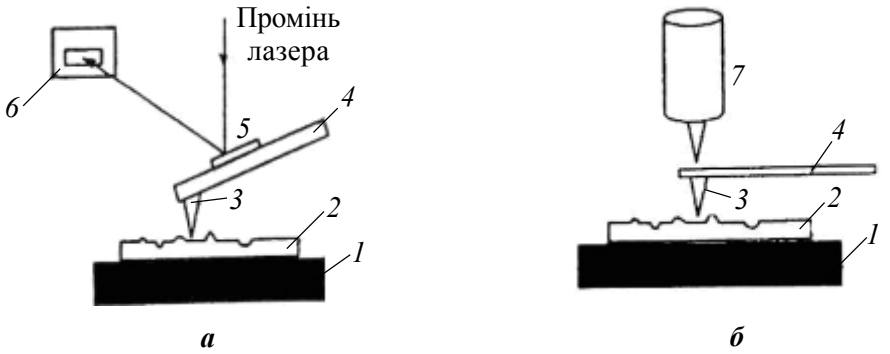



Рис. 9.10. Схеми атомно-силових мікроскопів:
*1* – п'єзокерамічний транслятор; *2* – поверхня зразка; *3* – голка; *4* – кантилевер; *5* – дзеркало; *6* – фотодіод; *7* – тунельний зонд

Атомно-силова мікроскопія виявилася настільки ефективною, що на її основі були створені інші специфічні методики, які дозволяють отримувати не тільки картини рельєфу поверхні, але і багато інших показників. У даний час найбільш розповсюджені такі різновиди АСМ:

1. *Магнітно-силовий мікроскоп* (*МСМ*). Зонд використовує намагнічене вістря. Його взаємодія з поверхнею зразка дозволяє реєструвати магнітні мікрополя і зображати їх як карти намагніченості. Схема дії МСМ подана на рис. 9.11, де стрілки показують орієнтацію магнітних моментів на поверхні зразка, а схема механічної системи МСМ – на рис. 9.12.

Кантилевер розміщується над зразком. Магнітна сила $F$, що діє на зразок, приводить до прогину кантилевера і вертикального переміщення голки. Відповідно до закону Гука це переміщення визначається механічною жорсткістю кантилевера зі значенням 0,1…10,0 нм$^{-1}$. Прогин кантилевера фіксується за допомогою датчика переміщень. Найбільш розповсюджений оптичний датчик реєструє кутові переміщення світлового променя, що відбивається від

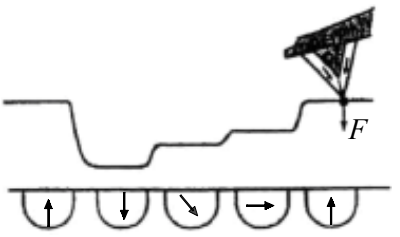



Рис. 9.11. Схема дії магнітно-силового мікроскопа

поверхні кантилевера, а зміна положення відбитого променя, яка свідчить про прогин кантилевера, визначається з допомогою двосекційного фотодетектора за різновісною схемою. Результати вимірювань після комп'ютерної обробки являють собою тривимірне зображення поверхні.

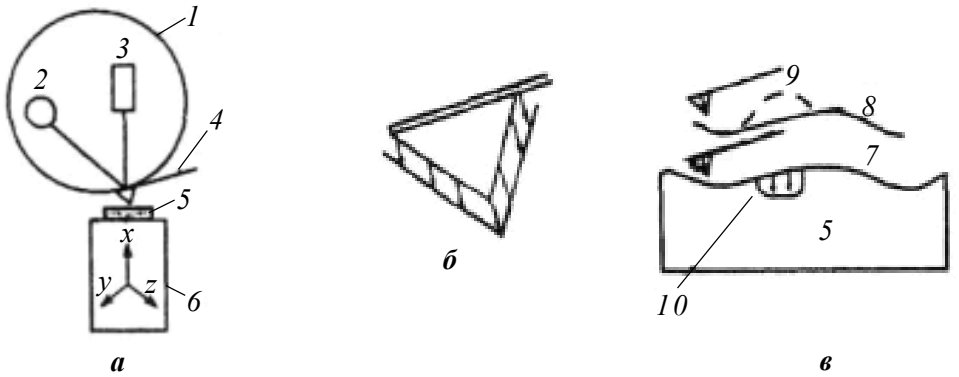



Рис. 9.12. Елементи механічної системи магнітно-силового мікроскопа:

***а*** – схема механічної системи МСМ; ***б*** – голка кантилевера з феромагнітним покриттям; ***в*** – траєкторія руху вістря; *1* – датчик малих переміщень; *2* – фотодетектор; *3* – лазер; *4* – кантилевер; *5* – зразок; *6* – п'єзосканер; *7*, *8* – траєкторії під час реєстрації профілю поверхні і запису магнітного профілю; *9* – відхилення від обраної траєкторії в результаті взаємодії мікровістря з магнітним доменом зразка; *10* – магнітний домен

Магнітно-силовий мікроскоп застосовується для дослідження тонких плівок, нанокластерів, нанокомпозитів і наноструктур, магнітних носіїв інформації, для оптимізації магнітного запису. Такий метод дозволяє побачити окремі магнітні області і домени з розмірами від декількох до десятків нанометрів.

2. *Електросиловий мікроскоп.* У ньому вістря і зразок розглядаються як конденсатор і вимірюється ємність уздовж поверхні зразка.

3. *Сканувальний тепловий мікроскоп* реєструє розподіл температури по поверхні зразка. Його розрізнення досягає близько 50 нм, оскільки в менших масштабах така макроскопічна характеристика речовини, як температура, не застосовується.

4. *Сканувальний фрикційний мікроскоп* "дряпає" поверхню, складаючи карту сил тертя.

5. *Магніторезонансний мікроскоп* дозволяє отримувати зображення спінів окремих електронів під час відстежування реакції поверхні на швидкозмінюване магнітне поле.

6. *Атомно-силовий акустичний мікроскоп* дозволяє дуже точно виміряти модуль Юнга в кожній точці як м'яких, так і твердих зразків.

Одним з недоліків АСМ є неможливість вивчати глибинну структуру зразка: зонд ковзає на поверхні і не може проникнути всередину. Однак і це обмеження вдалося обійти – за допомогою тривимірного *атомно-зондового томографа*, який сканує невелику ділянку, потім "вищипує" шар товщиною в один атом і сканує ділянку знову. При цьому записуються параметри кожного нового атома.

7. *Сканувальний оптичний мікроскоп ближнього поля* за принципом дії є тунельним мікроскопом, тільки як зонд у ньому застосовується дуже тонка "прозора голка" з оптоволокна, а замість тунельного струму реєструється зміна характеристик лазерного променя, що проходить по ній. Розрізнення такого мікроскопа досягає 50 нм, що на порядок перевищує розрізнення звичайного оптичного мікроскопа.

***9.4.2. Високорозрізнювальна просвічувальна електронна мікроскопія.*** Для вивчення тонких особливостей структури наноматеріалів застосовують високорозрізнювальні просвічувальні електронні мікроскопи з прискорювальною напругою не менше 200 кВ, що дозволяє отримувати розрізнення по точках не менш 0,19 нм.

Визначення розмірів кристалітів (зерен) з використанням дифракції електронного пучка зі спеціально підготовленою фольгою або наночастинками проводиться при зміні контрасту як у світлому (амплітудний контраст), так і в темному полі (фазовий контраст). Високе розрізнення дозволяє також отримувати зображення атомних площин з характерною смугастою структурою і виявленням дислокацій та інших дефектів.

Важливим є отримання інформації про склад і кристалічну будову зразків, що досягається мікродифракційними дослідженнями, а також реєстрацією рентгенівського випромінювання, яке збуджується взаємодією електронного пучка зі зразком.

Мікродифракція і рентгенівський аналіз давно застосовуються в електронній мікроскопії, але в останні роки розвиваються тонкі методи так званої *аналітичної електронної мікроскопії*, наприклад реєстрація та аналіз енергетичних утрат електронів первинного пучка (спектроскопія електронів, що втратили енергію). За рахунок зменшення діаметра пучка і підвищення чутливості детекторів удається досягати просторового розрізнення біля 0,5 нм з границею детекції близько 100 атомів. Це відкриває нові перспективи аналізу сегрегацій на міжкристалічних границях у наноматеріалах.

***9.4.3. Сканувальна електронна мікроскопія високого розрізнення.*** У сканувальних електронних мікроскопах високого розрізнення зображення рельєфу поверхні отримують у результаті сканування пучком електронів поверхні зразка. Звичайні сканувальні (растрові) електронні мікроскопи через невелике розрізнення (3,0…3,5 нм) придатні для дослідження наноматеріалів в обмеженому об'ємі. Використання спеціальних катодів з польовою

емісією значно підвищує ефективність отримання якісних зображень з розрізненням 1,0…1,5 нм, що важливо при фактографічному дослідженні особливостей руйнування наноматеріалів. Суттєво зростають можливості побудови карт розподілу елементів під час роботи з енергодисперсійними рентгенівськими спектрометрами.

***9.4.4. Наноіндентор.*** Для дослідження механічних властивостей різних матеріалів у нанометровому діапазоні широко застосовують спеціальний метод визначення мікротвердості речовини – *наноіндентування.* У сучасних наноінденторах використовують принцип, який полягає в неперервній реєстрації мікронавантаження і переміщення індентора відносно досліджуваної поверхні.

Наноіндентори дозволяють отримувати інформацію про твердість поверхневих шарів (до декількох нанометрів) у широкому діапазоні досліджуваних навантажень. Досліджуючи форму діаграм навантаження–переміщення, можна визначати пружно-пластичні характеристики матеріалів, їх поведінку при програмованому навантаженні, вивчати фазові переходи під тиском тощо. Усе це особливо важливо під час дослідження наноструктурних плівок, поверхневих шарів, багатофазних наноматеріалів.

## 9.5. Застосування наноструктурних матеріалів

***9.5.1. Конструкційні, інструментальні і триботехнічні матеріали.*** Конструкційні машинобудівні наноматеріали загального призначення поки що не набули широкого розповсюдження. Стосовно порошкових консолідованих матеріалів це пов'язано з обмеженням розмірів і форми порошкових виробів та переважно з труднощами збереження наноструктури під час спікання. Низькі плинність і пресованість, легкі окиснюваність і забруднюваність, агломерованість – усе це створює труднощі при застосуванні порошкових наноматеріалів. Недоліками багатьох порошкових та інших наноматеріалів є низькі пластичність і залишкова пористість.

Однак є приклади спечених мідних ультрадисперсних порошків, оброблених методом гідростатичної екструзії, які продемонстрували можливість отримання зразків з високою міцністю і достатньою пластичністю.

Цирконієві сплави з домішками алюмінію, нікелю, срібла і міді, які отримані методом контрольованої кристалізації з аморфного стану, також продемонстрували високі механічні властивості під час випробувань на розтягання і стиск із задовільними характеристиками пластичності.

Є приклади використання наноструктурної нікелевої стрічки, отриманої методом електроімпульсного осадження. Ця стрічка завдяки високим параметрам міцності, пластичності, втоми та антикорозійним характеристикам широко застосовується для плакування поверхонь парогенераторної апаратури атомних станцій і різних виробів добувної та військової галузей промисловості.

Технологія рівноканального кутового пресування є перспективною для отримання високоміцних і пластичних металів, сплавів та інтерметалідів, що можуть застосовуватися не тільки як конструкційні матеріали в машинобудуванні, але й як функціональні компоненти в інших галузях.

У цілому, характеристики міцності і твердості металевих наноматеріалів вищі від таких самих для звичайних матеріалів приблизно в 4…6 разів, але параметри пластичності нижчі, і часто металеві наноматеріали поводять себе як крихкі матеріали. У зв'язку з цим важливе конструкційне оформлення, яке повинно забезпечити надійну експлуатацію виробів переважно в умовах стиску шляхом запобігання розповсюдженню крихких тріщин і підвищення допустимого рівня напружень руйнування в декілька разів.

Керметні нанокомпозити на основі $Al_2O_3$ з домішками Mn і FeCr (розмір кристалітів 40…60 нм) можуть бути виготовлені механохімічним синтезом з подальшим гарячим ізостатичним пресуванням. Ці матеріали, що мають твердість 10…15 ГПа і тріщиностійкість 7…9 МПа·м$^{1/2}$, можуть розглядатися як перспективні для виготовлення низько- і високотемпературних вузлів тертя, а багатофазні оксидні і безоксидні нанокомпозити – як перспективні жаростійкі матеріали. Велика температурна міцність нанокомпозитів на основі SiC з різними домішками дозволяє використовувати їх для створення газотурбінної техніки.

За умов експлуатації виробів з наноматеріалів в інструментальній промисловості, а також у різних галузях загального і спеціального машинобудування приймають у більшості випадків (за винятком ударних і знакозмінних навантажень) схему стискальних напружень, тобто зниження характеристик пластичності не є катастрофічним. При створенні компактів і плівок з нанокристалічною будовою значно підвищується твердість, а це в загальному випадку приводить до збільшення зносостійкості, що може бути використано для різального інструменту і фрикційних виробів. Перспективними є надтверді наноструктурні матеріали на основі тугоплавких сполук.

Проводяться дослідження в галузі інструментальних наноматеріалів (тверді сплави, швидкорізальні сталі, чистовий інструмент із нанокристалів алмазу, нові надтверді матеріали). Домішки нанопорошків карбіду вольфраму (5…8 %) до стандартних твердих сплавів підвищують однорідність структури і знижують розбіг значень за міцністю.

У зв'язку з високими показниками твердості (HV = 22…24 ГПа) і тріщиностійкості (близько 10 МПа·м$^{1/2}$) нанокристалічні тверді сплави є також перспективними матеріалами для виготовлення бурового інструменту, який призначений для глибоководного морського нафторозвідування.

Зразки надтвердих фулеритів (консолідованих фуленренів $C_{60}$) були отримані компактуванням при високому тиску (9…13 ГПа) в інтервалі температур 200…1600 °С. Оптимальні значення твердості таких зразків складають

100 ГПа, а модуль об'ємної пружності більший, ніж для алмазу, і становить понад 500 ГПа. Ці матеріали з унікальними механічними властивостями вже застосовуються для виготовлення інденторів і пристроїв, які вимірюють твердість і трибологічні характеристики твердих матеріалів, включаючи наноструктурні плівки.

Наноструктурні карбідні, нітридні і боридні плівки (TiC, TiN, $TiB_2$, Mn(CN), (Ti, Al)N та ін.) використовуються в багатьох країнах у промисловому масштабі як зносостійкі покриття на металообробному інструменті, що підвищує його ресурс роботи в декілька разів.

У промисловості вже давно ефективно використовують полірувальні і протиспрацьовувальні пасти на основі наночастинок. Їх уводять у зони тертя машин і різних механізмів, що значно підвищує ресурс роботи і покращує багато техніко-економічних показників.

Для аерокосмічних технологій розроблені нові плівкові антифрикційні композиційні наноматеріали на основі TiN–$MoS_2$, $TiB_2$–$MoS_2$, WC–аморфний вуглець–$WS_2$. Ці об'єкти отримують методом магнетронного розпилювання або лазерного випаровування. Вони характеризуються, з одного боку, значною твердістю (близько 10…20 ГПа), що забезпечує високу зносостійкість, а з іншого – низьким коефіцієнтом тертя (менше 0,1), що обумовлено наявністю у структурі так званих твердих мастил. Розмір фазових включень становить менше 5…10 нм. Ці матеріали можуть стабільно використовуватися в різних середовищах (у вакуумі, вологому повітрі, азоті та ін.) у широкому інтервалі температур.

Додавання частинок і волокон у полімерні матриці – добре відомий прийом підвищення фізико-механічних властивостей виробів, а також їх вогнестійкості. Заміна багатьох металевих матеріалів на полімери, армовані наночастинками, приводить до зменшення маси автомобіля, що знижує потреби бензину.

Інтенсивно вивчаються фізико-механічні властивості нанокомпозитів, які містять домішки нанокристалів алмазу і вуглецевих нанотрубок.

***9.5.2. Пористі наноструктурні матеріали*** використовуються для дифузійного розділення газових сумішей. Значна увага приділяється також вивченню каталітичних, сорбувальних і фільтрувальних властивостей вуглецевих нанотрубок. Установлені високі сорбувальні характеристики при очищенні газів від канцерогенних діоксинів.

Фотокаталітичні властивості нанокристалічного $TiO_2$ застосовуються в приладах для очищення повітря від органічних забруднень побутового і промислового походження. Принцип дії таких приладів полягає у фотокаталітичному окисненні органічних домішок на поверхні нанокристалічного $TiO_2$ під дією ультрафіолетового випромінювання.

Плівки і високопористі шари з $TiO_2$ і CdSe є перспективними для сонячних батарей і світлодіодів.

Ультрадисперсні порошки використовують для виготовлення багатошарових фільтрів тонкої очистки. Тонкість фільтрації для газових середовищ таких фільтрів може сягати 10 нм, а для рідких середовищ – 10…100 нм.

***9.5.3. Матеріали зі спеціальними фізичними властивостями.*** Це численна група матеріалів, призначених для виготовлення магнітном'яких і магнітнотвердих виробів, провідників, напівпровідників і діелектриків; різних компонентів лазерної, вимірювальної, розрахункової та атомної техніки, приладів.

В останні роки завдяки вивченню властивостей наноматеріалів, отриманих контрольованою кристалізацією з аморфного стану, японськими вченими був відкритий новий клас магнітном'яких матеріалів з більш високим рівнем статичних і динамічних магнітних властивостей в порівнянні з аналогічними за призначенням кристалічними та аморфними сплавами. Це сплави на основі Fe–Si–B з невеликими домішками Nb, Cu, Zr і деяких інших перехідних металів. Після гартування з розплаву ці сплави стають аморфними, а оптимальні параметри досягаються після часткової кристалізації при температурі 530…550 °С, коли виділяється впорядкована нанокристалічна фаза Fe–Si (18…20 %) з розміром частинок близько 10 нм. Об'ємна частка наночастинок в аморфній матриці становить 60…80 %. Ці сплави мають низьку коерцитивну силу (5…10 А/м) і високу початкову магнітну проникність, що забезпечує їх широке застосування в електротехніці як осердя трансформаторів, магнітних підсилювачів та імпульсних джерел живлення, а також у техніці магнітного запису. Це сприяє мініатюризації пристроїв і стабільній роботі устаткування в широкому діапазоні частот і температур.

Поширення набувають і нанокристалічні магнітнотверді матеріали на основі Fe–Nd–B і Fe–Sm–N, які отримують переважно методами механохімічного синтезу. Високі значення коерцитивної сили і магнітної енергії забезпечують їх ефективне застосування при виготовленні постійних магнітів невеликих розмірів, що важливо для мініатюризації в багатьох галузях техніки.

Магнітні властивості ультрадисперсних порошків використовують у феромагнітних рідинах, які застосовуються у вакуумних ущільнювачах, гасителях коливань та інших пристроях.

Поєднання високої електропровідності і міцності необхідне під час створення матеріалів для великих магнітних систем з високою напруженістю магнітного поля. Перспективними в цьому плані є дротові нанокомпозити типу Cu–Nb, технологія виготовлення яких полягає в сумісному волочінні мідних і ніобієвих прутків. У кінцевій структурі композита середній розмір ніобієвих волокон становить близько 100 нм, міцність на розтяг досягає 1,25 МПа, а електропровідність – близько 70 % від електропровідності чистої міді.

Провідні наноструктурні плівки TiN, $TiB_2$ та інші використовують як бар'єрні шари для запобігання дифузійному взаємопроникненню металевих компонентів у різних вузлах електронної техніки.

Уведення металевих наночастинок для зміни електропровідності і міцності широко застосовується в полімерному матеріалознавстві. Суттєве збільшення електропровідності полімерних матеріалів спостерігається при додаванні вугільних нанотрубок.

Термоелектричні наноматеріали, особливо шаруватого типу, є перспективними як для систем прямого перетворення сонячної енергії на електричну, так і для кріотехніки. Пористі наноструктурні матеріали є перспективними для ядерної техніки.

# 10. КОНСТРУКЦІЙНІ СТАЛІ

## 10.1. Сталі підвищеної та високої оброблюваності різанням (автоматні сталі)

До цієї групи конструкційних сталей належать сталі, які обробляються на швидкохідних автоматах із суттєво підвищеним зняттям стружки. Різальний інструмент для обробки цих сталей відрізняється стійкістю при підвищених швидкостях різання, а готові деталі мають дуже чисту і гладку поверхню.

Для підвищення оброблюваності різанням застосовують вуглецеві сталі зі збільшеною концентрацією сірки (0,08…0,30 %) та фосфору (0,06 %). У цих сталях сірка знаходиться у вигляді сульфідів марганцю, витягнутих уздовж напряму прокатки, які сприяють утворенню короткої та ламкої стружки, а також зменшують тертя між стружкою та інструментом. У зв'язку з присутністю сульфіду марганцю, що діє як мастило, фосфор підвищує твердість, міцність і поріг холодноламкості та сприяє утворенню ламкої стружки й отриманню гладкої блискучої поверхні при різанні.

У табл. 10.1 відповідно до ГОСТ 1414–75 наведений хімічний склад деяких автоматних сталей.

Автоматні сталі маркують буквою **А** (автоматна) з цифрами за нею, які показують середню концентрацію вуглецю в сотих частках відсотка: А11, А12, А20, А30, А35. Із сталі А12 на швидкохідних автоматах виготовляють гвинти, болти, гайки і різні дрібні деталі складної конфігурації, а з А20, А30, А40Г – деталі, що працюють в умовах підвищених напружень. Ці сталі випускають без термічної обробки, у вигляді високовідпущених (відпалених) загартованих профілів, що калібруються.

Добре обробляються точінням на верстатах-автоматах сталі зі структурою пластинчастого перліту, при цьому стружка легко відділяється. Механічні

властивості гарячекатаної сталі такі: $\sigma_в$ = 500…750 МПа; $\delta$ = 22…14 %. Холоднотягнуті сталі (прутки діаметром до 20 мм) мають більш високі значення цих показників: $\sigma_в$ = 600…800 МПа і $\delta$ = 7…6 %. Сталі з підвищеною концентрацією сірки відзначаються великою анізотропією властивостей, схильні до крихкого руйнування і мають знижену границю витривалості. Для усунення ліквації сірки та запобігання червоноламкості застосовують дифузійний відпал автоматної сталі при температурі 1100…1150 °С.

*Таблиця 10.1.* **Хімічний склад автоматних сталей**

| Марка сталі | Концентрація елементів*, % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | S | P | Pb | Se |
| А11 | 0,07…0,15 | < 0,10 | 0,80…1,20 | 0,15…0,25 | < 0,10 | – | – |
| А12 | 0,08…0,16 | 0,70…1,00 | 0,15…0,35 | 0,08…0,20 | 0,08…0,15 | – | – |
| А20 | 0,17…0,24 | 0,70…1,00 | 0,15…0,35 | 0,08…0,15 | < 0,06 | – | – |
| А30 | 0,27…0,35 | 0,70…1,00 | 0,15…0,35 | 0,08…0,15 | < 0,06 | – | – |
| А40Г | 0,37…0,45 | 1,20…1,55 | 0,15…0,35 | 0,18…0,30 | < 0,05 | – | – |
| АС14 | 0,10…0,17 | 1,00…1,30 | < 0,12 | 0,15…0,20 | < 0,10 | 0,15…0,30 | 0,04 |
| А35Е | 0,32…0,40 | 0,50…0,80 | 0,17…0,37 | 0,06…0,12 | < 0,035 | – | 0,10 |

*Основа – залізо.

Поліпшення оброблюваності сталі досягається також шляхом мікролегування сталі Pb, Ca, Se, Te, які утворюють у її структурі включення металевих та неметалевих сполук. Ці включення створюють в епіцентрі різання внутрішнє мастило – найтонший шар, який перешкоджає з'єднанню матеріалу інструмента з матеріалом оброблюваної деталі і полегшує відділення стружки.

Свинець покращує оброблюваність сталі при знижених і середніх швидкостях різання та якість оброблюваної поверхні. Легування сталі 0,15…0,30 % Pb підвищує швидкість різання на 20…35 %, а при збереженні постійної швидкості різання збільшує стійкість інструмента в 2…7 разів. Автоматні сталі, що містять свинець, покращені і цементовані (нітроцементовані), застосовують в автомобільній промисловості для деталей, що виготовляються з прутків на металорізальних і холодновисаджувальних автоматах. Так, сталі АС38Г2, АС30ХМ, АС38ХГМ і АС40ХТНМ після гартування і високого відпуску при 550…620 °С мають $\sigma_в$ = 900…1000 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 750…850 МПа і $\delta$ = 11…12 %. Їх застосовують для виготовлення черв'яка рульового керування, вала масляного насоса, кільця упорного підшипника та ін. Сталі АС12ХН, АС14ХГН, АС19ХГН призначені для виготовлення осей сателітів диференціала, фланця масляного насоса, тяги, гайок, муфт, деталей типу проміжної шестірні заднього ходу та ін. Слід мати на увазі, що свинець знижує границю втоми $\sigma_{-1}$ високоміцних сталей ($\sigma_в$ > 1200 МПа) і сприяє їх крихкому руйнуванню при нагріванні до 200…500 °С. Для запобігання червоноламкості в сталях збільшують кількість марганцю. Сталі, що містять свинець, поставляють після поліпшення або ізотермічного відпалу.

Сталі для деталей, що піддаються складній механічній обробці (колінчасті вали, шатуни та ін.), а також нержавіючі сталі для поліпшення їх оброблюваності різанням мають підвищену концентрацію сірки (0,06…0,10 %); крім того, їх легують селеном (0,04…0,10 %); сталі А35Е, А40ХЕ (Е – селен) застосовують після нормалізації. У сталях, що містять селен, зменшується схильність до крихкого руйнування, внаслідок чого збільшується швидкість різання в 1,5…1,8 разу, а стійкість інструмента – більш ніж у два рази. Підвищення оброблюваності відбувається завдяки утворенню селенідів і сульфоселенідів, які покривають тверді оксидні включення і тим самим запобігають їх впливу на тертя. Крім того, селеніди зберігають глобулярну форму після обробки тиском, тому практично не викликають анізотропії властивостей та не погіршують корозійної стійкості сталі, як сірка.

При модифікуванні автоматної сталі кальцієм (уводиться в рідку сталь у вигляді силікокальцію) відбувається глобулізація сульфідних включень, що позитивно впливає на оброблюваність, але не так активно, як сірка і фосфор. Сталі, що містять кальцій (АЦ – автоматна, містить кальцій) у кількості 0,002…0,008 %, дешеві і нетоксичні, тому рекомендовані до широкого використання (АЦ20, АЦ30, АЦ40Х, АЦ40Г, АЦ30ХМ, АЦ20ХН3 та ін.).

## 10.2. Конструкційні будівельні низьколеговані сталі

Низьколегованими називаються сталі, що містять не більше 0,22 % С і порівняно невелику кількість недефіцитних легуючих елементів: Mn (до 1,8 %), Si (до 1,2 %), Cr (до 0,8 %), а також Ni (до 0,8 %), Cu (до 0,5 %), V (до 0,15 %), Ti (до 0,03 %), N (до 0,15 %) та ін. Ці сталі у вигляді листів, сортового фасонного прокату застосовують у будівництві і машинобудуванні для зварних конструкцій, в основному без додаткової термічної обробки.

Низьколеговані низьковуглецеві сталі добре зварюються. Це означає, що вони не утворюють при зварюванні холодних і гарячих тріщин* і що властивості зварного з'єднання та ділянок, прилеглих до нього (зони термічного впливу), близькі до властивостей основного металу.

Легуючі елементи, розчиняючись у фериті, зменшують розмір зерна і, збільшуючи схильність аустеніту до переохолодження, сприяють подрібненню карбідної фази, тому низьколеговані сталі в порівнянні з вуглецевими сталями звичайної якості (Ст2, Ст3, Ст4) мають більш високі значення границь міцності і плинності при збереженні хорошої пластичності, меншої схильності до старіння і холодноламкості. Застосування низьколегованих сталей, що мають $\sigma_{0,2}$ = 350 МПа, замість вуглецевих дозволяє заощадити до 15 % металу, а при $\sigma_{0,2}$ = 400 МПа економія досягає 25…30 %.

*Гарячі тріщини утворюються у шві в процесі кристалізації, холодні – в результаті мартенситного перетворення. Збільшення в сталі вмісту вуглецю і легуючих елементів погіршує зварюваність.

Нікель знижує поріг холодноламкості. Це важливо для будівельних сталей, для яких при –40 °С ударна в'язкість повинна бути більше 0,3…0,5 МДж/м$^2$.

Уведення міді, нікелю або одночасно міді і фосфору збільшує корозійну стійкість сталей в атмосферних умовах (сталі 10ХСНД, 15ХСНД).

Низьколеговані сталі часто поставляють після нормалізації (або нормалізації і високого відпуску). Нормалізація дещо підвищує границі міцності і плинності та, подрібнюючи зерно, покращує пластичність і в'язкість, зменшуючи схильність до крихкого руйнування. Деякі сталі (14Г2, 17ГС, 15ХСНД) надходять після гартування і відпуску, що значно підвищує їх міцність, знижує поріг холодноламкості і схильність до старіння.

Застосування в будівництві термооброблених профілів і листів з низьколегованої сталі, що має $\sigma_{0,2}$ = 400…500 МПа, дає економію металу до 50 %.

Вдале поєднання механічних і технологічних властивостей досягається при легуванні низьковуглецевої сталі 0,05…0,12 % V і 0,015…0,025 % N. При взаємодії ванадію з азотом утворюється нітрид ванадію, який дозволяє одержати сталь з дуже дрібним зерном (бал 10…12) і низьким порогом холодноламкості (–80 °С). На цьому принципі розроблені й освоєні низьколеговані сталі 14Г2АФ, 16Г2АФД, 16Г2АФ та інші з границею плинності після нормалізації до 450 МПа.

Легована сталь, яка містить 0,2 % С, 0,5 % Mo і 0,003 % B, відзначається високою стійкістю аустеніту, що приводить до утворення під час охолодження на повітрі структури бейніту. Така сталь має $\sigma_{0,2}$ = 450 МПа при хорошій пластичності. Підвищення механічних властивостей і зниження порога холодноламкості низьковуглецевих сталей, легованих Mn, V, Mo, Nb і N (близько 0,01 %), до –50 °С досягають застосуванням контрольованого плющення.

Вибір сталі для сталевих конструкцій будівель і споруд проводять відповідно до будівельних норм і правил, в яких узагальнені результати численних досліджень. Марка сталі вибирається залежно від виду споруди (елемента конструкції), умов експлуатації і розрахункових температур, характеру та величини діючих навантажень і т. ін. Усі сталі, які застосовуються для сталевих конструкцій, поділяють на умовні класи за співвідношенням $\sigma_в/\sigma_{0,2}$ (С38/23, С44/29 тощо). За галузями застосування сталі всі конструкції поділяють на дев'ять груп. Наведемо деякі з них.

*Група I.* Зварні конструкції, що працюють в особливо важких умовах і зазнають безпосередньої дії динамічних та вібраційних навантажень (балки робочих майданчиків головних будівель мартенівських і конверторних цехів, елементи конструкції бункерних і розвантажувальних естакад, підкранові балки і т. ін.). У цій групі беруть дві розрахункові температури: $t \geq -40$ °С і $-40 > t \geq -60$ °С; рекомендуються сталі класів С44/29 (09Г2С), С46/33 (09Г2С, 10Г2С1, 10Г2С1Д, 15ХСНД та ін.), С52/40 (10ХСНД і термооброблена 10Г2С1). Застосування високоміцних сталей ($\sigma_{0,2}$ > 400 МПа), більш схильних до крихкого руйнування, не рекомендується.

*Група II.* Зварні конструкції, що знаходяться під безпосереднім впливом динамічних і вібраційних навантажень, крім перерахованих у групі I (прогони похилих мостів, доменних печей, прогінні будови та опори транспортних галерей і т. п.). Для цієї групи беруть три розрахункові температури. При $t = –30$ °С крім сталей звичайної і підвищеної міцності – С38/23 (09Г2С), С46/33 (10Г2С1, 10Г2С1Д, 15ХСНД), С52/40 (10ХСНД, 14Г2АФ) – застосовують високоміцні сталі С60/45 (16Г2АФ), а також термозміцнені 15ХСНД, 15Г2СФ. При температурі $–30 > t \geq –40$ °С і $–40 > t \geq –65$ °С застосовувати високоміцні сталі не слід. У цьому випадку застосовують сталі 09Г2С, 10Г2С1, 10Г2С1Д, 15ХСНД.

*Група III*. Зварні конструкції перекриттів і покриттів (ферми, ригелі рам, головні балки перекриттів і т. п.). Для цієї групи конструкцій розрахункові температури беруть за групою II: при $t \geq –30$ °С разом зі сталями 14Г2 (С46/33), 14Г2АФ, 15Г2СФ (С52/40), 16Г2АФ і термозміцненими 15ХСНД і 15Г2СФ (С60/45) застосовуються високоміцні сталі С70/60 (12Г2СМФ); при $–30 > t \geq –40$ °С – ті самі марки високоміцних сталей; при $–40 > t \geq –65$ °С застосовувати високоміцні сталі (С60/45 і С70/60) не рекомендується.

*Група IV.* Зварні конструкції, що не зазнають безпосереднього впливу рухомих або вібраційних навантажень (колони, стояки, опорні плити, конструкції, що підтримують технологічне устаткування і трубопроводи, бункери і т. п.). Для цієї групи беруть чотири розрахункові температури: $t \geq –30$ °С, $–30 > t \geq –40$ °С, $–40 > t \geq –50$ °С і $–50 > t \geq –65$ °С. При температурах до –40 °С застосовують сталі класу С60/45 (16Г2АФ і термозміцнену сталь 15Г2СФ) та класу С70/60 (12Г2СМФ і 14ГСМФР).

При більш низьких температурах застосовують сталі 09Г2С, 09Г2 (С44/29), 10Г2С1, 15ХСНД (С46/33) і 10ХСНД (С52/40).

*Група V.* Конструкції груп I–IV, що монтуються при температурі нижче –40 °С та експлуатуються в опалюваних приміщеннях. Для цієї групи конструкцій застосовують сталі 09Г2С і 09Г2 (С44/29), 09Г2С і 15ХСНД (С46/33).

До *груп VI–IX* включені допоміжні конструкції будівель і споруд, а також клепані конструкції. Для цих груп рекомендують сталі класів С38/23, С44/29 і С52/40.

Мости для автотранспорту виготовляють зі сталі класів С46/33–С70/60 (15ХСНД, 10ХСНД, 10Г2С1Д, 16Г2АФ). Гусеничні і крокуючі екскаватори, важконавантажені елементи несучих металоконструкцій виготовляють зі сталі класів С70/60–С85/75 (12Г2СМФ, 14ГСМФР). Для резервуарів великих об'ємів, газгольдерів та інших вмістищ рекомендовані сталі класів С46/33–С70/60 (09Г2С, 16Г2АФ, 10Г2С1, 12Г2СМФ та ін.).

Для зварних магістральних газопровідних труб сталь повинна мати високі значення міцності та достатні зварюваність і пластичність, в'язкість та опір крихкому руйнуванню за низьких температур монтажу і служби газопроводу в нормалізованому стані.

Для виготовлення труб великого діаметра застосовують сталь 17ГС ($\sigma_{0,2}$ = = 360 МПа, $\sigma_в$ = 520 МПа), яка надходить у нормалізованому стані, а для менш відповідальних труб – у гарячекатаному стані. Останніми роками для труб рекомендовані сталі 14Г2САФ, 14Г2СФБ, 16Г2САФ з $\sigma_в$ до 600 МПа і $\sigma_{0,2}$ до 450 МПа. Зміцнення цих сталей досягається подрібненням зерна і дисперсійним твердінням унаслідок виділення карбонітридних фаз у процесі охолоджування після прокатки або нормалізації.

Низьколеговані гарячекатані сталі застосовують і для армування звичайних та заздалегідь напружених залізобетонних конструкцій (стрижнева арматурна сталь).

У табл. 10.2 наведені марки і механічні властивості арматурних сталей.

*Таблиця 10.2.* **Механічні властивості арматурних сталей**

| Клас арматурної сталі | Марка сталі | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | δ, % |
|---|---|---|---|---|
| | | МПа | | |
| A-I | Ст3кп, ВСт3 | 380 | 240 | 25 |
| A-II | ВСт5нс, 18Г2С, 10ГТ | 500 | 300 | 19 |
| A-III | 35ХС, 25Г22С | 600 | 400 | 14 |
| A-IV | 80С, 20ХГ2Ц | 900 | 600 | 6 |
| A-V | 23Х2Г2Т | 1050 | 800 | 7 |

***Примітка.*** Сталь класу A-I виготовляється круглою гладкою, класів A-II–A-V – періодичного профілю. Сталі класів A-I–A-III застосовують для ненапружених конструкцій, а більш високих класів – для попередньо напружених конструкцій.

## 10.3. Конструкційні машинобудівні леговані сталі, що цементуються

Для цементації (нітроцементації) застосовують середньолеговані низьковуглецеві (не більше 0,25…0,30 % С) сталі. Деякі деталі двигунів працюють в умовах поверхневого зносу і зазнають при цьому динамічних навантажень. Такі деталі виготовляють з низьковуглецевих сталей, які містять 0,10…0,30 % С, застосовуючи до них цементацію. Цементовані вуглецеві сталі марок 10, 15, 20 застосовують для виготовлення деталей невеликих розмірів, що працюють в умовах зносу при малих навантаженнях, коли міцність серцевини не впливає на експлуатаційні якості (втулки, валики, осі, шпильки і т. п.). Після цементації, гартування у воді та низького відпуску поверхня сталі має високу твердість: 58…62 HRC (структура – мартенсит), а серцевина не зміцнюється, тому що в ній зберігається структура (ферит і перліт). Для досягнення високої твердості (58…62 HRC), контактної витривалості і границі втоми при вигині цементований прошарок після хіміко-термічної обробки повинен мати високу прогартовуваність. Після гартування прошарок повинен мати мартенситно-аустенітну структуру без продуктів перлітного і проміжного перетворень переохолодженого аустеніту. Крім того, сталь

не повинна бути схильною до внутрішнього окиснення, формування надлишкових карбідів (карбонітридів). Утворення в поверхневому шарі немартенситних продуктів перетворення різко знижує границю витривалості.

Прогартовуваність серцевини повинна забезпечити високі механічні властивості, особливо границю текучості, і твердість 30…40 HRC. При циклічних навантаженнях опір цементованих і нітроцементованих деталей руйнуванню залежить від міцності серцевини. Підвищення міцності серцевини сприяє збільшенню контактної міцності. Якщо твердість вище 35 HRC, то допустимі контактні напруження при базі $10^7$ циклів складають 1900 МПа, а якщо 25…35 HRC – не перевищують 1750 МПа. Проте зближення міцнісних властивостей поверхневого шару і серцевини знижує рівень залишкових стискальних напружень на поверхні, а збільшення об'єму, що зазнає фазових і структурних перетворень при термічній обробці, підвищує деформацію і викривлення деталей після гартування. Обидва чинники приводять до зниження границі витривалості деталей. Для отримання високого опору крихкому руйнуванню і можливості використання безпосереднього гартування після цементації сталі повинні бути дрібнозернистими (бал 6…10).

Збільшення розміру зерна в цементованому шарі після термічної обробки зменшує контактну витривалість, границю витривалості при вигині і збільшує деформацію як результат термічної обробки.

Щоб забезпечити необхідну прогартовуваність шару і серцевини та мінімальну деформацію при гартуванні для виготовлення відповідальних деталей, використовують леговані сталі, що гартуються в маслі; вуглецеві сталі, що гартуються у воді, для таких деталей не використовуються.

Цементовані леговані сталі доцільно застосовувати для великих важконавантажених деталей, у тому числі для деталей, у яких необхідно мати високу твердість поверхневого шару та достатньо міцну в'язку серцевину. У таких сталях, незважаючи на невелику кількість вуглецю, завдяки значній кількості легуючих домішок значно легше отримати при термічній обробці більш високі міцність та в'язкість серцевини внаслідок утворення в ній структур бейніту та низьковуглецевого мартенситу. Тому з них виготовляють відповідальні деталі.

До даної групи належать низько- і середньолеговані сталі (20Х, 15ХФ, 25ХГТ, 12ХН3А та ін.) із вмістом вуглецю 0,1…0,3 %, що забезпечують після хіміко-термічної обробки, гартування і низького відпуску високу поверхневу твердість (58…62 HRC) при в'язкій, але достатньо міцній серцевині ($\sigma_в$ = = 700…1500 МПа, $\delta$ = 10…12 %, KCU = 0,6…1,0 МДж/м$^2$, 35…45 HRC). Ці сталі використовуються для виготовлення деталей машин і приладів (кулачків, зубчастих коліс та ін.), що зазнають змінних і ударних навантажень та одночасно схильні до спрацювання.

Карбідо- і нітридотвірні елементи (Cr, Mn, Mo та ін.) сприяють підвищенню прогартовуваності, поверхневої твердості, зносостійкості і контакт-

ної витривалості. Нікель підвищує в'язкість серцевини і дифузійного шару та знижує поріг холодноламкості. Легування сталі ванадієм, титаном, алюмінієм, ніобієм приводить до утворення дисперсних нітридів (VN, TiN, AlN), карбідів (TiC, VC) або карбонітридів, наприклад V(N, C), що загальмовують ріст зерна аустеніту і таким чином сприяють його подрібненню. Зменшення ж зерна сприяє зниженню крихкості і підвищенню ударної в'язкості сталі, що дуже важливо при роботі в умовах динамічних і знакозмінних навантажень. Цементовані (нітроцементовані) леговані сталі за механічними властивостями поділяють на дві групи: сталі середньої міцності з границею плинності $\sigma_{0,2} < 700$ МПа (15Х, 15ХФ) і підвищеної міцності з $\sigma_{0,2} = 700…1000$ МПа (12Х2Н4А, 18Х2Н4МА та ін.).

Не рекомендується високий вміст легуючих елементів у сталях для деталей, що цементуються, оскільки він утруднює їх гартування безпосередньо після цементації. Гартування високолегованих сталей веде до утворення в структурі цементованого шару великої кількості залишкового аустеніту, що знижує міцність виробу.

Цементовані сталі повинні добре оброблятися різанням, тому попередня термічна обробка (звичайно ізотермічний відпал) повинна забезпечувати оптимальну мікроструктуру. При незадовільній мікроструктурі заготовок погіршується якість робочої поверхні, а внутрішні напруження, що виникають у процесі різання, збільшують деформацію деталей під час наступної хіміко-термічної обробки.

У табл. 10.3 наведені склад, режими термічної обробки і механічні властивості найчастіше застосовуваних цементованих сталей, призначених для виготовлення деталей, що працюють на знос в умовах знакозмінних та ударних навантажень. Режими термічної обробки і властивості сталей наведені відповідно до ГОСТ 4543–71, характерні тільки для зразків (при прийманні сталі) і не можуть бути використані стосовно до деталей. Як правило, реальні деталі після цементації (нітроцементації) обробляють за іншими режимами. Так, подвійне гартування після цементації застосовується рідко.

***Хромові сталі.*** Хром – порівняно дешевий елемент, який широко використовується для легування сталі. У конструкційних сталях він частково розчинений у фериті, частково в цементиті, утворюючи карбід $(Fe, Cr)_3C$. Хромові сталі 15Х і 20Х призначені для виготовлення невеликих виробів простої форми, що цементуються на глибину 1000…1500 мкм. У таких сталях у більшій мірі розвивається проміжне перетворення (рис. 10.1,***а***), і при гартуванні з охолоджуванням у маслі, що виконується після цементації, серцевина виробу має бейнітну структуру. Унаслідок цього хромові сталі порівняно з вуглецевими мають вищі міцнісні властивості при дещо меншій пластичності в серцевині і кращу міцність цементованого шару.

*Таблиця 10.3.* **Хімічний склад і механічні властивості деяких**

| Сталь | Вміст елементів, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Cr | Ni | Інші елементи |
| | | | | | *Хромові* |
| 20Х | 0,17…0,23 | 0,3…0,8 | 0,7…1,0 | – | – |
| | | | | | *Хромомарганцеві* |
| 18ХГТ | 0,17…0,23 | 0,8…1,1 | 1,0…1,3 | – | 0,03…0,09 Ti |
| 20ХГР | 0,18…0,24 | 0,7…1,0 | 0,75…1,05 | – | – |
| 25ХГТ | 0,22…0,29 | 0,8…1,1 | 1,0…1,3 | – | 0,03…0,09 Ti |
| 25ХГМ | 0,23…0,29 | 0,9…1,2 | 0,9…1,2 | – | 0,2…0,3 Mo |
| 30ХГТ | 0,24…0,32 | 0,8…1,1 | 1,0…1,3 | – | 0,03…0,09 Ti |
| | | | | | *Хромонікелеві* |
| 12Х3А | 0,09…0,16 | 0,3…0,6 | 0,6…0,9 | 2,75…3,15 | – |
| 12Х2Н4А (20Х2Н4А) | 0,09…0,15 (0,16…0,22) | 0,3…0,6 | 1,25…1,65 | 3,25…3,65 | – |
| | | | | | *Хромомарганцевонікелеві* |
| 15ХГН2ТА | 0,13…0,18 | 0,7…1,0 | 0,7…1,0 | 1,4…1,8 | 0,03…0,09 Ti |
| | | | | | *Хромонікельмолібденові* |
| 18Х2Н4МА (18Х2Н4ВА) | 0,14…0,20 | 0,25…0,55 | 1,35…1,65 | 4,0…4,4 | 0,3…0,4 Mo(W) |

*Використані такі позначення: 1 – перше гартування; 2 – друге гартування; в. – вода; м. – масло; пов. – повітря.

Хромова сталь чутлива до перегріву (але менше, ніж вуглецева) через здатність хрому при цементації утворювати карбіди. В її поверхневому шарі може підвищитися вміст вуглецю. Хром мало впливає на прогартовуваність цементованого шару, він визначає схильність до внутрішнього окиснення.

***Хромованадієві сталі.*** Легування хромової сталі 0,1…0,2 % V покращує її механічні властивості: в серцевині деталі $\sigma_в$ = 750…800 МПа; $\sigma_{0,2}$ = = 550…600 МПа; $\delta$ = 13…12 %; $\psi$ = 50 %; $a_н$ = 0,80 МДж/м$^2$. Крім того, хромованадієві сталі менш схильні до перегріву. Через малу прогартовуваність їх використовують тільки для порівняно невеликих виробів (поршневі пальці, розподільні вали і т. ін.).

**цементованих (нітроцементованих) сталей**

| Режими термічної обробки* | | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | $\delta$ | $\psi$ | $a_н$, МДж/м² | Максимальний робочий переріз, мм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_{гарт}$, °С, середовище | $t_{відп}$, °С, середовище | МПа | | % | | | |
| *сталі* | | | | | | | |
| 1. 880, в., м.<br>2. 770…820, в., м. | 180, пов., м. | 800 | 650 | 11 | 40 | 0,6 | 35 |
| *сталі* | | | | | | | |
| 1. 880…950, пов.<br>2. 870, м. | 200, пов., м. | 1000 | 900 | 9 | 50 | 0,8 | 35 |
| 880, м. | 200, пов., м. | 1000 | 800 | 9 | 50 | 0,8 | 40…60 |
| 1. 880…950, пов.<br>2. 850, м. | 200, в., м. | 1300…1500 | 1000…1100 | 9…10 | 45…50 | 0,6…0,7 | 60…80 |
| 860, м. | 200, пов. | 1200 | 1100 | 10 | 45 | 0,8 | 60…80 |
| 1. 880…950, пов.<br>2. 850, м. | 200, м. | 1500 | 1300 | 9 | 40 | 0,6 | 60…80 |
| *сталі* | | | | | | | |
| 1. 860, м.<br>2. 760…810, м. | 180, пов., м. | 950 | 700 | 11 | 55 | 0,9 | 60…80 |
| 1. 860, м.<br>2. 760…800, м. | 180, пов., м. | 1150 (1300) | 950 (1100) | 10 (9) | 50 (45) | 0,9 (0,8) | 100…120 (–) |
| *сталі* | | | | | | | |
| 1. 960, пов.<br>2. 840, м. | 180, пов., м. | 950 | 750 | 11 | 55 | 1,0 | 50…70 |
| *сталі* | | | | | | | |
| 1. 950, пов.<br>2. 860, пов. | 200, пов., м. | 1150 (1050) | 850 (800) | 12 | 50 | 1,0 (1,2) | ≥ 120 |

***Хромонікелеві сталі.*** Для габаритних деталей відповідального призначення, що зазнають під час експлуатації значних динамічних навантажень, застосовують хромонікелеві і більш складнолеговані сталі, характерний склад і властивості яких наведені в табл. 10.3.

Одночасне легування хромом і нікелем підвищує міцність, пластичність і в'язкість серцевини та цементованого прошарку.

Хромонікелеві сталі малочутливі до перегріву при тривалій цементації і не схильні до перенасичення поверхневих шарів вуглецем. Висока стійкість переохолодженого аустеніту (див. рис. 10.1,***в***) в області перлітного і проміжного перетворень забезпечує високу прогартовуваність хромонікелевої сталі,

а також дозволяє гартувати великі деталі з охолоджуванням у маслі, а в деяких випадках і на повітрі.

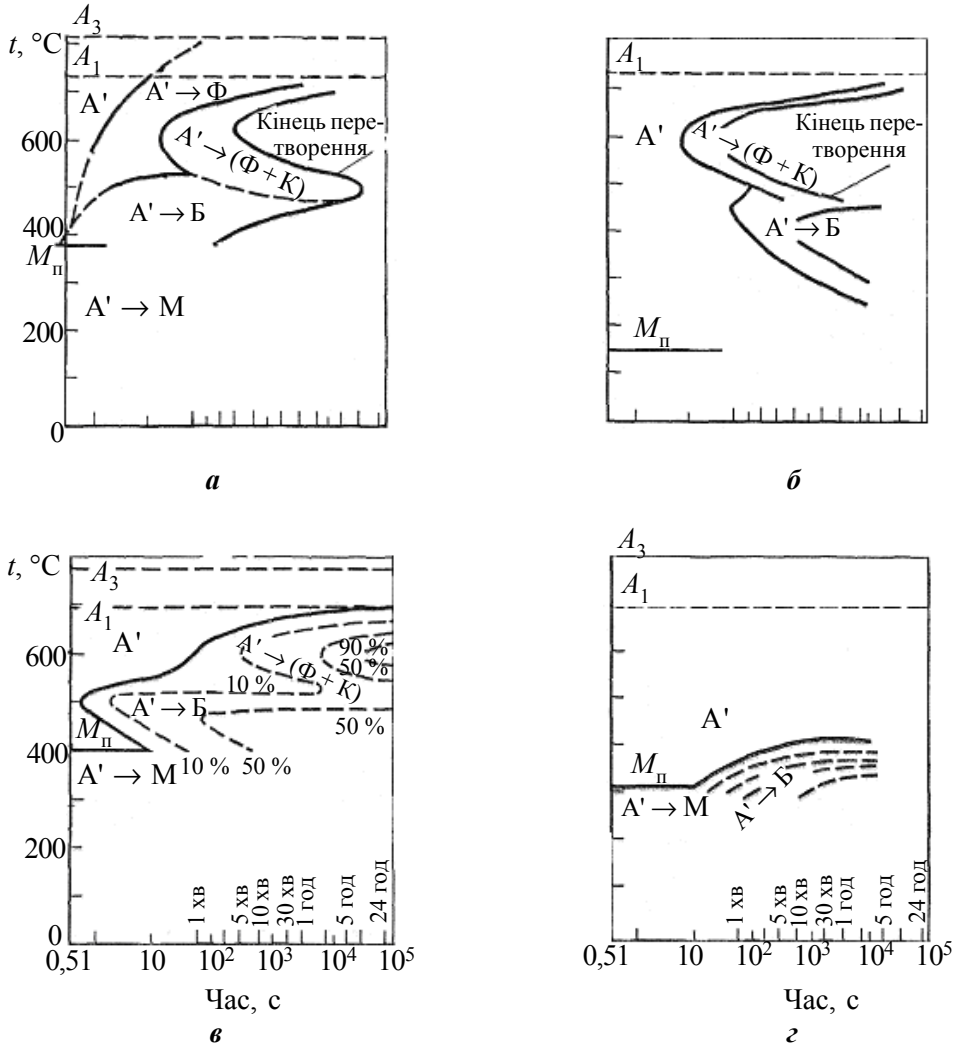



Рис. 10.1. Діаграми ізотермічного розпаду переохолодженого аустеніту цементованих сталей:

***а*** – 15Х; ***б*** – 18ХГТ; ***в*** – 12Х2Н4А; ***г*** – 18Х2Н4ВА

Легування хромонікелевих сталей вольфрамом (або молібденом) додатково підвищує стійкість переохолодженого аустеніту, а отже, і прогартовуваність. Зі сталі 18Х2Н4МА або аналогічної сталі з вольфрамом 18Х2Н4ВА (див. табл. 10.3) виготовляють великі деталі, які під час експлуатації зазнають значних навантажень.

Унаслідок високої стійкості переохолодженого аустеніту деталі перерізом до 150…200 мм зі сталі 18Х2Н4МА гартують при охолоджуванні на повітрі, що значно зменшує викривлення. Критичний діаметр гартування (95 % мартенситу) дорівнює 100 мм, а поріг холодноламкості – 80 °С.

Сталі 12ХН3А, 20ХН3А, 20Х2Н4А, 12Х2Н4А, 18Х2Н4ВА та інші (див. рис. 10.1,***в***,***г***) при гартуванні в маслі набувають у серцевині структуру нижнього бейніту або низьковуглецевого мартенситу, що приводить до значного зміцнення сталі. Унаслідок цементації підвищується стійкість переохолодженого аустеніту в поверхневому шарі, особливо в зоні проміжного перетворення, тому під час гартування в маслі на поверхні утворюється високовуглецевий мартенсит (58…62 HRC). Проте слід мати на увазі, що при насиченні сталі вуглецем знижується температура мартенситного перетворення в поверхневому шарі і зростає кількість залишкового аустеніту, особливо в сталях 18Х2Н4ВА і 20Х2Н4А. Залишковий аустеніт знижує твердість, опір зносу та границю витривалості. Зниження кількості залишкового аустеніту досягається обробкою холодом (від –100 до –120 °С) після гартування або застосуванням проміжного високого відпуску (600…640 °С) з подальшим гартуванням від більш низької температури (трохи вищої від $A_3$). При високому відпуску з аустеніту виділяються леговані карбіди. При подальшому нагріванні під гартування значна частина карбідів залишається за межами твердого розчину, а менш легований аустеніт при охолоджуванні перетворюється на мартенсит, тому кількість залишкового аустеніту зменшується, а твердість підвищується. Сталь після такого високого відпуску характеризується меншою прогартовуваністю. При обробці холодом зменшується кількість залишкового аустеніту і підвищується твердість, проте відбувається деяке зниження границі витривалості, зносостійкості і в'язкості в порівнянні з обробкою, що передбачає проміжний високий відпуск.

Сталь 18Х2Н4ВА через високу стійкість аустеніту в перлітній області (див. рис. 10.1,***г***) мало знижує твердість при відпалі. Для можливості обробки різанням сталь піддають високому відпуску при 630…640 °С, після якого вона набуває твердості 269…217 НВ (2690…2170 МПа).

***Хромомарганцеві сталі.*** Марганець – дешевий елемент, застосовується як замінник нікелю в сталі. Як і хром, марганець розчиняється у фериті і цементиті. Підвищуючи стійкість аустеніту, марганець знижує критичну швидкість гартування і підвищує прогартовуваність доевтектоїдної сталі, проте мало впливає на прогартовуваність цементованого шару; визначає схильність до внутрішнього окиснення.

Хромомарганцеві сталі застосовують у багатьох випадках замість дорогих хромонікелевих. Проте вони менш стійкі проти перегріву і мають меншу

в'язкість у порівнянні з хромонікелевими. Уведення невеликих кількостей титану, який створює важкорозчинні в аустеніті карбіди TiC, зменшує схильність хромомарганцевих сталей до перегріву.

В автомобільній і тракторній промисловості, а також у верстатобудуванні для зубчастих коліс, валів та інших деталей застосовують сталі 18ХГТ і 25ХГТ. Ці сталі схильні до внутрішнього окиснення при газовій цементації, що знижує твердість цементованого шару і границю витривалості, тому широко застосовують сталь 25ХГМ, леговану молібденом. Молібден підвищує прогартовуваність шару, усуває шкідливий вплив внутрішнього окиснення та забезпечує максимальну поверхневу твердість.

***Хромомарганцевонікелеві сталі.*** Підвищення прогартовуваності і міцності хромомарганцевих сталей досягається додатковим легуванням їх нікелем.

В автомобільній і тракторній промисловості застосовуються сталі 15ХГН2ТА, 25ХГНТА та ін. Ці сталі наближаються за своїми механічними і технологічними властивостями до хромонікелевих.

В автомобілебудуванні широко застосовують сталі 20ХГНМ (0,18…...0,23 % C; 0,7…1,1 % Mn; 0,4…0,7 % Cr; 0,15…0,25 % Mo), а також 19ХГН і 14ХГН, що містять по 0,8…1,1 % Mn, Cr і Ni. Після гартування і низького відпуску ці сталі мають $\sigma_в$ = 1100…1200 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 850…950 МПа, $\delta$ = 7…8 % і $a_н$ = 0,6…0,8 МДж/м$^2$.

***Сталі, леговані бором.*** Для цементації (нітроцементації) використовують сталі, що містять 0,01…0,05 % B. Бор підвищує стійкість переохолодженого аустеніту в області перлітного перетворення і тому збільшує прогартовуваність сталі. Підвищення стійкості аустеніту пов'язано з тим, що бор розташовується переважно по границях зерен, гальмує утворення зародків перліту. Проте при підвищеній концентрації бору утворюється борид заліза, що зменшує стійкість аустеніту.

Бор підвищує прогартовуваність лише доевтектоїдних сталей, що містять менше 0,5…0,6 % C, але не покращує прогартовуваності цементованого шару.

Легування бором підвищує міцнісні властивості після гартування і низького відпуску, не змінюючи або дещо знижуючи в'язкість і пластичність. Бор робить сталь чутливою до перегріву, тому така сталь, як правило, повинна бути дрібнозернистою (бал 7…10). Легування боридної сталі титаном підвищує її стійкість проти перегріву. У промисловості для деталей, що працюють в умовах зносу при терті, застосовують сталь 20ХГР. Додаткове легування сталі 0,8…1,1 % Ni (20ХГНР) підвищує її прогартовуваність, пластичність і в'язкість.

Механічні властивості після гартування і низького відпуску сталі 20ХГНР наступні: $\sigma_в$ = 1300 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1200 МПа, $\delta$ = 10 % і $a_н$ = 0,9 МДж/м$^2$.

## 10.4. Конструкційні машинобудівні леговані поліпшувані сталі

*Конструкційними поліпшуваними сталями* називають сталі, які використовуються після гартування і високого відпуску (поліпшення). Сталі містять 0,3…0,5 % вуглецю, і їх піддають гартуванню при 820…880 °С (залежно від складу) в маслі (великі деталі охолоджують у воді) і високому відпуску при 500…650 °С. Після такої обробки структура сталі – сорбіт відпуску. Сталі повинні мати високу границю плинності, малу чутливість до концентраторів напружень, а у виробах, що працюють при багаторазових навантаженнях, – високу границю витривалості і достатній запас в'язкості. Крім того, поліпшувані сталі повинні мати високу прогартовуваність і малу чутливість до відпускної крихкості.

Оптимальне поєднання міцності і пластичності після поліпшення досягається, якщо переріз виробу відповідає критичному діаметру (95 % мартенситу) для даної сталі.

Механічні властивості сталей в першу чергу визначаються концентрацією в них вуглецю, від кількості якого залежить і загартовуваність сталі. Прогартовуваність визначається присутністю легуючих елементів. В умовах повної прогартовуваності механічні властивості мало залежать від характеру легування. Виняток становлять нікель і молібден, які підвищують опір крихкому руйнуванню. Проте не слід прагнути використовувати сталі з надмірно високою прогартовуваністю, оскільки необхідний для цього високий вміст хрому, марганцю і кремнію сприяє підвищенню схильності до крихкого руйнування.

Леговані сталі, що глибоко гартуються, застосовують для габаритних деталей зі значною товщиною стінки або з великим діаметром. Якщо деталі працюють на вигин (кручення), напруження по перерізу розподіляються нерівномірно: на поверхні вони максимальні, а всередині або в центрі дорівнюють нулю. Для таких деталей крізна прогартовуваність не потрібна. У цьому випадку для забезпечення міцності деталі загартований шар зі структурою 95 % мартенситу повинен розташовуватися на глибині не менше 0,5 радіуса від поверхні. Для деталей, що працюють на розтяг (шатуни, торсіонні вали, відповідальні болти та ін.), потрібно забезпечити наскрізну прогартовуваність по всьому перерізу (95 % мартенситу в центрі деталі).

При виборі сталі слід ураховувати, що легуючі елементи підвищують стійкість мартенситу проти відпуску, тому для отримання необхідних міцності і твердості леговані сталі при поліпшенні піддають відпуску за більш високої температури. Це дозволяє не тільки повніше зняти напруження від гартування, але й одержати в сталі краще поєднання міцності і в'язкості.

Для виробів, що потребують високих значень $a_н$, $a_р$ і низького порога

холодноламкості (які працюють при низьких температурах з високими швидкостями прикладання навантаження і за наявності концентраторів напружень), слід застосовувати дрібнозернисті спокійні сталі, переважно леговані нікелем і молібденом.

У табл. 10.4 наведені приклади конструкційних легованих поліпшуваних сталей. Зазначені режими термічної обробки і механічні властивості відносяться до стандартних зразків. Режими термічної обробки і властивості виробу, як правило, дещо відрізняються від наведених у табл. 10.4.

***Хромові сталі.*** Для виготовлення середньонавантажених деталей застосовують хромові сталі марок 30Х, 38Х, 40Х і 50Х (див. табл. 10.4). Зі збільшенням концентрації вуглецю зростає міцність, але знижуються пластичність і в'язкість.

Прогартовуваність хромових сталей 30Х, 40Х і 50Х невелика. Критичний діаметр для 95 % мартенситу не перевищує 25…35 мм. Хромові сталі схильні до відпускної крихкості, тому після високого відпуску охолоджування повинне бути швидким: для дрібних деталей – в маслі, для великих – у воді.

Сталь 30Х рекомендується для виготовлення деталей невеликих розмірів (осі, вали, важелі, болти, гайки). Сталі 38Х і 40Х мають підвищену міцність, їх застосовують для колінчастих валів, осей, шестерень, болтів відповідального призначення, а сталі 45Х і 50Х – для виробів, що працюють на знос без значних ударних навантажень (великі шестерні, деякі вали).

Додавання бору (0,002…0,005 %) збільшує прогартовуваність хромових сталей, але дещо підвищує поріг холодноламкості.

Прогартовуваність сталі з бором (35ХР, 40ХР) порівняно висока. Критичний діаметр (95 % мартенситу) при гартуванні у воді становить 30…45, а в маслі – 20…30 мм.

Додавання 0,1…0,2 % V (40ХФА) підвищує механічні властивості хромових сталей, головним чином в'язкість, унаслідок кращого зв'язування газів і подрібнення зерна без збільшення прогартовуваності. Ці сталі застосовують для виробів, що працюють при підвищених динамічних навантаженнях (шатуни, шестерні).

***Хромомарганцеві сталі.*** Одночасне легування хромом і марганцем (0,9…1,2 % кожного) дозволяє одержати сталі з достатньо високими міцністю і прогартовуваністю. Сталі 40ХГ і 40ХГР застосовують для виготовлення деталей перерізом 30…40 мм. Проте хромомарганцеві сталі мають знижену в'язкість, підвищений поріг холодноламкості (від +20 до –60 °С), схильність до відпускної крихкості і росту зерна аустеніту при нагріванні. Додавання до сталі титану (30ХГТ) забезпечує хромомарганцевій сталі меншу схильність до перегріву.

Хромокремнієвомарганцеві сталі – хромансиль (20ХГС, 25ХГС і 30ХГС) – мають високі міцність і зварюваність. Їх застосовують у вигляді листів і труб для відповідальних зварних конструкцій (наприклад, у газотурбобудуванні).

Сталь 30ХГС піддають поліпшенню (див. табл. 10.4) або ізотермічному гартуванню на нижній бейніт у розплавленій солі при 280…310 °С, що надає їй ще більш високих механічних властивостей ($\sigma_в$ = 1650 МПа; $\sigma_{0,2}$ = = 1300 МПа; $\delta$ = 9 %; $\psi$ = 40 % і $a_н$ = 0,4 МДж/м$^2$) і знижує чутливість до надрізів.

Сталі хромансиль схильні до оборотної відпускної крихкості і зневуглецювання при нагріванні.

Більш висока прогартовуваність, критичний діаметр для гартування у воді понад 100 мм і маслі понад 75 мм, краща в'язкість досягаються при додаванні до сталі хромансиль 1,4…1,8 % Ni (30ХГСНА). Після ізотермічного гартування або гартування в маслі (на повітрі) з низьким відпуском при 200 °С ця сталь має $\sigma_в$ = 1650 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 1400 МПа; $\delta$ = 9 % і $a_н$ = 0,6 МДж/м$^2$.

Високоміцну сталь 30ХГСНА та її аналог 30ХГСНМА широко застосовують для виготовлення дуже відповідальних деталей, у тому числі зварних.

При використанні високоміцних сталей (30ХГС, 30ХГСНА та ін.) необхідно враховувати, що вони чутливі до концентраторів напружень, особливо після звичайного гартування і відпуску, до окрихчування в результаті насичення воднем (наприклад, при гальванічному покритті або при травленні) і корозії під навантаженням.

***Хромонікелеві сталі.*** Завдяки підвищеній стійкості переохолодженого аустеніту (див. рис. 10.1) хромонікелеві сталі мають високу прогартовуваність, значну міцність і в'язкість. Їх застосовують для виготовлення великих виробів складної конфігурації, які працюють при вібраційних і динамічних навантаженнях. Нікель забезпечує найбільший запас в'язкості, а в поєднанні з хромом – більшу прогартовуваність; сильно знижує, особливо в поєднанні з молібденом, поріг холодноламкості. Чим вища концентрація нікелю, тим нижча допустима температура застосування сталі і вищий її опір крихкому руйнуванню. У поліпшувані сталі рекомендується вводити близько 3,0 % Ni. При більшій концентрації нікелю утворюється багато залишкового аустеніту.

Для важконавантажених деталей з діаметром перерізу до 70 мм використовують хромонікелеві сталі 40ХН, 45ХН і 50ХН, які мають високі механічні властивості.

***Хромонікельмолібденові сталі.*** Хромонікелеві сталі схильні до оборотної відпускної крихкості, для усунення якої багато дрібних деталей з цієї сталі охолоджують після високого відпуску в маслі, а більші – у воді. Проте навіть охолоджування у воді для великогабаритних деталей з глибокопрогартованих хромонікелевих сталей не забезпечує достатньо швидкого охолодження внутрішніх частин, в яких розвивається відпускна крихкість. Для запобігання їй сталі додатково легують молібденом (сталь 40ХН2МА) або вольфрамом. Невеликі деталі з цих сталей (див. табл. 10.4) після високого відпуску можна охолоджувати на повітрі, а більші – в маслі.

*Таблиця 10.4.* **Хімічний склад, термічна обробка та механічні властивості**

| Сталь | Концентрація елементів, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Cr | Ni | Інші елементи |
| | | | | | *Сталі, що прогартовуються* |
| 30Х | 0,24…0,32 | 0,5…0,8 | 0,8…1,1 | – | – |
| 40Х | 0,36…0,44 | 0,5…0,8 | 0,8…1,1 | – | – |
| 40ХФА | 0,37…0,44 | 0,5…0,8 | 0,8…1,1 | – | 0,10…0,18 V |
| | | | | | *Сталі, що прогартовуються* |
| 40ХГТР | 0,38…0,45 | 0,7…1,0 | 0,8…1,1 | – | 0,03…0,09 Ti |
| 30ХГС | 0,28…0,35 | 0,8…1,1 | 0,8…1,1 | – | 0,09…1,20 Si |
| 40ХН | 0,36…0,44 | 0,5…0,8 | 0,45…0,75 | 1,1…1,4 | – |
| | | | | | *Сталі, що прогартовуються* |
| 30ХН3А | 0,27…0,33 | 0,3…0,6 | 0,6…0,8 | 2,75…3,15 | – |
| 40ХН2МА | 0,37…0,44 | 0,5…0,8 | 0,6…0,9 | 1,25…1,65 | 0,15…0,25 Mo |
| | | | | | *Сталі, що прогартовуються* |
| 36Х2Н2МФА | 0,33…0,40 | 0,25…0,50 | 1,3…1,7 | 1,3…1,7 | 0,2…0,3 Mo |
| 38ХН3МФА | 0,33…0,40 | 0,25…0,50 | 1,2…1,5 | 3,0…3,5 | 0,35…0,45 Mo<br>0,10…0,18 V |

***Примітка.*** Використані такі позначення: в. – вода; м. – масло; пов. – повітря; $t_н$ – температура, нижче від якої злам повністю крихкий; $t_в$ – температура, вище від якої злам повністю в'язкий.

***Хромонікельмолібденованадієві сталі.*** Нерідко в хромонікелеву сталь окрім молібдену (вольфраму) додають ванадій, який сприяє отриманню дрібнозернистої структури. Прикладом сталей, легованих Cr, Ni, Mo і V, можуть бути сталі 38ХН3МФ і 36Х2Н2МФА. Велика стійкість переохолодженого аустеніту забезпечує високу прогартовуваність цих сталей (критичний діаметр понад 100 мм), що дозволяє зміцнювати термічною обробкою великі деталі. Навіть у дуже великих перерізах (1000…1500 мм і більше) в серцевині після гартування утворюється бейніт, а після відпуску – сорбіт. Указані сталі мають високі міцність, пластичність і в'язкість та низький поріг холодноламкості (див. табл. 10.4). Цьому сприяє висока концентрація нікелю. Молібден, присутній в сталі, підвищує її теплостійкість. Ці сталі можна використовувати при 400…450 °С.

Недоліками високолегованих хромонікельмолібденованадієвих сталей є трудність їх обробки різанням і велика схильність до утворення флокенів. При виявленні їх хоча б в одній поковці бракують усі поковки даної плавки. Сталі застосовують для виготовлення найвідповідальніших деталей турбін і компресорних машин, для яких потрібен матеріал особливої міцності у великих перерізах (поковки валів і суцільнокованих роторів турбін, вали високонапружених трубоповітродувних машин, деталі редукторів і т. ін.).

**деяких легованих поліпшуваних сталей**

| Режими термічної обробки | | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | $\delta$ | $\psi$ | $a_н$, МДж/м² | Поріг холодноламкості, °С | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_{гарт}$, °С, середовище | $t_{відп}$, °С, середовище | МПа | | % | | | $t_в$ | $t_н$ |
| *в перерізах до 25…35 мм* | | | | | | | | |
| 860, м. | 500, в., м. | 900 | 700 | 12 | 45 | 0,7 | 0 | –100 |
| 860, м. | 500, в., м. | 1000 | 800 | 10 | 45 | 0,6 | 0 | –100 |
| 880, м. | 650, в., м. | 900 | 750 | 10 | 50 | 0,9 | 0 | –100 |
| *в перерізах до 50…75 мм* | | | | | | | | |
| 840, м. | 550, в., м. | 1000 | 800 | 11 | 45 | 0,8 | 40 | –60 |
| 880, м. | 540, в., м. | 1100 | 850 | 10 | 45 | 0,45 | 20 | –60 |
| 820, м. | 550, в., м. | 1000 | 800 | 11 | 45 | 0,7 | –30 | –100 |
| *в перерізах до 75…100 мм* | | | | | | | | |
| 720, м. | 530, в., м. | 1000 | 800 | 10 | 50 | 0,8 | –40 | –120 |
| 850, м. | 620, пов. | 1100 | 950 | 12 | 50 | 0,8 | –40 | –120 |
| *в перерізах понад 100 мм* | | | | | | | | |
| 850, м. | 600, пов. | 1200 | 1100 | 12 | 50 | 0,8 | –60 | –120 |
| 850, м. | 600, пов. | 1200 | 1100 | 12 | 50 | 0,8 | –60 | –140 |

## 10.5. Високоміцні сталі

Високоміцними називають сталі, які мають границю міцності 1500…2000 МПа і більше. Цим сталям необхідно мати достатній запас пластичності і в'язкості. До високоміцних сталей належать:

*середньовуглецеві комплексно-леговані сталі*, що використовуються після гартування з низьким відпуском або після термомеханічної обробки (30ХГСН2А, 40ХН2МА, 38ХН3МА);

*мартенситностаріючі сталі* (03Н18К9М5Т, Н12К15М10, Н10Х11М2Т);

*метастабільні аустенітні сталі* (трип-сталі).

Із середньовуглецевих комплексно-легованих сталей частіше використовується, особливо в літакобудуванні, сталь 30ХГСН2А, яка поліпшується завдяки додаванню 1,6 % Ni. Ця сталь використовується для виготовлення деталей фюзеляжу, шасі, силових зварних конструкцій тощо; застосовується як у низьковідпущеному стані, так і після ізотермічного гартування, яке в порівнянні з першим варіантом термообробки забезпечує меншу чутливість до надрізу і більш високий опір руйнуванню.

Термомеханічна обробка (ТМО), що поєднує в одному технологічному процесі пластичну деформацію аустеніту і гартування, забезпечує середньовуглецевим легованим сталям типу 30ХГСН2А і 40ХН2МА високу міцність

($\sigma_в$ = 2000…2800 МПа на невеликих дослідних зразках) при достатній пластичності ($\delta$ = 8…6 %) і в'язкості (KCU = 0,30…0,15 МДж/м$^2$).

Мартенситностаріючі сталі поєднують високі міцнісні властивості з високими пластичністю і в'язкістю. Досягається це легуванням і спеціальною термічною обробкою. Їх достоїнства – висока технологічна пластичність при обробці тиском у широкому інтервалі температур; відсутність тріщиноутворення при охолоджуванні з будь-якими швидкостями після обробки тиском; висока зварюваність. Недоліком цих сталей є схильність до ліквації. Мартенситностаріючі сталі належать до високолегованих сталей. Основним легуючим елементом є нікель (10…26 %). Крім того, розрізняючись за складом, різні марки цих сталей містять 7…9 % Co; 4,5…5,0 % Mo; 5…11 % Cr; 0,10…0,35 % Al; 0,15…1,60 % Ti; іноді 0,3…0,5 % Nb; до 0,2 % Si та Mn; до 0,01 % S та P. Титан та алюміній вводять для утворення інтерметалідів.

У мартенситностаріючих сталях прагнуть одержати мінімальну кількість вуглецю (менше 0,03 %), оскільки вуглець, утворюючи з легуючими елементами карбіди, сприяє окрихчуванню сталей. При цьому також знижується вміст легуючих елементів у твердому розчині. Термічна обробка таких сталей полягає в гартуванні при 800…860 °C, охолоджуванні на повітрі і наступному відпуску–старінні.

Легуючі елементи із залізом утворюють тверді розчини заміщення. Тому при гартуванні мартенситне перетворення відбувається за іншим механізмом, тобто утворюється рейковий (масивний) мартенсит, для якого характерна висока щільність дислокацій (до $10^{11}$…$10^{12}$ см). Для їх закріплення потрібно більше ніж 0,2 % вуглецю, а в цих сталях його вміст не перевищує 0,03 %. Крім того, нікель і кобальт зменшують ступінь закріплення дислокацій атомами вуглецю та азоту, знижують опір ґратки мартенситу ковзанню дислокацій, тому дислокації в цих сталях після гартування мають високу рухомість, сталь дуже пластична. Після гартування $\sigma_в$ = 900…1000 МПа, а $\delta$ = 14…20 %, $\psi$ = 70…80 % і KCU = 2,0…3,0 МДж/м$^2$.

Вироби з цих сталей одержують пластичною деформацією після гартування заготовок. Дислокаційна структура, отримана після гартування, дуже стійка, зберігається при нагріванні до 500 °C.

Зміцнення сталі відбувається в процесі відпуску–старіння, який проводять при 480…500 °C, за рахунок перерозподілу легуючих елементів (рис. 10.2). Це приводить до утворення зон концентраційної неоднорідності і виділення інтерметалідних фаз NiTi, $Ni_3$(Ti, Al), $FeMo_2$ у високодисперсному стані. Найбільше зміцнення спостерігається, коли інтерметалідні фази знаходяться на стадії перед виділенням, тобто коли вони ще когерентні з твердим розчином і їх розмір не перевищує 2…5 нм.

Відомо, що в твердому стані зародження нової фази відбувається переважно на дефектах ґратки, зокрема на дислокаціях. Дисперсні частинки, ви-

діляючись на дислокаціях, закріплюють їх. Дислокації втрачають рухомість, міцність збільшується. Чим дрібніші частинки інтерметалідів, тим більше зміцнення сталі. Звідси такий вузький інтервал нагріву при старінні.

Установлено, що чим вищий вміст нікелю, тим значніше зміцнення сталі при однаковій концентрації алюмінію і титану. Якнайкраще поєднання властивостей відбувається при введенні у сталь 20…25 % Ni. Після термічної обробки мартенситностаріючих сталей одержують $\sigma_в$ = = 2400…2800 МПа при $\delta$ = 12 %, $\psi$ = 40 % і KCU = = 1 МДж/м$^2$ (табл. 10.5).

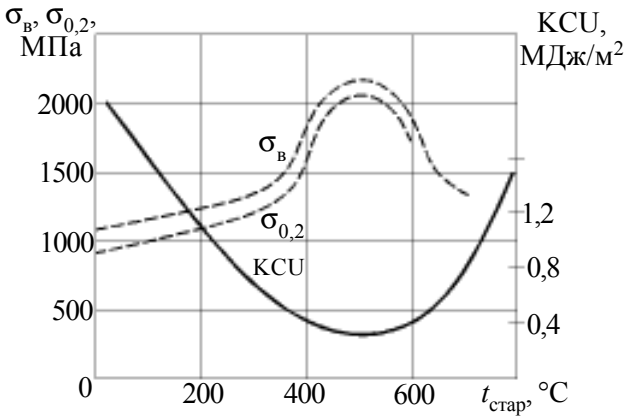



Рис. 10.2. Вплив температури старіння на механічні властивості сталі 03Н18К9М5ТР

*Таблиця 10.5.* **Концентрація і механічні властивості мартенситностаріючих сталей**

| Сталь | Концентрація легуючих елементів, % | | | | Механічні властивості | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni | Co | Mo | Ti | $\sigma_в$, МПа | $\psi$, % | KCU, Дж/м² |
| Н18К9М5Т | 18 | 9 | 5 | 0,9 | 2100 | 50 | 0,5 |
| Н18К8М3 | 18 | 8 | 3 | 0,2 | 1400 | 65 | 0,8 |
| Н12К15М10 | 12 | 15 | 10 | – | 2500 | 30 | 0,3 |
| Н18К12М5Т | 18 | 12 | 5 | 1,5 | 2400 | 30 | 0,2 |
| Н10Х11М2Т | 10 | – | 2 | 0,9 | 1600 | 50 | 0,5 |

Висока вартість легуючих елементів, а також дефіцитність нікелю і кобальту обмежують широке застосування таких сталей. Тому з'явилися так звані "економнолеговані" мартенситностаріючі сталі: Н8Х6МТЮ, 10Н4Г4Х2МЮ, Н12М2Д2ТЮ, Н8Г3М4 та ін.

Мартенситностаріючі сталі використовують для виготовлення шасі літаків, оболонок космічних літальних апаратів, прецизійних хірургічних інструментів і штампів тощо, а також для кріогенної техніки, оскільки і при від'ємних температурах вони мають високу міцність у поєднанні з достатньою пластичністю.

## 10.6. Ресорно-пружинні сталі

Пружини, ресори та інші пружні елементи працюють в області пружної деформації матеріалу. У той же час багато з них зазнають дії циклічних навантажень. Тому основна вимога до пружинних сталей – це забезпечення високих показників границь пружності, плинності, втоми, витривалості, а також необхідної пластичності та опору крихкому руйнуванню.

Для отримання цих властивостей сталі повинні містити більше ніж 0,5 % вуглецю після гартування і відпуску при 400…520 °С (табл. 10.6). Для вуглецевих пружинних сталей після термічної обробки $\sigma_{0,2} > 800$ МПа, для легованих сталей $\sigma_{0,2} > 1000$ МПа.

*Таблиця 10.6.* **Режими термічної обробки та механічні властивості пружинних сталей**

| Марка сталі | Температура, °С | | Механічні властивості (не менше) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | гартування | відпуску | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_в$ | $\delta$ | $\psi$ |
| | | | МПа | | % | |
| 65 | 840 | 480 | 800 | 1100 | 10 | 35 |
| 85 | 820 | 480 | 1000 | 1150 | 8 | 30 |
| 50С2 | 870 | 460 | 1100 | 1200 | 6 | 30 |
| 55С2А | 870 | 460 | 1400 | 1600 | 6 | 20 |
| 70С3А | 860 | 460 | 1600 | 1800 | 6 | 25 |
| 60С2ХФА | 850 | 410 | 1700 | 1900 | 5 | 20 |
| 65С2ВА | 850 | 420 | 1700 | 1900 | 5 | 20 |
| 60С2Н2А | 880 | 420 | 1600 | 1750 | 6 | 20 |

Сталі повинні мати високу прогартовуваність. Після гартування мартенситна структура має бути по всьому об'єму. Присутність після гартування продуктів евтектоїдного або проміжного перетворення, фериту, перліту, а також залишкового аустеніту погіршує всі пружинні властивості. Чим дрібніше зерно, тим вищий опір сталі малим пластичним деформаціям. Наявність зневуглецьованого шару на готових пружинах різко знижує границі пружності і витривалості.

Для пружин малого перерізу, загартованих у маслі, і тих, які зазнають невисоких напружень, застосовують вуглецеві сталі 65, 70, 75, 85. У разі великих перерізів ($d = 5…8$ мм) гартування вуглецевих сталей виконують у воді.

Шляхом легування можна підвищити температуру відпуску (вище за інтервал розвитку необоротної відпускної крихкості), що разом з високим опором малим пластичним деформаціям дозволяє набути якісної пластичності і в'язкості.

Сталі для пружин і ресор додатково легують кремнієм (до 2,8 %), марганцем (до 1,2 %), хромом (до 1,2 %), ванадієм (до 0,25 %), вольфрамом (до 1,2 %) та нікелем (до 1,7 %). При цьому відбувається здрібнення зерен, що

сприяє підвищенню опору малим пластичним деформаціям, а отже, збільшується їх релаксаційна стійкість.

У промисловості найчастіше застосовують кремениcті сталі 55С2, 60С2А, 70С3А. Унаслідок того що кремній підвищує прогартовуваність, затримує розпад мартенситу при відпуску і значно зміцнює ферит, кремениcті сталі 50С2, 55С2 і 60С2 мають високі границі плинності та пружності. Кремениcті сталі застосовують для виготовлення пружин вагонів, багатьох автомобільних ресор, у верстатобудуванні, для торсіонних валів та ін. Проте ці сталі схильні до зневуглецювання, утворення поверхневих дефектів під час гарячої обробки і до графітоутворення, що знижує границю витривалості. Додаткове легування кременистих сталей Cr, Mn, W, Ni збільшує їх прогартовуваність і зменшує схильність до зневуглецювання, графітизації і росту зерна під час нагрівання.

Сталі 60С2ХФА і 65С2ВА, які мають високі прогартовуваність, міцність (див. табл. 10.6) і стійкість релаксації, застосовують для великих високонавантажених пружин і ресор. Коли пружні елементи працюють в умовах сильних динамічних навантажень, застосовують сталь з нікелем 60С2Н2А.

Для виготовлення автомобільних ресор широко застосовують сталь 50ХГА, яка за технологічними властивостями перевершує кремениcті сталі. Для клапанних пружин рекомендується сталь 50ХФА, не схильна до перегріву і зневуглецювання. Проте ця сталь має малу прогартовуваність і може застосовуватися тільки для пружин з перерізом дроту $d \leq 5…6$ мм. Для збільшення прогартовуваності сталь легують марганцем (50ХГФА), який знижує ударну в'язкість. Оптимальна твердість ресор для забезпечення максимальної границі витривалості становить 42…48 HRC; при більш високій твердості границя витривалості знижується. Границя витривалості сталі, а отже, і довговічність ресор та пружин різко знижуються за наявності на поверхні різних дефектів (вибоїн, рисок, подряпин і т. ін.), які є концентраторами напружень. Тому для виготовлення високонавантажених деталей застосовують холоднотягнуті шліфовані матеріали.

Термічна обробка легованих пружинних сталей (гартування при 850…880 °С, відпуск при 380…550 °С) забезпечує отримання високих значень міцності ($\sigma_в$ = 1200…1900 МПа) і плинності ($\sigma_{0,2}$ = 1100…1700 МПа) при пластичності $\delta$ = 5…12 % (див. табл. 10.6). Також застосовується ізотермічне гартування.

Термін служби ресор може бути підвищено гідроабразивною і дробоструминною обробкою (поверхневим наклепуванням), що створює в поверхневих шарах залишкові напруження стиску та знижує робочі напруження розтягу в зовнішніх волокнах. Після дробоструминної обробки границя витривалості підвищується в 1,5…2,0 рази.

Для виготовлення пружин використовують патентовані холоднотягнуті

дріт і стрічку з високовуглецевих сталей 65, 65Г, 70, У8, У10. Високих механічних властивостей дроту досягають при застосуванні патентування з подальшим протягуванням при ступені деформації не менше 70 %. Границя міцності дроту після 95%-ї деформації (діаметр дроту 1,4 мм) досягає 2600 МПа. Пружини після холодного навивання піддають відпуску при 210…320 °С для зняття напружень, підвищення границі пружності і релаксаційної стійкості. Найчастіше використовують сталь, виготовлену у вигляді дроту діаметром від 6,0 до 0,15 мм з границею міцності 1360…2200 МПа. Загартована стрічка має границю міцності 750…1200 МПа.

Пружини та інші елементи спеціального призначення виготовляють з високохромистих мартенситних (30Х13), мартенситностаріючих (03Х12Н10Д2Т), аустенітних нержавіючих (12Х18Н10Т), аустенітно-мартенситних (09Х15Н8Ю) та інших сталей і сплавів.

## 10.7. Шарикопідшипникові сталі

Підшипники кочення працюють в умовах котіння кульок (або роликів) по зовнішньому і внутрішньому кільцях. При цьому деталі сприймають великі змінні місцеві розтяжні, стискальні, сколюючі навантаження, а також зазнають спрацювання. Найчастішою причиною відмови підшипників є злам, руйнування поверхонь тіл кочення і робочих поверхонь кілець, а також утомне вищерблювання робочих поверхонь деталей підшипника. Сталі деталей підшипників повинні добре оброблюватися з отриманням чистих гладких поверхонь при шліфуванні і поліруванні, мати високу загартовуваність, зберігати розміри і форму під час гартування, мати високу зносостійкість у загартованому стані та зберігати розміри при роботі.

Для виготовлення тіл кочення і підшипникових кілець невеликих розмірів звичайно використовують високовуглецеву хромисту сталь ШХ15 (0,95…1,05 % С і 1,30…1,65 % Cr), а великих розмірів – хромомарганцевокремениста сталь ШХ15СГ (0,95…1,05 % С, 0,9…1,2 % Mn, 0,40…0,65 % Si та 1,30…1,65 % Cr), що прогартовується на велику глибину. Сталі характеризуються високими твердістю, зносостійкістю та опором контактній втомі. До сталей ставляться високі вимоги щодо вмісту неметалевих включень і кисню, оскільки вони викликають передчасне руйнування від утомленості. Недопустима також неоднорідність виділення карбідів.

Застосування електрошлакової та вакуумно-дугової переплавок зменшує кількість неметалевих включень (сульфідів, оксидів та ін.), підвищує довговічність підшипників. Якщо застосовано електрошлакову переплавку, до марки сталі додається буква **Ш**, а при вакуумно-дуговій переплавці – букви **ВД** (наприклад, ШХ15Ш, ШХ15ВД). Сталі виготовляють у вигляді прутків, труб і дроту. Для гарячого штампування сталі поставляються без відпалу, для хо-

лодної механічної обробки – у відпаленому стані. Після відпалу сталі набувають однорідної структури дрібнозернистого перліту з дрібними включеннями вторинних карбідів. Така структура забезпечує задовільну оброблюваність різанням і достатню пластичність при холодному штампуванні кульок і роликів; твердість після відпалу 179…207 НВ. Кільця, кульки і ролики проходять гартування при 840…860 °С в маслі з температурою 30…60 °С і відпуск при 150…170 °С. Перед відпуском для зменшення кількості залишкового аустеніту деталі підшипника охолоджуються до температури не вище 20…25 °С. Це підвищує стабільність розмірів деталей. Для підшипників, які повинні мати особливо високу стабільність розмірів, іноді застосовують обробку холодом при –70…–80 °С.

Для отримання оптимального поєднання міцності і контактної витривалості кільця і ролики підшипників повинні мати після гартування відпускну твердість 61…65 HRC для сталі ШХ15 і 60…64 HRC для сталі ШХ15СГ, а кульки – 62…66 HRC.

Для виготовлення деталей підшипників кочення, що працюють при значних динамічних навантаженнях, застосовують сталі, що цементуються: 20Х2Н4А і 18ХГТ. Після газової цементації на глибину 1,2…3,5 мм, високого відпуску, гартування і відпуску при 160…170 °С деталі підшипника зі сталі 20Х2Н4А мають на поверхні 58…62 HRC і в серцевині 35…45 HRC.

Деталі підшипника кочення зі сталі 18ХГТ піддають цементації або ціануванню на глибину 0,9…1,8 мм. Після гартування і низького відпуску вони мають 61…65 HRC.

Процес об'ємно-поверхневого гартування застосовується у виробництві кілець важконавантажених роликових підшипників для букс залізничних вагонів. Для виготовлення цих деталей застосовують високовуглецеву сталь ШХ4 (0,95…1,05 % С; 0,15…0,30 % Si; 0,15…0,30 % Mn; 0,35…0,50 % Cr) з регламентованою прогартовуваністю, яка має перед гартуванням структуру зернистого перліту. Підготовлені на гартування кільця нагрівають у спеціальному автоматичному верстаті індукційним способом наскрізно, після чого здійснюють короткоізотермічну витримку при 850 °С. Гартування виконують у гартівній камері, де поверхні кілець з великою швидкістю омиваються потоком води. Потім відбувається низький відпуск (160 °С, 4 год). Після такої термічної обробки (внаслідок обмеженої прогартовуваності сталі ШХ4) на кільцях завтовшки 14 мм утворюється загартований шар зі структурою мартенситу завтовшки 2,5…3,5 мм з твердістю 60…63 HRC, а серцевина набуває структури трооститу і сорбіту гартування з твердістю 35…40 HRC. Кільця роликових підшипників, оброблені в такий спосіб, мають високі показники конструктивної міцності.

Кільця і тіла кочення підшипників, що працюють в агресивних середовищах (морській воді, азотній кислоті тощо), виготовляють з високохроми-

стих сталей, які містять близько 1 % вуглецю та поєднують необхідний рівень корозійної стійкості з високою твердістю після гартування і низькотемпературного відпуску.

Корозійностійкі підшипникові сталі отримують електрошлаковою або вакуумно-дуговою переплавкою. Сталь 95Х18-Ш використовують для виготовлення деталей підшипників середніх і великих розмірів, які працюють в агресивних середовищах. Малогабаритні, прецизійні, а також корозійно- і теплостійкі підшипники для роботи при температурах до 350 °С виготовляють з корозійностійкої сталі 110Х18М-ШД. Для виготовлення деталей теплостійких підшипників також застосовують сталь 8Х4В9Ф2 (ЭИ347), яка після гартування при 1230 °С та подвійного відпуску при 565…580 °С має твердість 59…65 HRC (рис. 10.3). У зв'язку з низькою теплопровідністю нагрівання сталі до температури гартування (1230 °С) виконують ступінчасто, з підігріванням до 600 °С і потім до 850…900 °С (рис. 10.4).

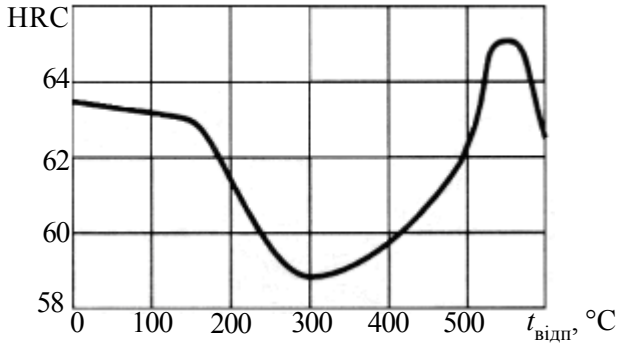



Рис. 10.3. Вплив температури відпуску на твердість сталі 8Х4В9Ф2

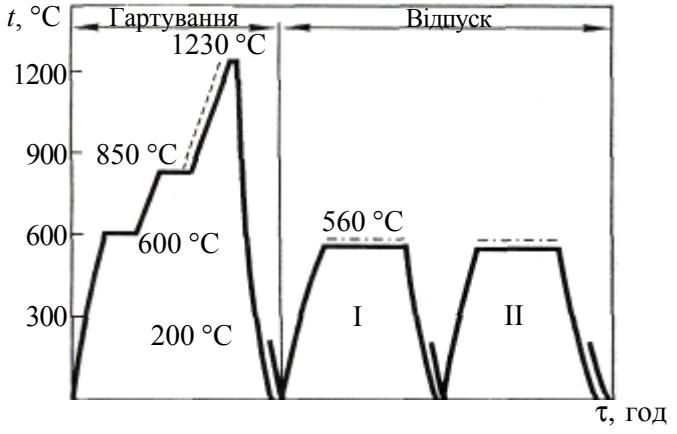



Рис. 10.4. Схема гартування і подвійного відпуску (I, II) сталі 8Х4В9Ф2:

– – – – розчинення карбідів в аустеніті;

– · – · – виділення карбідів $M_6C$

## 10.8. Зносостійкі сталі

Спрацювання деталей машин та апаратів є складним процесом. Типовими різновидами є звичайне тертя ковзання та абразивний знос. У першому випадку метал наклепується з поверхні, тому зносостійкість істотно залежить від здатності металу наклепуватися. У другому випадку, коли частинки металу відриваються з поверхні, зносостійкість визначається твердістю та опором відриву. Зносостійкість може бути підвищена хіміко-термічною обробкою.

*Графітизовані сталі* мають підвищену концентрацію вуглецю (до 1,75 %) та кремнію (до 1,6 %). Кремній вводять як графітизуючий елемент. Частина вуглецю в цих сталях після графітизуючого відпалу (що нагадує відпал для отримання ковкого чавуну) виділяється у вигляді графіту. Після термічної обробки структура сталі складається із зернистого перліту з деякою кількістю дрібних округлих включень графіту. При неабразивному зносі графіт відіграє роль мастила, що запобігає сухому тертю і з'єднанню. Крім того, ці сталі мають антивібраційні властивості. Графітизовану сталь використовують для виготовлення штампів, матриць, колінчастих валів, куль, лопатей, дробоструминних апаратів і т. ін.

Для деталей, що працюють під впливом абразивного тертя і високих тиску та ударів одночасно (наприклад, траки деяких гусеничних машин, щоки дробарок, черпаків землечерпальних машин, хрестовини залізничних і трамвайних колій і т. п.), застосовують високомарганцевисті литі аустенітні сталі, які містять 0,9…1,3 % C і 11,5…14,5 % Mn (*сталі Гадфільда*). Структура такої сталі після лиття складається з аустеніту і надлишкових карбідів (Fe, Mn)C, які виділяються по границях зерен, що знижує міцність і в'язкість сталі. У зв'язку з цим литі вироби гартують нагріванням до 1050…1100 °C з охолоджуванням у воді. За цієї температури розчиняються карбіди, і сталь після гартування набуває аустенітної структури. Зокрема, після гартування сталь 110Г13Л (1,25 % C, 13 % Mn, 1 % Cr, 1 % Ni) має такі механічні властивості: $\sigma_в$ = = 800…900 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 310…350 МПа, $\delta$ = 34…53 %, $\psi$ = 34…43 %, 180…250 НВ. У загартованому стані сталі 110Г13Л зі структурою аустеніту притаманні низькі показники границі плинності, які становлять близько третини від границі міцності. Але під впливом холодного пластичного деформування марганцевий аустеніт сильно зміцнюється. Так, при пластичній деформації на 60…70 % твердість сталі 110Г13Л підвищується з 210 до 530 НВ. Висока зносостійкість сталі досягається не тільки деформаційним зміцненням аустеніту, але й утворенням у поверхневих шарах мартенситу з гексагональною або ромбоподібною ґраткою. Якщо експлуатація деталі відбувається в умовах значного тиску та ударних навантажень, то твердість сталі підвищується в результаті наклепу, що збільшує опір зносу. Тому сталі типу 110Г13Л погано обробляються різанням. Якщо ж під час роботи сталь зазнає тільки

абразивного зносу і відсутні значний тиск та удари, що викликають наклеп, то підвищення зносостійкості не спостерігається.

При збільшеному вмісті фосфору (понад 0,025 %) сталь 110Г13Л стає холодноламкою. При вмісті фосфору більше 0,05 % по границях зерен утворюється крихка фосфідна евтектика, на якій зароджується і росте крихка тріщина при низьких температурах. Тому вміст фосфору в сталі, яка використовується в умовах півночі, повинен бути менше 0,02…0,03 %.

Для виробів, що спрацьовуються в результаті впливу потоку рідини або газу, рекомендовані сталі 30Х10Г10 і 10Х14С12М, яким притаманна висока кавітаційна стійкість унаслідок утворення на поверхні мартенситу деформації при гідравлічних ударах.

## 11. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ СТАЛІ І ТВЕРДІ СПЛАВИ

*Інструментальними сталями* називають вуглецеві і леговані сталі, які мають високі твердість (60…65 HRC), міцність і зносостійкість та застосовуються для виготовлення різного інструменту. Звичайно це заевтектоїдні або ледебуритні сталі, структура яких після гартування і низького відпуску – мартенсит і карбіди.

Для інструменту, що потребує підвищеної в'язкості, наприклад для штампів гарячої деформації, застосовують доевтектоїдні сталі, які після гартування на мартенсит піддають відпуску при більш високій температурі для отримання структури троститу і навіть сорбіту. Зносостійкість і твердість цих сталей нижчі, ніж заевтектоїдних.

Однією з головних характеристик інструментальних сталей є *теплостійкість* (або *червоностійкість*), тобто стійкість проти відпуску при нагріванні інструменту в процесі роботи. Усі інструментальні сталі поділяють на три групи: *ті*, *що не мають теплостійкості* (вуглецеві і леговані сталі, що містять до 3…4 % легуючих елементів), *напівтеплостійкі* (що містять понад 0,6…0,7 % С і 4…18 % Cr) і *теплостійкі* (високолеговані сталі, що містять Cr, W, V, Mo і C, ледебуритного класу), які одержали назву швидкорізальних.

Іншою важливою характеристикою інструментальних сталей є *прогартовуваність*. Високолеговані теплостійкі і напівтеплостійкі сталі мають високу прогартовуваність. Інструментальні сталі, що не мають теплостійкості, поділяють на сталі невеликої прогартовуваності (вуглецеві) і підвищеної прогартовуваності (леговані).

Вуглецеві інструментальні сталі маркують буквою **У** (вуглецева); наступна за нею цифра (У7, У8, У10 і т. д.) показує середню концентрацію вуглецю в десятих частках відсотка. Буква **А** в кінці (В10А) указує, що сталь високоякісна. Леговані інструментальні сталі (Х, 9Х, 9ХС, 6ХВГ тощо) маркують цифрою, що показує середню концентрацію вуглецю в десятих частках відсот-

ка, якщо його вміст менше 1 %. Якщо вміст вуглецю близько 1 %, то цифра частіше відсутня. Букви означають легуючі елементи, а наступні за ними цифри – вміст (у цілих відсотках) відповідного легуючого елемента.

Швидкорізальні сталі маркують буквою **Р**. Наступна за нею цифра вказує середній вміст головного легуючого елемента швидкорізальної сталі – вольфраму (у відсотках). Середній вміст ванадію в сталі позначають цифрою, що проставляється за буквою **Ф**, кобальту – цифрою за буквою **К** і т. д. Середній вміст хрому в більшості швидкорізальних сталей становить 4 % і тому в позначенні марки сталі відсутній.

## 11.1. Сталі для різального інструменту

Сталі для різального інструменту після гартування і низького відпуску повинні мати високу твердість у різальній кромці (60…65 HRC), яка значно перевищує твердість оброблюваного матеріалу; високу зносостійкість, необхідну для збереження розмірів і форми різальної кромки під час різання; достатню міцність при деякій в'язкості для попередження поломки інструменту в процесі роботи і теплостійкість, коли різання виконується з підвищеною швидкістю.

***11.1.1. Вуглецеві сталі.*** Вуглецеві інструментальні сталі У8 (У8А), У10 (У10А), У11 (У11А), У12 (У12А) та У13 (У13А) внаслідок малої стійкості переохолодженого аустеніту мають невелику прогартовуваність і тому застосовуються для інструментів невеликих розмірів.

Для різального інструменту (фрези, зенкери, свердла для спіральних пилок, шабери, ножівки ручні, напилки, бритви, гострий хірургічний інструмент і т. ін.) звичайно застосовують заевтектоїдні сталі (У10 та У11, У12 та У13), у яких після термічної обробки структура – мартенсит і карбіди. Деревообробний інструмент, зубила, кернери, борідки, викрутки, сокири тощо виготовляють зі сталей У7 та У8, які після термічної обробки мають трооститну структуру.

Вуглецеві сталі в початковому (відпаленому) стані мають структуру зернистого перліту, низьку твердість (170…180 НВ) і добре обробляються різанням. Температура гартування вуглецевих інструментальних сталей У8–У12 повинна бути 760…810 °С, тобто дещо вища від $A_{c1}$, але нижча від $A_{cm}$, для того щоб у результаті гартування сталі набували мартенситної структури і зберігали дрібне зерно та нерозчинені частинки вторинного цементиту. Гартування проводять у воді або у водних сольових розчинах. Дрібний інструмент зі сталей У10–У12 для зменшення деформації охолоджують у гарячих середовищах (ступеневе гартування).

Відпуск проводять при 150…170 °С для збереження високої твердості (62…63 HRC).

Сталь У7 гартують з нагріванням вище за точку $A_{c3}$ (на 30…50 °С) і піддають відпуску при 275…325 °С (48…58 HRC) або при 400…500 °С (44…48 HRC).

Вуглецеві сталі можна використовувати як різальний інструмент тільки для різання матеріалів з низькою твердістю і при малій швидкості, оскільки їх висока твердість сильно знижується під час нагрівання вище 190…200 °С.

***11.1.2. Леговані сталі підвищеної прогартовуваності.*** Подібно до вуглецевих, леговані інструментальні сталі не мають високої теплостійкості і придатні тільки для різання м'яких матеріалів з невеликою швидкістю. Їх використовують для інструменту, що не зазнає під час роботи нагрівання понад 200…250 °С. Леговані сталі, у порівнянні з вуглецевими, мають велику стійкість переохолодженого аустеніту, а отже, більшу прогартовуваність. Інструменти з цих сталей можна охолоджувати при гартуванні в маслі і в гарячих середовищах (ступеневе гартування), що зменшує деформацію і викривлення інструменту. Низьколеговані сталі 11Х і 13Х рекомендовані для інструментів діаметром до 15 мм, загартованих у маслі або в гарячих середовищах для зменшення деформації у порівнянні з гартуванням у воді.

Сталі підвищеної прогартовуваності (60…80 мм) 9ХС і ХВСГ мають високу теплостійкість (250…260 °С), достатні різальні властивості і порівняно мало деформуються під час гартування. Їх застосовують для виготовлення інструментів великих перерізів під час гартування в маслі або в гарячих середовищах (ручні свердла, розвертки, плашки і гребінки). Проте сплав 9ХС схильний до втрати вуглецю під час нагрівання, у відпаленому стані має підвищену твердість (187…241 НВ), що погіршує його обробку різанням і тиском.

Вольфрамові сталі В2Ф і ХВ4 після гартування у водних розчинах мають дуже високу твердість і застосовуються для пил (по металу) та граверних інструментів.

Інструментальні сталі виготовляють у металургійній промисловості у вигляді гаряче- і холоднокатаних прутків з різною формою перерізу, з обробленою поверхнею (шліфування) і підвищеною точністю розмірів (сріблянка), а також стрічок.

***11.1.3. Швидкорізальні сталі.*** На відміну від інших інструментальних сталей, швидкорізальні сталі мають високу теплостійкість (червоностійкість), тобто здатність зберігати мартенситну структуру і відповідно високі твердість, міцність та зносостійкість при підвищених температурах, що виникають у різальній кромці в процесі різання з великою швидкістю. Ці сталі зберігають мартенситну структуру при нагріванні до 600…620 °С, тому застосування їх дозволяє значно підвищити швидкість різання (в 2…4 рази) і стійкість інструментів (у 10…30 разів) у порівнянні зі сталями, які не мають високої теплостійкості.

Основними легуючими елементами швидкорізальних сталей, що забез-

печують їх теплостійкість, є насамперед вольфрам і молібден. Сильно підвищує теплостійкість (до 645…650 °С) і твердість після термообробки (67…70 HRC) кобальт і в меншій мірі ванадій.

Склад широко застосовуваних швидкорізальних сталей помірної теплостійкості (615…620 °С) наведений в табл. 11.1. Крім того, стандарт передбачає такі марки сталі з підвищеною теплостійкістю (630…650 °С), що містять кобальт: Р6М5К5, Р9М4К8, Р18К5Ф2, Р10К5Ф5 та ін. Деяке застосування знайшли швидкорізальні сталі Р8М3К6С і Р12Ф4К5, а також менш дорогі, ніж кобальтові сталі, вольфрамованадієва сталь Р12Ф3 (теплостійкість близько 635 °С) і сталі з підвищеним вмістом вуглецю 10Р8М3 і 10Р6М5 (теплостійкість 625…630 °С). Найбільш широко використовують сталь Р6М5 з меншим вмістом вольфраму.

*Таблиця 11.1.* **Хімічний склад найпоширеніших швидкорізальних сталей, %**

| Марка сталі | C | Cr | W | V | Mo |
|---|---|---|---|---|---|
| Р18 | 0,70…0,80 | 3,8…4,4 | 17,5…19,0 | 1,0…1,4 | 0,5…1,0 |
| Р12 | 0,80…0,90 | 3,1…3,6 | 12,0…13,0 | 1,5…1,9 | < 1,0 |
| Р6М3 | 0,85…0,95 | 3,0…3,5 | 5,5…6,5 | 2,0…2,5 | 3,0…3,6 |
| Р6М5 (АР6М5) | 0,80…0,88 | 3,8…4,4 | 5,5…6,5 | 1,7…2,1 | 5,0…5,5 |

Швидкорізальні сталі належать до класу карбідних (ледебуритних). Їх фазовий склад у відпаленому стані – легований ферит і карбіди $M_6C$, $M_{23}C_6$, $MC$, $M_3C$. Основним карбідом швидкорізальної сталі є $M_6C$, в якому також розчинений ванадій. У фериті розчинена більша частина хрому, а майже весь вольфрам (молібден) і ванадій знаходяться в карбідах. Кількість фази карбіду досягає 25…30 % в сталі Р18 і 22 % у сталі Р6М5.

У структурі литої швидкорізальної сталі присутня складна евтектика, що нагадує ледебурит і розташована по границях зерен. Унаслідок гарячої механічної обробки сітка евтектики дробиться. У сильно деформованій швидкорізальній сталі карбіди розподілені рівномірно в основній матриці, що після відпалювання являє собою сорбітоподібний перліт. У структурі деформованої і відпаленої швидкорізальної сталі можна розрізнити три види карбідів: великі відокремлені первинні карбіди, більш дрібні вторинні і дуже дрібні евтектоїдні карбіди, що входять в основний сорбітний фон. При недостатній проковці спостерігається карбідна ліквація, яка є ділянками незруйнованої евтектики, витягнутими в напрямі деформації. За наявності ліквації карбіду зменшується стійкість інструменту і зростає його крихкість.

Для зниження твердості, поліпшення обробки різанням і підготовки структури сталі до гартування після кування швидкорізальну сталь піддають відпалу при 840…860 °С (сталь Р6М5 – при 800…830 °С). Якщо відпал проведений незадовільно, при подальшому гартуванні можливий брак сталі внаслідок утворення так званого *нафталінового зламу*. У цьому випадку злам сталі

грубозернистий, лускатий, схожий на нафталін. Сталь з таким зламом має високу крихкість.

Для надання сталі теплостійкості інструменти піддають гартуванню і багаторазовому відпуску. Температуру гартування сталі Р18 беруть рівною 1270…1290 °С, сталі Р12 – 1225…1245 °С, Р6М5 – 1210…1230 °С. Високі температури гартування необхідні для більш повного розчинення вторинних карбідів та отримання під час нагрівання аустеніту, високолегованого хромом, вольфрамом, молібденом і ванадієм. Це забезпечує отримання після гартування мартенситу, якому притаманна висока теплостійкість. Проте навіть при дуже високій температурі нагрівання розчиняється тільки частина карбідів: приблизно 30 % від тих, що є у структурі сталі Р18, і 50…60 % від наявних у структурі сталі Р12. Для швидкорізальних сталей, які мають багато надлишкових карбідів (евтектичних і вторинних), характерне збереження дрібного зерна (бал 11…10) навіть при нагріванні до вказаних вище дуже високих температур. Щоб уникнути утворення тріщин при нагріванні до температури гартування, застосовують підігрів інструменту впродовж 10…15 хв при 800…850 °С або 3…5 хв при 1050…1100 °С, а великого інструменту, крім того, ще 15…20 хв при 550…600 °С.

Витримка при температурі гартування повинна забезпечити розчинення в аустеніті частини карбідів у межах можливої їх розчинності. Щоб уникнути окиснення, зневуглецювання і росту зерна, витримка повинна бути нетривалою: для інструментів діаметром (товщиною) 10…50 мм вона становить 10…12 с на кожний міліметр діаметра або найменшої товщини інструменту при нагріванні в розплавленій солі (частіше у $BaCl_2$) і 12…14 с при нагріванні в печі. Для отримання більш високої твердості сталі Р6М5 (63 HRC) і теплостійкості (59 HRC при 620 °С) витримку при нагріві під гартування збільшують на 25 %.

Високолегований аустеніт, отриманий при нагріванні під гартування, має високу стійкість, тому охолоджуючим середовищем при гартуванні частіше є масло. Для зменшення деформації інструментів застосовують ступеневе гартування в розплавлених солях, частіше при 250 або 650 °С.

Структура швидкорізальної сталі після гартування складається з високолегованого мартенситу, що містить 0,3…0,4 % С, нерозчинені надлишкові карбіди і залишковий аустеніт. Чим вища температура гартування, тим нижча температура мартенситних точок $M_п$ і $M_к$ та тим більша кількість залишкового аустеніту. Звичайно вміст залишкового аустеніту в сталі Р18 складає 25…30 %, у сталі Р6М5 – 28…34 %. Залишковий аустеніт знижує різальні властивості сталі, і тому його присутність у готовому інструменті недопустима.

Після гартування виконують відпуск при 550…570 °С, що викликає перетворення залишкового аустеніту на мартенсит і дисперсійне твердіння в результаті часткового розпаду мартенситу та виділення дисперсних карбідів.

При цьому збільшується твердість (вторинна твердість). У процесі витримки при відпуску із залишкового аустеніту виділяються карбіди. Це зменшує його легованість, і тому при подальшому охолоджуванні він зазнає мартенситного перетворення (при температурах близько 150 °С). У процесі одноразового відпуску тільки частина залишкового аустеніту перетворюється на мартенсит. Щоб весь залишковий аустеніт перетворився на мартенсит і відбувся відпуск знов утвореного мартенситу, застосовують багаторазовий (частіше за все триразовий) відпуск при 550…570 °С. Тривалість кожного відпуску 45…60 хв. Для сталі Р6М5 оптимальний режим відпуску, що забезпечує найбільшу твердість і високі механічні властивості, – 350 °С упродовж 1 год (перший відпуск) і 560…570 °С по 1 год (подальші два відпуски). Отримання більш високої твердості пояснюється тим, що при 350 °С виділяються частинки цементиту, рівномірно розподілені в сталі. Це сприяє більш однорідному виділенню і розподілу спеціальних карбідів $M_6C$ при 560…570 °С.

Інструмент простої форми із швидкорізальної сталі для зменшення вмісту залишкового аустеніту іноді безпосередньо після гартування (щоб уникнути стабілізації аустеніту) охолоджують до –80 °С. При обробці холодом більше половини залишкового аустеніту зазнає перетворення в мартенсит; після обробки холодом іде один або два відпуски при рекомендованій температурі. Твердість сталі після гартування становить 62…63 HRC, а після відпуску – 63…65 HRC.

Різальні властивості і твердість інструменту, що не переточується по всіх гранях (свердла, розвертки, мітчики, фрези), можна підвищити низькотемпературною азотизацією при 550…560 °С. Тривалість процесу 10…30 хв. Твердість шару HV 10000…11000 МПа, а його товщина 30…50 мкм. Для підвищення твердості робочих поверхонь інструменту також застосовують напилення тонкого (5…20 мкм) шару з карбідів (нітридів) титану або з інших тугоплавких сполук з високою твердістю (25000…45000 МПа).

***11.1.4. Тверді сплави.*** *Твердими сплавами* називають сплави, які виготовлені методом порошкової металургії і складаються з карбідів тугоплавких металів (WC, TiC, TaC), зв'язаних кобальтом. Їх одержують шляхом пресування порошків карбідів і кобальту у вироби необхідної форми та подальшого спікання при 1250…1450 °С в атмосфері водню або у вакуумі. Тверді сплави частіше виготовляють у вигляді стандартних пластин різної форми для оснащення ними різців, фрез, свердел та інших різальних інструментів, а також різних матриць для пресування напівфабрикатів і волочіння дроту. Пластини в різальному інструменті кріплять або за допомогою мідного припою, або механічним способом. Кріплення штампових і волочильних матриць проводять шляхом тугої посадки у відповідну сталеву обойму або з'єднання за допомогою мідного припою.

У країнах СНД виготовляють тверді сплави трьох видів: вольфрамові

(ВК3, ВК6, ВК8, ВК10 і ВК20, ВК25); титановольфрамові (Т30К4, Т15К6, Т14К8, Т5К10, Т5К12); титанотанталовольфрамові (ТТ7К12, ТТ8К6, ТТ10К8-Б, ТТ20К9).

Вольфрамові сплави маркуються буквами **ВК** і цифрою, що вказує відсоток кобальту. Структура вольфрамових сплавів являє собою частинки карбіду вольфраму WC, зв'язані кобальтом. Титановольфрамові сплави складаються з карбідів WC і TiC, зв'язаних кобальтом. При високому вмісті карбіду титану (Т30К4) структура складається тільки з карбіду титану і кобальту, оскільки вольфрам і вуглець розчиняються в карбіді титану.

Чим менше в сплаві ВК кобальту і дрібніші частинки карбідів, тим вища зносостійкість, але нижчі міцність та опір ударам. Сплави ВК3 та особливо ВК3-М, що мають найвищу зносостійкість (твердість 89,5…90,0 HRC і $\sigma_{зг}$ = = 1100 МПа), допускають високу швидкість різання при обробці чавуну, кольорових металів і неметалевих матеріалів.

Сплави ВК4, ВК6, ВК6-М з твердістю 88,0…90,0 HRC і $\sigma_{зг}$ = = 1400…1350 МПа рекомендуються для чорнового точіння, фрезерування, розсвердлювання, зенкування при обробці чавуну, жароміцних сплавів, кольорових металів і неметалевих матеріалів. Сплави ВК8 і ВК10 мають меншу зносостійкість, але більш високу експлуатаційну міцність ($\sigma_{зг}$ = = 1750...1650 МПа).

Сплав ВК8 застосовують для чорнового точіння та інших видів чорнової обробки (різання чавуну, жароміцних сплавів і кольорових металів), а також для волочіння і калібрування труб, прутків і дроту. Сплави ВК10, ВК15 і ВК25 призначені для виготовлення деталей, що швидко зношуються. Ці сплави характеризуються високою експлуатаційною міцністю, але порівняно низькою зносостійкістю.

Титановольфрамові сплави маркуються буквами **Т**, **К** і цифрами, що вказують відповідно відсотки карбідів титану і кобальту.

Найвищою для титановольфрамових сплавів зносостійкістю і допустимою швидкістю різання при зниженій експлуатаційній міцності ($\sigma_{зг}$ = = 950 МПа) характеризується сплав Т30К4. У сплавів Т15К6 і Т5К10 експлуатаційна міцність вища, а зносостійкість і допустима швидкість різання нижчі. Титановольфрамові сплави застосовують для чистового (Т30К4) і чорнового (Т15К6, Т5К10) точіння, фрезерування і стругання сталі. Твердість сплавів 92…87 HRC.

Титанотанталовольфрамові сплави маркуються буквами **ТТ**, **К** і цифрами, що вказують відповідно відсотки суми карбідів титану і танталу, а також кобальту.

Сплав ТТ10К8-Б при помірній зносостійкості має високий опір ударам і достатню експлуатаційну міцність ($\sigma_{зг}$ = 1300 МПа). Титанотанталовольфрамові сплави застосовують при чорновій і чистовій обробці матеріалів, що важко піддаються обробці, у тому числі жароміцних сплавів і сталей (87…90 HRC).

## 11.2. Сталі для вимірювального інструменту

Сталі для вимірювального інструменту (плиток, калібрів, шаблонів) повинні мати високі твердість і зносостійкість та зберігати постійні розміри. Звичайно застосовують високовуглецеві хромисті сталі Х (0,95…1,10 % С; 1,30…1,65 % Cr), ХВГ і 12Х1 (1,15…1,25 % С; 1,30…1,65 % Cr). Вимірювальний інструмент піддають гартуванню в маслі з 840…850 °С для сталей Х і ХВГ та з 850…880 °С для сталі 12Х1 з метою отримання мінімальної кількості залишкового аустеніту. У загартованій високовуглецевій сталі при нормальній кімнатній температурі протягом довгого часу спонтанно відбувається процес старіння, який полягає в частковому розпаді мартенситу і перетворенні деякої кількості залишкового аустеніту на мартенсит. Старіння викликає невелику зміну об'єму і лінійних розмірів виробу, неприпустиму для вимірювальних інструментів високих класів точності.

Для попередження подібного старіння вимірювальні інструменти тривалий час (12…60 год) піддають відпуску при 120…140 °С. Твердість після вказаної обробки становить 62…64 HRC. Іноді після гартування проводять обробку холодом при –50…–80 °С для більш повного перетворення залишкового аустеніту.

Вимірювальні скоби, шкали, лінійки та інші плоскі і довгі інструменти виготовляють з листових сталей 15 і 15Х. Для отримання робочої поверхні з високими твердістю і зносостійкістю інструменти піддають цементації і гартуванню.

## 11.3. Штампові сталі

***11.3.1. Штампові сталі для деформації в холодному стані.*** Сталі, що використовуються для виготовлення штампів, які пластично деформують метал при нормальних температурах, повинні мати високі твердість, зносостійкість і міцність у поєднанні з достатньою в'язкістю. У процесі деформування з великою швидкістю штампи розігріваються до 200…350 °С, тому сталі цього класу повинні бути і теплостійкими до 400…500 °С. Для великих штампів необхідно забезпечити високу прогартовуваність і якнайменші об'ємні зміни під час гартування. Якщо в процесі термічної обробки відбувається спотворення складної конфігурації штампа, то необхідно додатково проводити його механічну обробку для надання необхідних розмірів, що не завжди здійсненно. Найчастіше застосовують сталі, склад яких і термічна обробка наведені в табл. 11.2.

Високохромисті сталі Х12Ф1 і Х12М належать до ледебуритного класу і містять 16…17 % карбідів $(Cr, Fe)_7C_3$. Вони мають високу зносостійкість і після гартування в маслі мало деформуються, що важливо для штампів складної форми.

*Таблиця 11.2.* **Склад, термічна обробка і призначення штампових сталей для деформації в холодному стані**

| Марка сталі | Вміст елементів, % | | | | Температура, °С | | Твердість HRC | Призначення |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Cr | W | Інші елементи | гартування (у маслі) | відпуску | | |
| Х12Ф1 | 1,25…1,45 | 11,0…12,5 | 0,70…0,90 | – | 1070 | 150 | 61…63 | Холодні штампи високої стійкості проти тертя, волочильні дошки і валки, згинальні і формувальні штампи, матриці і пуансони вирубних просічних штампів, секції кузовних штампів складних форм; складні діркопробивні матриці при формуванні листового металу, накатних плашок і т. ін. |
| Х12М | 1,45…1,65 | 11,0…12,5 | 0,15…0,30 | 0,4…0,6 Mo | 1030 | 160 | 52…64 | |
| Х6ВФ | 1,05…1,15 | 5,5…6,5 | 0,50…0,80 | 1,2…1,5 W | 970 | 160 | 61…63 | Різенакатувальний інструмент (ролики і плашки), матриці, пуансони, зубонакатні та інші інструменти, призначені для холодної деформації; згинальні рихтувальні штампи |
| 7ХГ2ВМ | 0,68…0,76 | 1,5…1,8 | 0,10…0,25 | 1,8…2,3 Mn; 0,5…0,9 W | 860 | 160 | 61…63 | Штампи та інструмент для вирубування деталей складної конфігурації; виготовлення виробів з кольорових металів та низькоміцних конструкційних сталей |
| 6Х6В3МФС | 0,50…0,60 | 5,5…6,5 | 0,50…0,80 | 0,6…0,9 Si; 2,5…3,2 W; 0,6…0,9 Mo | 1080 | 540 (2–3 рази) | 60…61 | Різенакатувальні ролики, зубонакатники, обрізні матриці, пуансони та інші інструменти для деформації металів підвищеної міцності; ножі труборозрубних машин, стосовно до різання високоміцних сталей і сплавів та інших аналогічних інструментів |

Молібден і ванадій в сталях Х12Ф1 і Х12М сприяють збереженню дрібного зерна. Обидві сталі мають високу стійкість переохолодженого аустеніту, а отже, високу прогартовуваність. Сталь Х12Ф1 прогартовується до 150…180 мм, а Х12М – до 200 мм під час охолоджування в маслі. Недоліками високохромистих сталей є важкість обробки різанням у загартованому стані (207…269 НВ) і зниження механічних властивостей у разі різко вираженої карбідної неоднорідності у вигляді великих скупчень, сіток та смужкуватості карбідів. Менша неоднорідність карбіду властива сталі Х6ВФ, яку використовують для інструментів з високою механічною міцністю та опором зносу (накатні плашки, накатники для холодного накатування зубчастих коліс і т. ін.). Прогартовуваність сталі Х6ВФ менша і не перевищує 70…80 мм.

Сталь 7ХГ2ВМ поєднує високу прогартовуваність і загартовуваність з мінімальними об'ємними змінами під час гартування. Вона набуває твердості 59…60 HRC в перерізах до 100…110 мм при охолоджуванні в маслі, гарячих середовищах і на повітрі.

Зносостійкість і стійкість проти нагрівання можуть бути підвищені азотизацією при 520…560 °С, виконуваною перед гартуванням.

У тих випадках, коли потрібна сталь з підвищеним опором пластичній деформації, застосовують сталь 6Х6В3МФС (див. табл. 11.2). Сталь піддають гартуванню з високих температур для більш повного розчинення карбідів хрому $M_7C_3$ і $M_{23}C_6$. Сталь чутлива до росту зерен аустеніту. Відпуск проводять при 520…540 °С. Після відпуску в структурі немає залишкового аустеніту, що забезпечує більш високий опір пластичній деформації (2000…2100 МПа) при достатній в'язкості. Сталі властива висока зносостійкість, особливо при роботі з динамічними навантаженнями, а також вона не схильна до неоднорідності карбіду.

Для витяжних штампів невеликого розміру (діаметр пуансона до 25 мм) застосовують сталі У10, У11 та У12, а для штампів великого розміру – 11ХФ, Х, ХВСГ, яким притаманна краща прогартовуваність.

***11.3.2. Штампові сталі для деформації в гарячому стані (напівтеплостійкі і теплостійкі).*** Сталі, які застосовуються для штампів, що деформують метал у гарячому стані, повинні мати високі механічні властивості (міцність і в'язкість) при підвищених температурах та окалиностійкість і розпалостійкість, тобто здатність витримувати багаторазові нагрівання й охолоджування без утворення тріщин розпалу. Крім того, сталі повинні мати високі зносостійкість і теплопровідність для кращого відведення теплоти, що передається від оброблюваної заготовки.

Багато штампів мають великі розміри, тому сталі для їх виготовлення повинні мати високу прогартовуваність. Це забезпечує високі механічні властивості по всьому перерізу штампа. Важливо, щоб сталь не була схильна до оборотної відпускної крихкості, оскільки швидким охолоджуванням великих штампів її усунути не можна.

Склад і термічна обробка найчастіше застосовуваних штампових сталей наведені в табл. 11.3. Великі кувальні штампи, а також інструмент кувальних машин і пресів, що нагріваються до $t < 500…550$ °С при помірних навантаженнях, виготовляють з напівтеплостійких сталей 5ХНМ і 5ХГМ (замість нікелю в них міститься 1,2…1,6 % Mn), які мають підвищену в'язкість. Присутність у сталі 5ХНМ молібдену підвищує теплостійкість, прогартовуваність і зменшує схильність до оборотної відпускної крихкості. Сталь 5ХНМ, маючи високу стійкість переохолодженого аустеніту, прогартовується повністю в блоках розміром 400×300×300 мм і більше. Гартування штампів проводять у маслі. Відпуск великих штампів виконують при 550…580 °С (35…38 HRC), а дріб-

*Таблиця 11.3.* **Склад, термічна обробка і призначення штампових сталей**

| Марка сталі | Вміст елементів, % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | C | Cr | W | Інші елементи |
| 5ХНМ | 0,50…0,60 | 0,6…0,8 | – | 1,4…1,8 Ni; 0,15…0,3 Mo |
| 5ХНВ | 0,50…0,60 | 0,6…0,8 | 0,4…0,7 | 1,4…1,8 Ni |
| 4Х3ВМФ | 0,40…0,48 | 2,8…3,5 | 0,6…1,1 | 0,6…0,9 V; 0,4…0,6 Mo |
| 4Х5И2ФС | 0,37…0,45 | 4,5…5,5 | 1,0…2,2 | 0,8…1,2 Si; 0,6…0,9 V |
| 4Х5МФ1С | 0,37…0,44 | 4,5…5,5 | – | 0,8…1,2 Si; 0,8…1,1 V |
| 3Х2В8Ф | 0,30…0,40 | 2,2…2,7 | 7,5…8,5 | 0,2…0,5 V |
| 4Х2В5МФ | 0,30…0,40 | 2,2…2,3 | 4,5…5,5 | 0,6…0,9 V; 0,6…0,9 Mo |

них – при 500…540 °С (40…45 HRC). Структура сталі після відпуску – троосто-сорбіт. Механічні властивості сталі 5ХНМ при 500 °С наступні: $\sigma_в$ = = 900 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 650 МПа, $\delta$ = 20…22 % і $\psi$ = 70 %.

Сталь помірної теплостійкості 4Х3ВМФ (див. табл. 11.3) з основним карбідом $M_{23}C_6$ унаслідок низького вмісту Mo і W зберігає високі механічні властивості ($\sigma_в$ = 900…1000 МПа і 45 HRC) тільки при нагріванні до 500…525 °С. Сталь застосовують замість 5ХНМ (5ХГМ) для виготовлення штампів невеликих розмірів.

Середньонавантажений інструмент, що працює з розігріванням поверхні до 600 °С, а також інструмент з великою поверхнею, що працює при

**для деформації в гарячому стані**

| Температура, °С | | Твердість HRC | Призначення |
|---|---|---|---|
| гартування (у маслі) | відпуску | | |
| 830…860 | 500…580 | 45…38 | Молотові штампи пароповітряних і пневматичних молотів з масою падаючих частин понад 3 т (5ХНМ) і до 3 т (5ХНВ) |
| 840…860 | 500…580 | – | |
| 1000 | 400…420 | 50 | Дрібні молотові штампи; молотові і пресові вставки (товщиною або діаметром до 300…400 мм), інструмент горизонтально-кувальних машин при деформації конструкційних і жароміцних сталей |
| | 440…460 | 45 | |
| 1060 | 580…620 | 45…41 | Прес-форми лиття під тиском цинкових, алюмінієвих і магнієвих сплавів; мелені і пресовані вставки (товщиною або діаметром до 200…250 мм) при деформації конструкційних сталей; інструмент для висадки заготовок з легованих конструкційних і жароміцних матеріалів на горизонтально-кувальних машинах |
| 1060 | 560…580 | 50 | |
| 1100 | 650 | 42…45 | Інструмент гарячого пресування мідних сплавів; прес-форми лиття під тиском мідних сплавів |
| 1070 | 600…610 | 50 | Важконавантажений пресовий інструмент (дрібні вставки, дрібні вставні знаки, матриці і пуансони для видавлювання і т. п.) при деформуванні легованих конструкційних сталей і жароміцних сплавів |
| | 630…640 | 45 | |

400…500 °С, виготовляють із сталей 4Х5В2ФС і 4Х5МФ1С. Фазовий склад цих сталей у відпаленому стані – легований ферит (α) і карбіди $M_{23}C_6$ та $M_6C$. Сталі теплостійкі, малочутливі до різкої зміни температур, стійкі проти дії корозії в рідкому алюмінії, мають підвищену окалиностійкість та високу міцність при достатній в'язкості. Сталі підвищеної теплостійкості 3Х2В8Ф і 5Х3В3МФС використовують для штампів, поверхні яких розігріваються до 600…700 °С. З них виготовляють інструмент, наприклад прошивні пуансони, виштовхувачі для глибоких отворів, матриці прес-форм для відливання під тиском мідних та алюмінієвих сплавів і т. ін. Фазовий склад цих сталей у відпаленому стані – легований ферит і карбіди $M_{23}C_6$ та $M_6C$.

Перетворення у сталях 4Х5В2ФС, 3Х2В8Ф і 5Х3В3МФС, що відбуваються при термічній обробці, багато в чому схожі з перетвореннями у швидкорізальній сталі. Ці сталі під час гартування нагріваються до високих температур для розчинення більшої кількості карбідів та отримання після гартування високолегованого дрібнозернистого мартенситу. Оскільки при температурі гартування карбіди повністю не розчиняються, сталі зберігають дрібне зерно. При відпуску твердість додатково підвищується внаслідок дисперсійного твердіння мартенситу, але одночасно знижуються пластичність і в'язкість. Для отримання достатньої в'язкості відпуск проводять при підвищених температурах на твердість 45…50 HRC, що відповідає утворенню структури трооститу.

## 12. ПОРОШКОВІ СПЛАВИ

Перспективним та розповсюдженим класом матеріалів є порошкові сплави, які отримують методами порошкової металургії. Це, насамперед, тугоплавкі матеріали, складнолеговані жароміцні сплави, псевдосплави, композиції з металів та неметалів, пористі матеріали і вироби з них. При використанні технологій порошкової металургії суттєво зменшується матеріаломісткість виробів, збільшується коефіцієнт використання матеріалу, підвищується продуктивність праці, знижуються енерговитрати.

### 12.1. Виробництво порошкових сплавів

Виробництво порошкових матеріалів і сплавів обов'язково включає в себе підготовчі технологічні операції, формування структури майбутнього матеріалу, спікання або інші методи високотемпературної обробки, додаткову та механічну обробку.

*Підготовчі технологічні операції* включають у себе розсів порошків, їх відпал та змішування. До спеціальних методів підготовки слід віднести сфероїдизацію, обкочування, покриття частинок зв'язуючим. Розсів порошків забезпечує виділення частинок з більш вузьким діапазоном розмірів порівня-

но з початковим дисперсним складом. Унаслідок цього змінюються властивості порошкового матеріалу або сплаву. Класифікація, тобто поділ порошку на фракції, здійснюється за допомогою вібросит, сепараторів відцентрового та інерційного типів. Поділ порошку в сепараторах ґрунтується на залежності швидкості падіння частинок від їх розмірів. Відпал здійснюють з метою стабілізації структури частинок, відновлення оксидів на їх поверхні та зняття наклепу. Температура відпалу не повинна перевищувати більш ніж на 50…100 °С температуру початку рекристалізації основного металу або сплаву, який входить до складу порошку. У більшості випадків відпалу підлягають порошки, які одержані механічним здрібненням, розпиленням, електролізом та розкладанням карбонілів. Як відновлювальну атмосферу використовують водень або дисоційований аміак. Сфероїдизація здійснюється у плазмових пальниках з подальшим нагріванням в інертних засипках, а також у вертикальних високотемпературних печах у результаті оплавлення. Цей вид операції призначений для надання порошкам сферичної форми, часто його використовують для порошків тугоплавких металів, титану та корозійностійкої сталі. Процес сфероїдизації ґрунтується на використанні сил поверхневого натягу при охолодженні ізольованих частинок порошків, нагрітих вище від температури плавлення. Інертною засипкою в більшості випадків є оксид алюмінію. З метою відокремлення сферичних порошків від несферичних використовують обкочування на полірованих похилих площинах та електросепарацію. Саме сфероїдизація та обкочування значно підвищують фактор форми, пікнометричну густину та плинність порошку, знижують пористість у стані вільного засипання.

Операція змішування призначена для усереднення дисперсності та отримання однорідної за складом шихти з різних порошків. Для цього використовують спеціальні змішувачі, а для запобігання сегрегації – мокрий спосіб з додаванням бензину, спирту, камфори, масова частка яких становить 0,5…15,0 %. Як домішки використовують графіт, стеаринову кислоту, парафін, стеарат цинку тощо. Мокре змішування застосовується для одержання більш однорідних за структурою заготовок.

Велика увага приділяється вибору дисперсного складу порошків. У деяких технологіях одержання порошкових сплавів на підготовчому етапі передбачені операції грануляції та агломерації. Грануляція являє собою переробку стандартних промислових порошків дисперсністю менш ніж 40 мкм у частинки-гранули розміром до 1 мкм. При механічній грануляції порошок попередньо пресують або прокатують, а потім здрібнюють. Іноді між операціями пресування та здрібнення заготовки попередньо спікають при невеликих температурах, саме такий метод використовують для порошків з низькою пресованістю. Для тонких порошків передбачається операція агломерації, яка являє собою поєднання декількох дрібних частинок у більші за роз-

міром агломерати. У порошковій металургії агломерації підлягають порошки нікелю, ніобію, молібдену.

*Формування* являє собою процес одержання заготовки або виробу із заданими розмірами, формою та пористістю за допомогою різних методів. Формування заготовок може бути здійснено як без прикладання тиску (шлікерне, інжекційне, віброукладка), так і під тиском. За способом прикладання тиску методи формування поділяють на *переривчасті* та *безперервні*, а також з *поступовою* та *миттєвою зміною тиску*.

До *переривчастих* методів формування належать: пресування в закритих прес-формах (одно- та двобічне); ізостатичне пресування (гідро- та газостатичне); холодне штампування у пресах, вібропресування. Такі види пресування, як ударне, гідродинамічне, магнітно-імпульсне, електрогідравлічне, вибухове, високошвидкісне штампування, належать до *способів з миттєвою зміною тиску*. До *безперервних* методів формування належать прокатка, мундштучне пресування, екструзія.

*Спіканням* порошкової суміші називають її нагрівання та витримку при температурі, нижчій від точки плавлення основного компонента, з метою забезпечення заданих властивостей. Це одна з найважливіших технологічних операцій, результатом якої є перетворення неміцного порошкового тіла в міцно спечений виріб. Таке перетворення здійснюється внаслідок зміни характеру міжчастинкових контактів та заповнення об'єму відкритих пор.

Такі властивості матеріалу, як густина, міцність, пористість, безпосередньо залежать і від властивостей початкових компонентів, і від умов виготовлення матеріалу, а саме: тиску пресування, температури та середовища спікання, часу ізотермічної витримки та інших факторів. Розрізняють два основні різновиди спікання – твердофазне, тобто без утворення рідкої фази, та рідкофазне, при якому протягом нагрівання утворюється рідка фаза.

До основних процесів, які відбуваються при *твердофазному спіканні* металевих порошків, належать поверхнева та об'ємна дифузія атомів, усадка, рекристалізація, перенесення атомів через газову фазу.

*Рідкофазне спікання* порошкової суміші характеризується наявністю рідкої фази, яка утворюється за рахунок розплавлення більш легкоплавкого компонента або структурної складової у процесі нагрівання порошкової формовки. При цьому рідиною змочуються частинки порошку, які залишаються твердими, що полегшує розвиток сил зчеплення між ними. Це приводить до збільшення швидкості дифузії атомів та полегшує переміщення частинок одна відносно одної, а також сприяє заповненню пор розплавленою речовиною. Однак у випадку недостатнього змочування (крайовий кут змочування більше 90°) рідка фаза сповільнює процес спікання та перешкоджає ущільненню формовки. При використанні рідкофазного спікання можна отримати безпористі матеріали та композиції, оскільки ступінь ущільнення порошків значно

більший, ніж у випадку твердофазного спікання. Розрізняють три основні стадії рідкофазного спікання: перегрупування твердих частинок під впливом течії рідини; процеси розчинення–осадження; утворення жорсткого скелета з твердих частинок у результаті їх припікання (що являє собою твердофазне спікання). Спочатку процес усадки здійснюється більш інтенсивно, а потім його швидкість уповільнюється. У залежності від виду металевих компонентів, що спікаються, кількості рідини, розміру твердих частинок та початкової пористості порошкової формовки одна зі стадій стає переважною. Чіткої різниці між описаними стадіями спікання не існує: вони накладаються одна на одну.

***Вплив основних технологічних параметрів на процес спікання і властивості спечених тіл.*** На процес спікання суттєво впливають такі фактори, як властивості початкових порошків, тиск пресування, температура та тривалість спікання, атмосфера й активізація спікання. Розглянемо їх більш детально. Зі збільшенням дисперсності порошку процес спікання прискорюється, інтенсифікації також сприяють оксиди, що містяться у великій кількості в дрібних порошках та відновлюються в процесі спікання. Зі збільшенням питомої поверхні порошку зростає усадка брикету, зменшити яку допоможе попередній відпал, при якому відбувається згладжування рельєфу поверхні частинок, а також усунення недосконалостей кристалічної будови. При збільшенні тиску пресування підвищуються всі показники міцності спечених виробів: твердість, опір розриву та стиску тощо. Густина спечених виробів переважно зростає з підвищенням температури спікання. За низьких температур усадка є незначною або зовсім відсутня, незначне підвищення густини при цьому пов'язане з випаровуванням вологи та видаленням адсорбованих газів. Протягом спікання здійснюється також відновлення оксидів. В області високих температур відбуваються значне зростання металевого контакту, зменшення пористості під впливом сил поверхневого натягу та усадка брикету. Витримка спресованих брикетів при постійній температурі спікання викликає спочатку різке, а надалі більш сповільнене зростання густини. На практиці такий технологічний параметр, як час ізотермічної витримки, змінюють у досить широких межах: від декількох хвилин до декількох годин залежно від складу і густини матеріалу, розмірів виробів та величини навантажень, захисного середовища, конструкції печі тощо. Підвищити густину і міцність виробу допоможе прикладання тиску під час спікання. До таких методів належить гаряче пресування зі статично або динамічно прикладеним тиском.

Безпосередньо впливає на процес спікання атмосфера всередині печі. При спіканні у відновлювальному середовищі спостерігається більша міцність, ніж у нейтральному середовищі, що пояснюється хімічним впливом відновлювального середовища на оксидні плівки. Дуже швидко та повно відбу-

вається спікання у вакуумі, яке порівняно зі спіканням у нейтральному середовищі розпочинається переважно при більш низьких температурах і надає підвищеної густини виробам. Активізація спікання шляхом зміни складу атмосфери – один з найбільш простих та одночасно ефективних способів зміцнення виробів, який також сприяє видаленню домішок та рафінуванню матеріалу.

До додаткових методів обробки порошкових сплавів після спікання, які перетворюють порошковий матеріал на виріб, належать термічна та хіміко-термічна обробка, просочування, механічна обробка, калібрування тощо.

## 12.2. Застосування порошкових сплавів

Серед перспективних порошкових матеріалів (ПМ) та сплавів розрізняють: матеріали конструкційного призначення, антифрикційні, фрикційні, проникні матеріали; безкисневі тугоплавкі сполуки, тверді та надтверді сплави, матеріали електротехнічного призначення, жароміцні.

*Матеріали конструкційного призначення*, які застосовуються у машино- та приладобудуванні, поділяються на матеріали загального призначення (отримані на основі порошків заліза або на основі кольорових металів та сплавів) та матеріали зі спеціальними властивостями: зносостійкі, жароміцні, жаростійкі, корозійностійкі. Їх класифікують у залежності від ступеня навантаження: мало-, помірно-, середньо- та важконавантажені. Типовими порошковими деталями конструкційного призначення є шестерні, кулачкові механізми, кільця, шайби, фланці, ковпачки, корпуси підшипників, статори тощо. До ПМ конструкційного призначення ставляться вимоги забезпечення безвідмовної роботи машин, апаратів, приладів протягом усього періоду експлуатації.

Більшість виробів конструкційного призначення виготовляється із залізного порошку з домішками вуглецю до 0,9 %. Для отримання вуглецевих порошкових сталей як початкові матеріали використовують суміші порошку заліза з графітом або порошком чавуну, джерелом вуглецю також може бути сажисте залізо, в якому вуглець знаходиться у високоактивному стані. Підвищенню характеристик міцності конструкційних матеріалів сприяє також застосування порошків легованих сталей, де найбільш домінуючими елементами є мідь, нікель, хром, молібден тощо, які зміцнюють структуру та здатні регулювати усадку. Леговані порошкові сталі можна отримати із суміші порошків основи сплаву з легуючими елементами або їх лігатур чи з легованих порошків, які виробляють різними методами. Як конструкційні матеріали для застосування в електричній, радіотехнічній та електронній промисловості, а також для виготовлення деталей загального призначення використовують матеріали на основі порошків кольорових металів та сплавів. Саме їм властиві високі теплопровідність та корозійна стійкість, вони добре обробля-

ються різанням та тиском. Широко використовують матеріали на основі міді, латуні та бронзи, а також сплави на основі алюмінію, магнію та титану.

*Антифрикційні порошкові матеріали* використовують у машинах та механізмах загального призначення, до них належать матеріали, які працюють у вузлах тертя–ковзання: підшипники ковзання, шайби, торцеві ущільнення, вкладиші. У залежності від галузі застосування до антифрикційних матеріалів ставляться такі вимоги: низький коефіцієнт тертя, висока зносостійкість, відсутність схильності до тужавності, наявність об'ємної та поверхневої міцності, висока несуча здатність, досить висока теплопровідність тощо.

Антифрикційні ПМ можна класифікувати як за складом, так і за способом експлуатації. *За складом* серед антифрикційних матеріалів виділяють матеріали на основі міді, заліза, нікелю, кобальту, алюмінію та металевих сплавів; тугоплавких сполук; металеві двошарові на сталевій підкладці; на пористих металевих каркасах, які просочені фторопластом; металографітні та металоскляні матеріали. *За способом експлуатації* антифрикційні ПМ поділяють на такі, що працюють в умовах рідкого змащування; з обмеженою змащуваністю; без змащування в повітряному середовищі; у вакуумі та в середовищі інертних газів; при підвищених температурах; при високих швидкостях ковзання; у воді й корозійному середовищі; як торцеві та радіальні ущільнення; як ковзні контакти і поршневі кільця.

*Фрикційні порошкові матеріали* використовують для виготовлення гальмових вузлів, за допомогою яких також здійснюється передача крутного моменту, для запобігання виходу пристроїв з ладу. Протягом експлуатації фрикційні матеріали повинні поглинати велику кількість енергії, що призводить до різкого підвищення температури на поверхні тертя. У залежності від принципів дії їх поділяють на дві великі групи: матеріали, які працюють в умовах сухого тертя, та матеріали, які працюють у маслі. Для роботи в умовах сухого тертя використовують матеріали на основі заліза або міді, а для роботи в маслі – звичайно на основі міді. Матеріали на основі заліза придатні для експлуатації у важких та дуже важких умовах, на основі міді – у більш легких умовах. Як металеві фрикційні домішки використовують залізо, молібден, вольфрам, що входять до складу ПМ на основі міді. Як неметалеві домішки застосовують оксиди титану, кремнію, алюмінію, хрому, заліза, магнію, цирконію та їх сполук.

До фрикційних ПМ ставляться такі вимоги: високий коефіцієнт тертя, зносостійкість, припрацьовуваність, стійкість до тужавності, тепло- та вогнестійкість, достатня механічна міцність. Крім того, всі фрикційні матеріали повинні задовільно оброблятися, бути масло- та корозійностійкими, безшумними в роботі, а також стійкими до різних кліматичних умов.

*Проникні матеріали*, які одержують методами порошкової металургії, широко застосовуються у промисловості для виготовлення фільтрів, дисперг-

гаторів, демпферів, тепло- та звукоізоляції, полум'яперегороджувачів. Такі матеріали повинні поєднувати високу пористість та задовільну міцність, підвищену пластичність, мати високу питому поверхню пор і відзначатися корозіє- та окалиностійкістю. На відміну від сітчастих, керамічних, скляних, тканинних, фетрових, картонних та інших проникних матеріалів, спечені з порошків або волокон матеріали більш відповідають таким вимогам.

*Безкисневі тугоплавкі сполуки* утворюють широку групу карбідів, боридів, нітридів, силіцидів перехідних металів IV–VI підгруп періодичної системи Д.І. Менделєєва з різноманітними галузями застосування. Такі сполуки мають високі твердість, міцність, хімічну стійкість, вогнетривкі властивості, тому вони використовуються в інструментальній промисловості, як конструкційні матеріали в агрегатах хімічного виробництва, електротехніці тощо. Найбільш розповсюдженими є ПМ, які виготовлені з карбіду та нітриду титану (TiN, TiC), карбіду молібдену та гафнію, дибориду титану. Для вимірювання температури в окиснювальних середовищах використовують термоелектроди з дисиліцидів молібдену і вольфраму ($MoSi_2$/$WSi_2$), з графіту та дибориду цирконію (C/$ZrB_2$), графіту і карбіду титану (C/TiC).

До *порошкових твердих сплавів* належать матеріали, які складаються із твердих та тугоплавких карбідів вольфраму, титану, танталу, що з'єднані металевим зв'язком. У залежності від складу карбідної основи порошкові тверді сплави поділяють на три групи. Першу складають вольфрамові сплави системи WC–Co (ВК3–ВК25), які є теплостійкими до 800 °С. Другу (титановольфрамову) групу утворюють сплави системи TiC–WC–Co (наприклад, Т30К4, Т15К6, Т5К10), які характеризуються більш високою (до 900…1000 °С) теплостійкістю, ніж вольфрамові сплави. До третьої (титанотанталовольфрамової) групи належать сплави системи TiC–TaC–WC–Co (наприклад, ТТ7К12, ТТ8К6), які відрізняються від сплавів попередньої групи тим, що мають більшу міцність та кращий опір вібраціям.

Тверді сплави виготовляють методами порошкової металургії: порошки карбідів змішують з порошками кобальту, який виконує роль зв'язуючого, пресують та спікають при 1450…1550 °С. При спіканні кобальт розчиняє частину карбідів та плавиться. Так, карбідна фаза сплавів вольфрамової групи складається із зерен WC. При одержанні титановольфрамових сплавів протягом спікання карбід титану розчиняє до 70 % WC та утворює твердий розчин (Ti, W)C, який характеризується більш високою твердістю, ніж WC. Структура карбідної основи титанотанталовольфрамових твердих сплавів являє собою твердий розчин (Ti, Ta, W)C та залишкові кристали WC.

Тверді вольфрамові сплави використовують для виготовлення різального, волочильного та бурового інструменту, а також зносостійких деталей машин та приладів; титановольфрамові – для різального інструменту, який необхідний для високошвидкісного різання сталей, а титанотанталовольфра-

мові – для інструменту з найбільш важкими умовами різання (чорнова обробка сталевих зливків, відливків, поковок).

До *надтвердих порошкових матеріалів* належать ПМ з мікротвердістю $H_\mu \geq 50$ ГПа. В основу їх класифікації покладено основну характеристику – твердість, згідно з показниками якої надтверді матеріали поділяють на п'ять основних класів: 1) природні алмази ($H_\mu > 100$ ГПа); 2) синтетичні алмази ($H_\mu = 90…100$ ГПа); 3) кубічний нітрид бору (70...80 ГПа); 4) вюртцитоподібний нітрид бору (50…80 ГПа); 5) композиційні матеріали (КМ) на основі карбідів, нітридів, боридів IV–VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєва (30…50 ГПа). Серед надтвердих композиційних матеріалів найбільш розповсюдженими є КМ на основі вюртцитоподібного нітриду бору, який армований ниткоподібними кристалами $Al_2O_3$, $Si_3N_4$ та інших абразивних волокнистих матеріалів; до перспективних також належать КМ на основі нітриду бору, які містять у структурі вюртцитоподібний нітрид бору та різні домішки у вигляді порошків алмазів, карбідів, боридів, нітридів тугоплавких металів. Для одержання цих матеріалів використовують керамічні, металеві та органічні зв'язки, які закріплюють надтвердий порошок. Основна галузь застосування надтвердих матеріалів – інструментальна промисловість.

До *матеріалів електротехнічного призначення* належать матеріали із заданим рівнем електропровідності, специфічними напівпровідниковими, магнітними, теплофізичними та хімічними властивостями. Їх використовують для виготовлення магнітопроводів, постійних магнітів, розривних та ковзних контактів, електродів для контактного зварювання та ерозійної обробки, виготовлення напівпровідникових елементів, неметалевих нагрівачів високотемпературних печей, високотемпературних діелектриків та інших деталей електротехнічних та електронних пристроїв.

Для виготовлення *жароміцних порошкових матеріалів* використовують порошки сплавів та легованих сталей, які одержані методами розпилення, дифузійного насичення, а також відновленням сумішей оксидів воднем або гідридом кальцію. Так, для цього можуть бути використані порошки алюмінієво-марганцевих, алюмінієво-титанових сплавів, високолегованих сталей, сплавів хрому тощо. Одною з основних задач технології виготовлення жароміцних матеріалів є отримання безпористого матеріалу з необхідною структурою, оскільки залишкова пористість суттєво знижує їх жаростійкість та жароміцність. Порошкові сплави на основі нікелю, титану, хрому застосовують при температурах 800…1000 °С; дисперснозміцнені матеріали на основі хрому характеризуються поєднанням жаростійкості та жароміцності до 1200 °С. Композиції "оксид металу – метал" застосовують для виготовлення неплавких електродів, чохлів термопар, деталей, що регулюють потоки розплавленого металу в металургійній промисловості.

# 13. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

## 13.1. Загальна характеристика і класифікація

*Композиційні матеріали* – це матеріали, що складаються з двох або більш компонентів, які не повинні розчинятися або іншим способом поглинати один одного. Специфічні властивості композиційних матеріалів відрізняються від властивостей початкових компонентів, та їх не можна визначити без урахування взаємодії складових.

Метою створення композиційних матеріалів є поєднання подібних або різних компонентів для отримання матеріалу з новими заданими властивостями та характеристиками, які будуть відмінними від властивостей та характеристик початкових компонентів.

Основними галузями застосування композиційних матеріалів є авіація та ракетно-космічні технології, суднобудування, залізничний транспорт, автомобілебудування, хімічна промисловість, будівництво тощо. Упровадження композиційних матеріалів сприяє ефективному зниженню масогабаритних показників конструкцій, у тому числі матеріаломісткості, та зменшенню енерговитрат на їх виготовлення. Галузі ефективного використання КМ базуються на принципах заміни дефіцитних і традиційних матеріалів та застосуванні композитів як конструкційних матеріалів з унікальним комплексом властивостей.

За *структурою* композиційні матеріали поділяються на волокнисті та шаруваті, дисперснозміцнені, евтектичні; за *матеріалом матриці* – на металеві, полімерні та керамічні.

У *металевих* композиційних матеріалах функцію матриці виконують метали та їх сплави, наприклад алюміній, магній, титан, мідь, нікель, кобальт, а також тугоплавкі метали та їх сполуки.

У *полімерних* КМ використовують полімерні матеріали: епоксидні, поліефірні, фенольні, кремнієорганічні та поліамідні смоли. Вибір матеріалу матриці виконується на основі умов експлуатації, а саме: температури та навантажень, токсичності, технологічності виробництва.

У *керамічних* композиційних матеріалах матриця містить кераміку, суміші кераміки з металами: оксиди алюмінію, цирконію, кремнію, магнію та суміші їх з хромом.

За *видом армування* (або *наповнення*) композиційні матеріали поділяються на волокнисті, шаруваті, наповнені та порошкові. Як армуючі компоненти можуть бути використані: волокна; порошки; мікросфери; кристали; "вуса" з органічних, неорганічних, металевих матеріалів або кераміки.

## 13.2. Дисперснозміцнені матеріали

*Дисперснозміцнені композиційні матеріали* містять дисперсні частинки тугоплавких фаз: оксидів, нітридів, боридів, карбідів (наприклад, $Al_2O_3$, $SiO_2$, BN, SiC), які рівномірно розташовані по об'єму матриці. У даному випадку несучим елементом є матриця, а дисперсні частинки виконують функцію зміцнювальної фази. Саме дисперсні частинки, отримані з тугоплавких сполук, характеризуються високими значеннями модуля пружності, низькою густиною, пасивністю до взаємодії з матеріалом матриці та сповільнюють переміщення дислокацій, які виникають при деформації композиційних матеріалів, що обумовлює підвищення характеристик міцності.

Рівень міцності дисперснозміцнених КМ залежить від об'ємного вмісту зміцнювальної фази та відстані між частинками. Згідно з формулою Орована, опір зсуву збільшується зі зменшенням відстані між частинками:

$$\sigma = Gb/l,$$

де $G$ – модуль зсуву; $b$ – міжатомна відстань; $l$ – відстань між частинками.

Більший ефект зміцнення досягається при розмірі частинок від 0,01 до 0,1 мкм та відстані між ними 0,05...0,50 мкм. Об'ємний вміст частинок залежить від схеми армування.

Дисперснозміцнені КМ в основному отримують за допомогою технологій порошкової металургії, але існують також інші способи, наприклад безпосереднє введення наповнювачів у рідкий метал або сплав перед розливом. Так, у сучасній промисловості використовуються дисперснозміцнені КМ на алюмінієвій основі, до яких також належать матеріали із спеченої алюмінієвої пудри (САП); на нікелевій основі, що зміцнені частинками оксидів торію, ітрію, гафнію тощо. Дисперснозміцнені КМ на основі хрому використовують як конструкційні матеріали для деталей, що працюють при високих температурах в окиснювальних середовищах, а на основі кобальту – для виготовлення лопаток газових турбін авіаційних двигунів, а також деталей, які працюють при підвищених температурах або в парах ртуті.

До дисперснозміцнених матеріалів також належать *псевдосплави*, що складаються з металевих і металоподібних фаз, які не утворюють хімічних сполук. Технологія їх отримання належить до методів порошкової металургії та включає в себе просочення і рідкофазне спікання. Просочення полягає в заповненні порожнин формовки або спеченої заготовки розплавом легкоплавкого компонента. Мікроструктура псевдосплавів являє собою взаємопроникні неперервні каркаси з туго- й легкоплавкої фаз.

Перевагою дисперснозміцнених КМ перед волокнистими є ізотропність їх властивостей.

## 13.3. Волокнисті композиційні матеріали

*Волокнисті композиційні матеріали* складаються з матриці, у якій рівномірно розташовані компоненти у вигляді волокон-дротів із металів та сплавів (наприклад, Mo, W, Be), ниткуватих кристалів, "вусів" з чистих елементів та тугоплавких сполук (наприклад, B, C, $Al_2O_3$, SiC). Для армування КМ використовують безперервні та дискретні волокна діаметром від часток до сотень мікрометрів. Теоретичні розрахунки, які підтверджуються практичними даними, свідчать про те, що чим більше відношення довжини волокна до діаметра, тим вищий ступінь зміцнення КМ.

У волокнистих матеріалах армуючі компоненти скріплені за допомогою матриці та є несучими, при цьому визначають міцність усієї композиції. Матриця передає навантаження на волокна та перерозподіляє напруження. Крім того, вона захищає волокна від окиснення та механічного руйнування. Як матриці металевих КМ використовують: алюміній, магній і титан, жароміцний нікель та сплави на їх основі; для неметалевих КМ – полімерні, вуглецеві та керамічні матеріали.

До перспективних технологій формування металевих волокнистих КМ слід віднести: гаряче пресування, прокатку, екструзію, напилення, осаджування, просочування, одночасну витяжку. При виготовленні деталей волокна орієнтують таким чином, щоб з максимальною вигодою використовувати їх властивості з урахуванням навантажень, які діють у конструкціях.

Міцність КМ у значній мірі залежить від міцності зчеплення волокон з матрицею. При цьому між матрицею та волокнами можливі такі види зв'язку:

*механічний зв'язок*, який виникає завдяки зчепленню нерівностей поверхні матриці та волокна, а також дії тертя між ними. Композиційні матеріали з механічним типом зв'язку (наприклад, матеріали системи Cu–W) мають низьку міцність при поперечному розтягуванні та повздовжньому стисканні;

*зв'язок*, *забезпечений силами поверхневого натягу* при просочуванні волокон рідкою матрицею, який виникає в результаті змочування та невеликого розчинення компонентів (наприклад, у системі Mg–B при 400 °C);

*реакційний зв'язок*, обумовлений хімічною взаємодією компонентів на поверхні поділу (спостерігається в системах Ti–B та Ti–SiC), в результаті чого утворюються нові хімічні сполуки ($TiB_2$, $Ti_5Si_3$);

*обмінно-реакційний зв'язок*, який виникає під час перебігу двох або більше стадійних хімічних реакцій. Наприклад, алюміній із твердого розчину матриці титанового сплаву утворює з борним волокном сполуку $AlB_2$, яка потім вступає в реакцію з титаном, утворюючи $TiB_2$ та твердий розчин алюмінію;

*оксидний зв'язок*, який виникає на границі поділу металевої матриці та

оксидного наповнювача (є характерним для системи Ni–$Al_2O_3$) завдяки утворенню складних оксидів типу шпінелі;

*змішаний зв'язок*, який реалізовується при руйнуванні оксидних плівок і виникненні хімічної та дифузійної взаємодії компонентів (прикладом є системи Al–B, Al–сталь).

Зв'язок між компонентами у волокнистих КМ на неметалевій основі здійснюється за допомогою адгезії. Низькою роботою адгезії до матриці характеризуються високоміцні борні, вуглецеві та керамічні волокна. Поліпшення зчеплення досягається через травлення та поверхневу обробку волокон.

Підвищенню зсувних та міцнісних характеристик КМ сприяє введення до композиції ниткоподібних кристалів діаметром 1…10 мкм та відношенням їх довжини до діаметра менше ніж 1000, які отримали назву *віскерів*. Віскери (від англ. whisker – волосся, шерсть, "вуса", неорганічні волокна) є одним з найбільш перспективних кристалічних матеріалів з унікальним комплексом властивостей. Вони, як правило, мають ідеальну бездислокаційну будову, що виключає звичайні механізми пластичної деформації та наближує їх міцність до теоретичної для даної речовини. Віскери в десятки та сотні разів є міцнішими, ніж звичайні кристали, вони характеризуються гнучкістю, корозійною стійкістю та кристалографічною анізотропією властивостей. Одержання "вусів" надчистих металів, алмазу, ниткоподібних кристалів кремнію, SiC та надпровідних кристалів $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ стало класикою сучасної хімії матеріалів та є перспективним напрямком створення нових композиційних матеріалів для мікроелектроніки, медицини та екології.

Міцність зчеплення між волокнами та матрицею у волокнистих композиційних матеріалах залежить від їх механічної сумісності, яка, в свою чергу, залежить від різниці у пластичних властивостях, у коефіцієнтах Пуассона та лінійного розширення, модулях пружності. Механічна несумісність призводить до виникнення залишкових напружень на границях поділу фаз, які при досягненні критичного значення викликають порушення зв'язку між компонентами. Тимчасовий опір волокон та композиційного матеріалу в цілому також може знижуватися внаслідок хімічної взаємодії компонентів. Так, наприклад, борні волокна в діапазоні температур 899…951 °С взаємодіють з титаном, а при 496 °С – з алюмінієвою матрицею; карбідокремнієві волокна теж утрачають свої експлуатаційні властивості при взаємодії з алюмінієм унаслідок утворення дифузійної зони. Як дифузійний бар'єр на поверхню SiC-волокна може бути нанесено покриття з WC, TaC, HfC, TiC, що сприяє можливості експлуатації цього виду волокон без утрати міцності при температурах 1000…1100 °С протягом сотень годин.

Волокнисті КМ мають достатньо широкий діапазон використання: від тепло- та звукоізолюючих конструкцій до жаростійких та ущільнювальних елементів у ракетній техніці.

## 13.4. Шаруваті композиційні матеріали

Останнім часом поширюється впровадження нових порошкових і композиційних матеріалів, структура яких складається із шарів різного складу та властивостей. До таких можна віднести інструментальні матеріали, триботехнічні КМ для експлуатації в агресивному середовищі та в умовах абразивного зносу, а також у навантажених вузлах нафтохімічної та металургійної промисловості.

*Шаруваті композиційні матеріали* являють собою набір переміжних двовимірних компонентів у вигляді листів, пластин, пластів. У цьому випадку функцію матриці виконує шар пластичного матеріалу, а функцію несучого елемента – шар твердого матеріалу.

Особливість структури шаруватих порошкових і композиційних матеріалів полягає в тому, що матеріали складаються з робочих шарів, які виконують функціональні навантаження, та основи, яка розташована між ними та несе міцнісне навантаження. Робочий шар може бути виготовлений з карбідів, нітридів, карбонітридів, оксидів хрому та алюмінію, а основа – з нержавіючих порошкових сталей (наприклад, Х18Н15), а також з порошкових неметалевих матеріалів.

Основними технологіями отримання шаруватих порошкових і композиційних матеріалів є газотермічне напилення, парогазове насичення, екструзія, гаряче ізостатичне пресування. Недоліками цих методів є складне апаратурне оформлення, обмеженість форм та розмірів виробів, а також складність управління мікроструктурою та властивостями шарів.

Найбільш перспективними технологіями отримання шаруватих порошкових і композиційних матеріалів є гаряче штампування, інжекційне формування, напресування робочих шарів на основу, методи хімічної інфільтрації.

Основними перспективними видами шаруватих порошкових і композиційних матеріалів є: жаростійкі порошкові матеріали на сталевих основах; тришарові тверді сплави на основі карбіду хрому з нікельфосфорним зв'язуючим; шаруваті композиційні матеріали з поверхневим градієнтом властивостей; порошкові матеріали на основі діоксиду цирконію та оксиду алюмінію.

## 13.5. Евтектичні композиційні матеріали

*Евтектичні металеві композиційні матеріали* являють собою сплави евтектичного або наближеного до нього складу, в яких армуючою фазою є орієнтовані волокнисті або пластинчасті кристали, що утворюються в процесі направленої кристалізації. Структура формується природно, а не в результаті штучного введення армуючих елементів у матрицю. У матеріалах такого типу відсутня несумісність між матрицею та зміцнювальною фазою

внаслідок рівності хімічних потенціалів, рівноважності процесів кристалізації таких систем. Спочатку вибирають матрицю, яка задовольняє умови експлуатації матеріалу за температурою плавлення, густиною і стійкістю в середовищах, а потім аналізують евтектики, компоненти яких забезпечують вимоги до армуючої фази.

Технологія одержання металевих КМ включає в себе операції, суть яких полягає у створенні площинного фронту кристалізації, тобто площинної поверхні поділу між розплавом компонентів та тілом, що кристалізується. Для формування застосовують *методи Бріджмена* та *зонної плавки*.

*Метод Бріджмена* полягає у витягуванні розплаву з зони нагрівання з постійною швидкістю. Форма фронту залежить від швидкості та умов теплообміну.

*Зонна плавка* полягає в розплавленні ділянки заготовки, наприклад, за допомогою індукційного або електронно-променевого нагрівання і переміщенні розплавленої зони по довжині прутка з одночасним обертанням для вирівнювання складу розплаву.

Таким чином, евтектичні композиційні матеріали містять зміцнювальну фазу у вигляді стержнів або пластин, які характеризуються ідеальною структурою та за механічними властивостями близькі до ниткоподібних кристалів. Зміцнювальна фаза утворюється в результаті спрямованої кристалізації рідини евтектичного складу, при цьому формування поверхні поділу безпосередньо залежить від умов тепловідведення під час одержання.

На відміну від інших матеріалів, які мають багатоопераційний технологічний процес виготовлення, одержання евтектичних КМ здійснюється тільки в процесі спрямованої кристалізації розплаву евтектичного складу, тобто за одну операцію. Це дозволяє суміщати процес виробництва деталі та формування структури. Однак суттєвими недоліками цих матеріалів є низький вміст зміцнювальної фази та недостатня швидкість її росту. Крім того, ставляться підвищені вимоги до чистоти початкових матеріалів та точності дотримання режимів кристалізації.

Евтектичні композиційні матеріали характеризуються більш високою термодинамічною стабільністю порівняно з іншими матеріалами, оскільки структура формується при рівноважних умовах кристалізації та в цьому випадку утворюється ідеальне сполучення "матриця – зміцнювальна фаза".

За номенклатурою евтектичні металеві КМ поділяють на такі групи:

матеріали конструкційного призначення – на основі легких сплавів, жароміцні та на основі тугоплавких металів;

матеріали з особливими фізичними властивостями – напівпровідникові, феромагнітні тощо.

До першої групи належать сплави на основі алюмінію, нікелю, кобальту. Другу групу складають сплави, матриця яких є напівпровідником, а як армуючі компоненти використовуються волокна сурми. Електропровідність таких сплавів уздовж волокон сурми на порядок вища, ніж по нормалі до них.

# 14. ТЕРМІЧНА ОБРОБКА МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

## 14.1. Визначення і класифікація

*Термічною обробкою* називають технологічні процеси, які включають у себе нагрівання та охолодження металевих виробів для зміни структури та властивостей. Термічній обробці піддають зливки, виливки, напівфабрикати, зварні з'єднання, деталі машин, інструменти.

*Основні види термічної обробки*: відпал, гартування, відпуск та старіння. Кожний із зазначених видів має кілька різновидів.

*Відпал* – термічна обробка, яка приводить до того, що метали і сплави набувають структури, близької до рівноважної. Відпал викликає знеміцнення металів і сплавів, супроводжується підвищенням пластичності та зняттям залишкового напруження. Температура нагрівання при такій обробці залежить від складу сплаву та різновиду відпалу; швидкість охолодження від температури відпалу невелика: в межах 30...200 °С/год.

*Гартування* – термічна обробка, в результаті якої в сплавах утворюється нерівноважна структура. Під час термічної обробки нерівноважну структуру можна одержати тільки тоді, коли сплави зазнають перетворень у твердому стані: змінної розчинності, поліморфного перетворення, розпаду високотемпературного твердого розчину за евтектоїдною реакцією. Для того щоб одержати нерівноважну структуру, сплав нагрівають вище від температури фазового перетворення у твердому стані, після чого швидко охолоджують, щоб запобігти рівноважному перетворенню в процесі охолодження.

Конструкційні та інструментальні сплави гартують для зміцнення. Сильно зміцнюються під час гартування сплави, які в рівноважних умовах зазнають евтектоїдного перетворення. Міцність зростає завдяки мартенситному фазовому перетворенню або завдяки зниженню температури евтектоїдної реакції, що сприяє утворенню більш дрібної евтектоїдної суміші. Якщо у процесі гартування при температурі 20...25 °С фіксується високотемпературний стан твердого розчину, значного зміцнення сплаву це не спричиняє; значне зміцнення спостерігається при повторному низькотемпературному нагріванні або під час витримки за температури 20...25 °С або трохи вищої.

У сплавах з особливими властивостями гартування дає змогу змінити структурно-чутливі фізичні або хімічні властивості: збільшити електричний опір, підвищити корозійну стійкість тощо.

*Відпуск та старіння* – термічна обробка, у результаті якої в загартованих сплавах відбуваються фазові перетворення, що наближають їх структуру до рівноважної.

Поєднання гартування з відпуском або зі старінням практично завжди

дає змогу одержати властивості вищого рівня (твердість, характеристики міцності, коерцитивну силу, питомий електричний опір тощо) порівняно з відпаленим станом.

У більшості сплавів після гартування одержують пересичений твердий розчин (або суміш твердих розчинів). У цьому випадку основний процес, який відбувається при відпуску або старінні, – розпад пересиченого твердого розчину.

Температуру та витримку вибирають таким чином, щоб не досягати рівноважного стану сплаву під час обробки, оскільки це відбувається в процесі відпалу. Швидкість охолодження з температури відпуску або старіння не впливає на структуру та властивості сплавів (за деякими винятками). Термін *відпуск* застосовують до сталей та інших сплавів, які при гартуванні зазнають поліморфного перетворення (двофазні алюмінієві бронзи, деякі сплави на основі титану), термін *старіння* – до сплавів, які не зазнають поліморфного перетворення (сплави на основі алюмінію, аустенітні сталі, нікелеві сплави тощо).

Принципову можливість застосування того чи іншого виду термічної обробки можна визначити за допомогою діаграми фазової рівноваги. У зв'язку з цим виділяють такі основні групи сплавів:

сплави, які не зазнають фазових перетворень у твердому стані (див. рис. 8.5 на с. 74);

сплави, в яких спостерігається змінна розчинність компонентів у твердому стані (див. рис. 8.6 на с. 75);

сплави з евтектоїдним перетворенням (див. рис. 8.10 на с. 81).

Будь-який технологічний процес термічної обробки складається з трьох основних операцій: нагрівання, ізотермічної витримки та охолодження. Нагрівання та інколи весь процес термічної обробки (відпал) здійснюють у термічних печах.

## 14.2. Основне обладнання для термічної обробки

До основного обладнання для термічної обробки належать печі, нагрівальні установки та охолоджувальні пристрої. За джерелами тепла печі поділяють на електричні й теплові (газові та рідкомазутні).

Для того щоб уникнути окиснення та зневуглецювання сталевих деталей під час нагрівання, робочий простір сучасних термічних печей заповнюють спеціальними захисними газами або вакуумують. Для підвищення продуктивності під час термічної обробки дрібних деталей машин та приладів застосовують швидкісне нагрівання, тобто завантажують їх у нагріту піч.

Тимчасове теплове напруження не викликає утворення тріщин та жолоблення. Швидкісне нагрівання небезпечне для великих деталей (прокатних валків, валів та корпусних деталей), тому нагрівання таких деталей здійсню-

ють повільно (разом з піччю) або ступенево. Інколи швидкісне нагрівання виконують у печах-ваннах з розплавленою сіллю (свердла, мітчики та інші дрібні інструменти). На машинобудівних підприємствах весь цикл термічної обробки деталей, наприклад гартування та відпуск, здійснюють у механізованих та автоматизованих агрегатах. Такі агрегати складаються з механізованих нагрівальних печей і гартувальних баків, мийних машин та транспортних пристроїв конвеєрного типу.

Поверхневе нагрівання деталей здійснюють тоді, коли потрібно одержати велику твердість зовнішнього шару в поєднанні з м'якою серцевиною. Наприклад, гартують зовнішній шар робочих елементів тертьових деталей машин.

Найдосконаліший спосіб поверхневого гартування – це гартування на спеціальному устаткуванні шляхом нагрівання струмом високої частоти. Цей спосіб дуже продуктивний, може бути повністю автоматизований, дає змогу одержати високу якість загартованих виробів при мінімальному жолобленні та окисненні поверхні.

Відомо, що зі збільшенням частоти струму збільшується скін-ефект; густина струму в зовнішніх шарах провідника в декілька разів більша, ніж у серцевині. У результаті майже вся теплова енергія виділяється в поверхневому шарі і викликає розігрівання.

Нагрівання деталей струмом високої частоти здійснюється за допомогою індуктора. Якщо деталь має невелику довжину (висоту), то вся поверхня може бути одночасно нагріта до температури гартування. Якщо ж деталь довга, нагрівання здійснюють послідовно шляхом переміщення виробу відносно індуктора з певною швидкістю. Охолодження при гартуванні після нагрівання струмом високої частоти здійснюється водою, яка подається через спреєр-трубку, вигнуту у вигляді кільця і розміщену відносно деталі так, як і індуктор. Нагріта в індукторі частина деталі або весь виріб переміщується і потрапляє у спреєр, де й охолоджується.

Останнім часом для термічної обробки деяких деталей використовують джерела висококонцентрованої енергії (електронні та лазерні промені). У процесі гартування з використанням таких джерел енергії не потрібне охолодне середовище, бо локально нагріті поверхневі шари дуже швидко охолоджуються в результаті того, що тепло швидко відводиться в холодну масу деталі. Як джерело енергії використовують прискорювачі електронів, безперервні газові та імпульсні лазери.

## 14.3. Термічна обробка сплавів, які не зазнають фазових перетворень у твердому стані

Термічну обробку виконують незалежно від того, чи здійснюються у сплаві фазові перетворення у твердому стані. Таку обробку застосовують, наприклад, для зменшення залишкового напруження у виробі, рекристалізації

пластично деформованих напівфабрикатів, зменшення внутрішньокристалічної ліквації у зливках та виливках. Відповідні операції термічної обробки – це різновиди відпалу: відпал (нагрівання) для зменшення напруження, рекристалізаційний відпал, дифузійний відпал (гомогенізація). Стан сплаву після теплового впливу стає більш рівноважним.

***Нагрівання для усунення залишкового напруження.*** Багато технологічних операцій на деталі супроводжується виникненням залишкового напруження, яке зрівноважується в об'ємі деталі. Значне залишкове напруження виникає у виливках та напівфабрикатах, які нерівномірно охолоджуються після прокатки або кування, у холоднодеформованих напівфабрикатах або заготовках, у прутках при виправленні, у зварних з'єднаннях, під час гартування тощо.

Залишкове напруження, яке виникає в зазначених випадках, здебільшого небажане. Воно може викликати деформацію деталей при обробці різанням чи в процесі експлуатації, коли поєднується з напруженням, що виникає від зовнішнього навантаження, або призвести до передчасного руйнування чи жолоблення конструкції. Залишкове напруження збільшує запас пружної енергії (наприклад, зварної конструкції) і таким чином підвищує вірогідність крихкого руйнування. У багатьох сплавах це викликає схильність до розтріскування в корозійно-активному середовищі. Величина залишкового напруження може досягати границі плинності.

Для зменшення залишкового напруження вироби нагрівають. З підвищенням температури границя плинності знижується, тому залишкове напруження викликає пластичну деформацію і знижується до рівня границі плинності металу при температурі нагрівання.

У сталевих та чавунних деталях значне зниження залишкового напруження відбувається в процесі витримки при температурі 450 °С; після витримки при 600 °С напруження знижується до дуже низьких величин. Час витримки визначається від кількох до десятків годин і залежить від маси виробу.

У сплавах на основі міді та алюмінію суттєве зниження залишкового напруження відбувається при менших температурах нагрівання. Наприклад, у холоднодеформованих латунних напівфабрикатах залишкове напруження практично повністю знімається в процесі відпалу при 250...300 °С.

Після витримки при певній температурі виріб повільно охолоджують, щоб уникнути появи нового напруження. Допустима швидкість охолодження залежить від маси виробу, його форми та теплопровідності матеріалу і складає 20...200 °С/год.

***Рекристалізаційний відпал.*** Нагрівання деформованих напівфабрикатів або деталей вище від температури рекристалізації називають рекристалізаційним відпалом; у процесі витримки здійснюється головним чином рекристалізація. Швидкість охолодження в цьому разі не має велико-

го значення. Мета відпалу – зниження міцності та відновлення пластичності деформованого металу, одержання певної кристалографічної структури, яка спричиняє анізотропію властивостей, та заданого розміру зерна.

Рекристалізаційний відпал використовують як зм'якшувальну обробку під час холодної прокатки, волочіння та інших операцій холодного деформування. Температуру відпалу вибирають на 100...200 °С вищою від температури рекристалізації: $t_{\text{рекр}} = \alpha t_{\text{пл}}$. Рекристалізаційний відпал може бути остаточною обробкою напівфабрикатів.

У машино- і приладобудуванні широко застосовують метали та сплави – тверді розчини, які не зазнають фазових перетворень у твердому стані (алюміній, мідь, нікель, феритні та аустенітні сталі, однофазні латуні та бронзи). У таких матеріалах змінювати розмір зерна можна тільки поєднанням холодної пластичної деформації та рекристалізаційного відпалу.

***Дифузійний відпал (гомогенізація).*** У реальних умовах охолодження розплаву кристалізація твердих розчинів частіше відбувається нерівноважно: дифузійні процеси, які необхідні для вирівнювання концентрації кристалів, що ростуть, за об'ємом, відстають від процесу кристалізації. У результаті зберігається неоднорідність за складом в об'ємі кристала – внутрішньокристалічна ліквація: серцевина кристалів збагачена тугоплавким компонентом сплаву, а їх зовнішні частини збагачені компонентом, який знижує температуру плавлення.

Внутрішньокристалічна ліквація, особливо у випадку, коли в структурі з'являється евтектична складова, утруднює обробку тиском, тому що знижується пластичність сплавів.

*Дифузійним відпалом* називають тривалу витримку сплавів при високих температурах, у результаті якої зменшується ліквацийна неоднорідність твердого розчину. При високій температурі відбуваються дифузійні процеси, які не відбулися під час первинної кристалізації. Дифузійному відпалу піддають зливки легованої сталі та багатьох алюмінієвих сплавів, а в деяких випадках і виливки.

У сталевих зливках у результаті дифузійного відпалу досягається більш рівномірний розподіл фосфору, вуглецю та легуючих елементів в об'ємі зерен твердого розчину. Якщо температура відпалу досить висока, він сприяє більш рівномірному розподілу сульфідів. Дифузійний відпал сталевих зливків здійснюють при температурі 1100...1300 °С з витримкою 20...50 год.

У зливках алюмінієвих сплавів ліквація особливо небажана. У результаті ліквації осі дендритів містять менше легуючих елементів, ніж міжосьовий простір та границі зерен, тому під час охолодження зливків вторинні кристали виділяються головним чином між осями дендритів і по границях зерен, часто в дуже несприятливій формі (по границях зерен у вигляді щільних крихких оболонок). Дифузійний відпал зливків алюмінієвих сплавів проводять при температурі 420...520 °С з витримкою 20...30 год для усунення ліквації.

## 14.4. Термічна обробка сплавів зі змінною розчинністю компонентів у твердому стані

Змінна розчинність компонентів у твердому стані дає можливість значно зміцнювати сплави шляхом термічної обробки. Тому широкого застосування набули сплави цього типу – старіючі сплави як конструкційні матеріали підвищеної та високої міцності; використовують старіючі сплави на алюмінієвій, мідній, залізній, нікелевій, кобальтовій, титановій та інших основах.

Розглянемо принцип зміцнювальної термічної обробки старіючих сплавів на прикладі системи з проміжною сполукою (рис. 14.1).

До зміцнюваних відносять сплави складу від точки *a* до проміжної сполуки $A_mB_n$, в яких під час охолодження з твердого розчину виділяються вторинні кристали $A_mB_n$. При цьому ступінь зміцнення тим більший, чим більша маса вторинних кристалів у рівноважному сплаві (див. рис. 14.1,***б***).

Розглянемо сплав I складу точки *c*, який у рівноважному стані являє собою двофазну структуру, що складається з кристалів твердого розчину концентрації точки *a* та відносно великих вторинних кристалів $A_mB_n$. Опір переміщенню дислокацій зростає в міру зменшення відстані між частинками зміцнювальної фази, тобто сплав I стає міцнішим, коли замість нечисленних великих включень утворюється велика кількість дрібних. Найбільшою перешкодою переміщенню дислокацій є включення, які розміщуються на відстані 25...50 міжатомних одне від одного. У більшості старіючих сплавів бажана дисперсна структура утворюється в результаті термічної обробки, яка складається з двох операцій – гартування і старіння.

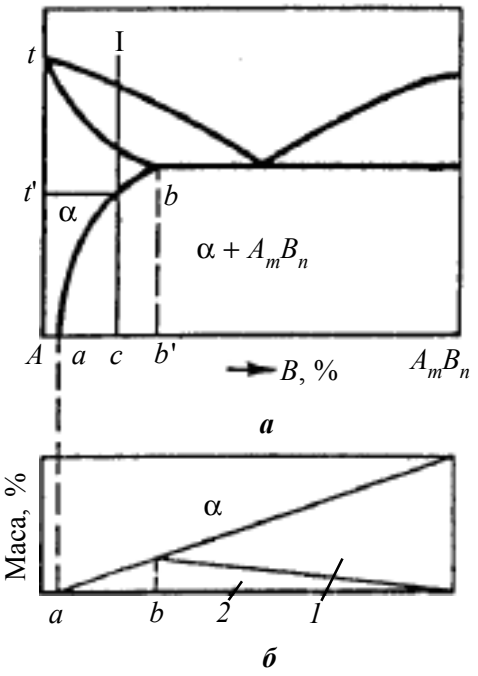



Рис. 14.1. Діаграма стану для компонентів зі змінною розчинністю у твердому стані:

***а*** – діаграма рівноваги; ***б*** – кількість первинних (*1*) і вторинних (*2*) кристалів $A_mB_n$ у сплавах різного складу при температурі 20...25 °С (висота прямокутника пропорційна масі всього сплаву)

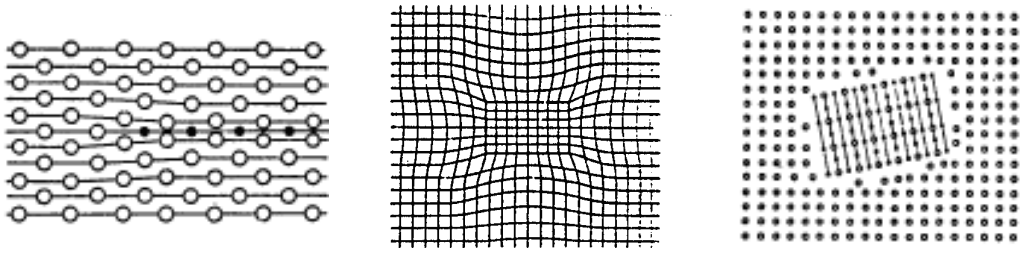
Під час гартування сплави нагрівають до температур, які забезпечують розпад вторинних кристалів. Для сплаву, який розглядається, такою буде

температура, дещо вища за $t'$ (див. рис. 14.1,***а***). Швидким охолодженням з температури гартування повністю пригнічують процес виділення вторинних кристалів і в результаті одержують однорідний сплав – пересичений компонентом *B* твердий розчин. Пересичення твердого розчину відносно мало впливає на підвищення твердості та міцності. Такий розчин являє собою нерівноважну структуру з підвищеним рівнем вільної енергії. Тому, як тільки рухомість атомів стає досить великою, твердий розчин розпадається – починається процес старіння.

Старіння, яке відбувається при підвищених температурах, називається *штучним*. У сплавах на основі металів з низькою температурою плавлення старіння може відбуватися при 20...25 °С у процесі витримки після гартування. Таке старіння називають *природним*.

Під час старіння зменшується концентрація пересиченого компонента у твердому розчині завдяки утворенню виділень. Тип виділень (кристалічна структура), їх розмір та характер спряження з ґратками твердого розчину залежать як від виду сплаву, так і від умов старіння, тобто від температури і часу витримки. У більшості сплавів у процесі старіння утворюються виділення декількох типів. При розпаді пересичених твердих розчинів можуть бути виділення таких типів (вони перелічені за зростанням енергії активації зародження): зони Гіньє–Престона, кристали метастабільної фази, кристали стабільної фази.

*Зони Гіньє–Престона* (ГП, назва походить від імен дослідників, які вперше їх знайшли в дюралюмініях) – об'єми твердого розчину з різко підвищеною концентрацією розчиненого компонента, що зберігають ґратки розчинника. Скупчення розчинених атомів викликає місцеву зміну періоду ґраток твердого розчину. При значній різниці атомів *A* і *B*, як це, наприклад, спостерігається в сплавах Al–Cu, зони ГП мають форму дисків, товщина яких (з урахуванням спотворення ґраток) становить кілька міжатомних відстаней (рис. 14.2,***а***), діаметр 10...50 нм (1 нм = $10^{-3}$ мкм).



***а*** ***б*** ***в***

Рис. 14.2. Типи виділень з пересиченого твердого розчину:

***а*** – зона Гіньє–Престона; ***б*** – кристали метастабільної фази (когерентні виділення);
***в*** – кристали стабільної фази (некогерентні виділення);
о – атоми розчинника; • – розчинені атоми

Диски закономірно орієнтовані відносно просторових ґраток розчинника. При невеликій різниці атомних діаметрів компонентів, як, наприклад, у сплавах Al–Zn, збагачені зони мають форму сфер. Численні зони ГП утруднюють рух дислокацій: для переходу дислокацій через область зі спотвореними ґратками необхідно прикласти більше напруження.

*Метастабільні фази* (їх ще називають зонами ГП-2) мають інші просторові ґратки, ніж твердий розчин, але існує схожість у розміщенні атомів у певних атомних площинах тих чи інших ґраток (структурна і розмірна відповідність), що спричиняє утворення когерентної (чи напівкогерентної) межі поділу. Когерентна межа при певній різниці кристалічної структури приводить до появи перехідної зони зі спотвореними ґратками (див. рис. 14.2,***б***). Для метастабільних фаз характерна висока дисперсність, що значно підвищує опір руху дислокацій.

*Стабільна фаза* $A_mB_n$ має складні просторові ґратки. Вторинні кристали зі стабільною структурою в більшості сплавів виділяються у вигляді досить великих частинок. Значна різниця кристалічної структури твердого розчину і стабільних кристалів приводить до утворення некогерентної межі поділу (див. рис. 14.2,***в***) і, отже, до мінімального спотворення ґраток твердого розчину поблизу межі. Зміцнення сплаву при утворенні стабільних кристалів $A_mB_n$ менше, ніж при утворенні зон ГП та метастабільних когерентних кристалів.

Криві старіння (рис. 14.3) будують у координатах "твердість (міцність) – тривалість старіння (при постійній температурі)". Умовно припустимо, що максимальне зміцнення сплаву I (див. рис. 14.1) досягається при виділенні зон ГП. Температуру $t_0$ вибрано настільки невисоку, що розпад пересиченого твердого розчину не відбувається і відповідно не спостерігається зміна твердості (міцності) загартованого сплаву.

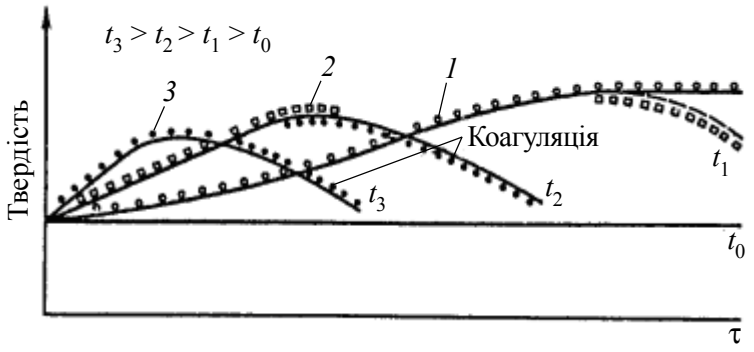



Рис. 14.3. Зміна твердості при старінні сплаву:
*1* – утворення зон ГП; *2* – утворення метастабільної фази;
*3* – утворення стабільної фази $A_mB_n$

Старіння при температурі $t_1$ викликає підвищення міцності завдяки утворенню зон ГП; якщо дана температура недостатня, для того щоб активізувати зародження метастабільних кристалів, то твердість (міцність) досягає максимального значення і в подальшому не змінюватиметься досить довго (див. рис. 14.3, суцільна лінія). Якщо температура $t_1$ достатня для зародження метастабільних кристалів, то твердість після досягнення максимального значення починає знижуватися і сплав буде "перестарюватися" (див. рис. 14.3, штрихова лінія). Спочатку твердість знижуватиметься внаслідок того, що зони ГП замінюються метастабільними кристалами, а при збільшенні часу старіння – внаслідок перетворення цих кристалів у стабільні кристали $A_mB_n$. Якщо час витримки достатній, відбувається коагуляція стабільних кристалів. *Коагуляцією* називають ріст кристалів тієї фази, яка розподілена у вигляді включень в основі сплаву. Ріст кристалів другої фази відбувається шляхом розпаду найдрібніших і тому нестійких частинок з наступною дифузією розчиненого компонента до більш стійких частинок. Коагуляція наближає структуру сплаву до рівноважної.

Старіння при температурі $t_2$ починається з виділення метастабільних кристалів, поява яких не приводить до такої високої міцності, як при виділенні зон ГП. Оскільки температура старіння вища, ніж у попередньому випадку, максимум на кривій старіння досягається скоріше; з більшою швидкістю відбувається і "перестарювання" – утворення кристалів $A_mB_n$ та їх коагуляція.

Старіння при температурі $t_3$ не викликає значного зміцнення сплаву, оскільки стабільні кристали $A_mB_n$, які виділяються при цій температурі, мають відносно великі розміри і коагулюють швидше, ніж при температурі $t_2$.

Ступінь зміцнення при старінні може бути дуже високим. Так, твердість та міцність дюралюмінію за оптимальних умов старіння збільшуються у два рази, берилієвих бронз – у три рази.

Термічна обробка, яка приводить до появи стабільної структури (стабільні кристали $A_mB_n$ після коагуляції), називається *стабілізацією*; термін підкреслює утворення більш стійкої структури при можливому нагріванні сплаву в умовах експлуатації.

## 14.5. Термічна обробка сталей з евтектоїдним перетворенням

***Основні перетворення в сталі при термічній обробці.*** Евтектоїдне перетворення в рівноважних умовах відбувається в більшості сталей, у двофазних алюмінієвих бронзах, у багатьох сплавах на основі титану. Принципи, які лежать в основі термічної обробки, для всіх сплавів цієї групи однакові, але компоненти сплавів додають ряд особливостей у розвиток фазових перетворень. Тому вивчають перетворення в сплавах з різною металевою основою окремо. Основні фазові перетворення, які впливають на структуру

та властивості сталей, обумовлені перетвореннями: при нагріванні до аустенітного стану (фазова перекристалізація); при різних ступенях переохолодження аустеніту; при нагріванні загартованих сталей.

Якщо розглядати структурні перетворення в сталі, треба зазначити, що основними є три структури, а перехід однієї в іншу характеризують основні перетворення. Назвемо ці структури: аустеніт (А, $Fe_\gamma(C)$) – твердий розчин вуглецю в γ-залізі; мартенсит (М, $Fe_\alpha(C)$) – твердий пересичений розчин вуглецю в α-залізі; перліт (П, $Fe_\alpha + Fe_3C$) – евтектоїдна суміш з одночасно утворених фериту та цементиту (дуже малою розчинністю вуглецю у фериті нехтуємо).

Під час термічної обробки сталі спостерігаються чотири основні перетворення:

1. Перетворення перліту в аустеніт, яке відбувається вище точки $A_1$, тобто вище температури стабільної рівноваги аустеніт ↔ перліт; при цих температурах з трьох основних структур найменшу вільну енергію має аустеніт:

$$Fe_\alpha + Fe_3C \rightarrow Fe_\gamma(C), \text{ або } П \rightarrow А.$$

2. Перетворення аустеніту в перліт, яке відбувається нижче $A_1$:

$$Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha + Fe_3C, \text{ або } А \rightarrow П.$$

3. Перетворення аустеніту в мартенсит:

$$Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha(C), \text{ або } А \rightarrow М.$$

4. Перетворення мартенситу в перліт, точніше у феритно-карбідну суміш:

$$Fe_\alpha(C) \rightarrow Fe_\alpha + Fe_3C, \text{ або } М \rightarrow П.$$

Перетворення в сталях під час нагрівання до аустенітного стану має вигляд $Fe_\alpha + Fe_3C \rightarrow Fe_\gamma(C)$. Залежно від умов нагрівання можна отримати зерно аустеніту різного розміру. Від розміру зерна аустеніту великою мірою залежать властивості продуктів перетворення.

***Перетворення в сталях при нагріванні.*** Розглянемо перетворення, яке відбувається в процесі нагрівання сталей з початковою рівноважною структурою: ферит і перліт у доевтектоїдних сталях, перліт в евтектоїдних сталях, перліт із вторинним цементитом у заевтектоїдних сталях. При промислових швидкостях нагрівання в разі відпалу або гартування перліт до температури $A_{c1}$ має пластинчасту будову.

При досягненні температури $A_{c1}$ у сталях починається перетворення перліту в аустеніт. Кристали аустеніту зароджуються переважно на міжфазних поверхнях поділу фериту з цементитом (рис. 14.4).

Перетворення складається із двох процесів, які відбуваються паралельно: поліморфного α → γ-переходу та розчинення у $Fe_\gamma$ кристалів цементиту.

Поліморфне перетворення відбувається з більшою швидкістю, тому після нього аустеніт зберігає неоднорідність щодо вуглецю. Для того щоб вона зникла, необхідний деякий час, тому що в кожній перлітній колонії зароджується декілька центрів кристалізації аустеніту, перетворення при температурі $A_{c1}$ супроводжується здрібненням зерна сталі. Ця дуже важлива особливість фазової перекристалізації широко використовується у практиці термічної обробки сталі – відпалі, гартуванні та інших видах обробки, які пов'язані з нагріванням сталі до аустенітного стану.

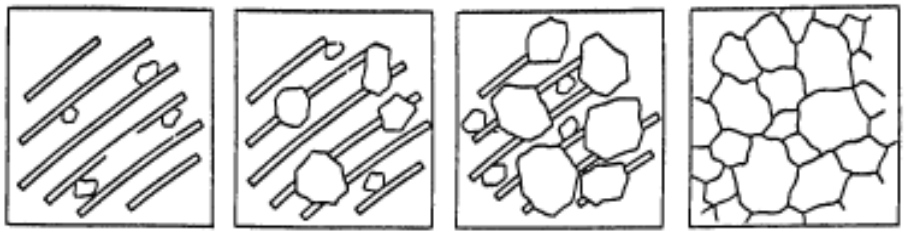


Рис. 14.4. Схема зародження і росту кристалів при температурі $A_{c1}$

Кількість кристалів, які зароджуються при температурі $A_{c1}$, збільшується зі збільшенням дисперсності перліту та швидкості нагрівання. При швидкісному нагріванні, наприклад при нагріванні струмом високої частоти, можна одержати дуже дрібне зерно аустеніту.

У сталі евтектоїдного складу перекристалізація закінчується після того, як відбудеться перетворення перліту в аустеніт. У до- і заевтектоїдних сталях після переходу перліту в аустеніт у структурі зберігаються надлишкові фази – ферит і цементит відповідно.

У доевтектоїдних сталях під час нагрівання від $A_{c1}$ до $A_{c3}$ відбувається перетворення надлишкового фериту в аустеніт, а в заевтектоїдних сталях при нагріванні від $A_{c1}$ до $A_{cm}$ – розчинення продуктів розпаду надлишкового цементиту в аустеніті. Обидва процеси супроводжуються дифузією вуглецю, яка приводить до вирівнювання концентрації та деякого збільшення зерен аустеніту.

Швидкість росту аустенітних зерен при нагріванні вище температур $A_{c3}$ та $A_{cm}$ неоднакова в різних сталей: вона значною мірою залежить від способу розкиснення сталі та від наявності деяких легуючих елементів.

Залежно від швидкості росту зерен аустеніту сталі поділяють на спадково-крупнозернисті та спадково-дрібнозернисті.

*Спадково-крупнозернистими* є сталі, в яких у міру перевищення температур $A_{c3}$ або $A_{cm}$ кристали аустеніту швидко збільшуються; такі сталі розкиснюються в процесі виплавки феросиліцієм та феромарганцем.

*Спадково-дрібнозернистими* називають сталі, в яких при нагріванні до 1000...1100 °С кристали аустеніту ростуть з малою швидкістю; до таких ста-

лей відносять додатково розкиснені алюмінієм, а також леговані сталі, які містять карбідотвірні елементи, особливо титан або ванадій. Вважають, що ріст зерен затримують частинки нітриду алюмінію, які розміщуються на границях зерен, вони механічно затримують збиральну рекристалізацію. При температурі вище 1000...1100 °С нітрид алюмінію розпадається і перешкода для росту зникає. Подібний механізм дії приписують також карбідам титану та ванадію. З карбідотвірних елементів лише марганець не тільки не зменшує, а й дещо збільшує швидкість росту зерен аустеніту.

Спадкову зернистість сталей оцінюють номерами (балами) за спеціально розробленою шкалою зернистості.

Сталі, які мають грубу крупнозернисту структуру внаслідок високотемпературного нагрівання, називаються *перегрітими*; перегрів виправляють повторною аустенізацією з нагріванням до відповідної низької температури.

***Перетворення аустеніту при різних ступенях переохолодження.*** Якщо збільшити швидкість охолодження сталі з аустенітної області або ввести в сталь легуючі елементи, можна значно збільшити ступінь переохолодження аустеніту, тобто знизити температуру його перетворення. Від ступеня переохолодження аустеніту залежать механізм та кінетика перетворення і, отже, структура та властивості продуктів перетворення.

У технологічних процесах термічної обробки розпад аустеніту відбувається в умовах безперервного охолодження та інколи ізотермічно (при постійній температурі).

Процеси перетворення переохолодженого аустеніту поділяють на два типи:

дифузійно-перлітний ($Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha + Fe_3C$) та проміжний (бейнітний);

бездифузійно-мартенситний ($Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha(C)$).

Кінетику дифузійних перетворень зручно вивчати в ізотермічних умовах.

***Перлітне перетворення аустеніту*** ($Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha + Fe_3C$). Вплив ступеня переохолодження на стійкість аустеніту та швидкість перетворення зображують графічно у вигляді діаграм. Ці діаграми будують у координатах "температура перетворення – час"; час відкладають на логарифмічній шкалі (рис. 14.5).

Діаграми будують на основі експериментальних даних. Зразки сталей, нагріті до аустенітного стану, швидко переносять у ванну з рідким середовищем, яке має температуру, нижчу від рівноважної температури перетворення, і витримують до повного закріплення перетворення. При цьому фіксують зміну властивостей, що дає можливість визначити час початку та кінця перетворення. При температурах, менших від точки Кюрі, стежать за зміною магнітних властивостей сталі, оскільки вони найбільш різко змінюються: аустеніт парамагнітний, а продукти перетворення аустеніту – феромагнітні.

Основні закономірності перлітного перетворення розглянемо на прикладі евтектоїдної сталі. Ізотермічний розпад аустеніту евтектоїдної сталі відбувається в інтервалі температур від $A_1$ (727 °С) до $M_п$ (250 °С), де $M_п$ – температура початку мартенситного перетворення. В евтектоїдній сталі мартенситне перетворення при постійній температурі нижче точки $M_п$ не відбувається.

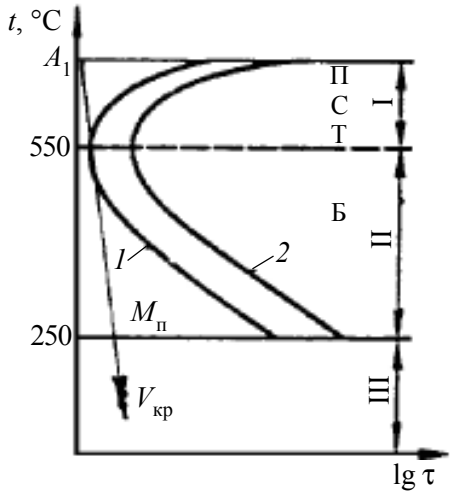



Рис. 14.5. Діаграма ізотермічного перетворення переохолодженого аустеніту евтектоїдної сталі:
I, II, III – перлітне, проміжне та мартенситне перетворення відповідно;
П – перліт; С – сорбіт; Т – троостит;
Б – бейніт

На діаграмі (див. рис. 14.5) нанесено дві лінії, які мають форму літери С (С-подібні криві). Лінія *1* вказує час початку перетворення, лінія *2* – час закінчення перетворення переохолодженого аустеніту. В області діаграми, розміщеній ліворуч від лінії *1*, існує переохолоджений аустеніт; між лініями *1* та *2* розміщена область, в якій здійснюється перетворення, праворуч від лінії *2* – область, в якій існують продукти перетворення аустеніту. Стійкість аустеніту залежить від ступеня переохолодження. Найменша стійкість аустеніту – при температурах, близьких до 550 °С. Для евтектоїдної сталі час стійкості аустеніту при температурі 550...560 °С складає близько 1 с. При підвищенні або зниженні температури відносно 550 °С стійкість аустеніту зростає. Так, час стійкості аустеніту при 700 °С складає близько 10 с, а при 300 °С – близько 60 с.

Перетворення аустеніту при температурах $A_{r1}$...550 °С називається *перлітним*, а при температурах 550 °С...$M_п$ – *проміжним*.

В інтервалі температур перлітного перетворення в результаті розпаду аустеніту утворюються структури перлітного типу, тобто структури, які складаються з кристалів фериту та цементиту. Перлітне перетворення спочатку відбувається повільно, потім швидкість його збільшується до постійної величини; у кінці перетворення швидкість поступово знижується.

Будова перлітної структури залежить від температури перетворення. Зі збільшенням ступеня переохолодження, відповідно до загальних законів кристалізації, зменшується розмір кристалів, які утворюються, тобто зростає дисперсність феритно-цементитної суміші.

Дисперсність перлітних структур оцінюють міжпластинковою відстанню, за яку беруть середню товщину сусідніх пластинок фериту та цементиту.

Якщо перетворення відбувається при температурах вище 670...650 °С,

утворюється порівняно груба суміш кристалів фериту та цементиту з міжпластинковою відстанню $5\cdot10^{-7}...7\cdot10^{-7}$ м; таку суміш називають *перлітом*. Перетворення при температурі 640...590 °С дає міжпластинкову відстань $3\cdot10^{-7}...4\cdot10^{-7}$ м; таку перлітну структуру називають *сорбітом*. При температурі перетворення 580...550 °С міжпластинкова відстань зменшується до $1\cdot10^{-7}...2\cdot10^{-7}$ м; таку структуру називають *троститом*. Запропонований поділ перлітних структур умовний, оскільки дисперсність сумішей монотонно збільшується зі зниженням температури перетворення.

При перлітному перетворенні поліморфний перехід $\alpha \rightarrow \gamma$ супроводжується перерозподілом вуглецю. Для утворення цементиту, який містить 6,67 % С, необхідне переміщення атомів вуглецю на відстань, значно більшу від міжатомних відстаней, тому що середній вміст вуглецю в твердому розчині до перетворення значно менший, ніж у цементиті.

Незважаючи на те що рухомість атомів заліза та вуглецю зі зниженням температури від точки $A_{r1}$ зменшується, швидкість перлітного перетворення зростає навіть до температури 550 °С. Це пояснюється тим, що зі збільшенням ступеня переохолодження швидко збільшується кількість центрів кристалізації і відповідно зменшується відстань, на яку мають переміститися атоми в процесі перетворення.

Зі збільшенням дисперсності структур перлітного типу зростають міцність та твердість сталі. Кращі пластичність та в'язкість має структура сорбіту.

***Мартенситне перетворення аустеніту*** ($Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha(C)$). На схемі діаграми ізотермічного перетворення (див. рис. 14.5) умовно показано області мартенситного перетворення (нижче $M_п$). Умовно тому, що не тільки в евтектоїдній, але і в більшості сталей мартенситне перетворення в ізотермічних умовах не розвивається (ізотермічне мартенситне перетворення прискорюється зі зменшенням температури від –50 до –120 °С та уповільнюється при подальшому зниженні температури).

Мартенситне перетворення інтенсивно відбувається при безперервному охолодженні в інтервалі температур від $M_п$ до $M_к$ (рис. 14.6).

Найбільша ізотермічна витримка в цьому інтервалі температур приводить до стабілізації аустеніту, тобто перетворення не відбувається до кінця, і, крім мартенситу, у структурі спостерігається так званий залишковий аустеніт.

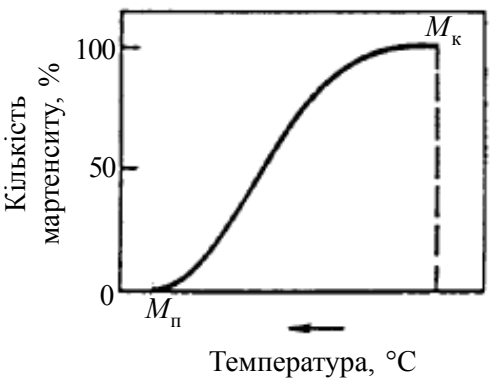



Рис. 14.6. Кінетична крива мартенситного перетворення при безперервному охолодженні

Аустеніт може залишитися у структурі також тоді, коли у вуглецевій сталі міститься більше 0,6 % вуглецю при охолодженні тільки до 0 °С.

Для того щоб одержати мартенситну структуру, аустеніт вуглецевих сталей необхідно дуже швидко та безперервно охолоджувати, застосовуючи для цього холодну (краще солону) воду. Швидке охолодження потрібне для того, щоб не відбувалися вірогідні дифузійні процеси та утворювалися перлітні й бейнітні структури.

Експериментально побудовані майже для всіх сталей термокінетичні діаграми дають змогу визначити мінімальну швидкість охолодження – критичну швидкість гартування $V_{кр}$, при якій аустеніт перетворюється тільки в мартенсит за температури $M_п$ і нижчої від неї (рис. 14.7).

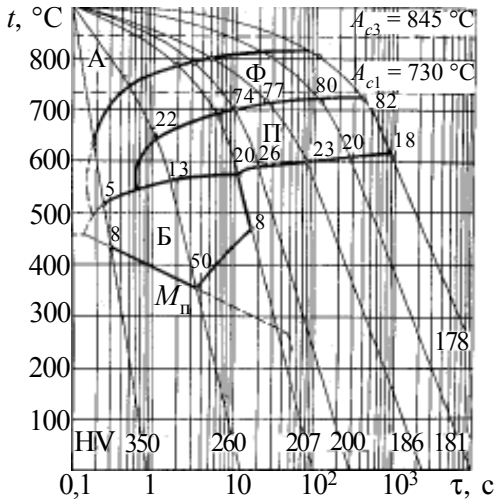



Рис. 14.7. Термокінетична діаграма суднобудівної сталі 08ГДНФЛ

Термокінетичні діаграми мають велике значення для технології термічної обробки; вони принципово відрізняються від діаграм ізотермічного перетворення аустеніту тим, що їх будують в умовах безперервного охолодження зразків відповідних сталей. Термокінетична діаграма – важлива характеристика, яка дає можливість передбачити тип фазового перетворення та ймовірну структуру сталі в залежності від швидкості охолодження.

Таким чином, при охолодженні сталі зі швидкістю, більшою від $V_{кр}$, утворюватиметься мартенсит (назва на честь німецького вченого А. Мартенса, 1850–1914 рр.) – нерівноважна фаза, пересичений твердий розчин проникнення вуглецю у $Fe_α$. Кристали мартенситу, які мають пластинчасту форму, ростуть з великою швидкістю, що дорівнює швидкості звуку в сталі (5000 м/с). Росту кристалів мартенситу заважає границя зерна аустеніту або пластина мартенситу, яка утворилася раніше.

Академік Г.В. Курдюмов дав класичне визначення мартенситному перетворенню: "*Мартенситне перетворення* – це закономірна перебудова ґраток, при якій атоми не міняються місцями, а тільки зміщуються на відстань, яка не перевищує міжатомну". При цьому перебудова ґраток відбувається по кристалографічних площинах початкової модифікації, які за будовою однакові, а за параметрами близькі до певних площин кристалічних ґраток, що утворюють фази, тобто здійснюється принцип структурної та розмірної відпо-

відності. Для мартенситного перетворення характерно, що кристали мартенситу, які ростуть, когерентні з кристалами початкової фази. Два кристали когерентні, якщо вони стикаються по тій поверхні поділу, яка є спільною для їх кристалічних ґраток. При порушенні когерентності ґраток інтенсивний впорядкований перехід атомів з аустеніту в мартенсит стає неможливим і ріст кристала мартенситу припиняється.

У процесі мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$-перетворення вуглець залишається в твердому розчині та спотворює кристалічні ґратки $Fe_\alpha$, бо розчинність його у $Fe_\alpha$ значно менша, ніж у $Fe_\gamma$. Мартенсит має тетрагональні просторові ґратки (рис. 14.8).

На рисунку хрестиками позначено можливе розміщення атомів вуглецю. Чим більше вуглецю було в аустеніті, тим більша кількість елементарних комірок мартенситу вміщуватиме атоми вуглецю і тим більшими будуть спотворення просторових ґраток.

Властивості мартенситу сталей залежать від кількості розчиненого в ньому вуглецю (рис. 14.9).

За такою самою кривою змінюється і границя міцності. Мартенсит має дуже високу твердість (HRC ≥ 60) при вмісті вуглецю більше 0,4 %. Зі збільшенням вмісту вуглецю зростає крихкість мартенситу. Мартенситне перетворення у сталях супроводжується помітним збільшенням об'єму. Значно змінюються й інші фізичні властивості. Невеликою є кількість залишкового аустеніту (1...3 %) після мартенситного перетворення у сталях, температура яких $M_к > 20...25$ °С. Труднощі розпаду останніх порцій аустеніту пов'язують з появою значного напруження, яке виникає внаслідок збільшення об'єму при перетворенні ГЦК-ґраток в ОЦК.

На температури $M_п$ та $M_к$, крім вмісту вуглецю, суттєво впливають розчинені в цементиті легуючі елементи. Більшість легуючих елементів зни-

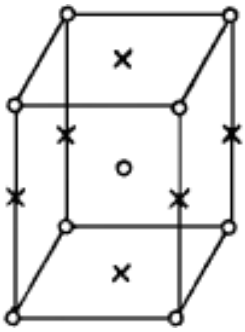


Рис. 14.8. Тетрагональна комірка просторових ґраток мартенситу

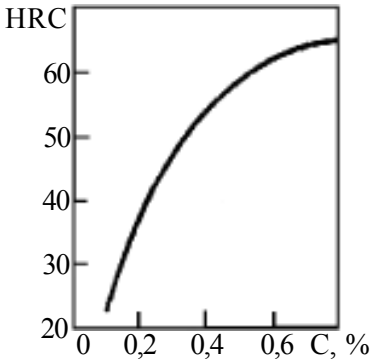



Рис. 14.9. Вплив вуглецю на твердість мартенситу вуглецевих сталей

жують температури $M_п$ та $M_к$, тому в загартованих легованих сталях навіть при невеликому вмісті вуглецю після охолодження до температури 20...25 °С може бути значна кількість залишкового аустеніту.

***Проміжне (бейнітне) перетворення аустеніту.*** В інтервалі температур проміжного перетворення аустеніт розпадається з утворенням структури, яку називають бейнітом. *Бейніт* являє собою двофазну суміш кристалів фериту та цементиту значно менших розмірів порівняно з перлітним перетворенням. Основна особливість проміжного перетворення полягає в тому, що поліморфне перетворення здійснюється так, як і при мартенситному. Поліморфному перетворенню передує, як вважають, перерозподіл вуглецю в межах зерна аустеніту.

Бейніт, який утворюється при температурі 400...550 °С, називається *верхнім*, він має перисту будову. Бейніт, який утворюється при температурі нижче 400 °С, називають *нижнім*, він має пластинчасту будову. Верхній бейніт має несприятливе поєднання механічних властивостей: знижену міцність з невисокими пластичністю та в'язкістю. Високі міцність, пластичність і в'язкість має нижній бейніт – той, який одержують при температурі, на 50...100 °С вищій від мартенситної точки $M_п$.

***Перетворення при відпуску сталі*** ($Fe_\alpha(C) \rightarrow Fe_\gamma + Fe_3C$). У сталях з високим вмістом вуглецю після гартування разом з мартенситом (нестійкою фазою) існує також залишковий аустеніт, який при відповідній температурі відпуску зазнає перетворення. Розглянемо зміну структури мартенситно-аустенітної сталі при відпуску. Для того щоб зрозуміти залежність механічних властивостей відпущеної сталі від температури відпуску, доцільно виділити чотири перетворення.

*Перше перетворення* – зародження карбідів. При температурах відпуску нижче 150...200 °С відбувається перерозподіл вуглецю в мартенситі: утворюються ділянки, де концентрація атомів значно вища від його середньої кількості у ґратках мартенситу. На цих ділянках утворюються зародки метастабільного ε-карбіду, який має гексагональні ґратки і хімічний склад якого близький до $Fe_2C$. Він має форму пластинок завтовшки декілька атомних шарів. Кристалічні ґратки такого карбіду когерентні з ґратками мартенситу, тобто поверхня поділу між ґратками мартенситу та карбіду поки що відсутня. Таким чином, у результаті першого перетворення при відпуску вміст вуглецю на різних ділянках мартенситних кристалів виявляється дуже неоднорідним. Такий мартенсит називається *мартенситом відпуску*, або *відпущеним мартенситом*.

*Друге перетворення* при відпуску – перетворення залишкового аустеніту. У високовуглецевих сталях, у структурі яких після гартування залишився аустеніт, в інтервалі температур 200...300 °С здійснюється процес перетворення його в мартенсит відпуску. Перетворення залишкового аустеніту

відбувається за механізмом бейнітного перетворення: утворюється суміш кристалів низьковуглецевого мартенситу та дисперсних карбідів.

*Третє перетворення* – відокремлення карбідів. Підвищення температури веде до дифузії вуглецю з мартенситу відпуску, утворення зародків карбідів і до росту останніх. Після досягнення критичних розмірів зародків напруження на міжфазних межах призводить до порушення когерентних зв'язків у ґратках і карбіди відокремлюються в самостійні кристали. Це відбувається вже при температурах 200...300 °С. Подальше нагрівання до 400...450 °С спричиняє повне відокремлення вуглецю у вигляді $Fe_3C$ із твердого розчину, що супроводжується зняттям напруження. До 450 °С структура сталі "ферит + карбіди" виявляється дрібнодисперсною, її називають *троостит відпуску*.

*Четверте перетворення* – коагуляція карбідів. Процес починається за температури вище 300 °С. При цьому коагуляція (збільшення об'єму) одних карбідних частинок відбувається за рахунок розчинення інших, дрібніших частинок.

Наведені вище інтервали умовні, бо відбивають переважні процеси. Природно, що в наступних інтервалах можуть відбуватися процеси, характерні для попередніх.

При температурах відпуску 350...400 °С діаметр частинок карбіду має розмір $0{,}1\cdot10^{-3}$ мм. При 500...600 °С частинки цементиту у фериті мають розміри $0{,}3\cdot10^{-3}$ мм. Феритно-карбідна суміш, яка утворюється після відпуску при температурі 450...650 °С, називається *сорбітом відпуску*. Структури троостит та сорбіт відпуску відрізняються від трооститу та сорбіту гартування сфероїдальною (зернистою) формою частинок цементиту в структурах відпущеної сталі, в той час як у структур після розпаду аустеніту форма частинок пластинчаста. Після відпуску при температурах, близьких до $A_1$, утворюється груба феритно-карбідна суміш – зернистий перліт.

## 14.6. Технологія термічної обробки сталей

Основні види термічної обробки сталей такі: відпал, нормалізація, гартування, відпуск. Гарячекатані напівфабрикати, поковки, штамповані заготовки та сталеві виливки відпалюють або нормалізують, леговані сталі після нормалізації піддають високотемпературному відпуску.

Відпал та нормалізація можуть бути проміжними видами термічної обробки, якщо деталі або інструменти після обробки різанням термічно зміцнюють. У деяких випадках ці види обробки визначають і експлуатаційні властивості металу, якщо не виконується спеціальне термічне зміцнення, яке складається з гартування та наступного відпуску.

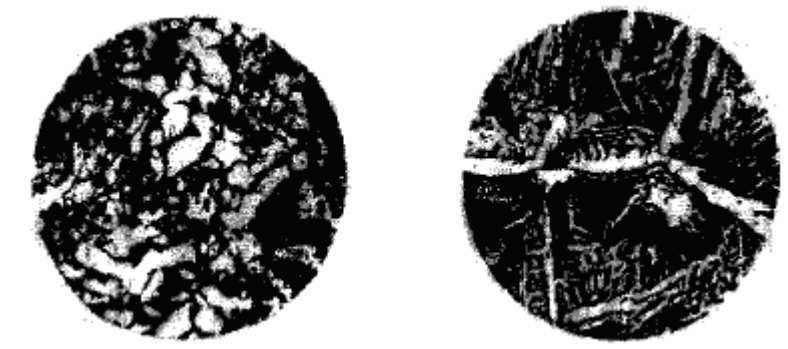
***Відпал сталей.*** Існує кілька різновидів відпалу, з них для конструкційних сталей найчастіше застосовують перекристалізаційний відпал, а для інструментальних сталей – сфероїдизуючий.

*Перекристалізаційний відпал* конструкційних сталей, які найчастіше містять до 0,7 % вуглецю, тобто доевтектоїдних сталей, виконують для зниження твердості, підвищення пластичності та одержання однорідної дрібнозернистої структури. Одночасно при відпалі повністю знімається залишкове напруження.

Напівфабрикати з конструкційних сталей після лиття або гарячої деформації внаслідок прискореного охолодження з високих температур можуть мати підвищену твердість, що утруднює їх обробку різанням, призводить до зниження пластичності. Крім того, виливки та гарячедеформована сталь часто мають структурні дефекти, які знижують властивості. Характерний структурний дефект сталевих виливків – крупнозернистість.

Прискорене охолодження крупнозернистого аустеніту створює умови для появи відманштеттової структури (названа на честь Алоїса фон Відманштетта, першого дослідника подібної структури залізного метеорита, 1808 р.). При утворенні такої структури додержується принцип розмірної та структурної відповідності, в результаті чого кристали доевтектоїдного фериту ростуть, орієнтуючись відносно кристалічних ґраток аустеніту, і мають форму пластин.

Типову структуру литої сталі і відманштеттову структуру гарячедеформованої сталі наведено на рис. 14.10.



***а*** ***б***

Рис. 14.10. Мікроструктура виливка зі сталі 08ГДНФЛ (***а***), ×350, та відманштеттова структура гарячедеформованої вуглецевої сталі (***б***), ×250

Рядкова структура сталі виникає найчастіше через забруднення неметалевими включеннями, звичайно сульфідами, а також через ліквацію фосфору. Під час обробки тиском включення витягуються. Ферит, який зароджується на витягнутих включеннях, утворює витягнуті скупчення. Рядкова структура, яка утворюється за наявності неметалевих включень, не виправляється відпалом.

Гарячекатана сталь з рядковою структурою (рис. 14.11) має гірші механічні

властивості (міцність, пластичність та в'язкість) у напрямку, перпендикулярному до витягнутої структури, порівняно з основним напрямком деформації.

Для повної перекристалізації структури конструкційні сталі нагрівають до температури, яка перевищує температуру $A_{c3}$ на 30...50 °С. При більш високому нагріванні відбувається збільшення аустенітних зерен.



Рис. 14.11. Рядкова структура конструкційної вуглецевої сталі, ×250

Після повного прогрівання виробу його необхідно повільно охолодити, щоб забезпечити в результаті розпаду аустеніту рівноважну феритно-перлітну структуру і відповідно низьку твердість та високу пластичність.

Швидкість охолодження при відпалі вибирають залежно від ступеня легованості сталей. Вуглецеві сталі стають достатньо м'якими при швидкості охолодження 100...200 °С/год. Леговані сталі з більш високою стійкістю переохолодженого аустеніту необхідно охолоджувати повільніше, зі швидкістю 20...70 °С/год. Високолеговані сталі економніше піддавати ізотермічному відпалу, тобто витримувати при температурі, дещо меншій від $A_{r1}$, щоб одержати продукти розпаду аустеніту з низькою твердістю.

Охолодження після відпалу звичайно здійснюють разом з піччю.

***Сфероїдизуючий відпал інструментальних сталей (сфероїдизація).*** Інструментальні сталі для різального, вимірювального інструменту та інструменту, що деформує метал у холодному стані, містять вуглець у кількості від 0,7 до 2,0 %. Високий вміст вуглецю обумовлює високу твердість інструментальних сталей, що утруднює їх обробку різанням. Для зниження твердості такі сталі відпалюють. Для заевтектоїдних сталей сфероїдизуючий відпал, крім того, готує структуру до гартування.

Найменша твердість у сталей зі структурою зернистого перліту, коли цементит перліту має круглу форму. Звідси і назва відпалу – сфероїдизація.

Зернистий перліт в інструментальних сталях звичайно одержують шляхом нагрівання сталей до температури, дещо вищої від $A_{c1}$ (750...770 °С), і наступного повільного охолодження або ізотермічної витримки при температурі 650...680 °С.

При нагріванні до температури, яка набагато перевищує критичну, навіть у доевтектоїдних сталях зберігаються дрібні карбідні частинки, що не розпалися, і під час охолодження або ізотермічної витримки виконують роль центрів кристалізації сферичного цементиту.

У заевтектоїдних сталях виникає потреба сфероїдизувати не тільки евтектоїдний цементит, а й цементит вторинний (надлишковий), який при

порушенні режиму обробки тиском виділяється у вигляді суцільних оболонок аустенітних зерен. Цей заевтектоїдний цементит сфероїдизується важче, ніж цементит перліту, тому заевтектоїдні сталі попередньо нагрівають вище від температури $A_{cm}$ для розчинення цементиту й охолоджують на повітрі. Така обробка викликає здрібнення цементиту та розрив його ґраток на границях зерен, що полегшує сфероїдизацію при повторному нагріванні.

Низько-, середньо- і високолеговані інструментальні сталі сфероїдизують аналогічно, але часто замість безперервного охолодження від температури нагрівання використовують субкритичні ізотермічні витримки.

***Нормалізація сталей.*** Нормалізації, так само як і перекристалізаційному відпалу, найчастіше піддають конструкційні сталі після гарячої обробки тиском і фасонного лиття. Нормалізація відрізняється від відпалу умовами охолодження, і після нагрівання до температури, на 50...70 °С вищої від температури $A_{c3}$, сталь охолоджують на спокійному повітрі.

Нормалізація – більш економічна термічна операція, ніж відпал, оскільки менше часу витрачається на охолодження сталі. Крім того, вона забезпечує повну перекристалізацію структури, підвищує міцність сталі, оскільки при прискореному охолодженні аустеніт розпадається за нижчих температур.

Леговані конструкційні сталі з підвищеною стійкістю переохолодженого аустеніту після нормалізації набувають високої твердості, що утруднює обробку різанням. У зв'язку з цим після нормалізації проводять відпуск при температурах, які забезпечують потрібну твердість (650...750 °С, залежно від складу сталі).

Властивості нормалізованих гарячекатаних напівфабрикатів залежать від перерізу: чим він менший, тим більша швидкість охолодження на спокійному повітрі і тим міцнішою буде сталь.

***Гартування сталі.*** У більшості випадків при гартуванні бажано одержати структуру найбільшої твердості, тобто мартенсит, при наступному відпуску якого можна знизити твердість та підвищити пластичність сталі. При однаковій твердості структури, які одержують у процесі відпуску мартенситу, мають кращі механічні властивості, ніж структури, одержані в результаті розпаду аустеніту, за винятком нижнього бейніту.

Залежно від температури нагрівання гартування називають повним і неповним. При *повному гартуванні* сталь переводять в однофазний аустенітний стан, тобто нагрівають вище від критичних температур $A_{c3}$ або $A_{cm}$; при *неповному гартуванні* сталь нагрівають до міжкритичних температур – між $A_{c1}$ та $A_{c3}$ ($A_{cm}$).

Доевтектоїдні сталі, як правило, піддають повному гартуванню, при цьому оптимальною температурою нагрівання є $A_{c3}$ + (30...50 °С). Така температура забезпечує одержання при нагріванні дрібнозернистого аустеніту, а після охолодження – дрібнокристалічного мартенситу. Недогрівання

до температури $A_{c3}$ сприяє збереженню в структурі кристалів доевтектоїдного фериту, що при певному зменшенні міцності забезпечує підвищену пластичність загартованої сталі.

Заевтектоїдні сталі піддають неповному гартуванню. Оптимальна температура нагрівання вуглецевих та низьколегованих сталей – температура $A_{c1}$ + (30...50 °С).

Після гартування заевтектоїдна сталь набуває структури, яка складається з мартенситу і цементиту. Кристали цементиту твердіші від кристалів мартенситу, тому при неповному гартуванні заевтектоїдні сталі мають вищу твердість, ніж при повному. Оскільки сталь попередньо піддавалася сфероїдизуючому відпалу, надлишкові карбіди округлої форми не викликають зниження в'язкості. Високолеговані інструментальні сталі ледебуритного класу для підвищення теплостійкості (високої твердості до температури 500...600 °С) нагрівають при гартуванні до дуже високих температур, близьких до евтектичних. При цьому відбувається розпад усіх вторинних карбідів, аустеніт збагачується не тільки вуглецем, а й легуючими елементами, які містяться в карбідах. У результаті одержують високолегований, а отже, теплостійкий мартенсит. Якщо високолеговані інструментальні сталі використовують не як теплостійкі, а тільки як зносостійкі, то температуру гартування знижують, зберігають певну кількість вторинних карбідів нерозчиненими. При такому гартуванні температура нагрівання досить висока (900...1000 °С). Це пов'язано з впливом легуючих елементів на критичні температури сталі і з малою швидкістю їхньої дифузії у твердому розчині.

Для одержання мартенситної структури необхідно переохолодити аустеніт до температури мартенситного перетворення. Таким чином, швидкість охолодження має бути більшою за критичну швидкість $V_{кр}$ (див. рис. 14.5).

Для вуглецевих сталей $V_{кр}$ становить від 140 до 400 °С/с. Для того щоб переохолодити аустеніт таких сталей до температури мартенситного перетворення, необхідна дуже велика швидкість охолодження, яка досягається зануренням деталей у холодну воду або у воду з додаванням солі чи їдкого натру.

При охолодженні на поверхні сталевої деталі не повинна утворюватися парова плівка, яка заважає теплообміну з гартівним середовищем. Краще додавати їдкий натр, оскільки лужне середовище не викликає наступної корозії сталевих деталей. Середньолеговані сталі набувають мартенситної структури при охолодженні в холодних або підігрітих маслах, а високолеговані сталі гартують на мартенсит навіть при повітряному охолодженні.

Охолоджувати при гартуванні найпростіше зануренням деталі в рідке середовище (воду або масло), яке має температуру 20...25 °С. У деяких випадках для зменшення деформації (жолоблення) деталей або для запобігання утворенню тріщин умови охолодження ускладнюють. Основне джерело

напруження – збільшення об'єму при перетворенні аустеніту в мартенсит. Значне макроскопічне напруження виникає внаслідок неодночасності перетворення по перерізу, а також у деталях складної форми. Залишкове напруження зменшується за умови одночасного перетворення по перерізу та зниження швидкості охолодження в інтервалі температур $M_п...M_к$.

На практиці широкого розповсюдження набули способи охолодження, які дають змогу значно зменшити залишкове напруження: гартування у двох середовищах, ступеневе гартування та ін.

***Гартування у двох середовищах.*** Схему обробки наведено на рис. 14.12. Після нагрівання під гартування деталь занурюють на певний час у воду, чим досягають швидкого охолодження в інтервалі низької стійкості аустеніту, а потім переносять у більш м'яке охолодне середовище (як правило, в масло).

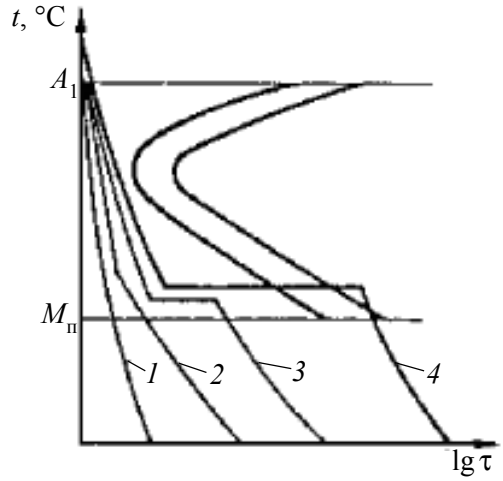



Рис. 14.12. Порівняння способів охолодження при гартуванні сталей:
*1* – безперервне охолодження; *2* – гартування у двох середовищах; *3* – ступеневе гартування; *4* – ізотермічне гартування

***Ступеневе гартування.*** При такому гартуванні деталь, нагріту до температури гартування, переносять у рідке середовище з температурою, на 50...100 °С вищою від мартенситної точки $M_п$, і витримують протягом короткого часу, який необхідний для вирівнювання температури по перерізу, а потім остаточно охолоджують на спокійному повітрі (див. рис. 14.12). Одержати мартенсит таким способом охолодження можна тільки в легованих сталях з достатньо високою стійкістю переохолодженого аустеніту в інтервалі температур перлітного перетворення.

Ступеневе гартування застосовують звичайно при термообробці інструментів невеликого перерізу з низько- та середньолегованих сталей. Перевагою цього способу охолодження є те, що після такої обробки можна правити інструмент у спеціальних пристроях.

***Ізотермічне гартування.*** У деяких випадках після гартування на мартенсит та наступного відпуску не вдається одержати достатніх міцності та в'язкості, тоді застосовують ізотермічне гартування на нижній бейніт, який має високі в'язкість та міцність.

При ізотермічному гартуванні нагріту деталь переносять у ванну з розплавленими солями, які мають температуру, на 50...100 °С вищу від мартенситної точки $M_п$, та витримують при цій температурі до повного

перетворення аустеніту в бейніт і потім охолоджують на повітрі (див. рис. 14.12).

Ізотермічне гартування, так само як і ступеневе, застосовують тільки для сталей з достатньою стійкістю переохолодженого аустеніту.

*Обробкою холодом* (запропоновано О.П. Гуляєвим у 1937 р.) називають охолодження загартованих деталей до температур нижче 20...25 °С. Обробці холодом піддають загартовані леговані сталі, в яких температура кінця мартенситного перетворення $M_к$ << 20...25 °С. У структурі таких сталей після гартування виявляється значна кількість залишкового аустеніту. Він знижує твердість загартованої сталі і може викликати нестабільність розмірів готових деталей, оскільки є фазою, нестабільною і здатною до розпаду при низькій температурі з малою швидкістю. Для стабілізації розмірів загартованих виробів і підвищення їх твердості здійснюють охолодження до температури $M_к$, у процесі якого аустеніт перетворюється в мартенсит. Температура $M_к$ легованих сталей змінюється в широких межах, при обробці холодом їх розміщують у середовищі з температурами –40…–196 °С (температура рідкого азоту). Залишковий аустеніт у процесі витримки при 20...25 °С дещо стабілізується, тому обробку холодом слід здійснювати негайно після гартування. Обробці холодом піддають вимірювальні інструменти, деталі, підшипники кочення, деталі з легованих сталей після цементації та інші вироби.

***Загартовуваність і прогартовуваність сталей.*** Загартовуваність і прогартовуваність – важливі характеристики сталей. Загартовуваність визначається твердістю поверхні загартованої деталі і залежить головним чином від вмісту вуглецю в сталі. Під час гартування різних деталей поверхня їх, як правило, охолоджується зі швидкістю, більшою від $V_{кр}$, і на ній утворюється мартенсит високої твердості.

У процесі гартування будь-яких деталей, навіть у найбільш інтенсивно охолоджуючих середовищах, неможливо досягти однакової швидкості охолодження поверхні і середини деталі. Таким чином, якщо швидкість охолодження середини під час гартування буде меншою від $V_{кр}$, то деталь не прогартується наскрізь, тобто там не утвориться мартенсит.

*Прогартовуваністю* називають здатність сталі гартуватися на значну глибину. За допомогою термокінетичних діаграм можна не тільки аналізувати цю здатність сталі, а й визначити її, якщо відомі криві охолодження загартованої деталі в різних точках. Інколи на термокінетичних діаграмах указують значення твердості сталі після охолодження з тією чи іншою швидкістю. У цьому випадку можна побудувати графік зміни твердості в перерізі циліндричного зразка даної сталі. Такі графіки, одержані експериментальним шляхом, наводяться в довідниках і характеризують прогартовуваність сталі.

При оцінці прогартовуваності сталі вважають прогартованими ті шари, в яких міститься не менше 50 % мартенситу (напівмартенситна зона). Дове-

дено, що легування сталі будь-якими елементами, крім кобальту, збільшує прогартовуваність, бо при цьому підвищується стійкість переохолодженого аустеніту. Для експериментального визначення прогартовуваності часто застосовують спосіб торцевого гартування. Циліндричний зразок діаметром 0,025 м і завдовжки 0,1 м, нагрітий до температури гартування, охолоджують з торця в спеціальному пристрої. Після охолодження замірюють твердість по твірній циліндра і будують графік зміни твердості по довжині зразка (рис. 14.13).

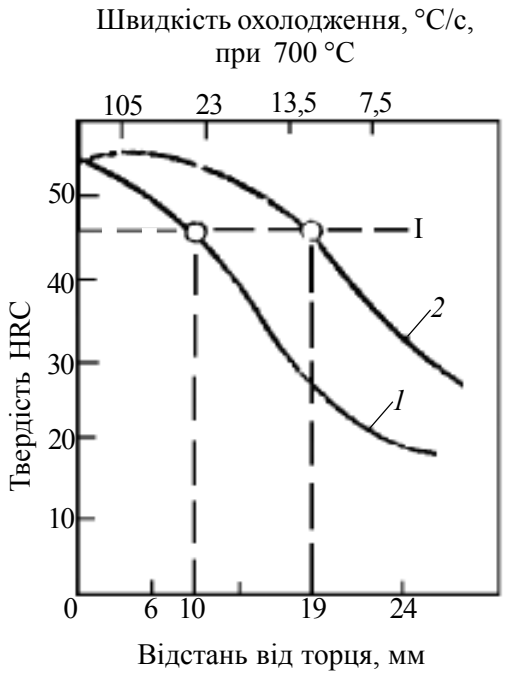



Рис. 14.13. Зміна твердості по довжині зразка після торцевого гартування:
I – твердість напівмартенситної зони; *1*, *2* – сталь відповідно з низькою та високою прогартовуваністю

Оригінальним у цьому способі є те, що кожна точка поверхні стандартного зразка охолоджується з різною швидкістю. Якщо порівняти дві криві (див. рис. 14.13), то стане зрозуміло, що сталь, яка характеризується кривою *2*, має вищу прогартовуваність.

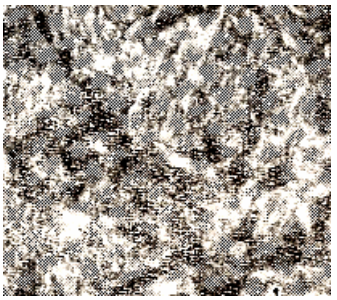
Прогартовуваність сталі однієї марки залежно від зміни хімічного складу, розміру зерна аустеніту (температури нагрівання), розміру і форми деталі тощо коливається в широких межах. У зв'язку з цим у довідниках прогартовуваність сталі кожної марки характеризується не кривою, а смугою прогартовуваності.

***Відпуск загартованої сталі.*** Нагрівання загартованої сталі до температур, не вищих від $A_{c1}$, називають *відпуском*. Фазові перетворення у сталі при відпуску були розглянуті в п. 14.5.

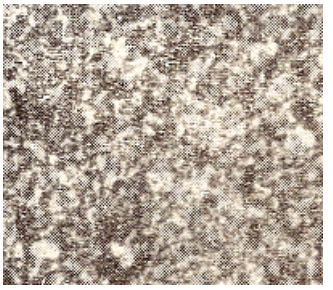
На практиці застосовують три основні види відпуску (наведено температурні інтервали, які найчастіше застосовуються у виробництві).

*Низький* відпуск здійснюють при температурі 100...250 °С для зменшення внутрішнього напруження і підвищення ударної в'язкості зі збереженням або незначним зниженням твердості. Структура після такого відпуску – відпущений мартенсит (рис. 14.14,***а***). Він застосовується для мірильного і різального інструменту, штампів холодного штампування, деталей підшипників кочення, цементованих та поверхневозагартованих деталей.

*Середній* відпуск здійснюють при температурі 350...450 °С. Після такого відпуску структура являє собою троостит відпуску (див. рис. 14.14,***б***). При цьому значно знижуються твердість і міцність, підвищуються в'язкість та границя пружності. Він застосовується головним чином для пружин, ресор і штампів гарячого штампування.



***а***



***б***

Рис. 14.14. Мікроструктура загартованої сталі У10:
***а*** – після низького відпуску (відпущений мартенсит і карбіди), ×500; ***б*** – після середнього відпуску (троостит відпуску і карбіди), ×500

*Високий* відпуск здійснюють при температурі 500...650 °С. При цьому відбувається подальше зниження твердості і підвищення пластичних властивостей. Структурі, яку одержують після високого відпуску (сорбіт відпуску, рис. 14.15), притаманне найкраще поєднання міцності з ударною в'язкістю.

Як зазначалося вище (див. п. 14.5), у процесах середнього та високого відпуску утворюються структури трооститу та сорбіту зернистої будови, чим і пояснюються більш високі властивості порівняно з аналогічними пластинчастими структурами після гартування.

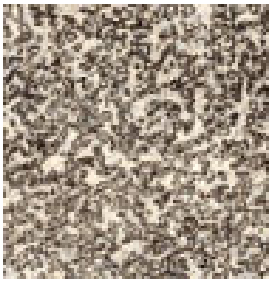


Рис. 14.15. Сорбіт відпуску (сталь У10), ×500

***Вплив легуючих елементів на процес відпуску.*** Багато легуючих елементів підвищують температури другого та третього перетворень, зменшують швидкість коагуляції карбідів і впливають на карбідні перетворення при відпуску.

Під час легування сталей Cr, Mo, W, V, Co та Si утруднюється розпад мартенситу: цей процес закінчується при нагріванні до 450...500 °С; карбідотвірні елементи (Cr, Mo, W, V) зменшують швидкість дифузії вуглецю завдяки хімічній спорідненості з ним; Co та Si, які не утворюють карбідів у сталях, а також майже всі карбідотвірні

елементи збільшують сили міжатомного зв'язку в твердому розчині. Завдяки цьому сталі набувають підвищеного опору відпуску (теплостійкості).

У сталях з великою кількістю карбідотвірних елементів температурою відпуску визначається тип карбідів, які виділяються. При температурах до 400 °С рухомість атомів легуючих елементів невелика, тому замість спеціальних карбідів з мартенситу, так само як у вуглецевих сталях, виділяється карбід заліза, для утворення якого потрібне тільки переміщення атомів вуглецю. При більш високих температурах можливе утворення спеціальних карбідів: кристали цементиту поступово зникають, а замість них з'являються більш дисперсні спеціальні карбіди.

Багато легуючих елементів підвищують температурний інтервал розпаду залишкового аустеніту до 400...580 °С.

Усі карбідотвірні елементи вповільнюють коагуляцію карбідів. Найповільніше коагулюють спеціальні карбіди типу $M_2C$ та $MC$, помітне збільшення яких відбувається при температурах вище 550...660 °С. Тривалість витримки при відпуску визначають так, щоб забезпечити стабільні властивості сталі. При низькому відпуску інструментів тривалість становить близько 0,5...2,0 год.

Тривалість відпуску збільшується до 10...15 год, якщо температура низького відпуску не більше 100...120 °С. У цьому випадку, наприклад при відпуску мірильного інструменту, коли зниження твердості небажане, такий тривалий відпуск дає змогу уникнути об'ємних змін у процесі експлуатації інструменту.

Тривалість середнього та високого відпуску звичайно становить 1…2 год для деталей невеликого перерізу та 3…8 год для деталей масою 200…1000 кг (диски газових та парових турбін, вали, ротори тощо).

Оскільки структура відпущеної сталі формується в період витримок при температурі відпуску, інтенсивність наступного охолодження не впливає на структурний стан сталі. Звичайно від температури відпуску деталі охолоджують на спокійному повітрі.

## 15. СТРУКТУРНІ І ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СТАЛЯХ ПРИ ЗВАРЮВАННІ

### 15.1. Процеси, які відбуваються при нагріванні сталей вище від температур поліморфних перетворень

Для аналізу процесів фазових перетворень при швидкому нагріванні під час зварювання важливо те, що чим більша швидкість нагрівання, тим менш гомогенним є утворений аустеніт. У будь-якому випадку гомогенізація аустеніту, утвореного в процесі нагрівання, потребує часу, але цей час параболічно зменшується з підвищенням температури. Тому при певних температурах перегріву, характерних для сталей даного складу, швидкість дифузії вугле-

цю досягає значень, які обумовлюють перебіг гомогенізації при завершенні нагрівання.

На основі загальних закономірностей (див. п. 14.5) можна розглянути умови утворення аустеніту в ЗТВ зварних з'єднань. Для ділянок металу, в яких при нагріванні під час зварювання та охолодженні після зварювання відбуваються фазові й структурні перетворення і змінюються властивості, швидкість нагрівання залежить від ряду факторів: товщини зварюваного металу (за інших рівних умов швидкість нагрівання зменшується за рахунок тепловіддачі в холодний метал); величини зварювального струму при збереженні швидкості зварювання (зі збільшенням зварювального струму швидкість нагрівання збільшується); кількості шарів при зварюванні. Від цих факторів залежить тривалість знаходження металу пришовної зони при температурі аустенітного стану. Вона зменшується зі збільшенням товщини зварюваного металу і збільшується зі збільшенням погонної енергії зварювання та кількості шарів.

Перелічені фактори повинні впливати на гомогенізацію аустеніту в пришовній зоні. По ширині ЗТВ, що нагрівається вище від $A_{c3}$, ступінь гомогенності аустеніту буде неоднаковим. Значний градієнт температур у порівняно невеликій по довжині зоні нагріву може спричинити неоднорідність аустеніту, навіть якщо в ділянках, що примикають до шва, швидкість і температура нагріву обумовлюють отримання гомогенного твердого розчину. Ця гомогенність буде убувати в напрямку віддалення від шва до зони, яка нагріта нижче від температури $A_{c3}$. Градієнт негомогенності аустеніту в ЗТВ, що нагріта вище від $A_{c3}$, має велике значення для перетворень при охолодженні, для структури і властивостей зварного з'єднання.

Крім умов нагрівання і складу сталі, на ступінь гомогенності утвореного аустеніту впливає початковий стан сталі. Чим більш диференційованою є первинна структура, тим складніші під час нагрівання умови гомогенізації. Ця ж обставина і визначає відміну в перебігу гомогенізації аустеніту евтектоїдних, доевтектоїдних і заевтектоїдних сталей. Таким чином, одна і та сама доевтектоїдна сталь з первинною структурою фериту з перлітом (нормалізована або гарячекатана), зернистим перлітом (відпалена) або сорбітом (після гартування і відпуску) буде мати різні за гомогенністю аустеніту ЗТВ при однакових умовах зварювального нагрівання. Найбільш гомогенним аустеніт буде при зварюванні термічно поліпшуваної сталі (після гартування і високого відпуску), а найменш гомогенним – при зварюванні сталі з первинною диференційованою структурою.

В умовах зварювання вплив спадкової дрібно- і крупнозернистості менший. Така спадковість має вплив на властивості сталі при обмежених температурах нагріву, а при високих температурах у ділянці поблизу шва (вище 1200 °С) природна дрібнозернистість проявляється менше. Однак дрібно-

зернистість обумовлює відсутність зони крупного зерна при великих швидкостях нагрівання і малому часі знаходження за максимальної температури.

Крім перетворень і процесів, з якими пов'язане утворення аустеніту при нагріванні вище від $A_{c3}$, для зварних з'єднань мають значення процеси, що відбуваються при нагріванні в міжкритичному інтервалі температур $A_{c1}…A_{c3}$ і при нагріванні нижче від температури $A_{c1}$. Нагрівання найбільш часто зварюваних доевтектоїдних сталей до температур в інтервалі $A_{c1}…A_{c3}$ характеризується існуванням двох фаз – фериту й аустеніту. При такій температурі аустеніт, як правило, не є гомогенним. Кількість аустеніту і фериту під час нагрівання в міжкритичному інтервалі температур залежить від вмісту вуглецю в сталі. Для нагрівання в міжкритичному інтервалі температур, крім зміни кількості аустеніту і фериту, характерна також зміна вмісту вуглецю в аустеніті при різних температурах нагрівання.

Для процесів, що відбуваються під час нагрівання в міжкритичному інтервалі температур, як і для нагрівання вище від $A_{c3}$, має значення первинна структура сталі.

Найбільш віддаленою від зварного шва є зона, яка нагрівається до температури, нижчої від $A_{c1}$. При нагріванні до температур, нижчих від $A_{c1}$, можуть відбуватися три процеси, кожний з яких впливає на структуру й властивості сталі.

При температурах, близьких до $A_{c1}$, можуть відбуватися процеси коагуляції карбідів, особливо характерні для нагрівання сталей, що пройшли попереднє гартування з відпуском або іншу обробку, в результаті якої структура подрібнилася. Процес коагуляції здатний привести до зниження міцності.

При нагріванні до температури, близької до $A_{c1}$, можуть розчинятися надлишкові дисперсні фази, що виділилися раніше при охолодженні внаслідок підвищення розчинності їх у фериті при зниженні температури (наприклад, дисперсні третинні карбіди, дисперсні нітриди і карбонітриди). Цей процес також може привести до зниження міцності. Однак пересичений твердий розчин не є стабільною фазою, і протягом часу він буде розпадатися, а надлишкова фаза, що виділяється, – підвищувати міцність і крихкість сталі.

У зоні, що нагрівається до температури, більш далекої від $A_{c1}$ (250…450 °С), можуть розвиватися процеси штучного старіння, виділення дисперсної фази з пересиченого твердого розчину.

Таким чином, як при зварюванні плавленням, так і при зварюванні тиском у твердому стані для зварних з'єднань сталі характерне утворення таких ділянок у металі, що примикають до зварного шва (рис. 15.1): *1* – неповного розплавлення; *2* – перегріву; *3* – нормалізації; *4* – неповної перекристалізації; *5* – відпуску, рекристалізації; *6* – старіння.

Протяжність ділянок зростає зі зменшенням градієнта розподілу максимальних температур нагріву. Залежить вона також від вмісту хімічних елементів у сталі і перш за все від вмісту вуглецю.

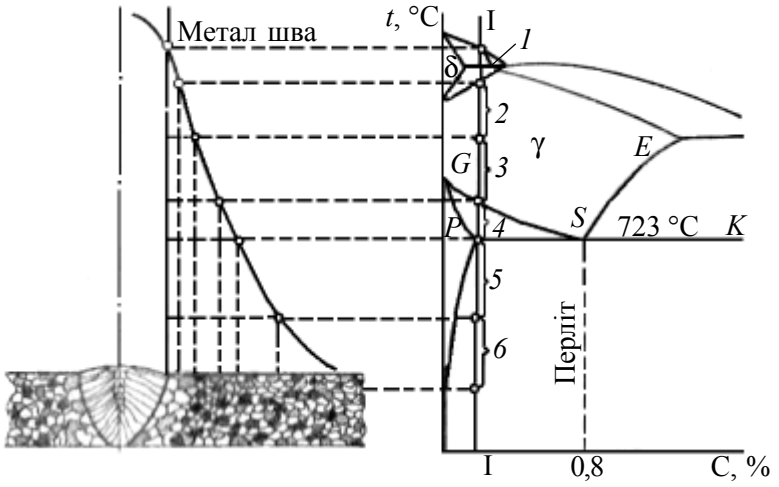



Рис. 15.1. Будова зварного з'єднання при зварюванні низьковуглецевої сталі

## 15.2. Процеси при охолодженні після зварювання

Об'єм металу, в якому відбувається кристалізація під час зварювання, називається *металом шва.* Склад металу шва може збігатися зі складом зварюваного металу або суттєво змінюватися залежно від виду зварювання, марки сталі та вимог до зварного з'єднання.

Якщо зварне з'єднання виконано за один прохід, то в металі шва наявні стовпчасті дендрити. Механічні властивості металу шва залежать від швидкості охолодження. Прискорене охолодження, завдяки збільшенню перлітної складової і більш тонкій будові перліту, приводить до зростання механічних характеристик металу і зменшення його пластичності.

Іноді під час перегріву металу спостерігається поява у шві так званої відманштеттової структури. У цьому випадку ферит виділяється не по границях зерен, а по їх кристалографічних площинах у вигляді різних прошарків, які паралельні один одному або утворюють між собою певні кути. Така структура характеризується гіршими механічними властивостями, зокрема низькою ударною в'язкістю.

Структура литого металу з грубою стовпчастою будовою характерна для одношарових швів. Виконання швів у декілька проходів або шарів суттєво впливає на структуру і властивості металу в цілому. Пояснюється це тим, що накладання кожного наступного валика справляє повторний тепловий вплив

на нижній валик, завдяки чому структура нижніх шарів значно покращується, стає дрібнозернистою, груба стовпчастість зникає. Верхній валик зберігає литу структуру, але його властивості все ж таки дещо покращуються.

Різні зони зварних з'єднань нагріваються в широкому інтервалі температур, що визначає різницю процесів охолодження і відмінності в кінцевих властивостях металу різних ділянок ЗТВ. В основі перетворень, що відбуваються під час охолодження зварних з'єднань, лежать явища, які розглядаються теорією термічної обробки. Загальні закономірності перетворення аустеніту під час охолодження дозволяють оцінити процеси, що відбуваються після зварювання.

Аустеніт у ЗТВ сталі менш стійкий, ніж аустеніт тієї самої сталі, яка зазнала більш тривалого нагрівання в печі при термічній обробці. Зменшення стійкості аустеніту в різних зонах зварного з'єднання впливає на кінетичне перетворення аустеніту при охолодженні після зварювання. У порівнянні з розпадом гомогенного аустеніту, негомогенний у зварному з'єднанні розпадається при більш високій температурі та меншому часі інкубаційного періоду для кожної температури. На термокінетичній діаграмі перетворення аустеніту це переміщує основні лінії в області утворення феритно-цементитної суміші вверх та вліво.

Таким чином, аустеніт у ділянці сильного перегріву та росту зерна набуває підвищеної стійкості, а в усіх інших ділянках, розташованих далі від кромок, має знижену стійкість. Тому аустеніт ділянки росту зерен повинен розпадатися при більш низьких температурах та давати менш рівноважні продукти розпаду, а в більш віддалених ділянках – розпадатися у верхньому інтервалі температур та давати більш рівноважні, укрупнені феритно-перлітні або феритно-цементитні продукти. Чим далі від зварних кромок знаходиться нагріта зона, тим вищою є температура, при якій повинен відбуватися розпад аустеніту. Відповідно до цього термокінетичні діаграми розпаду аустеніту біля різних зон зварного з'єднання будуть різними.

Температура розпаду аустеніту в тій чи іншій зоні зварного з'єднання, характер та властивості продуктів розпаду, крім розглянутого, залежать від хімічного складу сталі та швидкості охолодження після зварювання. Для процесу розпаду аустеніту має значення величина швидкості охолодження в інтервалі температур його найменшої стійкості. Тому звичайно оцінюють швидкість охолодження в межах температур 500…600 °С, і вона залежить від багатьох факторів: погонної енергії і температури при зварюванні, товщини зварюваного металу та ін.

Усі теплові параметри ЗТВ під час зварювання можна встановити експериментально – осцилографуванням показань термопар, розміщених у різних зонах зварного з'єднання, або визначити розрахунковими методиками. Швидкості охолодження при зварюванні в залежності від перелічених факторів

змінюються в дуже широких межах – від 0,25 до 60 °С/с при 550 °С і від 0,8 до 240 °С/с при 900 °С.

Аустеніт ділянки значного перегріву і росту зерен повинен розпадатися за більш низької температури, а аустеніт інших ділянок з концентраційною неоднорідністю вуглецю – за більш високих температур. При малих швидкостях охолодження це може приводити до утворення сорбітоподібної структури безпосередньо біля зварних кромок, а феритно-перлітної – у більш віддалених зонах (зерна тим крупніші, чим далі від шва). При збільшенні швидкості охолодження та відповідному складі зварюваної сталі аустеніт ділянки перегріву може переохолоджуватися до температури $M_{\text{п}}$ і переходити в мартенсит.

Утворення бейнітних структур у цій ділянці малоймовірне при неперервному охолодженні внаслідок нестачі часу для перебігу в перегрітому гомогенному аустеніті підготовчих дифузійних процесів диференціації аустеніту за вмістом вуглецю. У той же час ділянки, розміщені далі від шва, мають негомогенний аустеніт з тією самою неоднорідністю розподілу вуглецю, яка є відображенням перлітної будови і потрібна для бейнітного перетворення. Тому ці зони при підвищених швидкостях охолодження мають підвищену схильність до бейнітного і меншу до мартенситного перетворення. Ця схильність тим більша, чим ближча негомогенність аустеніту до тієї, яка потрібна для бейнітного перетворення. Таким чином, найбільш схильними до утворення бейніту є зони, нагріті з великою швидкістю та значним перегрівом (вище від $A_{c3}$), та особливо зони, що були нагріті до інтервалу $A_3 \ldots A_1$.

Указана обставина є причиною того, що в зонах зварних з'єднань вуглецевих нелегованих доевтектоїдних або низьколегованих сталей може бути бейніт, у той час як при термообробці цих же сталей з неперервним охолодженням отримання бейніту малоймовірне. У зв'язку зі збільшенням схильності розглянутих зон до бейнітного перетворення в них зменшується можливість переохолодження аустеніту до температури $M_{\text{п}}$. У тому ж випадку, коли склад сталі і швидкість охолодження дозволяють переохолодити негомогенний аустеніт до мартенситного перетворення, температура буде підвищеною у зв'язку з наявністю в аустеніті збіднених вуглецем ділянок. Мартенсит у цьому випадку також неоднорідний за вмістом вуглецю і твердістю.

Необхідно зазначити і те, що вказані закономірності розпаду негомогенного аустеніту в зонах теплового впливу належать до найбільш частих випадків зварювання доевтектоїдних сталей з диференційованою феритно-перлітною структурою. Якщо ж зварюванню піддають загартовану та відпущену сталь, то в ній аустеніт навіть при швидкому нагріванні буде більш гомогенним і всі закономірності його розпаду наблизяться до закономірностей розпаду аустеніту при термічній обробці з нагрівом у печах.

Значна ділянка зварних з'єднань нагрівається в інтервалі температур

нижче від $A_1$. Залежно від складу сталі, тривалості та температури нагрівання в сталях можуть відбуватися декілька процесів:

1. При найбільш високих температурах, близьких до $A_1$, в результаті прискореної дифузії вуглецю у $Fe_\alpha$ може відбуватися коагуляція карбідів з утворенням укрупнених карбідних виділень та феритних полів.

2. При такому ж високому нагріванні в $\alpha$-твердий розчин переходить максимальна кількість вуглецю – близько 0,02 %, яка у випадку прискореного охолодження буде зафіксована у вигляді пересиченого твердого розчину, здатного з плином часу розпадатися через зменшення розчинності (лінія $PQ$ на діаграмі "залізо–цементит"). Розпад твердого розчину та виділення дисперсних карбідів можуть суттєво змінити властивості цієї зони – знизити її в'язкість та підвищити крихкість.

3. У ділянках, що нагріваються до температури 500 °С, в умовах повільного охолодження після зварювання (охолодження в теплоізоляції, високі погонні енергії зварювання та ін.) можуть розвинутися процеси відпускної крихкості з відповідною зміною властивостей.

При зварюванні термічно поліпшуваної сталі, що пройшла гартування та високий відпуск, розглянуті процеси повинні впливати на властивості зварного з'єднання більш суттєво, ніж при зварюванні нормалізованої або гарячекатаної сталі. Пов'язано це з тим, що, з одного боку, коагуляція дрібних карбідів сорбітної структури в зоні, найбільш близькій до $A_1$, інтенсивніше зменшує міцність, ніж коагуляція вже укрупнених карбідів перліту нормалізованої сталі. З іншого боку, розчинення у фериті дрібних карбідів з великою сумарною поверхнею також відбудеться швидше, що визначить більшу ймовірність утворення пересиченого вуглецем фериту та можливість старіння і зміни властивостей за рахунок дисперсної фази в майбутньому.

Перебіг кожного з зазначених процесів у зонах зварних з'єднань, що нагріваються нижче від температури $A_1$, ступінь їх розвитку та впливу на властивості залежать від ряду факторів: швидкості нагрівання при зварюванні та охолодження після нього, тривалості перебування металу в кожному з розглянутих температурних інтервалів. Тому при різних технологіях зварювання всі ці процеси можуть розвиватися по-різному. При швидкому нагріванні роль їх зменшується, а при сповільненому – збільшується. У зв'язку з цим необхідно враховувати і вплив товщини зварюваного металу, і роль зварювального струму та швидкості зварювання (погонної енергії), і роль підігріву, який у розглянутому випадку не завжди може бути корисним.

У зонах, що нагрівалися вище від температур $A_1$ і $A_3$, після охолодження можуть бути елементи нерівноважних структур – бейніту та мартенситу. У деяких випадках у легованих сталях може міститися залишковий аустеніт. У зв'язку з тим, що мартенсит і бейніт при значних кількостях і певній протяжності зони з такою структурою можуть виявитися шкідливими для

працездатності зварних з'єднань, іноді застосовують термообробку зварних з'єднань (частіше за все – високий відпуск). Відпуск при більш низьких температурах доводиться іноді застосовувати для виробу після місцевого армування твердими сплавами.

При багатошаровому зварюванні теплота від накладання кожного наступного валика нагріває метал шва і зони теплового впливу попередніх валиків до температури, нижчої від $A_1$. У зв'язку з цим перетворення, що відбуваються в металі під час його нагрівання в межах температур відпуску, мають для формування структури і властивостей зварних з'єднань певне значення.

Відпуск загартованої сталі може включати в себе три основні процеси: розпад мартенситу, розпад залишкового аустеніту, коагуляцію карбідів.

Якщо в загартованій сталі був залишковий аустеніт, його розпад як нестабільної фази відбувається при нагріванні в інтервалі 200…300 °С. Продукти цього розпаду – мартенсит і карбіди – такі самі, як у разі відпуску мартенситу гартування при тій самій температурі. Розпад в'язкого залишкового аустеніту на мартенсит і карбіди є однією з причин уповільнення підвищення в'язкості сталі при відпуску на вказані температури.

При відпуску сталі можуть відбуватися процеси оборотної і необоротної відпускної крихкості. Необоротна відпускна крихкість розвивається при нагріванні в інтервалах 250…400 і 450…550 °С та не усувається при швидкому охолоджуванні після відпуску. Оборотна відпускна крихкість розвивається при повільному охолоджуванні в інтервалі 450…575 °С після високого відпуску на 650…700 °С. На схильність до появи відпускної крихкості впливає хімічний склад, у вуглецевій сталі – підвищення вмісту фосфору і марганцю.

Розглянувши процеси, які відбуваються під час нагрівання та охолодження, можна оцінити стан металу в зонах теплового впливу при зварюванні плавленням. При зварюванні тиском без плавлення принципових відмінностей у стані металу в цих ділянках не буде, зменшиться тільки найбільш високотемпературна зона. Розміри окремих ділянок зони теплового впливу і ті перетворення, які в них відбуваються, в значній мірі залежать від умов зварювання: швидкості і тривалості нагрівання й охолоджування та складу сталі. Тому основні закономірності повинні в кожному окремому випадку коректуватися з урахуванням висловлених раніше міркувань про вплив швидкості нагрівання при зварюванні і швидкості охолоджування після зварювання.

Структурні і фазові перетворення в ЗТВ перш за все визначаються розподілом температур (див. рис. 15.1), який залежно від швидкості нагріву може характеризуватися різними значеннями градієнта.

Ділянка *1* примикає до лінії сплавлення. Утворюється в такому вигляді у зварних з'єднаннях сталей, в яких відбувається перитектичне перетворення. У загальному випадку в зоні сплавлення виникають границі двох типів –

первинні і вторинні. Первинні границі утворюються в ЗТВ біля лінії сплавлення внаслідок утворення і кристалізації рідкої фази. При подальшому охолодженні виникають вторинні границі.

Ділянка *2* – крупнозерниста структура, що утворюється в результаті перегріву аустенітних зерен, особливо при зварюванні з термічними циклами, які характеризуються зниженою інтенсивністю нагрівання. У низьковуглецевих і низьколегованих сталях при повільному охолодженні утворюється феритно-перлітна структура відманштеттового типу з низькими механічними властивостями.

Ділянка *3* – процес нормалізації, для якого характерна відносно дрібнозерниста феритно-перлітна структура або менш рівноважні продукти розпаду (бейніт).

Ділянка *4* – неповна перекристалізація; характеризується феритно-перлітною структурою або бейнітом.

Ділянка *5* – відпуск; найбільш активні процеси диференціації фериту і цементиту та коагуляції карбідів. На цій ділянці при зварюванні металу після холодної обробки тиском відбувається рекристалізація зерен фериту.

Виконання швів за декілька проходів впливає на структуру і властивості ЗТВ. Повторний тепловий вплив подібно термічній обробці приводить до зникнення структури відманштеттового типу на ділянці перегріву, що покращує властивості зварних з'єднань у цілому.

## 15.3. Термічна обробка зварних з'єднань

Термічна обробка зварних конструкцій має дві основні цілі: зняття залишкового напруження і відновлення властивостей металу в ЗТВ зварювального джерела тепла.

Найбільш поширеним видом термічної обробки зварних конструкцій є відпуск. Релаксація залишкового напруження здійснюється найбільш інтенсивно при температурах вище 600 °С. При цьому рівень залишкового напруження знімається протягом години. Наступна витримка не ефективна. Відпуску піддаються зварні з'єднання з конструкційних сталей перлітного, бейнітного, мартенситного та інших класів.

У більшості випадків зварні з'єднання піддають високому відпуску, який сприяє найбільш повному зняттю напружень і покращенню структури та властивостей металу шва і пришовної зони. Середньому і низькому відпуску піддають звичайно зварні з'єднання із середньолегованих високоміцних сталей.

Ступінь відновлення властивостей при відпуску залежить від складу сталі, виду і режиму термічної обробки. Для низьковуглецевих, низьколегованих і ряду інших теплостійких сталей температура та тривалість відпуску вибираються з таким розрахунком, щоб забезпечити зняття залишкових напру-

жень і відновлення властивостей зварного з'єднання при мінімальному зниженні властивостей основного металу. Вибір режиму відпуску зварних з'єднань з високоміцних легованих сталей більш складний, оскільки для забезпечення потрібної міцності відпуск не повинен спричиняти погіршення властивостей основного металу, а для відновлення властивостей пришовної зони його температура повинна бути якомога вищою. У зв'язку з цим температура відпуску в кожному конкретному випадку призначається з урахуванням указаних двох факторів. При цьому для запобігання утворенню тріщин відпуск з'єднань із сталей, що загартовуються, повинен проводитися безпосередньо після зварювання і температура повинна бути дещо нижчою від температури відпуску основного металу, що дозволяє зберегти практично незмінними його властивості.

При виборі режиму відпуску слід ураховувати і його негативні наслідки, зокрема жолоблення, погіршення властивостей основного металу, окрихчування пришовної зони, утворення тріщин та ін. У зв'язку з цим уживають різних заходів для попередження негативних наслідків. Наприклад, для попередження жолоблення температуру й умови відпуску вибирають такими, щоб не допустити нерівномірного прогріву виробів. Для запобігання утворенню залишкових напружень необхідно обмежувати швидкості охолодження в інтервалі температур 600…300 °С.

Надзвичайно швидке охолодження після відпуску небажане не тільки через небезпеку виникнення високих напружень. При швидкому охолодженні з температур, за яких проходить розчинення вторинних фаз, може бути зафіксовано пересичений твердий розчин, що створює передумови для наступного старіння й окрихчування в процесі експлуатації при підвищених і кімнатних температурах.

При термічній обробці зварних з'єднань з низьколегованих хромистих, хромонікелевих і ряду інших сталей, а також з високохромистих та аустенітних сталей для запобігання відпускній крихкості необхідно проводити охолодження виробів з температур витримки до 400…450 °С на повітрі, а потім за цієї температури давати додаткову витримку в печі з наступним охолодженням на повітрі.

Високий відпуск є ефективним способом підвищення стійкості зварних з'єднань до корозійного розтріскування. Підвищенню стійкості сприяють зниження залишкових напружень і розпад метастабільних структурних складових у процесі відпуску.

Уникнути знеміцнення в пришовній зоні можна шляхом проведення повної термічної обробки – гартування з відпуском або нормалізації. При проведенні такої обробки зварних з'єднань неминуче змінюються і властивості основного металу. Тому вибраний режим її обов'язково повинен забезпечувати оптимальні властивості основного металу.

Термічна обробка з'єднань проводиться за режимами, що встановлені для основного металу. Але у всіх випадках, коли метал шва відрізняється за складом від основного металу, необхідно перевіряти відповідність цих режимів конкретним складам шва.

Технологія виготовлення зварних конструкцій обумовлює два способи виконання термічної обробки: об'ємний і місцевий (локальний). Кожен з них має свої переваги та недоліки. Перевагою *об'ємної обробки* є відсутність надмірного перепаду температур у виробі, який піддається термообробці; це не спричиняє появи додаткового залишкового напруження для складних компактних конструкцій, які мають велику кількість зварних вузлів. Недоліками об'ємної термічної обробки є необхідність спеціального дорогого обладнання та велика тривалість циклу, що пов'язано зі значними енергетичними витратами.

*Місцева термічна обробка* не потребує громіздкого пічного обладнання, а застосування високоефективного нагрівального устаткування забезпечує рівномірне і швидке нагрівання зони зварювання, що є більш економічним. Недоліками місцевої термічної обробки є поява додаткового залишкового напруження та погіршення властивостей металу в зонах перепаду температур.

При термічній обробці зварних конструкцій потрібно враховувати наступне:

температура печі при завантаженні виробів не повинна перевищувати 350 °С;

швидкість нагрівання при об'ємній термічній обробці не повинна перевищувати 200 °С/год для товщини елементів до 25 мм і 100 °С/год для більшої товщини;

для зварних конструкцій з термозміцнених сталей температура відпуску повинна бути на 20...40 °С нижчою за температуру основного відпуску;

для зварних конструкцій із сталей, які утворюють крихкі структури, термічна обробка повинна виконуватися безпосередньо після зварювальних робіт;

тривалість витримки при відпуску повинна забезпечувати повне проходження структурних перетворень, зняття напруження і рівномірність прогрівання;

швидкість охолодження повинна виключати можливість утворення додаткового напруження і деформації конструкції (охолодження може здійснюватися в печі до 350 °С, далі – на повітрі);

при місцевій термічній обробці необхідно зменшити перепад температур у перерізі виробу, що зменшить додаткове залишкове напруження. Для цього здійснюють термоізоляцію.

***Термічна обробка зварних з'єднань з низьковуглецевих сталей.*** Низьковуглецеві нелеговані сталі майже не піддаються термічній обробці. В окре-

мих випадках з метою подрібнення зерна, зняття слідів наклепу, поліпшення оброблюваності різанням ці сталі піддають нормалізації. При нормалізації поліпшується їх холодостійкість. Питання про термічну обробку зварних з'єднань з таких сталей більш складне. Доцільними видами термічної обробки для них є нормалізація і високий відпуск. Призначення того чи іншого виду термічної обробки або відмова від неї визначається багатьма факторами: товщиною зварних елементів, умовами зварювання, призначенням та умовами експлуатації виробу.

Нормалізація зварних з'єднань може забезпечити деяке покращення властивостей внаслідок перекристалізації та здрібнення зерна, тому термообробка доцільна при таких видах зварювання: одношаровому під флюсом металу великої товщини; електрошлаковому; ручному дуговому електродами діаметром 5…6 мм. Нормалізація поліпшує структуру шва і ЗТВ, підвищує в'язкість металу цих зон і холодноламкість; вона доцільна при нагріванні всього виробу. Локальне нагрівання для нормалізації тільки зони зварного з'єднання може привести до утворення залишкового напруження розтягування в цій зоні. Це напруження не менше за залишкові напруження, які виникають після зварювання. Зменшувати швидкість охолодження при нормалізації недоцільно, тому що це не дозволяє забезпечити необхідний ефект – здрібнення зерна.

Високий відпуск зварних з'єднань з низьковуглецевих сталей не змінює структурного стану металу, але зменшує рівень залишкового зварного напруження, яке при експлуатації може негативно впливати на працездатність конструкцій. Високий відпуск може бути як локальним, так і об'ємним; швидкість охолодження після локального відпуску бажано обмежити, щоб знизити величину залишкового напруження, пов'язаного з локальним нагріванням.

Схильність до корозійного розтріскування зварних з'єднань з низьковуглецевих сталей, які не загартовуються, визначається наявністю пружних або пластичних деформацій металу, спричинюваних зовнішнім або внутрішнім напруженням, а частіше – їх сумою. Зовнішнє напруження можна змінити регулюванням навантаження конструкції, а внутрішнє – технологією зварювання або відпуском після зварювання.

Роль технології зварювання може бути різною. Підігрівання перед зварюванням або в процесі зварювання зменшує градієнт температур між зоною зварного з'єднання та основним металом і цим знижує величину залишкового зварного напруження. Багатошарове зварювання невеликими валиками приводить до зниження рівня залишкового напруження, тому що при зварюванні кожного наступного шару буде здійснюватися нагрівання попереднього і, отже, знижуватися залишкове напруження. Температура навколишнього повітря впливає на рівень залишкового напруження. Низька

температура призводить до збільшення температурного градієнта і зростання залишкового напруження. Зниження швидкості охолодження після зварювання за допомогою теплоізоляції зварного з'єднання, як і збільшення погонної енергії (за однакових інших умов), веде до зниження рівня залишкового напруження. Тому спосіб проведення термічної обробки залежить від технології зварювання.

На визначення виду термічної обробки впливають вміст вуглецю і товщина зварюваного металу.

***Термічна обробка зварних з'єднань з низьколегованих сталей.*** Термічну обробку зварних з'єднань з низьколегованих сталей у багатьох випадках здійснюють не тільки з метою зняття залишкового напруження, а й для усунення впливу нагрівання при зварюванні на фазовий стан і структуру ЗТВ, а в окремих випадках і для покращення структури металу шва.

За змінами структури і властивостей, які можуть відбуватись у ЗТВ, низьколеговані сталі поділяються на три групи:

сталі, які при зварюванні у ЗТВ можуть утворювати елементи нерівноважних структур (бейніту, мартенситу), що обумовлює зміцнення цих ділянок та зниження їх пластичності, ударної в'язкості і холодостійкості;

сталі, у яких досягнутий комплекс властивостей пов'язаний зі зміцненням дисперсною фазою (карбідами, нітридами);

сталі, у яких властивості визначаються дуже дрібнозернистою структурою і наявністю зміцнювальної дисперсної фази.

До першої групи належать сталі, леговані 1,3...1,8 % Mn, інколи до 0,9 % Cr (сталі 09Г2, 09Г2С, 10ХСНД, 15ХСНД, 17ГС, 14ХГС та ін.). Про утворення елементів нерівноважних структур свідчить більш висока твердість ЗТВ (220...240 НВ) у порівнянні з ЗТВ нелегованих сталей (до 180 НВ) навіть з більш високим вмістом вуглецю.

Призначення термічної обробки зварних з'єднань (табл. 15.1) – це створення умов для розпаду елементів нерівноважних структур і відновлення властивостей у ЗТВ зварюваної сталі.

*Таблиця 15.1.* **Режими термічної обробки зварних з'єднань з низьколегованих низьковуглецевих сталей**

| Робоче середовище | Товщина зварюваного металу, мм | Температура, °С | | Термообробка |
|---|---|---|---|---|
| | | повітря при зварюванні | підігрівання | |
| Корозійно-активне | < 25 | > 20 | – | – |
| | | < 20 | 150 | – |
| | > 25 | > 10 | 150 | – |
| | | < 10 | | Відпуск при 600 °С |
| Середовище, що спричиняє корозійне розтріскування | < 25 | > 10 | 150 | Відпуск при 600 °С |
| | > 25 | < 0 | | |

Комплекс властивостей сталей другої групи досягається виділенням зміцнювальної дисперсної фази (карбідів або карбонітридів). До цієї групи належать сталі 15Г2АФ, 17Г2САФ, 12Г2ФАЮ та ін. Високий комплекс властивостей сталей третьої групи – малоперлітних і бейнітних (30ХГСНА, 30ХГСА, 20ХГСА та ін.) – досягається завдяки термомеханічному зміцненню, яке забезпечує дрібнозернисту структуру, та ефекту зміцнення дисперсною карбідною й інтерметалевою фазами.

Зміну властивостей ЗТВ цих сталей при зварюванні можна звести до мінімуму шляхом зниження погонної енергії і збільшення швидкості охолодження після зварювання. Деяке покращення властивостей зварних з'єднань зі сталей другої групи може бути досягнуто при нормалізації, яка доцільна тільки для всього виробу.

Високий відпуск зварних з'єднань з термозміцнених сталей може бути доцільним тільки для зниження рівня залишкового напруження і розпаду нерівноважних структур на ділянках ЗТВ, які нагріваються при зварюванні вище 900 °С. Суттєвий вплив на зменшення розмірів зони і ступеня знеміцнення можна здійснити регулюванням термічного циклу зварювання за допомогою попутного охолодження.

***Термічна обробка зварних з'єднань з низьколегованих теплостійких сталей.*** Низьколеговані теплостійкі сталі, як правило, містять до 0,2 % С, 1...2 % Cr, до 0,5 % Mo і до 0,3 % V. Склад цих сталей обумовлює деякі особливості структурних перетворень у ЗТВ при зварюванні і певні особливості їх термічної обробки (табл. 15.2).

Особливості перетворень у ЗТВ пов'язані з тим, що легуючі елементи в цих сталях підвищують стійкість аустеніту, який утворюється при нагріванні, а це призводить до його розпаду при охолодженні в області низьких температур з утворенням дисперсних і частково нерівноважних структур розпаду.

*Таблиця 15.2.* **Режими термічної обробки зварних з'єднань з низьколегованих теплостійких сталей**

| Марка сталі | Тип металу шва | Товщина зварюваного металу, мм | Температура підігрівання, °С | Термообробка | Примітки |
|---|---|---|---|---|---|
| 12ХМ, 15ХМ | 09ХМ | ≤ 10 | – | Відпуск при 680...710 °С (1 год) Нормалізація для термообробленого металу при 930...950 °С (0,25 год) | Відпуск локальний або об'ємний, нормалізація всього виробу |
| | | 11...25 | 150 | Відпуск при 680...710 °С (1 год) | |
| | | > 25 | 200 | Те ж (1,5 год) | |

*Продовж. табл. 15.2*

| Марка сталі | Тип металу шва | Товщина зварюваного металу, мм | Температура підігрівання, °С | Термообробка | Примітки |
|---|---|---|---|---|---|
| 12ХМФ, 15ХМФ | 09ХМФ | ≤ 10 | 150 | Відпуск при 720...740 °С (3 год) | Допускається об'ємна нормалізація: нагрівання до 980 °С і витримка протягом 0,25...0,5 год після прогрівання |
| | | 11...25 | 200 | Те ж (3...4 год) | |
| | | > 25 | 250 | Те ж (4 год) | |

У зв'язку з цим твердість металу ЗТВ даних сталей помітно підвищується до 350 HV. Тому відпуск зварних з'єднань з цих сталей необхідний не тільки для зниження рівня зварного напруження, але й для розпаду нерівноважних структур, зниження твердості та підвищення ударної в'язкості з метою попередження крихкого руйнування цих з'єднань. На будову металу шва таких сталей впливає нормалізація, яка забезпечує перекристалізацію і здрібнення зерна.

***Термічна обробка зварних з'єднань з високолегованих високохромистих сталей.*** Високолеговані високохромисті сталі містять від 11 до 28 % Cr і невеликі кількості Mo, W, V, Nb та інших елементів. У безнікелевих високохромистих сталях в умовах нагрівання при зварюванні може відбуватися $\alpha \leftrightarrow \gamma$-перетворення, тому структура може бути частково або повністю мартенситною, оскільки при високому вмісті легуючих елементів у сталі або в металі шва $\gamma \leftrightarrow \alpha$-перетворення при охолодженні, як правило, проходить в області знижених температур (нижче від $M_{\text{п}}$) з утворенням мартенситу (повністю або частково).

Високий вміст хрому та інших легуючих елементів знижує теплопровідність сталей, а це призводить до збільшення градієнта температури в перерізі, що супроводжується зростанням залишкового напруження. При цьому зниження швидкості охолодження для зменшення градієнта температур не застосовують, тому що ці сталі при повільному охолодженні в інтервалі температур 470...500 °С стають крихкими.

Для високохромистих сталей, які експлуатуються в корозійно-активних середовищах, застосовують відпуск при 710...750 °С або гомогенізацію при 1000...1100 °С.

Термічна обробка зварних з'єднань з високохромистих сталей визначається багатьма факторами, насамперед структурами сталі і металу шва, призначенням та умовами роботи конструкції (табл. 15.3).

*Таблиця 15.3.* **Режими термічної обробки зварних з'єднань з високохромистих сталей**

| Марка сталі | Структура | Тип металу шва | Температура підігрівання, °С | Термообробка | HV, не більше |
|---|---|---|---|---|---|
| 20Х13 | Мартенсит | 10Х13 | 300 | Відпуск при 680...760 °С | 5000/2000* |
| 15Х11МФ | | 12Х11МНФ | | Те ж при 740...770 °С | 4000/2000 |
| 12Х13 | Мартенсит | 10Х13 | 250...300 | Відпуск при 700...750 °С | 4000/1800 |
| 14Х17Н2 | | 12Х17, 12Х13 | | Те ж при 740...770 °С | 4000/1800 |
| 08Х13 | Ферит | 12Х13 | 200 | – | 2000/– |

*У чисельнику – значення твердості ЗТВ до термічної обробки, у знаменнику – після термічної обробки.

***Термічна обробка зварних з'єднань з аустенітних сталей.*** Високолеговані хромонікелеві сталі найчастіше не є однорідними аустенітними, а після гарячої і холодної прокатки містять у різній кількості ферит і карбіди.

При зварюванні аустенітних сталей розподіл температур у ЗТВ призводить до того, що в ній утворюються ділянки різного фазового складу.

Причиною зниження корозійної стійкості зварних з'єднань з таких сталей, що експлуатуються при температурі 500...600 °С, вважається збіднення границь зерен аустеніту хромом унаслідок виділення його карбідів. Такі процеси відбуваються на ділянках, які при зварюванні нагрівалися до температур 900...1100 °С і дещо вище, навіть за наявності активних карбідотвірних елементів (Ti, Nb). У зв'язку з цим корозія ЗТВ відбувається по границях зерен (міжкристалітна корозія). Для запобігання такій корозії зварних з'єднань з аустенітних сталей, наприклад 08Х18Н10Т, що експлуатуються в корозійно-активних середовищах при підвищених температурах (500...600 °С), їх треба піддавати термічній обробці – стабілізуючому відпалу при 900 °С протягом 3...5 год.

Аустенітні сталі доцільно застосовувати для конструкцій, які працюють при низьких температурах, оскільки вони мають високі в'язкість і холодостійкість. Для покращення в'язкості і холодостійкості таких зварних конструкцій застосовують аустенізацію з нагріванням до 1150 °С.

# 16. ХІМІКО-ТЕРМІЧНА ОБРОБКА МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

## 16.1. Загальні закономірності хіміко-термічної обробки

*Хіміко-термічною обробкою* називають технологічні процеси, які приводять до дифузійного насичення поверхневого шару деталей різними елементами, що змінює його склад і структуру, а отже, і властивості.

Хіміко-термічну обробку використовують для підвищення твердості, зносостійкості, опору втомленості та контактної витривалості, а також для захисту від електрохімічної та газової корозії.

Розрізняють три стадії процесу хіміко-термічної обробки. На першій стадії відбуваються хімічні реакції у вихідному (навколишньому) середовищі, у результаті яких утворюються активні дифундуючі елементи, ймовірно, в іонізованому стані.

На другій стадії процесу вони засвоюються поверхнею металу: відбувається адсорбція або хімосорбція дифундуючих елементів, унаслідок чого тонкий поверхневий шар насичується дифундуючим елементом (абсорбція), виникає градієнт концентрації – рушійна сила для наступного процесу.

Третя стадія – дифузійне проникнення елемента в глиб металу, яке супроводжується утворенням твердих розчинів або фазовою перекристалізацією.

Перша та друга стадії процесу хіміко-термічної обробки відбуваються значно швидше, ніж третя – дифузійна стадія, де формуються структура і властивості дифузійної зони. Третя стадія визначає швидкість хіміко-термічної обробки.

Фазові та структурні зміни, які відбуваються на дифузійній стадії процесу, можна передбачити за допомогою подвійних діаграм стану, якщо в дифузійній взаємодії беруть участь два елементи.

Існує багато способів хіміко-термічної обробки, найбільш поширеними в промисловості є процеси дифузійного насичення з активних рідин та газових середовищ. Найраціональнішим вихідним середовищем є активоване газове, тобто середовище без нейтральних домішок, де активний дифундуючий елемент утворюється в результаті дисоціації, диспропорціювання або відновних реакцій, які називають *ведучими*. Виявити ведучі реакції можна експериментальним або розрахунковим шляхом. В останньому випадку ймовірніша реакція, яка має негативніший ізобарний потенціал (вільну енергію Гіббса) або більшу константу рівноваги. У ряді випадків вихідне газове середовище активують іонізацією у жевріючому розряді.

Дифузійне насичення сталі вуглецем, азотом чи обома цими елементами – найбільш розповсюджені в промисловості процеси хіміко-термічної обробки. Вуглець та азот легко засвоюються поверхнею сталі, утворюють із

залізом тверді розчини проникнення і порівняно швидко дифундують у сталь, утворюючи шари значної товщини.

## 16.2. Цементація сталі

Технологічний процес дифузійного насичення сталі вуглецем називається *цементацією*.

Після цементації сталь піддають гартуванню та низькому відпуску. На поверхні цементованої деталі вміст вуглецю досягає 0,8...1,0 %, структура – низьковідпущений мартенсит з дрібними сфероїдальними карбідами, які забезпечують добру зносостійкість. Твердість поверхні близько 60 HRC. Середня частина деталі, яка містить 0,08...0,25 % вуглецю, залишається в'язкою, а ті частини, які не підлягають цементації, захищаються гальванічним мідненням. Товщина мідного шару становить 0,02...0,05 мм.

Цементації піддають такі деталі машин, які повинні мати зносостійку робочу поверхню і в'язку середню частину: зубчасті колеса, вали, пальці, розподільні вали, кулачки, черв'яки тощо.

***Карбюризатори.*** Вихідне середовище, яке використовують для цементації, називається *карбюризатором.* Найчастіше використовують два способи цементації: у твердому і газовому карбюризаторах. Незважаючи на різницю в назві, процес цементації у твердому і газовому карбюризаторах проходить через газову фазу. Найбільш поширений твердий карбюризатор складається переважно з деревного вугілля з додаванням вуглекислого барію для інтенсифікації процесу і 3...5 % $CaCO_3$ для запобігання спіканню частинок карбюризатору. Деталі, які підлягають цементації, та карбюризатор упаковують у контейнер (сталевий ящик) і нагрівають у печі до 910...930 °С. Під час нагрівання вугілля взаємодіє з киснем залишкового повітря за реакцією

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO.$$

Оксид вуглецю утворюється також за реакцією

$$BaCO_3 + C \rightarrow BaO + 2CO.$$

На поверхні деталі відбувається ведучий процес цементації – реакція диспропорціювання

$$2CO \rightarrow CO_2 + C,$$

завдяки якій активний вуглець адсорбується насичуваною поверхнею, що перебуває в аустенітному стані, а $CO_2$ взаємодіє з вуглецем та утворює нові порції CO. Таким чином, у результаті оборотної реакції диспропорціювання вуглець переноситься на насичувану поверхню.

При газовій цементації як карбюризатор використовують розріджений природний газ (складається майже повністю з метану), контрольовані

середовища, які отримують у спеціальних генераторах, а також рідкі вуглеводневі сполуки (гас, бензол та ін.), їх краплями подають у герметичний робочий простір, де вони утворюють активне газове середовище. Головна ведуча реакція за наявності метану

$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C.$$

У ряді випадків за наявності CO можлива також реакція $2CO \rightarrow CO_2 + C$.

Зовнішня частина шару, яка після цементації містить більше 0,8 % вуглецю, має структуру заевтектоїдних сталей – перліт і вторинний цементит. Середня частина шару, яка має евтектоїдну концентрацію, складається з перліту. Далі в напрямку від середини концентрація вуглецю зменшується, структура відповідає доевтектоїдній сталі. Кількість перліту зменшується при наближенні до середини.

Ефективна товщина цементованого шару складає 0,5...1,8 мм, у деяких виняткових випадках – до 6 мм.

Структура після цементації крупнозерниста у зв'язку з тривалою витримкою при температурі цементації. Тривалість ізотермічної витримки при цементації залежить від заданої товщини шару, марки сталі та температури цементації. Середня швидкість цементації лежить у межах 0,04...0,96 мм/год.

Для важконавантажених цементованих деталей (наприклад, для зубчастих коліс) застосовують термічну обробку, яка складається з двох послідовних гартувань та низького відпуску.

## 16.3. Азотування сталі

*Азотуванням* називають процес дифузійного насичення азотом поверхні деталей. Його застосовують для підвищення зносостійкості та границь витривалості деталей машин (колінчасті вали, гільзи циліндрів, черв'яки, валики тощо).

До азотування деталі піддають гартуванню і високому відпуску (поліпшенню) та чистовій обробці. Після азотування деталі шліфують або полірують. Азотування проводять при температурі 500...600 °С у муфелях або контейнерах, через які пропускають аміак $NH_3$. На оброблюваній поверхні відбувається дисоціація $NH_3$ з утворенням іонів азоту. Вони адсорбуються поверхнею та дифундують у глиб металу:

$$NH_3 \rightarrow N + 3H.$$

Формування структури азотованої зони у вуглецевих сталях відбувається майже так, як при азотуванні заліза. Тому, користуючись діаграмою Fe–N, можна передбачити структуру азотованої низьковуглецевої сталі. При насиченні заліза азотом за температури нижче 590 °С спочатку утворюється $\alpha$-твердий розчин проникнення азоту в залізо, потім шар $\gamma'$-фази з ГЦК-ґрат-

ками і впорядкованим розміщенням атомів азоту в центрах елементарних комірок. Звичайно процес азотування завершується утворенням на поверхні шару ε-фази з ГЩУ-ґратками і впорядкованим розміщенням атомів у широкому інтервалі концентрацій азоту.

Під час азотування вуглецевих сталей зі збільшенням вмісту вуглецю зменшується швидкість дифузії азоту, можливе утворення карбонітридних фаз.

Твердість азотованого шару на залізі невелика, тому азотуванню піддають середньовуглецеві сталі, леговані Cr, Mo, V, Al, які набувають високих твердості і зносостійкості. У легованій сталі на поверхні утворюються леговані ε- і γ'-фази: (Fe, $M$)$_{2...3}$N і (Fe, $M$)$_4$N. Такі елементи, як Cr, Mo, V та інші, що розчиняються у фериті, підвищують розчинність азоту в α-фазі та утворюють спеціальні нітриди $M$N і $M_2$N.

Високі твердість і зносостійкість одержують після азотування легованої сталі 38Х2МЮА. Комплексне легування Cr, Al і Mo дає змогу підвищити твердість азотованого шару до 12000 HV. Азотування – тривала операція. Так, у процесі азотування сталі 38Х2МЮА дифузійну зону завтовшки близько 0,5 мм одержують при 500...520 °С за 55 год витримки.

Порівняно з цементованими азотовані шари легованих сталей мають більш високі твердість та зносостійкість. Азотування все ж застосовують рідше, ніж цементацію, через велику тривалість процесу та меншу товщину зміцненого шару, що обмежує контактні навантаження на поверхні деталі.

Для активації процесів у газовому середовищі і на насичуваній поверхні застосовують іонне азотування (азотування в плазмі жевріючого розряду). При цьому досягається значне скорочення тривалості процесу (в два-три рази) і підвищення якості азотованої зони. Останнім часом застосовують також іонну цементацію в середовищі вуглеводнів, роздріджених аргоном або азотом, що також скорочує тривалість процесу.

## 16.4. Одночасне насичення поверхні сталі вуглецем та азотом (нітроцементація)

У ряді випадків одночасне дифузійне насичення вуглецем та азотом має певні переваги. Наприклад, азот прискорює дифузію вуглецю, тому можна знизити температуру дифузійного насичення до 850 °С та отримати той самий результат, що й при цементації. У цьому випадку зменшується ріст зерен аустеніту, а наступне гартування можна здійснювати відразу ж після охолодження. Такий процес називається *нітроцементацією*, бо вихідне середовище являє собою суміш цементувального газу з 3...5 % аміаку, а в дифузійній зоні утворюються карбонітриди. Нітроцементований шар має добру корозіє- та зносостійкість.

Нітроцементацію широко застосовують на автомобільних та тракторних заводах для зміцнення поверхонь деталей, які не шліфуються.

Одночасне насичення сталі вуглецем та азотом проводять при температурі 820...880 °С у розплавлених солях, які містять ціанистий натрій. Такий процес називається *ціануванням*. У ванні, яка містить 20...25 % NaCN, 25...50 % NaCl і 25...50 % $Na_2CO_3$, за 1 год витримки утворюється дифузійний шар завтовшки близько 0,3 мм, який після гартування з ванни і відпуску при 180...200 °С має твердість 58...62 HRC. Суттєвий недолік ціанування – отруйність ціанистих солей, що потребує додаткових заходів з охорони праці та навколишнього середовища. У зв'язку з цим розроблено низькотемпературні процеси насичення азотом та вуглецем у розплавах солей – ціанатів та карбонатів.

# *Частина 2.* СПЕЦІАЛЬНІ СТАЛІ ТА СПЛАВИ ДЛЯ КОНСТРУКЦІЙ СУДНОВОГО Й ЕНЕРГЕТИЧНОГО МАШИНОБУДУВАННЯ

## 1. ВИДИ КОРОЗІЙНИХ РУЙНУВАНЬ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ КОНСТРУКЦІЙ

Конструкційні матеріали при експлуатації в корозійному середовищі повинні мати не тільки певні механічні властивості, але й високу корозійну стійкість. Процесу корозії найбільш піддані метали та сплави, що пояснюється їх великою хімічною активністю і високою електропровідністю.

Корозією металів називають мимовільне руйнування металевих матеріалів унаслідок хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Корозійностійкі – це метали і сплави, що чинять опір корозійній дії середовища, тобто процес корозії в них розвивається з малою швидкістю. Визначають два види корозії: електрохімічну і хімічну.

### 1.1. Електрохімічна корозія

Цей вид корозії розвивається в рідких електролітах: вологих атмосфері та ґрунті; морській і річковій воді; водяних розчинах солей, лугів і кислот. При електрохімічній корозії виникає корозійний струм і відбувається розчинення металу внаслідок електрохімічної взаємодії з електролітом.

Поверхня металу в електроліті електрохімічно неоднорідна, що призводить до утворення мікрогальванічного корозійного елемента (рис. 1.1). На одних ділянках поверхні, що мають назву анодів, перебігає реакція (1.1); на інших, що мають назву катодів, – реакції (1.2) або (1.3):

$$Me \leftrightarrow Me^{n+} + ne; \qquad (1.1)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-; \qquad (1.2)$$

$$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2. \qquad (1.3)$$

Доки корозійний елемент розімкнений, на анодних і катодних ділянках реакції в прямому та зворотному напрямках проходять з однаковою швидкістю – оборотно. Зміна термодинамічного потенціалу цих реакцій $\Delta G_T$ визначає *оборотний електродний потенціал* $V_{об}$, який залежить від характеру електроліту та температури. Його розраховують за термодинамічними функціями. Для порівняльної оцінки електрохімічної стабільності металів використовують *стандартний оборотний електродний потенціал* $V^0_{об}$, розрахований для температури 25 °С й активності (концентрації) власних іонів у водяному розчині, що дорівнює одиниці. Нижче наведені значення $V^0_{об}$ для деяких елементів:

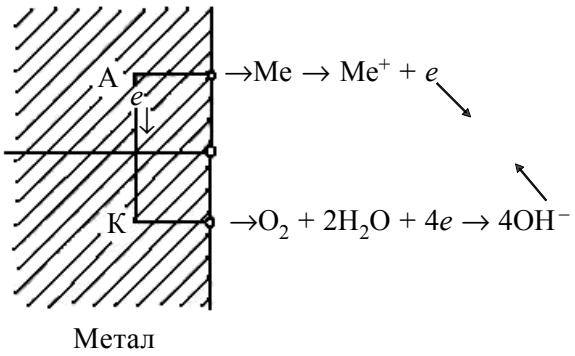



Рис. 1.1. Схема корозійного елемента

| Іон | $Al^{3+}$ | $Zn^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Sn^{2+}$ | $H^+$ | $Cu^+$ | $Ag^+$ | $Pt^{2+}$ | $Au^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V^0_{об}$, В | –1,63 | –0,76 | –0,44 | –0,14 | 0 | +0,52 | +0,80 | +1,19 | +1,68 |

У замкнутому корозійному елементі швидкості реакції в прямому і зворотному напрямках стають неоднаковими. Реакція на аноді проходить переважно в напрямку іонізації металу, а на катоді – в напрямку відновлення $H^+$ або $O_2$. Виникає корозійний струм унаслідок переміщення електронів у металі та іонів в електроліті. Під впливом цього струму на аноді та катоді встановлюються *необоротні електродні потенціали* $V_н$, які визначаються експериментально. У порівнянні з оборотними вони менш негативні для анода і менш позитивні для катода.

Різниця значень оборотного й необоротного потенціалів пропорційна величині струму в корозійному елементі. Коефіцієнти пропорційності $P_а$ і $P_к$ називають поляризовністю:

$$V^а_{об} - V^а_н = P_а I; \tag{1.4}$$

$$V^к_{об} - V^к_н = P_к I. \tag{1.5}$$

Анодну $P_а$ і катодну $P_к$ поляризовність металу в електроліті визначають також експериментально.

Деякі метали за певних умов корозії мають більшу анодну поляризовність $P_а$ і їх називають *пасивувальними*.

Значення корозійного струму $I$, що встановлюється в корозійному елементі та визначає швидкість корозії, виражається формулою

$$I = \frac{V_{об}^{к} - V_{н}^{а}}{R + P_а + P_к}, \qquad (1.6)$$

де $R$ – омічний опір корозійного елемента.

Наведена формула використовується для якісної оцінки і виявлення контролюючого фактора, що визначає корозійну стійкість металу. Кількісну оцінку одержують експериментально в умовах, максимально наближених до експлуатаційних.

Оборотний потенціал можливих катодних реакцій $V_{об}^{к}$, що впливає на величину корозійного струму і швидкість корозії, більше оборотного потенціалу металу та залежить тільки від складу електроліту й фізичних умов, в яких перебігає процес корозії. Склад електроліту визначається співвідношенням концентрації іонів $H^+$ і $OH^-$. Якщо концентрація іонів $H^+$ менше від концентрації іонів $OH^-$, середовище називають *лужним*; при рівності концентрацій – *нейтральним*, а якщо більше концентрація іонів $H^+$, середовище називають *кислим*.

При корозії в нейтральних середовищах (вологе повітря, річкова або морська вода), а також у лужному середовищі катодний процес для більшості металів проходить за реакцією (1.2). При корозії в кислотах катодний процес зазвичай перебігає за реакцією (1.3). Оборотні потенціали реакцій (1.2) і (1.3) при нормальному тиску повітря над електролітом і температурі 25 °С у нейтральному середовищі становлять відповідно + 0,81 та – 0,42В.

В окиснювальних кислотах у катодному процесі крім іонів $H^+$ беруть участь аніони кислоти.

Хімічний склад і структура металів, як і склад електроліту, визначають усі інші електрохімічні параметри корозії (див. (1.6)). У деяких випадках вдається виявити параметр, що впливає на корозійний струм і стійкість у конкретних умовах корозії.

Хімічний склад технічно чистих металів і сплавів визначає електродний потенціал металу $V_{об}^{а}$. Корозійна стійкість буде тим більше, чим менша різниця між $V_{об}^{к}$ можливої катодної реакції та $V_{об}^{а}$ для конкретних умов корозії. Саме тому електропозитивні метали досить корозійностійкі. Хімічний склад поверхні, що піддана корозії, визначає поляризацію анода $P_а$ і катода $P_к$. Обидві характеристики зменшуються зі збільшенням площі анода та катода.

Фазовий склад та структура при тому ж хімічному складі сплаву впливають на всі перераховані електрохімічні параметри. Можливість зміни струк-

тури термічною обробкою варто розглядати як резерв поліпшення корозійної стійкості металів і сплавів при електрохімічній корозії. Така можливість практично відсутня при хімічній корозії.

Однофазні структури більш корозійностійкі, ніж багатофазні, тому що анодами в них є дефектні ділянки кристалів (високо- і малокутові границі, дислокації), електродний потенціал яких занижений. При корозії руйнуються лише анодні ділянки. Площа анодів у металах і в однофазних сплавах невелика. Це збільшує анодну поляризовність, але зменшує струм і швидкість корозії. Дрібнокристалічний полікристал піддається корозії швидше, ніж крупнокристалічний, і тим більше монокристал. Цим же пояснюється підвищена корозійна стійкість однофазних загартованих сталей і дюралюмінію у порівнянні з відпаленими та відпущеними багатофазними структурами, в яких площа анодної фази велика. У вуглецевих сталях найменшу корозійну стійкість має тростит. Корозійна стійкість багатофазних сплавів визначається насамперед електродними потенціалами основної та вторинної фаз.

Анодні вторинні фази не змінюють корозійну стійкість сплаву, тому що вони розчиняються на початку процесу корозії, і поверхня стає однофазною. Катодні вторинні фази, якщо анод не пасивується, найнебезпечніші, оскільки підсилюють анодне розчинення основної фази. Зі збільшенням дисперсності та площі катодних включень зменшується катодна поляризовність, а корозійний струм росте. Саме тому відпалений дюралюміній не характеризується корозійною стійкістю.

Катодні вторинні фази при пасивувальному аноді полегшують перехід у пасивний стан і тим самим підвищують корозійну стійкість. Відомо, що низьколеговані сталі при додатковому легуванні міддю, яка утворює на поверхні катодні виділення, отримують здатність пасивуватися на повітрі.

Омічний опір корозійного елемента малий, тому що метали та електроліти характеризуються високою електропровідністю. Крім того, анод безпосередньо контактує з катодом. Усе це пояснює схильність металів до електрохімічної корозії.

На корозійну стійкість металів впливають плівки продуктів корозії, що утворюються на поверхні корозії. Їхні захисні властивості проявляються у збільшенні омічного опору, анодної та катодної поляризовностей (див. (1.6)). Електроліт може розчиняти такі захисні плівки і тим самим погіршувати корозійну стійкість. Розчинність цих плівок у різних металів проявляється у різних електролітах.

Пасивувальні метали мають корозійну стійкість у нейтральних та кислих середовищах, що окиснюють, а також у лугах (за винятком алюмінію). Непасивувальні метали стійкі в нейтральних та лужних середовищах, а в кислих, особливо в тих, що окиснюють, – нестійкі. Металам білого кольору Zn, Sn, Pb властива корозійна стійкість у нейтральних середовищах та неокиснювальних кислотах.

Залежно від умов, у яких проходить процес корозії, електрохімічну коро-

зію називають *атмосферною*, *морською*, *ґрунтовою*, *кислотною*, *лужною*. За характером руйнування розрізняють *рівномірну* та *місцеву* корозію. Крім цього, для різних видів корозійного руйнування використовують ряд найменувань.

*Контактна корозія* – посилене корозійне руйнування більш електронегативного металу в контакті з більш електропозитивним.

*Кавітаційна корозія* – корозійне руйнування в результаті електрохімічного та ударного впливів електроліту при його русі з великою швидкістю.

*Міжкристалітна корозія* – крихке корозійне руйнування по границях кристалів, що виникає внаслідок структурних перетворень при експлуатації.

*Точкова корозія* – місцевий вид корозійного руйнування в електрохімічно неоднорідному корозійному середовищі.

*Корозійна витривалість* – корозійне руйнування під впливом циклічних навантажень і електрохімічної дії середовища. Границя витривалості металів у корозійному середовищі зменшується, тому що під впливом напружень розтягнення в корені тріщини виникає активний анод. Подальше збільшення тріщини відбувається унаслідок зовнішніх навантажень, а також електрохімічного розчинення металу в корені тріщини.

*Корозійне розтріскування* – корозійне руйнування від електрохімічної дії середовища та напружень розтягнення, що виникають при механічній обробці металу або в результаті насичення воднем при обробці та експлуатації.

Швидкість рівномірної корозії визначають питомою втратою маси в одиницю часу, мг/(м$^2$·с), або зменшенням розміру за певний період часу, мкм/рік. При місцевій корозії ступінь корозійного руйнування оцінюють за інтенсивністю зміни фізико-механічних властивостей.

У тих випадках, коли оборотний електродний потенціал у заданих умовах корозії $V_{\text{об}}^{\text{а}}$ близький до оборотного потенціалу катодної реакції $V_{\text{об}}^{\text{к}}$, корозійний струм малий, і метал має високу корозійну стійкість (див. (1.6)).

Із цієї причини електропозитивним металам Au, Pt, Ag, Cu, а також Sn і Pb, потенціал яких має невеликі електронегативні значення, властива корозійна стійкість у багатьох середовищах; Au, Pt, Ag – у всіх середовищах, крім деяких концентрованих кислот, що окиснюють. Метали Cu, Sn, Pb використовують у вологій атмосфері, морській воді та багатьох органічних кислотах.

*Мідні сплави*, до складу яких входять електронегативні метали, мають високу корозійну стійкість в умовах рівномірної атмосферної та морської корозії. Це є результатом того, що легуючі метали, розчиняючись у міді, не змінюють потенціалу основного металу.

Бронзи й латуні не піддаються кавітаційній корозії, що руйнує підводну частину швидкохідних річкових і морських суден; зберігають високу витривалість у річковій та морській воді. Підводна частина суден і морських споруджень не обростає морськими організмами через токсичність міді. Усе це сприяє широкому застосуванню мідних сплавів у суднобудуванні.

Електродний потенціал мідного сплаву можна підвищити, а швидкість корозії зменшити шляхом легування більш благородним металом, наприклад золотом (рис. 1.2). Об'ємне легування золотом дозволяє одержувати сплави з однофазною структурою твердого розчину. При певних концентраціях електродний потенціал, як і швидкість корозії, змінюється стрибкоподібно. При вмісті золота в сплаві понад 25 % швидкість корозії у воді стає рівною швидкості корозії чистого золота.

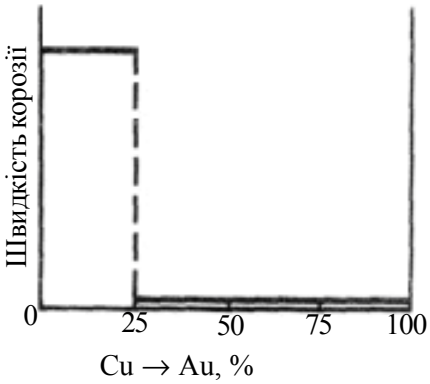



Рис. 1.2. Вплив хімічного складу сплавів Cu–Au на швидкість корозії у воді

Незважаючи на значний негативний оборотний електродний потенціал металу, внаслідок великої анодної поляризації $P_a$ у корозійному елементі встановлюється невеликий корозійний струм, і метал руйнується з дуже малою швидкістю (див. (1.6)). Пасивний стан пов'язують з утворенням на поверхні захисних плівок.

Здатність переходу до пасивного стану властива багатьом технічним металам. Для більшості металів пасивність наступає в окиснювальних (кисневмісних) середовищах і навіть мимовільно на повітрі. Найбільшою схильністю до самопасивування на повітрі характеризуються титан, алюміній і хром. Пасивний стан у них зберігається в багатьох середовищах, але зникає в середовищах, що містять у собі мало кисню та багато іонів хлору (вологі погано аеровані ґрунти, морська вода, кислоти, що не окиснюють).

*Титан* у пасивованому стані за своєю корозійною стійкістю поступається тільки золоту і платині.

Метали, схильні до пасивування, використовують як легуючі елементи в сплавах. При певному їхньому вмісті сплав набуває схильність до пасивування. До таких металів належать хромисті, хромонікелеві та хромомарганцеві корозійностійкі сталі.

При об'ємному або поверхневому легуванні хромом (більше 12,5 %) залізо, а також сталь стають пасивними; корозійний струм і швидкість корозії різко знижуються (рис. 1.3). При вмісті понад 17 % Cr низьковуглецеві сталі набувають однофазну феритну структуру. Це збільшує корозійну стійкість сталі, але виключає можливість її зміцнення термічною обробкою.

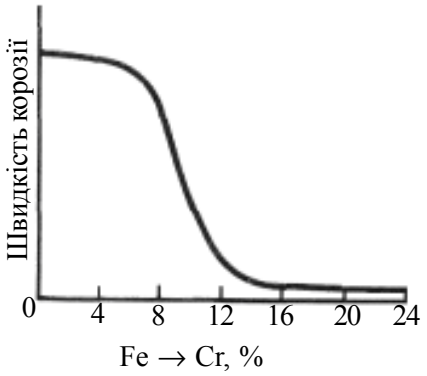



Рис. 1.3. Вплив хімічного складу сплавів Fe–Cr на швидкість корозії у воді

Додаткове легування нікелем або марганцем таких високохромистих сталей дозволяє одержувати в результаті термічної обробки однофазну аустенітну структуру високої корозійної стійкості з підвищеною міцністю та гарною технологічністю. Крім цього, хромисті та хромонікелеві сталі мають високу корозійну витривалість, тому використовуються для циклічно навантажених деталей машин і приладів, що працюють у корозійному середовищі.

*Хромисті сталі* – корозійностійкі при температурі не вище 30 °С у вологій атмосфері повітря, водопровідній і річковій воді, в азотній і багатьох органічних кислотах. У морській воді вони піддаються корозійному розтріскуванню.

Структура та властивості хромистих сталей залежать від кількості хрому і вуглецю. Усі хромисті сталі, в яких хрому більше 12,5 %, корозійностійкі. При вмісті хрому 13, 17 і 25 % сталі є не тільки корозійностійкими, але й жаростійкими. Сталі, що містять у собі 13 % Cr, при нагріванні та охолодженні зазнають фазового перетворення $\gamma \leftrightarrow \alpha$ і тому можуть зміцнюватися шляхом термічної обробки, не втрачаючи корозійної стійкості. Міцність після гартування та відпуску тим більше, чим більше в сталі вуглецю. При відпуску збідніння твердого розчину хромом невелике, тому корозійна стійкість залишається високою.

Сталі 12Х13 і 20Х13 добре зварюються, у відпаленому стані пластичні, мають підвищену ударну в'язкість і можуть піддаватися холодній обробці тиском. Сталі 30Х13 та 40Х13 менш пластичні, піддаються тільки гарячій обробці тиском; при зварюванні вони дають тріщини.

Сталь 12Х13 використовують у виробах, виготовлених штампуванням і зварюванням: лопатки гідравлічних турбін, ємності, арматура. Сталі 20Х13 та 30Х13 застосовуються після термічного поліпшення для деталей машин і приладів (шестірні, вали, пружини), що працюють при великих циклічних навантаженнях у корозійному середовищі. Заевтектоїдна сталь 40Х13 за своїми властивостями відповідає інструментальним сталям. Вона придатна для виготовлення різального інструмента, а також шарикопідшипників, що працюють у корозійних середовищах.

*Хромонікелеві корозійностійкі сталі* аустенітного класу використовують у тих же середовищах, що хромисті сталі, а також при нагріванні. У малорухомій морській воді вони піддаються точковій корозії, що усувається додатковим легуванням молібденом. Великою перевагою хромонікелевих сталей аустенітного класу є висока технологічність відносно обробки тиском і зварюванням, що визначило можливість використання їх як конструкційного матеріалу. У водяній парі при значному тиску і підвищених температурах хромонікелеві сталі піддаються корозійному розтріскуванню.

Структура хромонікелевих сталей залежить від вмісту вуглецю, хрому та нікелю (рис. 1.4). Сталь із вмістом вуглецю 0,1 % при повільному охолодженні набуває багатофазну структуру аустеніту з невеликою кількістю фериту і карбідів А + Ф + К. Така багатофазна структура не забезпечує гарну корозій-

ну стійкість і пластичність. І те й інше можна одержати гартуванням сталі з однофазної аустенітної області. Швидке охолодження у воді фіксує структуру, яка була при нагріванні, тому що поліморфне перетворення не встигає пройти, а надлишкові фази виділитися.

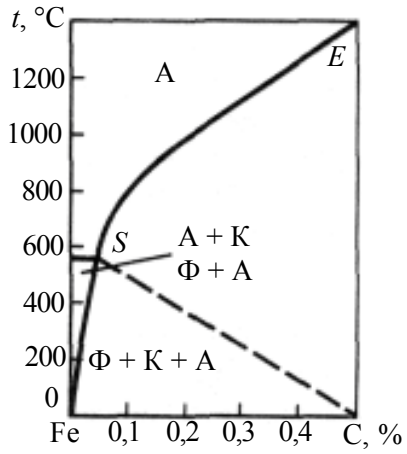



Рис. 1.4. Діаграма стану хромонікелевих сталей (18 % Cr і 10 % Ni)

Однофазний загартований стан, при якому весь хром перебуває у твердому розчині, забезпечує сталі максимальну корозійну стійкість в окиснювальних середовищах. Така структура надає сталям найкращу пластичність ($\sigma_в$ = 500…600 МПа, $\delta$ = 35…45 %), що дозволяє піддавати їх холодній пластичній деформації, у процесі якої вони добре наклепуються і зміцнюються, трохи втрачаючи при цьому корозійну стійкість (рис. 1.5).

При нагріванні загартованої сталі аустеніт розпадається з виділенням дрібнодисперсних карбідів хрому по границях зерен, у результаті чого вони збіднюються хромом. При суцільному збіднінні границі стають анодами. Корозійне руйнування набуває небезпечний міжкристалічний характер. Схильність до міжкристалічної корозії (МКК) аустенітних сталей проявляється після нагріву при визначених температурах та витримках у процесі обробки чи в умовах експлуатації.

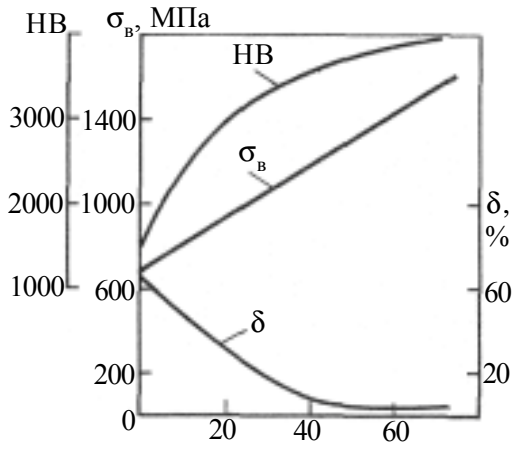



Рис. 1.5. Вплив пластичної деформації на механічні властивості сталі 12Х18Н10Т

Для захисту від схильності до МКК необхідно запобігати виділенню хрому з аустеніту. Із цією метою зменшують вміст вуглецю у сталі або вводять сильніший карбідоутворюючий елемент, що зв'язує весь вуглець у карбіди, а хром лишається у твердому розчині. До таких елементів належить титан, вміст якого повинен більше ніж у 5 разів перевищувати вміст вуглецю, а також ніобій. Сталі 04Х18Н10, 08Х18Н10 та 12Х18Н10Т унаслідок малого вмісту вуглецю або додаткового легування титаном не схильні до МКК. Їх називають *стабілізованими.* Сталі, які не містять у собі титан, схильні до такої корозії.

Сталь 17Х18Н9 схильна до МКК, тому після загартування її не можна нагрівати вище 400 °С та зварювати. Ці сталі постачають у загартованому, а також наклепаному стані з $\sigma_в$ = 1000…1200 МПа і $\delta$ = 20…10 %.

Більш дешевими є корозійностійкі аустенітні сталі, в яких дефіцитний нікель частково або повністю замінений марганцем і азотом. При гартуванні здобувають однофазну аустенітну структуру і не поступаються за корозійною стійкістю хромонікелевим сталям.

Аустенітні хромонікелеві та хромомарганцеві сталі широко використовуються у конструкціях, виготовлених з листової сталі штампуванням і зварюванням (вакуумні камери, оболонки, ємності, трубопроводи і т. п.), у літако-, машино-, приладо- та суднобудуванні, хімічній промисловості й т. ін.

## 1.2. Хімічна корозія

Конструкційні металеві матеріали в процесі обробки та експлуатації при нагріванні в корозійно-активних середовищах піддаються хімічній корозії та руйнуванню. Вона розвивається в сухих газах або рідких неелектролітах. У більшості випадків це кисневмісні гази: сухе повітря, вуглекислий газ, суха водяна пара і чистий кисень. Тому при хімічній корозії поверхня металу окиснюється. Здатність металу чинити опір корозійному впливу газу при високих температурах називають *жаростійкістю*.

Окиснювання складається з декількох послідовних етапів. Першим з них є адсорбція молекул кисню з газової фази поверхневими атомами металу. При адсорбції виділяється теплота, що викликає дисоціацію молекул кисню на атоми. Цей процес супроводжується перерозподілом електронів та іонізацією атомів: поверхневі атоми металу окиснюються – втрачають електрони (1.7); атоми кисню відновлюються – захоплюють електрони (1.8):

$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2e; \tag{1.7}$$

$$O + 2e \rightarrow O^{2-}; \tag{1.8}$$

$$Me^{2+} + O^{2-} \rightarrow MeO. \tag{1.9}$$

Процес окиснювання закінчується хімічною взаємодією іонів (1.9) з утворенням на поверхні кристалічних продуктів хімічної реакції, які утрудняють подальше окиснювання, виконуючи тим самим захисну дію. Можливість мимовільного окиснювання визначається знаком зміни стандартного термодинамічного потенціалу реакції (1.9) при даній температурі (хімічна спорідненість до кисню) $\Delta G_T^0$. Якщо $\Delta G_T^0 < 0$, окиснювання можливе.

З наведених нижче значень $\Delta G_T^0$ видно, що золото й срібло при кімнатній температурі не окиснюються. У сплавах, що містять у собі хром і нікель, більш

імовірне утворення оксидів хрому:

| Оксид | $Au_2O$ | $Ag_2O$ | NiO | $Cr_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta G^0_{298}$, кДж/моль | + 3 | + 1,2 | – 24,1 | – 40,5 |

Швидкість окиснення залежить від захисних властивостей поверхневих оксидів, що утворилися. Захисні властивості мають тільки щільні оксиди, коефіцієнт об'єму φ яких у межах 1,0…2,5 (φ дорівнює відношенню об'ємів моля оксиду до грам-атома металу).

При $\varphi < 1$ оксид пухкий, а тому доступ кисню до поверхні металу залишається вільним. При $\varphi > 2{,}5$ оксид під впливом великих внутрішніх напружень, що виникають унаслідок великої різниці об'ємів оксиду й металу, розтріскується й обсипається з поверхні металу, що знову окиснюється.

Оксидні плівки, що утворюються на поверхні металу при температурі 25 °С, називають *природними*. Вони мають дуже гарні захисні властивості, незважаючи на малу товщину (3…10 нм). Ці не видимі оком щільні плівки покривають поверхню металу суцільним шаром. Кристалографічна ґратка таких оксидів подібна до ґратки металу.

При нагріванні збільшується товщина оксиду й змінюється його кристалографічна структура: ґратка оксиду, що безпосередньо прилягає до металу, відрізняється від ґратки металу, але вони мають розмірну й структурну відповідність. При віддаленні від поверхні металу кристалографічна структура оксиду все більше відрізняється від ґратки металу й на зовнішній поверхні наближається до ґратки компактного оксиду. Оксиди металів являють собою проміжні фази з іонним типом зв'язку. У порівнянні зі стехіометричним складом, що відображає хімічна формула, у ґратці оксидів може бути надлишок іонів металу або кисню. Таким чином, кристалографічна ґратка оксидів змінного складу дефектна: чим більше вакансій або міжвузлових іонів, тим більше дефектність і гірше захисні властивості оксидів. Винятком є оксиди CuO й $Cr_2O_3$, які практично бездефектні, а тому мають гарні захисні властивості.

У *пухких* оксидах переміщення іонів кисню до поверхні металу відбувається полегшено, тому швидкість окиснювання велика. У *щільних* оксидах переміщення іонів металу утруднене й залежно від температури окиснювання забезпечується різними фізичними процесами (рис. 1.6). При невисоких температурах іони мігрують під впливом електричного поля, що виникло через переміщення електронів від внутрішньої поверхні оксиду до зовнішньої. При підвищених температурах міграція іонів забезпечується дифузією внаслідок різниці в концентрації іонів металу на внутрішній $C$ і зовнішній $C_0$ поверхнях. Швидкість окиснювання в цьому випадку трохи більша, ніж при міграції, але також невелика в порівнянні зі швидкістю окиснювання пухких

оксидів. Вона описується рівнянням

$$dh/d\tau = (dh/d\tau)_0 \exp(-E/(RT)), \qquad (1.10)$$

де $R$ – універсальна газова стала.

Температурні залежності швидкості окиснювання металу визначають експериментально в умовах, максимально наближених до експлуатаційних. За ними оцінюють жаростійкість металу й температуру експлуатації. Обидві характеристики визначають можливість використання металу при заданій робочій температурі й тривалості експлуатації.

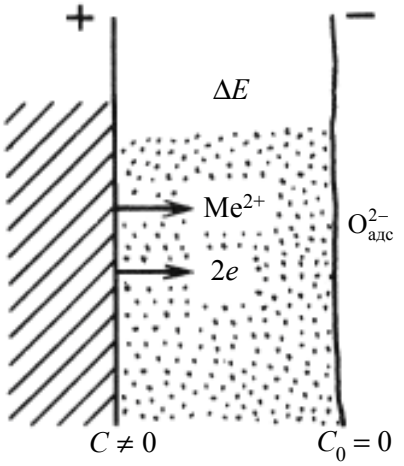



Рис. 1.6. Схема росту щільних оксидів

Жаростійкість металу залежить від багатьох зовнішніх і внутрішніх факторів. До *зовнішніх* належать температура, склад газового середовища, швидкість його руху, парціальний тиск окисника. Підвищення температури й швидкості руху газової фази збільшує швидкість окиснювання. Зміна парціального тиску кисню здійснює більш складний вплив, його ж зростання прискорює процес корозії металів, що утворюють пухкі оксиди, а також щільні оксиди з великим надлишком кисню. Корозію заліза підсилює наявність у газовій фазі $H_2O$ і сірчистих газів.

*Внутрішніми* факторами є хімічний склад металу, структура й чистота обробки поверхні. Найбільше впливає хімічний склад металу, що визначає кристалічну структуру й захисні властивості оксиду. Поліровані поверхні окиснюються повільніше, оскільки оксиди мають рівномірну товщину й тому більш міцно зчеплені з поверхнею металу.

Оксиди тугоплавких металів щільні, але їхні захисні властивості погіршуються при нагріванні вище 550 °С. Це пояснюється тим, що оксиди Nb, Ta, Mo, W мають $\varphi > 2{,}5$, тому виникають великі внутрішні напруження, які їх руйнують. Крім цього, оксиди Mo й W мають низькі температури сублімації й при нагріванні випаровуються. Оксиди Ti й Zr, що утворюються при нагріванні, втрачають кисень унаслідок його великої розчинності в металі й не захищають від подальшого окиснювання. Це явище називають *деградацією оксиду*. При високих температурах і тривалих витримках оксид стає навіть пухким. Оксид цирконію в цьому випадку змінює фарбування: з білого він стає чорним.

*Титанові сплави* поглинають кисень більш активно, ніж йодидний титан, тому захисні оксиди на поверхні не утворюються, і жаростійкість титану при легуванні не поліпшується ні для $\alpha$-сплавів, ні для $(\alpha + \beta)$-сплавів.

Для тугоплавких металів швидкість окиснювання в повітрі при 700…800 °С знаходиться в межах $10^1$…$10^3$ г/(м$^2$·год). Низька жаростійкість *тугоплавких металів* Mo, W, Ta, Nb створює великі утруднення при використанні їх як жароміцних матеріалів. Об'ємне легування тугоплавких металів не приводить до підвищення жаростійкості, хоча для підвищення жароміцності воно може бути ефективним. Високої жаростійкості можна домогтися, використовуючи жаростійкі тугоплавкі покриття.

Метали групи Cu, Fe, Ni, Co при температурах 500…600 °С окиснюються в повітрі зі швидкістю $10^{-3}$…$10^{-1}$ г/(м$^2$·год), а при температурах 700…800 °С – від $10^1$ до 1 г/(м$^2$·год). Відносно великі швидкості окиснювання у металів цієї групи пов'язують з великою дефектністю оксидів, що утворюються при нагріванні.

У процесі окиснювання заліза і сталі на поверхні утворюються кілька оксидів, у яких хімічний склад, кристалографічна структура й захисні властивості різні.

До 560 °С окиснювання проходить повільніше, тому що на поверхні утворюються $Fe_3O_4$ і $Fe_2O_3$ з гарними захисними властивостями. При подальшому нагріванні ці оксиди внаслідок великого коефіцієнта об'єму розтріскуються. Єдиним захисним оксидом стає FeO з гіршими захисними властивостями. Саме із цієї причини граничнодопустима робоча температура нагрівання на повітрі для чистого заліза становить 560 °С. Завдяки легуванню цю температуру вдається підвищити до 1000…1200 °С.

Метали групи Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be мають добру жаростійкість. Швидкість окиснювання на повітрі в інтервалі температур 400…600 °С менше $10^{-6}$ г/(м$^2$·год), а в інтервалі температур 700…800 °С становить $10^{-4}$…$10^{-3}$ г/(м$^2$·год). Метали цієї групи поряд з кремнієм використовують при жаростійкому легуванні.

Основною вимогою до всіх елементів при жаростійкому легуванні є більша хімічна спорідненість з киснем, ніж з основним металом. Тільки в цьому випадку легуючий елемент може позитивно впливати на жаростійкість.

Добру жаростійкість високолегованих сталей і сплавів пояснюють тим, що легуючий елемент утворює *власний оксид* $B_mO_n$, який має кращі захисні властивості, ніж оксид основного металу $A_mO_n$. Для утворення оксиду легуючого елемента останній повинен не тільки мати більшу хімічну спорідненість з киснем, а його кількість і дифузійна рухливість повинні забезпечити утворення оксиду на всій окиснюваній поверхні. Оксид легуючого елемента повинен бути щільним, не розтріскуватися, мати малу електричну провідність, високі температури сублімації та плавлення, не утворювати легкоплавких евтектик і власних фаз.

Висока жаростійкість високолегованих сталей і сплавів на основі перехідних металів пов'язана з утворенням *подвійних оксидів* $AO{\cdot}A_2O_3$, які мають кристалічну ґратку типу шпінелі. У вузлах ґратки розташовані іони кисню; іони дво- і тривалентного металів, що мають менший іонний радіус, займа-

ють міжвузлові пори. Змінний склад оксиду пояснюється наявністю вакантних міжвузлових пор, за якими і відбувається дифузія іонів металів. Високі захисні властивості подвійних оксидів пов'язують з великою щільністю пакування й малим параметром кристалічної ґратки. Іони легуючого елемента частково або повністю замінюють іони металу. Така заміна зменшує коефіцієнт дифузії та електричну провідність, тим самим поліпшуючи захисні властивості оксиду.

Жаростійкість *заліза* й *сталі* можна підвищити легуванням хромом, алюмінієм і кремнієм. Найбільше поширення при об'ємному й поверхневому легуванні заліза та сталей одержав хром, вміст якого складає до 30 %. Зі збільшенням вмісту хрому в сталі, а також з підвищенням температури, витримки й зменшенням парціального тиску окисника вміст хрому в оксиді росте. Леговані оксиди заліза заміняються оксидами хрому, що веде до підвищення жаростійкості. Низьковуглецева сталь при великому вмісті хрому отримує однофазну феритну структуру. У процесі тривалої роботи при високих температурах кристали фериту збільшуються, що супроводжується зниженням опору ударним навантаженням – знижується ударна в'язкість. Для запобігання такого окрихчення сталь додатково легують карбідоутворюючими елементами (наприклад, титаном). Карбіди утруднюють ріст зерна фериту.

Сталі 08Х17Т і 15Х25Т феритного класу (в структурі переважає ферит) нежароміцні, тому їх використовують у виробах, що не зазнають великих навантажень, особливо ударних. Сталі 20Х23Н18 і 20Х25Н20С2 аустенітного класу не тільки жаростійкі, але й жароміцні. У них вміст алюмінію й кремнію на відміну від хрому обмежують, оскільки ці елементи окрихчують сталь і погіршують технологічні властивості при обробці тиском та зварюваність. Цей недолік можна усунути, якщо їх уводити разом із хромом або використовувати при поверхневому легуванні. Жаростійкі сталі Х13Ю4 і Х23Ю5Т, леговані хромом й алюмінієм, як і сплав Х20Н80, використовують як матеріали з підвищеним електричним опором.

## 1.3. Розчинення твердих металів рідкими

Взаємодія конструкційних матеріалів з рідкими металами в атомних реакторах залежить від багатьох факторів. До основних факторів належать: температура, час, наявність неметалічних домішок у рідкому металі, хімічний і фазовий склад твердого металу, механічні навантаження. Процес взаємодії полягає в розчиненні твердого металу в рідкому, переміщенні мас конструкційного матеріалу, проникненні рідкого металу в твердий. Розвиток цих процесів призводить до погіршення властивостей матеріалів, зменшення перерізу стінок рідкометалічних трактів, втрати рідкого металу крізь оболонки без порушення їх щільності, а також до порушення працездатності рідкометалічної системи в цілому.

Робота рідкометалічних систем атомного реактора проходить при двох основних режимах, які у значній мірі визначають характер протікання корозійних процесів. При використанні рідкого літію або літієвмісного розплаву тільки як тритійвідтворюючий матеріал рідкометалічна система буде функціонувати практично в статичних ізотермічних умовах. У разі використання рідкого металу як теплоносія специфічною особливістю буде наявність у системі градієнта температури і примусового або природного переміщення рідкого металу.

Фундаментальним процесом корозійної взаємодії конструкційних матеріалів з рідкими металами, який визначає характер та ступінь їх розвитку, є розчинення твердого металу в рідкому, яке складається з двох стадій. По-перше, має місце поверхнева реакція, при якій руйнуються металічні зв'язки атомів поверхні твердого металу з атомами твердої фази та утворюються металічні зв'язки розчинених атомів з атомами металу-розчинника. По-друге, проходить дифузія розчинених атомів в об'єм рідкого металу внаслідок дії градієнта концентрації або, в загальному випадку, хімічного потенціалу.

Процес розчинення характеризується двома параметрами. Це стала швидкості розчинення і розчинність – концентрація насичення твердого металу в рідкому. Швидкість розчинення в цілому визначається швидкістю переходу атомів у помежовий шар або швидкістю їх дифузії в рідкому металі. Тобто режим розчинення носить кінетичний або дифузійний характер.

У загальному випадку швидкість розчинення відповідає рівнянню Щукарьова–Нерста

$$dC / d\tau = \alpha S V_{\text{р}}^{-1} (C_{\text{нас}} - C_V), \tag{1.11}$$

де $\tau$ – час; $\alpha$ – стала швидкості розчинення; $S$ – площа поверхні металу, який розчиняється і контактує з рідким розчином; $V_{\text{р}}$ – об'єм розчинника; $C_{\text{нас}}$ – рівноважна розчинність (концентрація насичення); $C_V$ – концентрація металу, що розчиняється в рідкому.

Інтегруючи рівняння (1.11), отримуємо загальний вигляд кінетичного рівняння розчинення:

$$C_V = C_{\text{нас}} \left[1 - \exp\left(-\alpha S V_{\text{р}}^{-1} \tau\right)\right] \tag{1.12}$$

та рівняння розрахунку сталої швидкості розчинення:

$$\alpha = \ln\left[C_{\text{нас}} (C_{\text{нас}} - C_V)^{-1}\right] V_{\text{р}} S^{-1} \tau^{-1}. \tag{1.13}$$

Для систем конструкційний матеріал–рідкий метал має місце дифузійний режим розчинення. Стала швидкості розчинення пов'язана з коефіцієнтом дифузії металу, який розчиняється в рідкому, $D$ і товщиною помежового

дифузійного шару $\delta_D$ наступним співвідношенням:

$$\alpha = \frac{D}{\delta_D}. \tag{1.14}$$

Об'єднуючи рівняння (1.12) та (1.14), отримуємо

$$C_V = C_{\text{нас}}\left[1 - \exp\left(-D\delta_D S V_{\text{р}}^{-1}\tau\right)\right]. \tag{1.15}$$

Це рівняння вказує на фактори, що впливають на кінетику процесу насичення рідкого металу твердим.

Коефіцієнти дифузії у рідких металах мають здебільшого значення $10^{-4}\ldots10^{-5}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$ і майже не залежать від системи твердий метал–рідкий метал, а також від температури.

Взаємодія на поверхні розділу твердої і рідкої фаз призводить до різниці в хімічному складі пристінного помежового шару та об'єму рідкої фази. У статичних ізотермічних умовах при відсутності переміщення рідкої фази вирівнювання її складу проходить в умовах повільної атомної дифузії. Сукупність процесів дифузії та переміщення розчиненої речовини внаслідок руху рідини визначається як конвективна дифузія.

При переміщенні рідини вздовж поверхні розділу з твердою фазою під впливом сил тертя утворюється помежовий шар, товщина якого залежить від в'язкості рідкого металу і швидкості його плину. В помежовому шарі дотична складова швидкості плину рідкого металу змінюється від максимальної на зовнішній його границі до нуля на поверхні твердого тіла. Безпосередньо прилеглі до поверхні твердого тіла кілька атомних шарів рідини не переміщуються відносно поверхні. Таким чином, у деякій частині помежового ламінарного шару дифузійні процеси визначають конвективну дифузію розчинених елементів. Ця частина помежового шару має назву дифузійного шару. Хоча у рідкометалічній системі дифузійний шар переважно займає незначну частину об'єму рідини, він має істотний вплив на процеси розчинення. Схема будови дифузійного шару наведена на рис. 1.7.

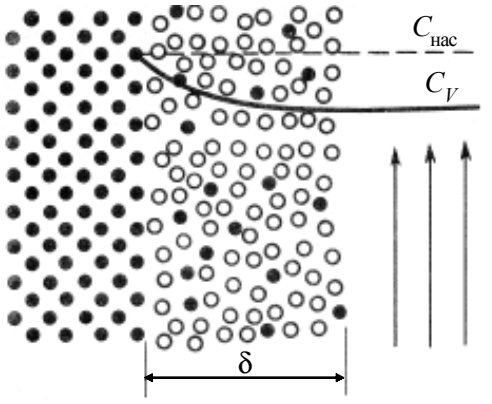



Рис. 1.7. Схема будови дифузійного шару в зоні розчинення рідкометалевої системи:
● – твердий метал; ○ – рідкий метал

Уявлення про переріз дифузійного шару $\delta_D$, як і про переріз ламінарного помежового шару $\delta_0$, є досить умовним.

Згідно з гідродинамікою залеж-

ність перерізу помежового шару від швидкості плину рідкого металу $w$ має вигляд

$$\delta = \alpha w^{-n}, \tag{1.16}$$

де $n$ – стала, що залежить від швидкості плину рідини.

Таким чином, чим більша швидкість плину рідкого металу, тим тонші дифузійний і помежовий шари і тим швидше протікають дифузійні процеси. При зміні режиму плину рідкого металу від ламінарного до турбулентного ламінарний помежовий шар зберігається при наявності турбулентного ядра потоку. Відповідно зберігається і дифузійний шар, але змінюється характер залежності його перерізу від швидкості потоку (для турбулентного плину в (1.16) $n = 1$, а для ламінарного – $n = 0{,}5$). Отже, якщо при ламінарному режимі обтікання розчинення матеріалу підлягає дифузійній кінетиці, то такий характер розчинення зберігається і при турбулентному режимі обтікання.

При зберіганні значень концентрації насичення твердого металу в рідкому швидкість розчинення збільшується в динамічних ізотермічних умовах порівняно зі статичними. Переміщення рідкого металу впливає на швидкість розчинення до деякого граничного значення швидкості плину, починаючи з якого дифузійний шар досягне деякого мінімального перерізу, і розчинення буде визначатися переходом атомів через міжфазну границю твердий метал–рідкий метал. Суттєву роль у кінетиці розчинення відіграє, як це випливає з (1.13), відношення об'єму рідкого металу до площі його контакту з твердим: $V_р/S$.

Другою характеристикою процесу розчинення є концентрація насичення твердого металу в рідкому (розчинність). Ця характеристика є важливим показником сумісності рідкометалічних середовищ із конструкційними матеріалами. Основою і найважливішими легуючими компонентами всіх конструкційних матеріалів, призначених для рідкометалічних систем атомних реакторів, є перехідні метали.

Як найперспективніші розглядаються матеріали наступних класів:

сталі аустенітного класу, включно з малонікелевими хромомарганцевими сталями;

хромисті сталі мартенситного і феритно-мартенситного класів;

високоміцні Fe–Cr–Ni-сплави з твердорозчинним зміцненням і дисперснозміцнені;

сплави тугоплавких металів W, Mo, Nb, V, Ti, Ta, найважливішими з яких вважаються сплави V, Nb, Mo.

До конструкційних матеріалів рідкометалічних систем атомних реакторів висуваються вимоги високої корозійної стійкості, теплопровідності, високих міцності й жароміцності, пластичності, технологічності, радіаційної стійкості, слабкої активації.

## 2. ВИСОКОЛЕГОВАНІ КОРОЗІЙНОСТІЙКІ ТА ЖАРОСТІЙКІ СТАЛІ. СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ

Сталь, стійку до газової корозії при високих температурах (понад 550 °С), називають *жаростійкою*. Сталі, стійкі до електрохімічної корозії, називають *корозійностійкими* (*неіржавіючими*). Підвищення стійкості сталі до корозії досягається введенням в неї елементів, які утворюють на поверхні щільні захисні плівки, міцно зв'язані з основним металом, та запобігають контакту між сталлю і зовнішнім агресивним середовищем, а також які підвищують електрохімічний потенціал у різних агресивних середовищах.

Підвищення жаростійкості досягається введенням у сталь головним чином хрому, а також алюмінію або кремнію, тобто елементів, що знаходяться в твердому розчині й таких, що утворюють у процесі нагрівання захисні плівки оксидів $(Cr, Fe)_2O_3$, $(Al, Fe)_2O_3$. Введення в сталь 5…8 % Cr підвищує окалиностійкість до 700…750 °С, збільшення вмісту Cr до 15…17 % робить сталь окалиностійкою до 950…1000 °С, а при введенні 25 % Cr сталь залишається окалиностійкою до 1100 °С. Легування сталей з 25 % Cr алюмінієм у кількості 5 % підвищує жаростійкість до 1300 °С, яка залежить головним чином від складу сталі та у меншій мірі від її структури. У зв'язку із цим жаростійкість феритних і аустенітних сталей при рівній кількості хрому практично однакова.

Вміст сталей, стійких до електрохімічної корозії, встановлюють залежно від середовища, для якого вони призначаються. Ці сталі можна поділити на два основні класи: хромові, які мають після охолоджування на повітрі феритну, мартенситно-феритну (фериту більше 10 %) або мартенситну структуру, і хромонікелеві, що мають аустенітну, аустенітно-мартенситну або аустенітно-феритну (фериту більше 10 %) структуру.

### 2.1. Хромові сталі

При введенні в сталь 12…14 % Cr її електрохімічний потенціал стає позитивним, і вона набуває стійкості до корозії в атмосферних умовах, слабких розчинах кислот і солей та інших агресивних середовищах. Сталі мартенситного класу, що містять у собі 13 % Cr і 0,2…0,4 % С, при охолоджуванні на повітрі мають структуру мартенситу, характеризуються підвищеною твердістю і застосовуються для виготовлення деталей, що працюють на знос, пружних елементів і ріжучого інструмента. Після термічної обробки сталі 20Х13, 30Х13 і 40Х13 мають приблизно однакову корозійну стійкість. Більш високу стійкість до корозії мають феритна сталь 08Х13 і феритно-мартенситна 12Х13. Такі сталі характеризуються меншою твердістю, але більш високою пластичністю і задовільною зварюваністю. Шліфування і полірування підвищують корозійну стійкість сталей з 13 % Cr, недоліком яких є низька стійкість до корозійного розтріскування і точкової корозії в середовищах, що містять іони хлору. Значно більш високу корозійну стійкість, у тому числі й під

напруженням, мають низьковуглецеві феритні сталі, що містять у собі 17…28 % Cr. Ці сталі застосовують головним чином для деталей, що працюють в окиснювальних середовищах (азотній кислоті), водних розчинах аміаку, сірководні та інших агресивних середовищах. Високохромові сталі, особливо з підвищеним вмістом вуглецю, азоту, кисню і фосфору, холодноламкі та схильні до зростання зерна при нагріві вище 850…900 °С.

Подрібнити зерно і підвищити пластичність термічною обробкою неможливо, оскільки сталі не зазнають $\alpha \leftrightarrow \gamma$-перетворення. Після високотемпературного нагріву, наприклад при зварюванні, феритні сталі набувають схильність до міжкристалітної корозії. Цей вид корозії пов'язаний зі збідненням твердого розчину хромом (нижче 12 %) в місцях, прилеглих до границь зерен, у результаті виділення карбідів $M_{23}C_6$. Для зниження схильності до МКК феритні сталі легують титаном. Титан, зв'язуючи вуглець у карбіди TiC, виключає можливість утворення карбідів хрому і збіднення ним фериту. Водночас титан затримує зростання зерен фериту. При нагріві до 550…850 °С можливе виділення $\alpha$-фази (FeCr), що підвищує твердість, але різко знижує пластичність, в'язкість і корозійну стійкість сталі. При температурах 350…540 °С у високохромистих сталях розвиваються процеси, що приводять до так званої 475-градусної крихкості, пов'язаної з упорядкуванням і розшаруванням $\alpha$-розчину в міжкристалічних об'ємах.

Відпал в інтервалі 560…800 °С (з урахуванням $T_{\min}$ = 475 °С при витримці та охолоджуванні) дозволяє усунути 475-градусну крихкість і зменшити схильність сталі до МКК.

При 740…800 °С відбувається коагуляція карбідів хрому, порушується суцільна сітка карбіду і вирівнюється концентрація хрому по об'єму зерна, що зменшує схильність до міжкристалічної корозії. Цей відпал водночас знімає наклеп від попередньої холодної деформації. Крихкість, викликана утворенням $\alpha$-фази, усувається нагрівом до 870…950 °С, при цій температурі $\alpha$-фаза розчиняється у фериті.

Зварювання феритних сталей із 17 % Cr, що викликає зростання зерен у прилеглих до зварного шва зонах, знижує їх корозійну стійкість, тому частіше застосовується тільки для тонкостінних (до 3…5 мм) невідповідальних деталей, а також для деталей, що працюють у корозійному середовищі при 100…350 °С.

Сталі 15Х25Т, 15Х28 і 15Х28Т широко використовують як жаростійкий матеріал до 1000…1100 °С.

## 2.2. Хромонікелеві аустенітні сталі

Ці сталі, здебільшого леговані 18 % Cr і 9…12 % Ni, після охолоджування до кімнатної температури мають аустенітну структуру, низьку границю плинності, помірну міцність, високу пластичність і гарну корозійну стійкість в окиснювальних середовищах. Такі сталі мають парамагнітні властивості.

Високі корозійностійкі властивості сталі надає хром, що пасивує поверхню. Типовими представниками аустенітних хромонікелевих сталей є 12Х18Н9 і 17Х18Н9. Після повільного охолоджування сталі мають таку структуру: аустеніт (γ), ферит (α) і карбіди ($M_{23}C_6$). Для отримання чисто аустенітної структури, якій притаманна висока корозійна стійкість, сталі нагрівають до 1000…1070 °С (для розчинення карбідів) і гартують у воді (на повітрі). Механічні властивості сталі 12Х18Н9 в загартованому стані такі: $\sigma_в$ = 520…600 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 200…230 МПа, δ = 50 % і ψ = 50…60 %. У процесі холодної пластичної деформації сталь легко наклепується. Після холодної деформації (60…70 %) $\sigma_в$ = 1200…1300 МПа, при цьому δ знижується до 4…5 %. Зміцнення в процесі холодної деформації пов'язано з наклепом і мартенситним перетворенням. Чим менш стабільний аустеніт, тим інтенсивніше при холодній деформації відбувається перетворення аустеніту в мартенсит (мартенсит деформації).

Сталі добре зварюються практично всіма способами зварювання і штампуються. При нагріві загартованих сталей до 550…800 °С, наприклад при зварюванні, вони окрихчуються і набувають схильність до МКК. Це пов'язано з тим, що в помежових зонах виділяються карбіди хрому $M_{23}C_6$ і відбувається збіднення цих зон хромом (близько 12 %) нижче за ту межу, яка забезпечує корозійну стійкість. Чим більше вуглецю, тим вище схильність сталі до МКК. Тому сталі з малою концентрацією вуглецю 03Х18Н11 менш схильні до міжкристалітної корозії. Для зменшення такої схильності до складу сталей вводять титан (рідше ніобій) у кількості 5С – 0,7, де С – вміст вуглецю в сталі (12Х18Н10Т, 12Х18Н12Т). У цьому випадку замість карбіду $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) утворюється карбід *М*С (TiC, NbC), що зв'язує вуглець, а хром залишається у твердому розчині. Для підвищення стабільності аустеніту кількість нікелю в цих сталях збільшують до 10…12 %. Сталь 12Х18Н10Т набула найбільше поширення для роботи в окиснювальних середовищах (наприклад, азотній кислоті).

Гартування сталей, стабілізованих титаном або ніобієм, проводять з температури розчинення карбідів хрому, але нижче температури розчинення карбідів титану або ніобію *М*С. Щоб уникнути надлишкового росту зерен та розчинення *М*С, температуру гартування приймають такою, що дорівнює 1000…1100 °С. Після гартування, зазвичай у воді, структура сталі складається з аустеніту і карбідів *М*С. Гартування габаритних зварних конструкцій нерідко супроводжується їх викривленням унаслідок нерівномірного охолодження. У цих випадках замість гартування застосовують стабілізуючий відпал при більш низьких температурах (850…950 °С), при цьому карбіди хрому частково зберігаються, проте МКК не спостерігається. При відпалі сталей, стабілізованих титаном, та нагріві відбувається перехід вуглецю від карбідів хрому в карбід TiC (NbC) і розчинення хрому в аустеніті. Охолоджування після відпалу повинне бути достатньо швидким, щоб уникнути утворення карбідів хрому. В сталях типу Х18Н9Т і у меншій мірі Х18Н10Т при високо-

температурному нагріві (1200 °С) може утворитися δ-ферит (15…40 %), що утруднює обробку тиском і сприяє виникненню в листах плен і надривів.

Хромонікелеві неіржавіючі сталі 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 03Х18Н11 застосовують у зварних конструкціях, що працюють у контакті з азотною кислотою та іншими окиснювальними середовищами, а також як жаростійкий, жароміцний і кріогенний матеріал. Аустенітні сталі з ГЦК-граткою при низьких температурах не схильні до крихкого руйнування.

Хромонікелеві аустенітні сталі дорогі. У зв'язку із цим застосовують більш дешеві сталі, в яких частина нікелю замінена аустенітоутворюючим елементом – марганцем. Сталі нерідко містять у собі азот (0,15…0,30 %), який стабілізує аустеніт. При утворенні твердого розчину, вкоріненні та виділенні нітридів хрому підвищується міцність сталі ($\sigma_{0,2}$ = 300…400 МПа). Для устаткування, що працює в слабоагресивних середовищах і в кріогенній техніці до –253 °С, як жаростійкий і жароміцний матеріал до 700 °С застосовують сталь 10Х14Г14Н4Т ($\sigma_в$ = 650 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 250 МПа, δ = 35 %). Як корозійностійкий матеріал підвищеної міцності для конструкцій, що працюють при температурах 400…253 °С, застосовують сталь 07Х21Г7АН5 ($\sigma_в$ = 700 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 370 МПа, δ = 40 %). Гартування сталей проводять з 1000…1080 °С у воді або на повітрі.

## 2.3. Хромонікелеві сталі аустенітно-феритного класу

Сталі 08Х22Н6Т, 03Х23Н6, 08Х21Н6М2Т, 03Х22Н6М2 тощо після гартування у воді з 1000…1050 °С мають структуру, яка складається із зерен δ-фериту й аустеніту, що чергуються зі співвідношенням фаз приблизно 1:1. Аустенітно-феритні сталі в порівнянні з аустенітними мають більш високі механічні властивості ($\sigma_в$ = 600…700 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 450…550 МПа, δ = 30 % і ψ = 50 %), опірність МКК і корозійному розтріскуванню, добру стійкість в окиснювальних й окисно-відновних середовищах та містять менше дорогого нікелю. При нагріві до 450…500 °С у фериті відбуваються процеси, що приводять до 475-градусної крихкості. При 650…800 °С з фериту виділяється σ-фаза (FeCr), а з аустеніту – карбіди $M_{23}C_6$, що спричиняє зниження пластичності та в'язкості сталі. Тому границя робочої температури цих сталей – 350 °С. Їх застосовують у хімічній, харчовій і металургійній промисловості.

## 2.4. Високоміцні аустенітно-мартенситні та аустенітні сталі

Аустенітно-мартенситні сталі застосовують у тих випадках, коли за умов роботи конструкційного матеріалу разом з гарною корозійною стійкістю потрібні високі механічні властивості. Для роботи в атмосферних умовах і середовищах малої агресивності застосовують сталь 09Х15Н8Ю (близько 0,09 % С, 14…16 % Cr, 7,0…9,4 % Ni та 0,7…1,3 % Al). Для отримання високих корозійних і механічних властивостей ($\sigma_в \geq$ 1200 МПа, $\sigma_{0,2}$ > 900 МПа,

$\delta \geq 12$ %, $\psi \geq 45$ % і $a_н = 4$ МДж/м$^2$) сталь гартують у воді або на повітрі при 950…1000 °С для повного розчинення карбідів. Після гартування сталь має аустенітну структуру з високою пластичністю, і тому легко деформується. Потім її піддають обробці холодом при –70 °С (нижче точки $M_н$) для переведення більшої частини аустеніту (близько 80 %) у мартенсит. Замість обробки холодом для $\gamma \leftrightarrow \alpha$-перетворення нерідко застосовують холодну пластичну деформацію (близько 60 %) при температурі нижче початку утворення мартенситу деформації ($M_д$). Завершальною операцією є старіння при 350…380 °С, у процесі якого сталь зміцнюється завдяки виділенню з мартенситу $\gamma'$-фази ($Ni_3Al$). Сталь має більш високі механічні властивості й добру корозійну стійкість у тих випадках, коли після гартування її піддають холодній пластичній деформації, а не обробці холодом. До аустенітно-мартенситного класу сталей належать 07Х16Н6 ($\sigma_в = 110$ МПа, $\sigma_{0,2} = 850$ МПа, $\delta = 12$ %), що застосовується для високонавантажених деталей у кріогенній техніці (до –253 °С), і 08Х17Н5М3 ($\sigma_в = 1200$ МПа, $\sigma_{0,2} = 900$ МПа, $\delta = 9$ %), яка призначена для роботи в середовищах середньої агресивності й атмосферних умовах.

## 3. ЖАРОМІЦНІ СТАЛІ ТА СПЛАВИ

### 3.1. Загальні вимоги до жароміцних матеріалів

Жароміцні сталі та сплави як особливий вид конструкційних матеріалів мають широке застосування у газотурбобудуванні.

Турбіна як джерело або перетворювач енергії широко застосовується в теплоенергетиці (силові електростанції), суднових і авіаційних двигунах. Останніми роками з'явилися газові турбіни для наземного рухомого складу (локомотиви, вантажні автомобілі). У конструкціях сучасних турбін жароміцні сплави складають 40…50 % маси. Чим вище температура газу на вході в турбіну, тим економічніше двигун. З підвищенням температури газу зменшується питома витрата палива і повітря на одиницю потужності. Ця обставина привела до того, що за короткий термін з'явилося багато сталей і сплавів, розрахованих на різні температури й терміни роботи.

Жароміцні сталі та сплави – це матеріали, які працюють при високих температурах протягом заданого періоду часу в умовах складнонапруженого стану. Головною характеристикою, що визначає працездатність сталі або сплаву, є жароміцність. *Жароміцність* – це напруження, що викликає задану деформацію, але не призводить до руйнування, яке здатне витримувати металевий матеріал у конструкції при певній температурі за заданий відрізок часу.

Якщо відомі напруження і час, то ця характеристика називається границею тривалої міцності. Якщо відомі напруження, час і деформація, то така характеристика називається границею повзучості.

Надійність роботи металу оцінюється не тільки міцністю, але і пластичністю, яку він зберігає до кінця терміну служби. Тому другою важливою характеристикою жароміцного матеріалу є запас пластичності, який визначається такими показниками, як і при випробуваннях на тривалу міцність, KCU після тривалого старіння і чутливість до надрізу при випробуванні зразків з надрізом на тривалу міцність. До якісних жароміцних матеріалів належать такі, в яких показники $\delta$ і $\psi$ при випробуваннях на тривалу міцність складають відповідно 10 і 10 %. Значення KCU обумовлюється, виходячи з умов роботи матеріалу.

Чутливість до надрізу визначається як відношення годин до руйнування надрізаного і гладкого зразків, випробуваних при одних і тих же температурі та напруженні. Вважається, що сплав нечутливий до надрізу, якщо це відношення більше або дорівнює одиниці.

Оскільки підйом температури до робочої протікає в часі, а початок роботи, як правило, відповідає кліматичній температурі навколишнього середовища, важливо також, щоб і значення міцності та пластичності, властиві матеріалу при кімнатній температурі, були б достатньо високими. Для дисперсійно-твердіючих нікелевих і залізонікелевих сплавів значення міцності $\sigma_в > 1200$ МПа, $\sigma_{0,2} > 800$ МПа. Незважачи на те, що більшість жароміцних сплавів не має температурної границі крихкості чи має її близько робочої температури або температури технологічної переробки, наявність різних концентраторів напруження в реальних конструкціях ставить питання про низьку чутливість сплавів до надрізів або гострих тріщин. Із цією метою значення KCU повинно бути якнайвищим.

Оскільки жароміцні сплави працюють в умовах складнонапруженного стану, що характеризується постійними змінами величини і знаку навантажень, високий опір утоми при високих температурах також важливий, як і характеристики втомної міцності для матеріалів, що працюють за звичайних умов.

Складність сучасних технічних рішень конструкцій обумовлює необхідність мати матеріали з високими технологічними властивостями. Наприклад, при виготовленні лопаток газотурбінних двигунів застосовують такі операції, як кування або точне штампування, механічна обробка прутків і готових виробів, шліфування, поліровка, прецизійне лиття. При виготовленні камер згоряння з листових жароміцних матеріалів широко застосовують холодне штампування, пресування, гнуття, точкове зварювання, клепання. Значне поширення останніми роками набули зварювання електродом, дифузійне зварювання, зварювання тертям, паяння виробів.

Слід ураховувати, що жароміцні сталі та сплави за своєю природою зберігають високі значення міцності не тільки до робочих, але й до технологічних температур, що накладає відбиток на всю технологію переробки металу від деформації зливка і до кінцевих операцій доведення виробів до необхідних розмірів та чистоти поверхні.

## 3.2. Деформація сталей і сплавів при високих температурах під дією обмежених навантажень

Якщо метал знаходиться під впливом напружень, близьких до границі плинності, то він поволі деформуватиметься протягом часу залежно від величини напруження і температури випробування. Це явище називають повзучістю, яка має місце при всіх температурах, починаючи від абсолютного нуля до температури плавлення, проте механізм повзучості залежить від температурного інтервалу. Розрізняють повзучість *логарифмічну, високотемпературну* і *дифузійну.*

Логарифмічна повзучість має місце при низьких температурах, коли через низьку дифузійну рухливість елементів неможливе повернення механічних властивостей. У процесі повзучості метал поступово зміцнюється і швидкість повзучості зменшується. Характерна границя низькотемпературної повзучості – пропорційність подовження логарифма часу.

Найпоширеніший у техніці вид повзучості – високотемпературна – охоплює температурний інтервал 0,4…0,7 $T_{пл}$ металу основи. При температурах вище 0,7 $T_{пл}$ металу основи інтенсивно розвивається дифузійна повзучість унаслідок орієнтованої дифузії атомів під дією прикладених напружень. Так, якщо до матеріалу прикладаються напруження розтягнення, то атоми сплаву інтенсивніше дифундують у напрямку до кінців зразка, а вакансії, навпаки, просуваються у протилежному напрямку. Довжина зразка при цьому збільшується.

## 3.3. Основні види деформацій при навантаженні

Перш ніж переходити до способів визначення характеристик тривалої міцності та повзучості, необхідно розглянути докладніше саме явище повзучості. Промисловий метал масового споживання завжди представлений у вигляді полікристалу. Під дією напружень, що прикладаються до металу, він зазнає різних видів деформацій: пружної, в'язкої і пластичної. Пружна деформація описується законом Гука:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \qquad (3.1)$$

де $\sigma$ – прикладене напруження; $E$ – модуль Юнга.

В'язка деформація на відміну від пружної характеризується наявністю деформації за умови пропорційності прикладеного напруження або швидкості деформації. У полікристалічних металах в'язку деформацію пов'язують в основному з проковзуванням по границях зерен. В'язка деформація, подібно пружній, усувається після зняття напруження. Вона особливо чітко проявляє себе при високих температурах і може протікати одночасно з пружною деформацією, приводячи до розсіяння механічної енергії у вигляді тепла. Це так зване *внутрішнє тертя.*

Пластична деформація, що спостерігається при додатковому навантаженні, на відміну від пружної і в'язкої деформацій, не усувається після зняття навантаження та фіксується при механічних випробуваннях у вигляді залишкового подовження і звуження.

При низькотемпературних випробуваннях частіше за все в'язкою течією нехтують через її малу величину, обмежуючись лише визначенням пружної та пластичної деформацій.

## 3.4. Повзучість і тривала міцність

Зміна подовження зразка у часі після додаткового навантаження при високих температурах представлена на рис 3.1. Криву, що описує всі стадії випробування зразка, можна розбити на три ділянки. На першій ділянці (стадія I) подовження швидко досягає певного значення. Це область несталої повзучості. Швидкість повзучості, визначувана як $d\varepsilon/d\tau$, на цій ділянці весь час знижується. На другій (стадія II), названою областю сталої повзучості, її швидкість залишається постійною. На третій ділянці (стадія III) вона безперервно зростає аж до руйнування металу.

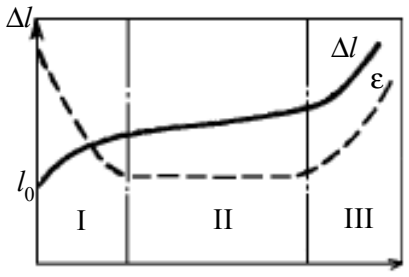



Рис. 3.1. Типовий вигляд кривої повзучості $\Delta l(\tau)$ і швидкості повзучості $\varepsilon(\tau)$ на трьох стадіях

У залежності від дослідного матеріалу, температури випробування і напруження співвідношення ділянок може змінюватися у широких межах, як і деформація ε, що призводить до руйнування. При великих напруженнях і високих температурах друга ділянка сталої повзучості зменшується, а швидкість повзучості збільшується, тому цю ділянку часто буває складно виділити.

У цьому випадку говорять вже не про випробування на повзучість, а про випробування на тривалу міцність.

Щодо першої та другої стадій повзучості, то можна сказати, що при випробуваннях на повзучість механізм деформації в основному пов'язаний з переміщенням дислокацій. При високих і низьких температурах взаємодія дислокацій між собою, а також із частинками другої фази, границями зерен і субзерен супроводжується наклепом металу, метал зміцнюється. Якщо температури відносно низькі, то це приводить до підвищення опору повзучості; якщо достатньо високі, то поперечне ковзання, переповзання й анігіляція дислокацій зменшують ефект зміцнення.

Крім ковзання всередині зерен при високих температурах помітну роль відіграє проковзування одного зерна щодо іншого. Виходячи з механізму деформації при повзучості, можна вважати, що опір повзучості визначається опором ґраток, що залежить від легування, субструктурою у початковому

стані, субструктурою, що формується в процесі ковзання, виділеннями другої фази і структурою по границях зерен. Як правило, чим вище рівень легування твердого розчину, тим вище опір повзучості, проте не всі елементи діють однаковою мірою. Для заліза і нікелю найбільший ефект спостерігається при легуванні їх хромом, молібденом і вольфрамом.

Особливо ефективно на опір повзучості діє дисперсійне зміцнення. Саме тому найвищий опір повзучості одержаний на сплавах з великою кількістю другої фази. Вплив границь зерен при повзучості й низькотемпературній деформації відрізняється. При низьких температурах (наприклад, нижче 0,3 $T_{пл}$) границі зерен мають великий вплив на явище наклепу і дрібнозернистий матеріал за міцністю має перевагу перед грубозернистим. При високих температурах, навпаки, границі зерен стають рухомішими та інтенсивно генерують дислокації. При цьому вони стають менш міцними, ніж тіло зерна. При високій температурі можливе проковзування зерен одне щодо одного. Для кожного сплаву, таким чином, існує температура, при якій міцність границь зерен і їх тіла однакова. Ця температура називається еквікогезивною. Якщо сталь або сплав працюють при температурі вище еквікогезивної, то при термічній обробці прагнуть одержати крупне зерно, щоб ослабити вплив границь зерен у повзучість. Рівноміцність грубо- і дрібнозернистого зразків спостерігається не при якій-небудь строго певній температурі, а в інтервалі температур. Крім того, положення цього інтервалу температур залежить від швидкості деформації.

Особливу роль у повзучості відіграє третя стадія – стадія повільного руйнування, на якій швидкість повзучості безперервно зростає аж до руйнування. Початок третьої стадії обумовлений утворенням шийки і зростанням унаслідок цього напруження, рекристалізацією, розчиненням або коагуляцією зміцнювальних фаз, утворенням тріщин між зернами клиноподібного типу або округлих, частіше еліптичних, порожнин.

### 3.5. Релаксація напружень

За умовами роботи деталей метал не завжди зазнає зростаюче навантаження. Кріпильні з'єднання, пружини і деякі інші деталі, будучи навантаженими, надалі не змінюють своїх розмірів. Проте було помічено, якщо кінці дослідного навантаженого зразка закріпити, то із часом у ньому відбудеться спад рівня напружень. Явище мимовільного зниження механічних напружень у металах і сплавах за умови збереження постійних спочатку заданих лінійних розмірів називається *релаксацією напруження*. Як і повзучість, релаксація має місце при всіх температурах і у ряді випадків може супроводжуватися руйнуванням деталей. Механізм релаксації подібний до механізму повзучості. Суть процесу полягає в тому, що задана спочатку пружна деформація частково переходить у пластичну. Незважаючи на зовнішню подібність явищ повзучості та релаксації напружень, що виражається в безперервному

збільшенні пластичної деформації, умови її розвитку в цих процесах істотно різні.

При повзучості сумарна деформація зразка (пружна і пластична) безперервно росте; при релаксації напружень, навпаки, сумарна деформація постійна. Пластична деформація при повзучості може бути дуже значною, і навпаки, при релаксації напружень вона не перевищує невелику величину спочатку заданої пружної деформації. Якщо при цьому, діюче на зразок, напруження постійне до моменту початку руйнування, то при релаксації напруження безперервно зменшуються. Останнє позначається і на відмінності в механізмі деформації. При повзучості на ділянці, що відповідає постійній швидкості деформації, мають місце рівновага між швидкістю зміцнення і знеміцненням. Джерела дислокацій генерують їх з постійною швидкістю; при явищі релаксації через зниження діючого напруження кількість рухомих дислокацій весь час зменшується. Проте, оскільки механізми деформації при релаксації і повзучості подібні, принципи легування та формування структури для отримання високих значень опору релаксації напружень також тотожні. Для підвищення стійкості релаксації, як і для підвищення опору повзучості, в сталях і сплавах необхідно створити певний розмір зерна. При температурах нижче за еквікогезивну релаксацію напружень краще чинить опір дрібнозернистий матеріал, вище еквікогезивної – грубозернистий. Необхідний розмір зерна визначається умовами роботи деталей. Оскільки в умовах релаксації напружень частіше за все працюють різьбові з'єднання, крупне зерно в них недопустиме через підвищення в цьому випадку чутливості металу до концентраторів напружень.

### 3.6. Вплив фізичних та структурних чинників на жароміцність металів і сплавів

Опір металів і сплавів повзучості визначається фізичною природою матеріалу та його структурою. До температур близько 0,5 $T_{пл}$ міцність металу визначається стабільністю структури дислокації. При більш високих температурах стійкість структури дислокації знижується. Дислокації вільніше переміщаються по кристалу. Ступінь їх закріплення структурними і концентраційними дефектами структури слабшає внаслідок посилення дифузійних процесів. Визначальний вплив на опір повзучості мають сили міжатомного зв'язку.

Ми поки не можемо кількісно визначати сили міжатомного зв'язку всередині ґратки, тому її якісно оцінюють рядом параметрів: теплотою сублімації, температурою плавлення, параметрами самодифузії, пружними сталими, амплітудами коливань атомів у кристалічних ґратках.

Як правило, чим нижче амплітуда теплових коливань атомів, тим вище температура плавлення і температура рекристалізації; чим нижче параметри дифузії і самодифузії, тим вище опір повзучості.

В основі аналізу чинників завжди лежить елемент-розчинник. Чим вище температура плавлення елемента, що є основою сплаву, тим більш високі жароміцні властивості можна отримати від сплавів на його основі. Виняток становлять елементи з поліморфним перетворенням: Ti, Fe, Mn та ін. Наявність поліморфного перетворення свідчить про температурну нестійкість ґраток; при наближенні до температури поліморфного перетворення посилюється дифузійна рухливість атомів. У цьому випадку ґратки не можуть чинити опір великим напруженням.

Міцність міжатомних зв'язків у кристалічних ґратках елемента-розчинника істотно підвищують елементи, що мають більш високу температуру плавлення. У сплавах на основі нікелю і заліза до таких елементів належать молібден, вольфрам, ніобій, тантал. Як правило, ці ж елементи впливають і на температуру рекристалізації, зміщуючи її для сплаву в область більш високих температур. Із структурних чинників істотно впливають границі зерен і дисперсні фази. Тепер видно, що гетерогенна структура має більший запас тривалої міцності, ніж гомогенні тверді розчини. У такій структурі мають значення кількість другої фази, її природа, швидкість коагуляції частинок та характер розподілу в структурі. Кращі результати одержані на сплавах, в яких легуючий елемент, що утворює сполуку, добре розчиняється в твердому розчині (як правило, близько 1 %). У цьому випадку він має подвійний вплив – зміцнює матрицю у вигляді твердого розчину та утворює певні сполуки. Поки не існує єдиної теорії жароміцності, яка б охопила принципи легування і термічної обробки сплавів на різних основах. Отже, у роботі коротко розглянуто основні положення теорії легування і принципи вибору термічної обробки для кожної групи сплавів, об'єднуваних в одну групу.

## 3.7. Вплив структури і складу сталей та сплавів на жароміцність

Жароміцні властивості матеріалу можуть бути істотно поліпшені додатковим легуванням і проведенням термічної обробки, що забезпечує оптимальну структуру. При сприятливому поєднанні цих факторів температура рекристалізації, що є в першому наближенні показником жароміцності, може бути підвищена від 0,2 для чистих металів до 0,7…0,8 $T_{пл}$ для концентрованих твердих розчинів.

Для роботи при високих температурах найбільш широко використовуються два принципи зміцнення металів:

1) утворення твердого розчину з введенням елементів, які підвищують температуру рекристалізації і знижують інтенсивність дифузійних процесів у сплаві, що сприяє стримуванню процесів знеміцнення;

2) одержання високодисперсної суміші фаз шляхом гартування багатокомпонентного сплаву на пересичений однофазний твердий розчин і наступний відпуск, що приводить до виділення дрібнодисперсних фаз. У за-

лежності від легування сплаву і ступеня коагуляції фаз, що виділилися, ефект зміцнення може бути різним: на початкових стадіях виділення – найбільший, а потім при значній коагуляції фаз, що виділилися, знижується.

Вплив легування на опір повзучості заліза залежить від природи елемента, що вводиться, і його кількості. Найбільше зміцнення досягається за рахунок молібдену, що є одним з основних легуючих елементів теплотривких і жароміцних сталей. Як правило, до складу цих сталей входить і хром.

Жароміцність сплаву залежить і від його алотропічної модифікації. Відомо, що сплав із ГЦК-ґратками має більш високу температуру рекристалізації, ніж близький за складом сплав, але з ОЦК-ґратками. Це пов'язано з більшою щільністю гранецентрованих ґраток і меншою дифузійною рухливістю легуючих елементів й основи сплаву. Тому аустенітні сталі й сплави на нікелевій основі можуть застосовуватися як жароміцні матеріали при температурах на 100…200 °С вище у порівнянні з феритними сталями.

За рівнем міцності сталі й сплави, використовувані при високих температурах, можуть бути в першому наближенні розділені на п'ять груп. Нижче 300…350 °С найбільшу міцність мають прості конструкційні сталі, оброблені на високу міцність. Для роботи при цих температурах немає необхідності у застосуванні спеціальних теплотривких сталей. Для роботи в інтервалі 350…550 °С оптимальними є порівняно слаболеговані теплотривкі сталі перлітного і бейнітного класів. Для температур 500…600 °С доцільно використовувати високохромові жароміцні сталі мартенситного класу на базі 12 % хрому, при температурах 550…700 °С – аустенітні жароміцні сталі, а при 650…900 °С – сплави на нікелевій і кобальтовій основах.

При низьких робочих напруженнях максимальні робочі температури можуть бути підвищені. Так, наприклад, у камерах згоряння газових турбін аустенітна сталь Х18Н10Т застосовується до температур 750…850 °С, а сталь Х23Н18 – при температурах до 1100 °С. Умовою, що визначає вибір матеріалу, є в даному випадку вже не жароміцність, а жаростійкість, тобто здатність матеріалу чинити опір окиснюванню при високих температурах.

Зміцнення за рахунок легування твердого розчину помітно слабшає при нагріванні вище 0,5…0,6 $T_{пл}$. Воно не дозволяє також помітно підвищити рівень жароміцності сплаву. У зв'язку із цим сталі й сплави підвищеної жароміцності в основному є в більшій або меншій мірі пересиченими твердими розчинами, здатними до додаткового зміцнення за рахунок дисперсійного твердіння. Цей вид зміцнення можна застосовувати до 0,6…0,7 $T_{пл}$.

Ступінь зміцнення залежить від розміру фаз, що виділилися, та їхньої стабільності при високих температурах. Чим складніше склад та будова фаз, що виділяються, і чим вони більше відрізняються від складу й будови вихідного розчину, тим повільніше, як правило, протікають дифузійні процеси їхнього утворення і тим більше значення вони мають для підвищення міцності металу. Особливий інтерес представляють собою фази, до ґраток яких у визначеному співвідношенні входять кілька компонентів або зовсім не входить один

з основних компонентів. Зміцнювальна фаза повинна бути якомога більш тугоплавкою, а її власна жароміцність вищою.

Блокування проковзування частками зміцнювальних фаз впливає значно сильніше, ніж блокування розчиненими атомами. Чим більше субмікронеоднорідність і чим рівномірніше фаза розподілена в об'ємі металу, тим повніше використовуються сили зв'язку в кристалічних ґратках і тим більші напруження необхідні для їхнього подолання дислокаціями. Фрагментація (дроблення зерен та блоків, збільшення їх дезорієнтування) основного твердого розчину, що виникає в результаті легування, термічної обробки й пластичної деформації, також сприяє одержанню тонкої субмікроскопічної структури і більш повному використанню міжатомних зв'язків.

У залежності від умов роботи при високих температурах і насамперед від тривалості експлуатації змінюються принципи раціонального зміцнення сплаву за рахунок ефекту дисперсійного твердіння. Для короткочасної роботи бажано мати в сплаві високодисперсний розподіл зміцнювальної фази, одержуваний звичайною термічною обробкою – загартуванням з наступним відпуском при температурі, близькій до робочої. При цьому свідомо отримують велику кількість такої фази з метою одержання максимальної жароміцності. Визначальним фактором вибору кількості даної фази є стабільність її високодисперсного стану при необхідному терміні експлуатації.

В умовах тривалої роботи жароміцних матеріалів високий вміст другої фази неминуче викликає її коагуляцію і зменшення міцності сплаву. Крім того, різко знижується тривала пластичність за рахунок інтенсивного розвитку міжкристалічного руйнування. Виходячи із цього, для сплавів, призначених для тривалої роботи, застосовують звичайно матеріали з меншою кількістю надлишкової фази. При використанні для цієї мети матеріалів, призначених для короткострокової служби, вдається підвищити їхню тривалу міцність і пластичність при переході до ступеневої термічної обробки, що відрізняється від звичайної введенням після гартування проміжних режимів старіння при температурах на 100…200 °С вище від робочої з метою проходження процесів коагуляції надлишкової другої фази. Застосування цього виду старіння дозволило використовувати для тривалої роботи в енергетичних стаціонарних установках ряд сплавів на нікелевій основі, розроблених для авіаційних газових турбін короткочасної дії.

Якщо друга фаза не може розчинитися в основному металі, то очевидно, що при її введенні ми не одержимо ефекту дисперсійного зміцнення. Навпаки, при низькій температурі плавлення цієї фази і появі евтектик, утворених нею з основою сплаву, спостерігається звичайно різке зниження рівня жароміцності, супроводжуване підвищеною крихкістю. Зазначене явище необхідно враховувати при оцінці впливу шкідливих домішок S, P, Sn, Pb, Sb, що утворюють легкоплавкі евтектики по границях зерен. Їхній шкідливий вплив підвищується зазвичай з переходом до більш жароміцних сплавів. В умовах зварювання він, як правило, підсилюється і приводить до міжкристалітного

розтріскування в зоні термічного впливу. У зв'язку із цим однією з вимог, що стосуються вибору високожароміцних сталей і сплавів для зварних конструкцій (наприклад, сплавів на нікелевій основі), є введення при їх виплавці технології очищення границь від легкоплавких фаз.

Для теплотривких і жароміцних сталей перлітного, бейнітного, мартенситного й аустенітного класів, а також для сплавів на нікелевій основі в даний час знаходять основне застосування карбідне та інтерметалідне зміцнення. При реалізації ефекту карбідного зміцнення основними легуючими елементами для сталей з ґратками α–Fe є хром, молібден, ванадій та іноді ніобій, в аустенітних сталях – хром, молібден, титан і ніобій. Ефект карбідного зміцнення визначається стійкістю карбідів, і найбільший при використанні карбідів типів TiC, NbC і VC, до складу яких не входить основний елемент – залізо. За рахунок карбідного зміцнення може бути збережена задовільна тривала жароміцність сталей з ґратками α–Fe до 550…570 °С, а аустенітних сталей до 650 °С. У сплавах на основі нікелю карбідне зміцнення не використовується через його нестабільність при температурах вище 650 °С.

У сплавах на нікелевій основі й аустенітних сталях підвищеної жароміцності основне використання знаходить інтерметалідне зміцнення фазами типу $Ni_3Me$ (γ' і β) змінного складу, близького до складів $Ni_3$ (Ti, Al), $Ni_3Ti$ й $Ni_3Al$. Ці фази мають однотипну з твердим розчином ГЦК-ґратку типу $Cu_3Al$ з упорядкованим розташуванням атомів, але з трохи відмітними від твердого розчину параметрами. Це зміцнення є більш стабільним у порівнянні з карбідним, що дозволяє використовувати сплави на нікелевій основі для короткочасної роботи до 850…950 °С, а для тривалої – до 800…850 °С. Для аустенітних сталей цей тип зміцнення можна застосовувати до температур 700…750 °С. Найбільш ефективним є введення до цих сплавів одночасно з Ti й Al також Mo і W як елементів, що сповільнюють інтенсивність дифузійних процесів та цим посилюють зміцнювальну дію дисперсних фаз.

Новим перспективним типом інтерметалідного зміцнення є зміцнення фазами Лавеса – сполуками двох елементів *A* та *B*, склад яких описується формулою $AB_2$, і які мають гексагональну кристалічну ґратку із щільним упакуванням двох елементів, що розрізняються по діаметру приблизно на 20 %. З основних елементів, що входять до складу фаз Лавеса в жароміцних сталях і сплавах, як елемент *A* входять молібден, вольфрам, ніобій, титан, а елемент *B* – залізо і хром ($MoFe_2$, $MoCr_2$ і т. д.). За попередніми даними цей тип зміцнення більш стабільний, ніж зміцнення фазами типів γ' і β.

Структурні перетворення при високих температурах у залежності від легування сплаву і його вихідного структурного стану можуть мати різний механізм та приводити до різних наслідків. Здебільшого вони можуть бути віднесені до дифузійних процесів, інтенсивність яких з підвищенням температури змінюється за експонентним законом, а часу – за законом квадратичної параболи. У перлітних і аустенітних сталях при тривалому температурному впливі спостерігаються наступні структурні перетворення:

1) сфероїдизація перліту і коагуляція часток карбідної фази;

2) графітизація – для перлітних сталей, що не містять у собі хрому;

3) утворення нових і переродження старих фаз – хімічних сполук (σ-фази й інших);

4) перерозподіл легуючих елементів між твердим розчином і карбідною фазою.

## 3.8. Жароміцні сталі

Робочі температури жароміцних сталей – 500…750 °С. При температурах до 600 °С використовують сталі на основі α-твердого розчину, а при більш високих температурах – на основі аустенітної структури, якій притаманна більш висока жароміцність.

Підвищення жароміцності досягається легуванням твердого розчину, що приводить до збільшення енергії зв'язку між атомами, у результаті чого процеси дифузії й самодифузії затримуються, а температура рекристалізації зростає; створенням у сплаві спеціальної структури, що складається з вкраплених в основний твердий розчин і по границях зерен дисперсних карбідних й особливо інтерметалідних фаз, тривалий час когерентних з матрицею. Така структура виходить у результаті гартування з високих температур і наступного старіння. Наявність рівномірно розподілених дисперсних надлишкових фаз утрудняє пластичну деформацію при високих температурах.

*Перлітні сталі.* Для виготовлення деталей і вузлів енергетичних установок, що працюють при температурах не вище 500…580 °С, підданих повзучості, але порівняно малонавантажених, використовують низьковуглецеві сталі перлітного класу (табл. 3.1), що містять у собі 0,5…1,5 % Cr, 0,25…0,35 % Mo і 0,15…0,30 % V. Ці елементи, підвищуючи температуру рекристалізації фериту та утруднюючи дифузійні процеси, поліпшують жароміцність сталі. Структура низьковуглецевих сталей після нормалізації – легований ферит і перліт або ферит і бейніт, а після гартування – мартенсит або мартенсит з бейнітом. При більшому ступені легування ванадієм можливе утворення карбідів VC. Перлітні сталі частіше піддають нормалізації при 950…1050 °С і високому відпуску при 600…750 °С. Після такої обробки сталь має структуру тонкопластинчастого перліту (сорбіту) і має більш високу, тривалу жароміцність, ніж після гартування та високого відпуску, коли структура – зернистий сорбіт.

Сталь 16М, використовувана у будуванні котлів, задовільно зварюється, але має знижену жароміцність. Тому для котельних установок, що працюють при 510 °С і тиску 10…11 МПа, застосовують сталь 15ХМ або більш жароміцну 12Х1МФ. Сталь 12Х1МФ задовільно деформується і зварюється. Після нормалізації при 960…980 °С і відпуску при 740 °С границя повзучості сталі при 560 °С становить $\sigma_{10^4}^{560} = 120$ МПа та $\sigma_{10^6}^{560} = 85$ МПа, а границя тривалої міцності $\sigma_{10^4}^{560} = 140$ МПа і $\sigma_{10^6}^{560} = 110$ МПа.

*Таблиця 3.1.* **Хімічний склад, %, і механічні властивості (не менше) деяких жароміцних сталей**

| Сталь | C | Cr | Mo | V | Інші елементи | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_т$, МПа | δ, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Сталі перлітного класу* | | | | | | | | |
| 16М | 0,12…0,20 | 0,3 | 0,4…0,6 | – | – | 450 | 250 | 35 |
| 15ХМ | 0,11…0,16 | 0,8…1,0 | 0,40…0,55 | | – | 500 | 350 | 26 |
| 12Х1МФ | 0,08…0,15 | 0,9…1,2 | 0,25…0,35 | 0,15…0,30 | – | | 320 | 30 |
| 25Х1МФ | 0,22…0,29 | 1,5…1,8 | | | – | 950 | 850 | 16 |
| *Мартенситно-феритні й мартенситні сталі* | | | | | | | | |
| 18Х12ВМБФР | 0,15…0,22 | 11…13 | 0,4…0,6 | 0,15…0,30 | 0,2…0,4Nb; 0,003B | 750 | 500 | 14 |
| 15Х12ВНМФ | 0,12…0,18 | | 0,5…0,7 | | 0,7…1,1W; 0,4…0,8Ni | 900 | 750 | 15 |
| 40Х9С2 | 0,35…0,45 | 8…10 | – | – | 2…3Si | 750 | 500 | |
| 40Х10С2М | | 9,0…10,5 | 0,7…0,9 | | 1,9…2,6Si | 950 | 750 | 10 |

При тривалій роботі (десятки тисяч годин) жароміцність сталей може знизитися внаслідок коагуляції карбідів і графітизації та розвитися так звана теплова крихкість завдяки помежовим виділенням надлишкових фаз.

*Мартенситно-феритні сталі* містять у собі 10…25 % фериту. Їх використовують для деталей і вузлів газових турбін та паросилових установок. До складу складнолегованих сталей 18Х12ВМБФР і 15Х12ВНМФ (див. табл. 3.1), крім 11…13 % Cr, входять W, V, Mo, Nb, які підвищують температуру рекристалізації та утворюють карбіди типу $M_{23}C_6$, $M_6C$, $M_2C$, $MC$ і фази Лавеса – $Fe_2W$ ($Fe_2Mo$), поліпшуючи жароміцність. Найбільш істотно підвищує жароміцність вольфрам і ванадій у поєднанні з молібденом. Легування сталі бором, цирконієм, церієм і азотом додатково збільшує жароміцність. Робочі температури цих сталей можуть досягати 500…600 °С. Однак кількість феритоутворюючих елементів повинна бути обмежена, у противному разі сталь може стати напівферитною, що знизить її жароміцність.

Для одержання оптимальної жароміцності високохромові сталі гартують на мартенсит. Температура гартування сталі 18Х12ВМБФР становить 1030…1060 °С, а сталі 15Х12ВНМФ – 1000…1020 °С (при охолодженні у маслі). Високі температури гартування необхідні для розчинення карбідів $M_{23}C_6$ і $MC$ в аустеніті. Більш високі температури гартування приводять до утворення в структурі великої кількості фериту, що знижує міцність. Структура сталей після відпуску при 650…700 °С – сорбіт і тростит. Тривала міцність $\sigma^5_{10}$ для сталі 18Х12ВМБФР при 550 °С становить 250…300 МПа, а для сталі 15Х12ВНМФ – 200 МПа.

*Мартенситні сталі.* Для випускних клапанів двигунів внутрішнього згоряння застосовують хромокремениcті сталі мартенситного класу, що одержали назву *сильхромів*. Найбільш відомі сильхроми марок 40Х9С2 і 40Х10С2М (див. табл. 3.1). Ці сталі при нагріванні та охолодженні зазнають повну фазову перекристалізацію. Сталь 40Х9С2 застосовують після відпалу при 850…880 °С, а сталь 40Х10С2М – після гартування у маслі при 1050 °С і відпуску при 720…780 °С. Повільне охолодження в інтервалі температур 450…600 °С викликає окрихчування сильхромів. Крихкість може бути усунена повторним нагріванням до 750…800 °С. При нагріванні вище 500…600 °С міцність сильхромів різко падає. Тому у форсованих двигунах і дизелях замість сильхромів застосовують жароміцні аустенітні сталі.

*Аустенітні сталі.* Для одержання структури аустеніту ці сталі повинні містити у собі велику кількість нікелю (марганцю), а для одержання високої жаростійкості – хрому. Для досягнення високої жароміцності їх додатково легують Mo, W, V, Nb і B. Ці сталі використовують для деталей, що працюють при 500…750 °С. Жароміцність аустенітних сталей вище, ніж перлітних, мартенситних, мартенситно-феритних і феритних.

Аустенітні сталі пластичні та добре зварюються. Однак у порівнянні з перлітними і мартенситними обробка їх різанням утруднена. Зварний шов аустенітних сталей при наявності крупного зерна має підвищену крихкість. Отримане при перегріві крупне зерно внаслідок відсутності $\alpha \leftrightarrow \beta$-перетворення термічною обробкою здрібненим бути не може.

За способом зміцнення аустенітні сталі поділяють на три групи: 1) тверді розчини, що містять у собі порівняно мало легуючих елементів; 2) тверді розчини з карбідним зміцненням. У цьому випадку зміцнювальними фазами можуть бути як первинні (Ti, VC, Zr, Nb та ін.), так і вторинні карбіди ($M_{23}C_6$, $M_6C$, $M_7C_3$), що виділяються з твердого розчину; 3) тверді розчини з інтерметалідним зміцненням. Частіше в цих сталях зміцнювальною фазою є $\gamma'$-фаза типу $Ni_3Ti$, $Ni_3Al$, $Ni_3(Ti, Al)$, $Ni_3Nb$ тощо.

Припустима кількість другої фази звичайно не перевищує 5 %, а структурна стабільність досягається ускладненням складу фаз і матриці шляхом введення елементів з низькою дифузійною рухливістю (Mo, W, Nb та ін.). Сталі з інтерметалідним зміцненням більш жароміцні, ніж з карбідним зміцненням.

Аустенітні жароміцні сталі зі структурою твердих розчинів (наприклад, 09Х14Н16Б і 09Х14Н19В2БР), призначені для виготовлення пароперегрівників і трубопроводів силових установок, установок надвисокого тиску, працюють при 600…700 °С, їх застосовують у загартованому стані (гартування з 1100…1160 °С у воді або на повітрі). Після гартування сталі здобувають помірну міцність і високу пластичність. При тривалому нагріванні при 500…700 °С можливо виділення $\sigma$-фази, що окрихчує сталь.

Для досягнення високої жароміцності аустенітні сталі з карбідним та інтерметалідним зміцненням піддають термічній обробці, що складається з двох послідовних операцій.

1. Гартування з 1050…1200 °С у воді, маслі або на повітрі проводять для розчинення карбідних й інтерметалідних фаз у твердому розчині (аустеніті) та одержання після охолодження високолегованого пересиченого твердого розчину, що має низьку твердість.

2. Старіння при 600…850 °С призначено для виділення зміцнювальних сталь дисперсних фаз із твердого розчину. Температура старіння не повинна викликати помітної коагуляції надлишкових фаз.

Зі збільшенням легованості сплавів елементами, що гальмують процеси дифузії, температура старіння зростає.

Склад деяких аустенітних жароміцних сталей, зміцнених термічною обробкою, наведений у табл. 3.2.

Висока жароміцність сталей з карбідним зміцненням досягається введенням у хромонікелевий або хромонікельмарганцевий аустеніт 0,3…0,5 % С і карбідоутворюючих елементів Mo, W, V, Nb та ін. До цих сталей належать 45Х14Н14В2М і 40Х15Н7Г7Ф2МС. Сталь 40Х14Н14В2М після відпалу при 820 °С охолодженням на повітрі застосовують для виготовлення клапанів авіаційних двигунів і в газотурбобудуванні для кріпильних деталей. Після такої обробки структура сталі – аустеніт і карбіди типу $M_{23}C_6$ і $MC$.

Штоки клапанів зі сталі 40Х14Н14В2М нерідко насичують азотом. Для виготовлення різних деталей газотурбінних установок, що працюють при невеликих навантаженнях (турбовози, газові стаціонарні турбіни), а також для кріпильних деталей застосовують сталь 40Х15Н7Г7Ф2МС, у якій нікель частково замінений марганцем. Зміцнення сталі досягається гартуванням з 1170…1190 °С у воді (на повітрі) й старінням при 800 °С протягом 8…10 год. У процесі старіння утворюються дисперсні карбіди $Cr_{23}C_6$ і VC, які підвищують механічні властивості при нормальній і високій температурах. Стійкість сталі проти окиснювання при температурах більше 700 °С невелика, тому деталі алітують або піддають електролітичному нікелюванню.

До сталей з інтерметалідним зміцненням належить велика група складнолегованих сталей (див. табл. 3.2). Основною зміцнювальною фазою є фаза, що за складом відповідає сполуці $Ni_3Ti$, а за наявності алюмінію – $Ni_3(Ti, Al)$. При старінні можливе утворення карбідів типу $MC$ (TiC). Вміст вуглецю у цих сталях повинен бути невеликим, оскільки він зв'язує молібден і вольфрам у карбіди, що знижує жароміцність аустеніту. Бор зміцнює границі зерен аустеніту в результаті їхнього рафінування.

Сталь 10Х11Н20Т3Р застосовують у вигляді листів для виготовлення зварюваних елементів високоміцних конструкцій, що працюють при температурах до 750…800 °С. Листову сталь зміцнюють гартуванням з 1060…1080 °С і старінням при 700 °С протягом 3…8 год (залежно від товщини листа). Холодна деформація перед старінням підвищує тимчасовий опір. Цю ж сталь у вигляді кувань і сортового прокату, без зварювання, використовують для виготовлення деталей ГТД, що працюють при 650…700 °С.

*Таблиця 3.2.* **Хімічний склад, %, і міцності деяких жароміцних сталей**

| Сталь | C | Cr | Ni | Si | Mn | Інші елементи | $\sigma_{100}$, МПа, при $T$, °C | | | Робоча температура, °C | Призначення |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | 600 | 700 | 800 | | |
| *Сталі з карбідним зміцненням* | | | | | | | | | | | |
| 45Х14Н14В2М | 0,4…0,5 | 13…15 | 13…15 | – | – | 2,0…2,75W<br>0,25…0,4Mo | 220 | – | – | до 600 | Диски газових турбін, випускні клапани |
| 40Х15Н7Г7Ф2МС | 0,38…0,47 | 14…16 | 6…8 | 0,9…1,4 | 6,0…8,0 | 1,5…1,9V<br>0,65…0,85Mo | 420 | 240 | 125 | 650 | Корпуси газових турбін, лопатки, кріпильні деталі |
| 40Х12Н8Г8МФБ | 0,34…0,40 | 11,5…13,5 | 7…9 | – | 7,5…9,5 | 1,1…1,4Mo<br>1,25…1,55V<br>0,25…0,45Nb | 450 | 300 | 150 | | |
| *Сталі з інтерметалідним зміцненням* | | | | | | | | | | | |
| 10Х11Н20Т3Р | до 0,1 | 10,0…12,5 | 18…21 | – | – | 2,3…2,8Ti<br>до 0,5Al<br>0,008…0,02B | – | 300 | 100 | 500…750 | Камери згоряння, кільця соплового апарата, зварні деталі |
| 10Х11Н23Т3МР | | | 21…25 | – | – | 2,5…3,0Ti<br>1,0…1,6Mo<br>до 0,8Al<br>0,08…0,02B | 580 | 400 | 200 | до 750 | Диски і лопатки газових турбін |
| *Сплави на залізонікелевій основі* | | | | | | | | | | | |
| ХН35ВТЮ | до 0,08 | 12…16 | 33…37 | – | – | 2,4…3,2Ti<br>2…4W<br>0,7…1,7Al<br>0,02B | 600 | 380 | 220 | 650…750 | Диски і лопатки газових турбін, прутки, полоси, поковки |
| ХН38ВТ | 0,06…0,12 | 20…23 | 33…39 | – | – | 0,7…1,2Ti<br>2,8…3,5W | – | – | 80…90 | до 1100 | Листові деталі, що працюють обмежено при помірних напруженнях |

Сталь 10Х11Н23Т3МР, що містить у собі трохи більше нікелю і додатково легована молібденом, має кращу жароміцність при 700…750 °С у порівнянні зі сталлю 10Х11Н20Т3Р. Режим термічної обробки першої з них для одержання максимальної жароміцності складається з гартування при 1100…1130 °С на повітрі (для великих перетинів у маслі) й подвійного старіння при 750…785 °С протягом 16 год і при 600…650 °С протягом 10…16 год.

*Сплави на залізонікелевій основі* містять у собі залізо та нікель з концентрацією не менше 65 %. Їх застосовують для виготовлення кріпильних деталей парових і газових турбін (див. табл. 3.2). Структура сплавів – твердий розчин хрому та інших легуючих елементів у залізонікелевій основі. Сплави звичайно поділяють на дві групи: 1) із вмістом 14…16 % Cr і 32…38 % Ni (ХН35ВТЮ, ХН38ВТ та ін.). Ці сплави додатково леговані вольфрамом, титаном і алюмінієм, після гартування та старіння характеризуються високою жароміцністю (див. табл. 3.2); 2) із вмістом 20…25 % Cr і 25…45 % Ni (ХН28ВМАБ, 06ХН28МДТ та ін.). Сплави цієї групи завдяки високому вмісту хрому мають гарну корозійну стійкість, жаростійкість, але жароміцність у них нижче.

## 3.9. Жароміцні сплави на нікелевій основі. Легування, структура і властивості

Чистий нікель має низьку тривалу міцність (близько 40 МПа при 800 °С за 100 год) і низький опір газовій корозії при високих температурах. Основні властивості досягаються шляхом комплексного легування, завдяки якому утворюються багатофазні сплави, що поєднують у собі найрізноманітніші властивості та відповідають вимогам сучасного машинобудування. Легуючі елементи нікелевих сплавів умовно поділяють на три групи.

*До першої групи* елементів належать такі, що зміцнюють твердий розчин на основі нікелю: хром, кобальт, молібден, вольфрам, реній, ванадій. Крім зміцнення твердого розчину хром має важливе значення у захисті сплавів від окиснення; молібден, вольфрам, ванадій утворюють у поєднанні з хромом різні карбідні фази типу $M_7C_3$, $M_{23}C_6$, $M_6C$.

*До другої групи* елементів належать алюміній, титан, ніобій, гафній і тантал. Ці елементи, крім зміцнення твердого розчину, утворюють з нікелем інтерметалідні сполуки типу $Ni_3Al$, часто комплексно легованого складу, наприклад $(Ni, Co)_3(Al, Ti, Nb, Hf, Ta)$. Крім інтерметалідної фази, карбідоутворюючі елементи цієї групи формують карбіди типу *M*С. Алюміній, як і хром, утворює захисні оксидні плівки, що також підвищує окалиностійкість сплавів.

*До третьої групи* можна віднести вуглець, бор, цирконій і елементи з групи лантаноїдів: лантан, церій, ітрій, неодим та інші, які унаслідок сегрегації по границях зерен вводяться в малих концентраціях, що становлять десяті й соті частки відсотка. Мета введення цих елементів – утворення фаз проникнення, зміцнення границь зерен, утворення спеціальних фаз, рафінуван-

ня металу від шкідливих домішок, вплив на кінетику фазових перетворень, зміну морфології фаз, що виділяються.

Елементи першої групи впливають на зміцнення жароміцних сплавів через зміну електронної структури твердого розчину. Це приводить, у свою чергу, до пониження енергії дефектів упаковки, зниження дифузійної рухливості атомів та виникнення локальних спотворень електронної структури поблизу розчинених атомів. Використовування понять про електронну структуру для прогнозування фазового складу і міцності складних сплавів базується на уявленнях Л. Полінга про "електронні дірки". Він припустив, що для кожного спіну є певне число зв'язаних і незв'язаних орбіталей електронів. Так, для п'яти *d*-орбіталей є 2,56 зв'язаних і 2,44 незв'язаних орбіталей. Легування змінює електронну структуру основи, впливаючи на її властивості, та створює передумови для формування певних фаз. Виявилося, що ефект зміцнення, пов'язаний з однаковою величиною пружних спотворень, тим вище, чим більше різниця валентностей розчинника і розчиненого елемента. Це підтверджує велике значення зміни електронної будови сплавів.

Інтервал існування деяких фаз також може бути визначений підрахунком середньої кількості електронних дірок у легованому твердому розчині, яка для перехідних металів становить: Cr, Mo, W – 4,66; Mn – 3,66; Fe – 2,22; Co – 1,71; Ni – 0,61; V – 5,66. Для кремнію, розчиненого в металевій матриці, $N_v = 6{,}66$. Середня кількість електронних дірок матриці сплаву

$$\overline{N}_v = \sum_{i=1}^{n} m_i (N_v)_i , \tag{3.2}$$

де $m_i$ – атомна частка елемента; $N_v$ – кількість електронних дірок для даного елемента; $n$ – кількість елементів у матриці.

У нікелевих сплавах σ- і μ-фази утворюються, якщо $N_v \geq 2{,}49$ для σ-фази і $N_v \geq 2{,}38$ для μ-фази.

Основною зміцнювальною фазою жароміцних сплавів на нікелевій основі є $Ni_3$(Ti, Al, Nb). Міцність дисперсійно-твердіючих сплавів залежить від відстані між частинками, їх розміру й об'ємної частки. Відстань між частинками прямо пропорційна діаметру частинки та обернено пропорційна до кореня квадратного з об'ємної частки дисперсної фази.

У загальному вигляді рівняння міцності дисперснозміцненого сплаву описується рівнянням

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{c\sqrt{f}}{d}, \tag{3.3}$$

де $\sigma_0$ – тимчасовий опір матриці; $c$ – стала, що включає в себе вектор Бюргерса і модуль зсуву матриці; $f$ – об'ємна частка виділень; $d$ – діаметр частинок.

Це рівняння показує, що чим більше об'ємна частка зміцнювальної фази і менше розмір частинок, тим міцніше сплав.

Жароміцність сплавів також знаходиться в прямій залежності від кількості зміцнювальної фази. Чим більше об'ємна частка γ'-фази, тим вище робоча температура сплаву. У зв'язку з тим, що найбільший вплив на розчинність Ti, Al, Nb, Ta надає хром, для підвищення їх кількості вміст хрому в жароміцних сплавах поступово знижується. Це сприяє підвищенню робочої температури сплавів. По суті останні композиції жароміцних сплавів вже не базуються на системі Ni–Cr, а є комплексно легованими системами, в яких вміст хрому знаходиться на рівні інших легуючих елементів (Al, Mo, W, Ti, Nb, Co). Об'ємна частка зміцнювальної γ'-фази в таких сплавах становить близько 60 %. Максимальна міцність сплавів досягається тоді, коли відбувається повний розпад твердого розчину, що спостерігається при розмірі частинок 20,0…50,0 нм. При збільшенні часу старіння або в процесі служби діаметр частинок росте і міцність знижується. Для гальмування зростання частинок використовують два методи: ускладнення складу матриці для уповільнення дифузійних процесів (сплави для цього легують елементами з низьким коефіцієнтом дифузії – Mo, W, Re, Ta, Nb) і штучне введення зміцнювальних фаз у вигляді важкорозчинних тугоплавких оксидів ($ThO_2$, $ZrO_2$, $HfO_2$, $Al_2O_3$, $Y_2O_3$ та ін.). При штучному введенні зміцнювальних частинок, що складаються з компонентів, слаборозчинних у матриці, коалесценція частинок у значній мірі сповільнюється, тому композиційні матеріали мають широку перспективу для свого розвитку, незважаючи на значні технологічні труднощі їх виготовлення.

На розмір частинок зміцнювальної фази істотний вплив мають структура і протяжність границь зерен та дефекти структури. Тому термічна обробка сплавів вибирається такою, щоб структура в середині зерна була б максимально досконалою, а протяжність границь зерен мінімальною. Це сприяє збереженню стабільної структури та уповільненню знеміцнення.

Особливістю жароміцних нікелевих сплавів є наявність нерівноважних станів розпаду, коли спочатку фаза, що виділяється, має склад і структуру, не відповідну рівноважній діаграмі стану. Так, фаза $Ni_3$(Ti, Al, Nb) на перших стадіях старіння завжди збагачена алюмінієм. Потім у міру старіння протягом сотень і тисяч годин при робочій температурі склад фази змінюється. Вона може перетворитися на рівноважну фазу, наприклад η-$Ni_3$Ti з ГЩУ-ґраткою. Утворення η-фази супроводжується втратою пластичності й зменшенням тривалої міцності. З метою ослаблення або ліквідації цього ефекту ряд сплавів не має в своєму складі Ti, Nb або Ta. У цих сплавах рівноважною є фаза $Ni_3Al$. Проте легування тільки одним алюмінієм не забезпечує отримання достатнього рівня всіх експлуатаційних властивостей жароміцних сплавів і може розглядатися лише як окремий випадок. Більш ефективно комплексне легування. З метою затримки перетворення γ'→η у сплав залежно від терміну його роботи вводять певну кількість алюмінію. Чим більше алюмінію, тим

повільніше проходить процес перебудови структури зміцнювальної фази. Уповільненню перетворення $\gamma' \rightarrow \eta$ сприяє і мікролегування сплавів бором. Структура і склад самої $\gamma'$-фази також істотно впливають на жароміцність. Найвища жароміцність досягається, коли зміцнювальна фаза когерентна з матрицею і має аномальну залежність міцності від температури. Міцність $\gamma'$-фази з підвищенням температури до певного значення $T_м$ не зменшується, а росте. Легуючі елементи нікелевих сплавів Ti, Nb, W, Ta не тільки підвищують абсолютний рівень міцності $\gamma'$-фази, але і підвищують $T_м$. Аномальна поведінка $\gamma'$-фази пов'язана з особливим механізмом руху дислокацій у ній.

Вплив різниці в параметрах ґратки $\Delta a$ матриці та фази (коли обидві фази ізоморфні), яка виділяється, полягає в тому, що чим більше ця різниця незалежно від знаку, тим менше час до руйнування сплаву при заданих температурі й напруженні.

З легуючих елементів Ti й Nb збільшують значення $\Delta a$, оскільки вони, входячи в $\gamma'$-фазу, збільшують період її ґратки; Cr, Mo, Fe зменшують $\Delta a$, оскільки, легуючи матрицю, вони збільшують в основному період ґратки твердого розчину, наближаючи його до значень періоду ґратки $\gamma'$-фази.

Залежно від поєднання легуючих елементів у нікелевих сплавах утворюються карбіди $M$C, $M_{23}C_6$, $Cr_7C_3$ і $M_6$C. Підвищена кількість карбідів, викликана в першу чергу великим вмістом вуглецю, негативно позначається на пластичності сплавів, тому в деформованих сплавах верхня концентрація вуглецю в окремих композиціях близько 0,12 %, частіше за все ця величина складає 0,08 % (за масою). Проте зниження кількості вуглецю до значень нижче 0,03 % також небажано, оскільки знижується довговічність сплавів і тривала пластичність. Таким чином, для більшості сплавів вміст вуглецю коливається в межах 0,03…0,08 % (за масою).

Вивчення впливу карбідних виділень на властивості жароміцних сплавів показало, що крім об'ємної частки карбідних виділень велике значення мають характер розташування карбідів, їх розміри і морфологія.

У нікелевих сплавах монокарбіди $M$C найчастіше є карбонітридами, оскільки елементи Ti, Nb, Ta, які їх утворюють, належать також до нітридоутворюючих елементів. Унаслідок ізоморфності ґраток карбідів і нітридів вони утворюють широкі області твердих розчинів.

Зазвичай карбіди $M$C виділяються у вигляді крупних включень, розташованих довільно – на границях і усередині зерен. Вони утворюються як у процесі твердіння у вигляді евтектичних карбідів у міжосьових ділянках, так і поблизу температури твердіння, випадаючи з твердого розчину. При дослідженнях металографії якого-небудь строгого орієнтування карбідів щодо матриці не знайдено. У порядку зменшення стабільності карбіди у сплавах розташовуються наступним чином: TaC, NbC, TiC, VC. Ця послідовність не збігається з такою, яка визначена за термодинамічними характеристиками цих карбідів у ізольованому від сплаву стані. Найстійкішим у чистому вигляді є не карбід танталу, а карбід титану.

У процесі термічної обробки карбіди *M*C повільно переходять у твердий розчин і цей процес стає помітним при температурах вище 1200 °С. Крім того, що у сплавах можуть існувати тверді розчини карбідів типу (Ti, Nb)C, у складних композиціях ці карбіди можуть розчиняти в собі деяку кількість молібдену й вольфраму та мати складну хімічну формулу, залежну від співвідношення легуючих елементів і термічної обробки, наприклад $(Ti_{0,53}Nb_{0,31}W_{0,16})C$.

Карбід $M_{23}C_6$ виділяється в сплавах з високим (більше 10…12 % за масою) вмістом хрому у вигляді окремих включень пластинчастої або правильної геометричної форми. Часто виділення $M_{23}C_6$ нагадують відманштеттову структуру, близьку до ГЦК-структури σ-фази. Висока когерентність ґратки карбіду $M_{23}C_6$ і σ-фази є причиною того, що часто початок утворення σ-фази спостерігається на виділеннях карбідів $M_{23}C_6$, які переходять у твердий розчин при температурі вище від 1150 °С та інтенсивно виділяються при старінні в інтервалі температур 700…980 °С. Ці карбіди виділяються переважно по границях зерен, уздовж ліній-двійників на дефектах пакування і на кінцях двійників. У складних сплавах, крім хрому, до складу карбідів типу $M_{23}C_6$ входять молібден, вольфрам, нікель, кобальт, залізо, кремній. Основна роль, яку виконують карбіди типу $M_{23}C_6$, виділяючись по границях зерен, зводиться до зменшення проковзування зерен при повзучості.

Карбід $M_7C_3$ є нестійким у нікелевих сплавах. Він спостерігався на порівняно простих композиціях і на початкових стадіях розпаду твердого розчину. У процесі старіння карбід $M_7C_3$ переходить у карбід $M_{23}C_6$. Звичайно в сплавах після завершення термічної обробки карбід $M_7C_3$ відсутній.

Карбіди $M_6C$ існують тільки в складних сплавах. Цей карбід не має аналогів у подвійних системах *M*–C. Для його утворення необхідно, щоб сплав був легований порізно або разом молібденом і вольфрамом, хоча в його утворенні беруть участь нікель, кобальт, кремній, хром, вольфрам, молібден і вуглець. Карбід $M_6C$ має складну кубічну структуру і утворюється в сплаві при температурах 800…900 °С, а вище 1200 °С він переходить у твердий розчин. Карбід $M_6C$ виділяється по границях зерен, часто разом з карбідом $M_{23}C_6$. Ураховуючи всі структурні чинники, що визначають жароміцність сплавів, термічна обробка будується так, щоб забезпечити оптимальне поєднання всіх властивостей. Звичайно вона складається з одного або двох нагрівів до температур, коли в твердий розчин переходить уся γ′-фаза і частково карбіди, гартування на повітрі, щоб не створювати об'ємних напружень, старіння при різних температурах, необхідного для виділення γ′-фази та карбідів у дисперсній формі, що забезпечує високі значення короткочасної і тривалої міцності.

Питання міцності дисперснозміцнених жароміцних сплавів, незалежно від способу зміцнення – природного старіння або штучного введення частинок, – розроблені теорією достатньо глибоко. Тоді як для пластичних властивостей матеріалів певну математичну теорію ще не розроблено, і дослід-

никам сплавів доводиться керуватися лише загальновідомими залежностями пластичності від структури – розмір зерна, наявності помежових включень, окрихчуючого впливу σ- і μ-фаз, окрихчуючої дії відманштеттових структур, що утворюються при переривчастому виділенні карбідів або суцільних плівкових виділеннях по границях зерен.

Пластичність сплаву в загальному вигляді залежить від рівномірності розподілу дислокацій і досконалості структури, механізму розташування дислокацій через міжфазові границі й границі зерен і наявності вільних від виділень об'ємів ґратки, за якими може здійснюватися безперешкодний рух дислокацій. У зв'язку із цим важливе значення мають так звані квазіперіодичні макроґратки, що утворені частинками γ'-фази при їх виділенні. За своєю структурною ознакою квазіперіодичні макроґратки нагадують ближній порядок у розташуванні атомів. Чим вище поля пружних спотворень, тобто чим вище когерентність фази, що виділяється, з матрицею, тим більш правильний об'ємний розподіл часток другої фази.

Упорядковане розташування зміцнювальної фази дозволяє створити більш рівномірний розподіл дислокацій, бажану текстуру виділень і звільнити тим самим деяку частину об'єму для відносно безперешкодного руху дислокацій. Пластичність такої структури повинна бути вище, ніж при статистично рівномірному розподілі включень. Це особливо важливо для сплавів, призначених для тривалої (20000…50000 год) роботи при температурах 800 °С і вище, коли в процесі служби неминуче відбувається достарювання сплаву і коалесценція виділень. Підтвердженням цього положення служать дані про пластичність монокристалів сплаву $Ni_3Al$ і жароміцних сплавів, одержаних методом направленої кристалізації. В останньому випадку, наприклад, подовження при руйнуванні після випробувань на тривалу міцність збільшується в 5–10 разів, незважаючи на одночасне різке підвищення тривалої міцності. Таким чином відбувається значне підвищення робочої температури направлено кристалізованих сплавів у порівнянні з деформованими або литими матеріалами, які не мають орієнтованої структури. У цьому випадку стають зрозумілими більш високі параметри конструкційних сплавів з направлено кристалізованих евтектик.

Отже, за сучасною теорією легування і термічної обробки жароміцних матеріалів, можна сформулювати наступні основні положення, що визначають тривалу міцність та пластичність сплавів.

1. Максимальне зміцнення твердого розчину легуванням елементами, що створюють великі статичні спотворення ґратки та істотно різняться валентністю від матеріалу основи.

2. Для ефективного зміцнення шляхом дисперсійного твердіння легування сплаву повинне забезпечити:

виділення фаз типу $Ni_3Al(A_3B)$;

об'ємний вміст γ'-фази, що виділяється, дорівнює 50…60 %;

легування фази $A_3B$ елементами, що підвищують енергію дефектів упаковки;

мінімальну невідповідність ґраток матриці й фази виділення;

допустиму величину концентрації електронних вакансій у матриці з урахуванням збіднення її при виділенні фаз типу $A_3B$ і карбідів;

максимальне уповільнення дифузійних процесів, що приводять до коалесценції частинок другої фази;

запобігання виділення фаз з гексагональною ґраткою ($Ni_3Ti$);

рівномірне впорядковане виділення зміцнювальних фаз у вигляді квазіперіодичних макроґраток.

3. При термічній обробці сплавів повинні бути одержані:

високий ступінь гомогенізації твердого розчину і максимально можливий рівень досконалості кристалічної ґратки матриці;

максимально можливий розмір зерна, що забезпечує оптимальне поєднання міцності, пластичності, утомленості;

мінімальний об'єм переривчастого виділення карбідів і плівкових виділень $M_6C$, $M_{23}C_6$ по границях зерен;

округлі частинки зміцнювальних фаз по границях зерен, що перешкоджають проковзуванню і слабо знижують пластичність.

Принципи зміцнення перлітних, мартенситних і аустенітних сталей карбідами та інтерметалідами типу фаз Лавеса в основі такі ж, як і нікелевих сплавів. Проте допустима кількість другої фази в них не перевищує 5 %, а структурна стабільність в основному регулюється ускладненням складу фаз і матриці шляхом введення елементів з низькою дифузійною рухливістю. Унаслідок того, що структурна невідповідність зміцнювальних фаз і матриці більше, ніж у нікелевих сплавах, максимальна температура застосування таких матеріалів обмежується головним чином дифузійною рухливістю компонентів та не може бути вище 700…750 °С.

Найпростішим з дисперсійно-твердіючих нікелевих сплавів є сплав ХН77ТЮ; більш високожароміцний сплав ХН77ТЮР відрізняється від нього присадкою бору в концентраціях 0,005…0,008 % (за масою). У загартованому у воді стані сплав має гранецентровану ґратку твердого розчину, пересичену титаном і алюмінієм. Після гартування сплав набуває відносно невисоку міцність, але дуже високу пластичність. Міцність сплаву складає 650 МПа, подовження – не нижче 50 %, а питома в'язкість KCU = 2200…2300 кДж/м$^2$. Висока пластичність сплаву в загартованому стані дозволяє проводити зварювання, а також операції з пластичної деформації в холодному стані – правку, профілізацію, гнуття, штампування.

Жароміцність загартованого сплаву, як і короткострокова міцність, низька. Для отримання високих властивостей жароміцності сплав піддають старінню при температурах 700…750 °С з подальшим охолоджуванням на повітрі, крім цього операцію гартування також проводять шляхом охолоджування металу після високотемпературного нагріву в атмосфері спокійного повітря.

Максимальну міцність сплав набуває після старіння при 700 °С. Старіння при більш низьких температурах дуже уповільнює розпад твердого розчину, а при більш високих температурах воно супроводжується меншим зміцненням через збільшення розчинності титану і алюмінію та відповідного зменшення кількості γ'-фази, що виділяється. Окрім цього, при високотемпературному старінні (800…870 °С) прискорюється процес розвитку і зростання η-фази $Ni_3Ti$ з гексагональною ґраткою.

Крім основної зміцнювальної фази сплаву $Ni_3$(Ti, A1), в сплаві можуть бути наявні карбіди $M_7C_3$, $M_{23}C_6$ і карбонітрид Ti(C, N). Карбід $M_7C_3$ нестійкий і звичайно потім переходить у карбід $M_{23}C_6$.

На властивості сплаву значно впливає також і температура гартування. Для робочих температур 600…800 °С найбільша тривала міцність сплаву спостерігається при гартуванні з 1080 °С. При більш низьких температурах служби 500…600 °С кращі властивості забезпечує гартування з 1000 °С. У процесі служби або тривалого ізотермічного старіння властивості сплаву при температурах 700…750 °С зберігаються тривалий час на високому рівні, що забезпечується досить значною кількістю γ'-фази (звичайно 10…12 % за масою) і малою схильністю до зростання її розмірів унаслідок однотипності ґраток зміцнювальної фази й твердого розчину та відносно низької дифузійної рухливості атомів алюмінію і титану. Введення бору збільшує тривалу міцність сплаву, і цей ефект, виявлений на сплаві ХН77ТЮ, був широко використаний при створенні всіх без винятку марок жароміцних сплавів на основі нікелю. У даний час вони містять у собі бор у тих або інших кількостях. Чим вище вміст бору, тим вище жароміцність, проте бор утрудняє гарячу деформацію, тому на практиці його вміст обмежують сотими і тисячними частками відсотка. Механізм впливу бору до кінця не вивчений, хоча і є численні спроби з'ясування природи його впливу на жароміцні властивості сталей та сплавів на основі заліза й нікелю.

Подальші різновиди сплавів лопаток відрізняються від сплаву ХН77ТЮР більш високим вмістом титану, алюмінію і додатковим введенням ніобію, що підвищує кількість γ'-фази, що виділяється при старінні, до 60 %. З метою зміцнення твердого розчину в сплави вводять молібден, вольфрам, кобальт; але при цьому треба мати на увазі, що із зростанням легованості знижуються технологічна пластичність і пластичність сплаву в процесі експлуатації. Щоб підвищити пластичність сплавів, легованих великими кількостями молібдену і вольфраму, в них знижують вміст хрому.

Вміст хрому менше 15 % призводить до зниження опору сплавів окисненню, тому сплави з низьким вмістом хрому вимагають поверхневого захисту від газової корозії.

Жароміцні, технологічні та експлуатаційні властивості жароміцних сплавів значною мірою залежать від технології їх виробництва: методів виплавки і кристалізації, технології гарячої обробки тиском, умов механічної обробки. Нікелеві сплави виплавляють у відкритих індукційних або дугових печах або

методом вакуумної індукційної виплавки з подальшою переплавкою металу у вакуумно-дугових печах. В особливих випадках, коли потрібна дуже висока чистота, метал виплавляється методом електронно-променевої плавки. Поряд із застосуванням найсучасніших методів виплавки для виготовлення жароміцних сплавів використовують найчистіші шихтові матеріали, в яких відповідними нормами обмежують вміст свинцю, сурми, вісмуту, кадмію та інших елементів. Звичайно чистота сплавів за цими домішками знаходиться на дуже високому рівні, та вміст цих елементів не перевищує $10^{-2}…10^{-3}$ % (за масою).

Виплавку сплавів у вакуумі здійснюють з метою видалення шкідливих металевих домішок; обмеження вмісту кисню й азоту, запобігаючи їх попаданню в метал з повітря, при регульованій кристалізації, що реалізується в процесі вакуумно-дугової або електронно-променевої плавки; формування такої макроструктури зливка, яка дозволила б провести його гарячу деформацію.

Характерною особливістю жароміцних сплавів на основі нікелю є сильна хімічна взаємодія компонентів, яка виявляється вже в рідкому стані, що приводить до значного розвитку ліквації при кристалізації. Наслідком ліквації є знижена пластичність литого металу й анізотропія механічних властивостей прокату і поковок.

Гаряча деформація високолегованих жароміцних сплавів має наступні характерні особливості:

малу пластичність при всіх температурах;

високий опір деформації, включаючи й однофазну область твердого розчину;

вузький температурний інтервал деформації, що доходить до 80…100 °С;

високу чутливість до перегріву.

Відмітною властивістю жароміцних сплавів є висока температура рекристалізації, тому відхилення від режиму деформації сприяє появі в металі напівгарячого наклепу, що при подальшій термічній обробці приводить до різно- або грубозернистості. Це часто пояснюється попаданням металу в область критичних ступенів деформації.

Другою причиною різнозернистості прокату і поковок є наявність значної залишкової хімічної мікронеоднорідності, яка проявляється у вигляді смужкуватості або фігур, що нагадують дендрити початкових кристалів зливка.

Температура рекристалізації сплавів залежить від легування і попередньої деформації та термічної обробки. Чим вище ступінь легування, тим вище температура рекристалізації.

Чутливість жароміцних сплавів до перегрівів виражається в тому, що більше певної температури пластичність сплаву катастрофічно зменшується. При цьому, якщо в сталях це пов'язано з перепалом границь зерен, у жароміцних сплавах перепал у вигляді глибокого окиснення по границях зерен не спостерігається, і природа падіння гарячої пластичності залишається поки нез'ясованою.

У тих випадках, коли метал деформується в області задовільної пластичності, слід також дотримуватися певних умов за ступенем однократного обтискання. Чим вище ступінь легування сплаву, тим менше допустимі ступені обтискання при гарячій обробці тиском. При високому ступені деформації сплав може локально перегріватися від виділення тепла при куванні, тому верхню температуру нагріву під деформацію потрібно вибирати з урахуванням подальших ступенів обтискання.

Оскільки жароміцні сплави дуже чутливі до режиму термічної обробки, необхідно строго витримувати саму температуру та однорідність розподілу температури по об'єму печі. Слід заздалегідь визначати глибину шару зі зміненим хімічним складом для правильного вибору припуску на механічну обробку, тому що термічна обробка сплавів пов'язана з тривалими нагрівами. Для зниження припуску на механічну обробку доцільно проводити термічну обробку в печах із захисною атмосферою. При операціях старіння нижче 750…800 °С термічна обробка може бути проведена в печах з повітряною атмосферою, вище 800 °С старіння незахищених покриттям лопаток необхідно також проводити в захисному середовищі.

## 3.10. Термічна обробка жароміцних сплавів

Термічна обробка впливає на структуру (розмір зерна, блоків, розмір і кількість дисперсних фаз, характер їх розподілу), а також формує стан границь зерен та направлене виділення зміцнювальних фаз, що значно підвищує властивості жароміцних матеріалів.

Механічна обробка, як правило, виконується перед термічною, але часто застосовується до і після неї.

Деталі й напівфабрикати піддають термічній обробці до експлуатації, але іноді (повністю або частково) їх оброблюють у процесі експлуатації.

Аустенітні дисперсійно-твердіючі сталі та сплави піддають різним видам термічної обробки: відпалу, гартуванню, відпуску (старінню або дисперсійному твердінню) і відпуску для зняття напружень.

У процесі механічної обробки тиском або інших операцій метал окрихчується. Для усунення крихкості й зниження твердості сплавів застосовують відпал. При відпалі сплави нагрівають до високих температур – близько 1000…1250 °С (залежно від хімічного складу сплаву), витримують від 30 хв до декількох годин (залежно від маси заготівки або деталі) та охолоджують з високою швидкістю, наскільки це можливо. Для менш легованих сплавів допускається охолодження у воді, але для високолегованих складних сплавів краще охолодження на повітрі, у маслі та інших м'якоохолоджуючих середовищах, оскільки охолодження у воді може призвести до утворення термічних тріщин.

Для досягнення високих міцнісних властивостей і жароміцності жароміцні сталі та сплави піддають подвійній обробці, що складається з гартування і подальшого старіння.

Для даних сплавів операція гартування за своїм ефектом відрізняється від гартування вуглецевих сталей і проводиться з метою розчинення карбідних та інтерметалевих фаз у твердому розчині, тобто для отримання однорідного твердого розчину, якому притаманна мінімальна твердість. Для всіх дисперсійно-твердіючих жароміцних сталей і сплавів температура нагріву під гартування приблизно така ж, як і температура відпалу.

Витримкою при високих температурах досягається розчинення надлишкових фаз у твердому розчині й отримання зерна необхідних розмірів. Розмір зерна сталей і сплавів залежить від температури нагріву й часу витримки. Часто після гартування рекомендують проводити швидке охолодження для запобігання виділення надлишкових фаз. Проте це зайве, особливо при обробці складних аустенітних сплавів, у яких навіть при порівняно швидкому охолодженні відбувається кататермічне твердіння, тобто виділення зміцнювальної фази при охолодженні з високої температури. Цей процес залежить від схильності сплавів до дисперсійного твердіння.

Дисперсійне твердіння, або старіння сталей і сплавів може бути анатермічним, кататермічним та ізотермічним.

*Анатермічне старіння* відбувається в процесі нагріву сталі або сплаву при температурі, що безперервно підвищується.

*Кататермічне старіння* відбувається в процесі охолоджування сталі або сплаву при температурі, що безперервно знижується.

*Ізотермічне старіння* відбувається при постійній температурі.

Існують слабо, помірно і сильно дисперсійно-твердіючі сплави. Різкого розмежування між ними немає, проте за інтенсивністю процесів дисперсійного твердіння сплави легко поділити на ці групи.

Сильно дисперсійно-твердіючі сталі й сплави в основному ефективно зміцнюються внаслідок твердіння при кататермічному старінні. Ці сплави містять у собі 5…7 % і більше зміцнювальної фази. Додаткове старіння цих сплавів незначне або майже не приводить до зростання твердості й міцності. До таких сплавів належать ХН35ВТЮ, ХН55ВМТКЮ, ХН62МВКЮ, Удимет 700, Німонік 109, Німонік 115 та ін. Хімічний склад сплавів наведений у табл. 3.3 і 3.4.

*Таблиця 3.3.* **Хімічний склад вітчизняних сплавів , % (за масою)**

| Марка сплаву | C | Cr | Co | Mo | W | Ti | Al | Fe | B | Інше |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ХН78Т | 0,10 | 20 | – | – | – | 0,30 | 0,10 | 1 | – | – |
| ХН77ТЮР | 0,05 | 20 | – | – | – | 2,5 | 0,8 | 1 | 0,01 | 0,01Ce |
| ХН70ВМТЮ | 0,10 | 15 | – | 3 | 6 | 2…1 | 2,1 | ≤ 5 | 0,02 | 0,02Ce, 0,3V |
| ХН35ВТЮ | 0,05 | 15 | – | – | 3 | 3 | 1,2 | 40 | 0,03 | 0,02Ce |
| ХН67МВТЮ | 0,05 | 18 | – | 4,5 | 4,5 | 2,5 | 1,2 | 1 | 0,01 | 0,02Ce |
| ХН65ВМТЮ | 0,05 | 15 | – | 5 | 10 | 1,4 | 1,4 | 1 | 0,01 | 0,02Ce |
| ХН55ВМТКЮ | 0,06 | 10,5 | 15 | 5 | 6 | 1,7 | 4 | – | – | 0,1Ba, 0,5V |
| ХН62МВКЮ | 0,06 | 9,5 | 5 | 10 | 5 | – | 4,5 | – | 0,02 | – |
| ЖС6К | 0,15 | 11,5 | 4,5 | 4 | 5 | 2,8 | 5,5 | 1 | 0,02 | – |

Помірно дисперсійно-твердіючі сплави зміцнюються при ступеневому і більшою мірою ізотермічному старінні. Ці сплави – ХН35ВТ (ЭИ612), ХН35ВТК (ЭИ612К), ХН35ВТР (ЭИ725), 08Х15Н24ВНТР (ЭП164), А-286, Дискалой 24 – містять у собі 2…5 % зміцнювальної фази.

Слабо або мало дисперсійно-твердіючі сплави зміцнюються тільки при штучному ізотермічному старінні. Кататермічному старінню такі сталі та сплави не схильні й містять у собі невелику кількість зміцнювальної фази (до 2 %). До цієї групи відносять сплави 1Х25Н25ТР (ЭИ813), Х25Н16Г7АР (ЭИ835), ХН78Т (ЭИ435), Німонік 75 та ін.

Таким чином, нема необхідності у забезпеченні швидкого охолодження сплавів після високотемпературного нагріву. Необхідне зміцнення сплавів тої чи іншої групи може бути досягнуто в результаті природного кататермічного або штучного ізотермічного старіння чи в результаті їх комбінацій.

*Таблиця 3.4.* **Хімічний склад зарубіжних сплавів, % (за масою)**

| Марка сплаву | C | Cr | Co | Mo | Nb | Ti | Al | Fe | Інші елементи |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Інконель 600 | 0,04 | 15 | – | – | – | – | – | 7 | – |
| Інконель 700 | 0,12 | 15 | 30 | 3 | – | –2,2 | 3,2 | 1 | – |
| Інконель 718 | 0,04 | 19 | – | 3 | 5 | 0,8 | 0,6 | 18 | – |
| Інконель Х-750 | 0,04 | 15 | – | – | 1 | 2,5 | 0,9 | 7 | – |
| | 0,08 | 20 | 1 | – | – | 2,3 | 1,3 | 3 | – |
| Німонік 80А | 0,08 | 20 | 18 | – | – | 2,5 | 1,5 | 3 | – |
| Німонік 90 | 0,08 | 19 | 11 | 10 | – | 3 | 1,5 | 2 | 0,005B |
| Рене 41 | 0,08 | 18 | 18 | 4 | – | 3 | 2,9 | 0,5 | 0,004B |
| Удимет 500 | 0,05 | 19 | 12 | 6 | – | 3 | 2 | 0,5 | 0,005B, 1W |
| Удимет 520 | 0,15 | 15 | 19 | 5 | – | 3,5 | 4,5 | 0,5 | 0,05B |
| Удимет 700 | 0,10 | 20 | 14 | 4 | – | 3 | 1,3 | 0,75 | 0,004B, 0,06Zr |
| Інконель 713 | 0,12 | 13 | – | 4,5 | 2 | 0,6 | 6 | 0,5 | – |
| Інконель 713С | 0,06 | 12 | 1,5 | 4,5 | 2 | 0,6 | 6 | 0,3 | – |
| Інконель 100 | 0,15 | 10 | 14 | 3 | – | 5 | 5,5 | – | 0,015B, 0,06Zr, 1,0V |
| В-1900 | 0,10 | 8 | 10 | 6 | – | 1,0 | 6 | – | 0,015B, 0,08Zr, 4,5Ta |

*Подвійне гартування.* Для деяких сплавів, особливо таких, що містять у собі значну кількість зміцнювальної фази, найкраще поєднання механічних властивостей отримується після подвійного гартування (нормалізації). Перша високотемпературна нормалізація (1170…1200 °С) забезпечує утворення гомогенного твердого розчину і порівняно крупне зерно, що сприяє найвищому опору повзучості. Друга низькотемпературна нормалізація (1000…1100 °С) сприяє переважно виділенню карбідів по границях зерен і утворенню зміцнювальної фази різної дисперсності. Більш крупні виділення γ′-фази утворюються при охолоджуванні від 1050 °С на повітрі. У багатьох сплавах – ХН70ВМТЮ (ЭИ617), ХН55ВМТКЮ (ЭИ929),

ХН35ВТЮ (ЭИ787), а також у сплавах серії Німонік – після подвійної нормалізації з подальшим старінням значно підвищуються жароміцні й пластичні властивості.

*Дисперсійне твердіння* (*старіння*). Для отримання високих міцнісних властивостей майже всі жароміцні сплави перед експлуатацією піддають дисперсійному твердінню (виділення дисперсних фаз із твердого розчину). Склад і природа зміцнювальних фаз визначають для даного сплаву температурні режими старіння.

У жароміцних сплавах на нікельхромовій, залізонікельхромовій і кобальтнікельхромовій основах містяться:

первинні карбіди (TiC, VC, TaC, ZrC, NbC та ін.), що мають дуже високу температуру дисоціації;

вторинні карбіди ($M_{23}C_6$, $M_6C$, $M_7C_3$), що виділяються з твердого розчину. Карбід $M_{23}C_6$ утворюється у сплавах з 5 % Cr і більше;

основні зміцнювальні інтерметалідні γ'-фази ($Ni_3Ti$, $Ni_3Al$, $Ni_3Nb$ та ін.). Унаслідок тонкої дисперсності цих фаз і когерентності з твердим розчином, сплави при їх утворенні набувають максимальної жароміцності.

Сталі та сплави з карбідним зміцненням застосовуються при більш низьких температурах, ніж сплави з інтерметалідним зміцненням. Карбіди менш дисперсні, більш схильні до коагуляції та розподілені у матриці сплаву менш рівномірно, ніж γ'-фази. Проте для досягнення середньої жароміцності достатньо одного карбідного зміцнення. Карбідні фази додатково зміцнюють сплави, що тверднуть у результаті виділення γ'-фази.

Морфологія частинок γ'-фази і карбідів значною мірою залежить від термічної обробки та її тривалості й регулює властивості сплавів. Тривалість теплових витримок приводить до укрупнення розмірів частинок γ'-фази і викликає реакції, які відбуваються у першу чергу по границях зерен.

У найбільш поширених жароміцних сплавах на нікелевій основі, що містять у собі хром і кобальт, легованих алюмінієм, титаном і молібденом, реакції перетворень можна виразити рівняннями: $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma + \gamma' + M'C$, де $M$ – Cr, Ti, Ta тощо; $M'$ – карбідоутворюючі елементи, що і в $M$. Приблизно половина кількості вуглецю залишається у карбідах $MC$, $M'C$; γ'-фаза $Ni_3M$ – сполуки з надлишком титану, алюмінію у твердому γ-розчині з нікелем.

Карбіди $M_6C$ утворюються при 980…1150 °С, тоді як карбідна реакція $MC \rightarrow M_{23}C_6$ відбувається при 760…980 °С. Установлено, якщо у сплаві міститься молібдену і вольфраму більше 6 %, то в основному будуть виділятися карбіди у формі $M_{23}C_6$. Проте слід відзначити, що цей стан не точно обґрунтовано. Очевидно, все залежить від концентрації вуглецю.

Дослідженнями, проведеними на сплаві В-1900, встановлені реакції, що проходять у ньому після термічної обробки (1080 °С – 4 год, повітря + 899 °С – 10 год, повітря) і в процесі тривалого старіння до 2400 год при 980 °С. Вони виражені рівнянням

$$MC + \gamma + \gamma' \rightarrow M_6C + \gamma + \text{решта } \gamma'.$$

Карбіди *M*C ($a$ = 0,4370 нм) збагачені титаном і танталом, а карбіди $M_6C$ ($a$ = 1,105 нм) – молібденом, нікелем і кобальтом. Карбіди $M_6C$ спостерігаються у двох формах: глобулярній і пластинчастій. Із часом при високій температурі глобули і пластинки карбідів укрупнюються. Виділення γ'-фази спочатку глобулярні або кубічні, потім з'являється γ'-фаза у вигляді пластинок. При високій температурі відбувається їх зростання, агломерація і збільшення в розмірах. Одночасно виділення γ'-фази оточують усі карбіди і границі зерен у вигляді оболонок. Додаток напруження значно прискорює процес переходу карбідів *M*C у карбіди $M_6C$ і зміну морфології інтерметалідів. У сплавах з більшою концентрацією хрому в основному утворюються карбіди $M_{23}C_6$.

Швидкості реакції перетворення γ'-фази більші при додаванні напружень у процесі теплової витримки, ніж при додатково отриманих перед цим. Напруження приводять до вибіркових процесів виділення й перетворення та потовщення границь зерен, викликають збільшення і коалесценцію зміцнювальних фаз. Укрупнення зерен сприяє прискоренню реакцій перетворень карбідних та інтерметалідних фаз, що відбуваються у помежових зонах.

*Фази Лавеса* ($AB_2$) трохи зміцнюють сплави внаслідок їх некогерентності з твердим розчином і термічної нестійкості. Але при наявності у структурі γ'-фази Лавеса вони дають можливість завдяки притаманній їм тривалості інкубаційного періоду виділення подовжити термін служби сплавів при температурах не вище 750 °С.

*Боридні фази* – фази типу $M_3B_2$, $M_3B$, $M_5B_3$ у різних боровмісних сплавах мають складний хімічний склад. Наприклад, такі фази відповідають сполуці $(Mo_{0,5}Cr_{0,25}Ti_{0,15}Ni_{0,12})_3B_2$. Залежно від наявності тих або інших фаз та стану сплаву (литий, деформований) призначають режими дисперсійного твердіння. Температура старіння не повинна викликати розчинення зміцнювальних фаз і коагуляцію або коалесценцію, хоча в деяких випадках для отримання заданих властивостей приходиться застосовувати завищені температури старіння, що викликають коагуляцію частинок і виділення їх в менш дисперсному вигляді. Старіння сплавів з карбідним зміцненням проводять при 600…800 °С, з інтерметалідним зміцненням – при 700…1000 °С, залежно від кількості й складу зміцнювальних фаз. З підвищенням кількості зміцнювальної фази (суми титану та алюмінію) у сплавах підвищується і температура старіння. Сплави, що містять у собі більше 8 % (Ti + Al), тільки нагрівають до 1050…1200 °С і охолоджують на повітрі. Такі сплави в результаті кататермічного старіння набувають максимального зміцнення (наприклад, сплав ЖС6К). Режими старіння можна змінювати залежно від необхідних властивостей сплаву.

Існують ступеневі режими старіння – подвійні та більш складні, але вони мало придатні для практичного застосування. Для короткочасних термінів служби та особливо для тривалих термінів використання багатоступеневих режимів старіння зовсім не обгрунтовано, тому що отримані структури в процесі складних термічних обробок безумовно змінюються в умовах довготривалої експлуатації під впливом температури і навантаження. Процеси старіння у сплавах продовжують протікати незалежно від початкового структурного

розташування. Частинки зміцнювальної фази коагулюють, коалесцують, а нестійкі частинки розчиняються в твердому розчині, відбуваються повторні й неодноразові виділення нових більш рівноважних (на даному етапі) частинок. Ці процеси розчинення і виділення відбуваються одночасно. Залежно від температурних умов той або інший процес може переважати. Після витримки (звичайно 4…16 год) при температурах старіння сплави охолоджують на повітрі.

Типові режими термічної обробки для зарубіжних сплавів представлені в табл. 3.5, а для вітчизняних – в табл. 3.6 (хімічні склади цих сплавів наведені у табл. 3.3 і 3.4). Вони можуть бути змінені залежно від вимог. Відомо, що сплави з крупним зерном, які отримані при нагріві до високих температур, мають більш високий опір повзучості, ніж дрібнозернисті. Грубозернисті сплави (бал 2–3) мають і значно більш високу тривалу міцність при високих температурах. Проте у разі помірно високих температур (600…700 °С) більш високу жароміцність мають сплави із середнім розміром зерна (бал 4–5). Дрібнозерниста структура внаслідок великої поверхневої енергії розгалужених границь зерен більш нестабільна, особливо при підвищених температурах експлуатації, тому розмір зерен жароміцних сплавів, призначених для тривалої служби, має відповідати балу 3–4 стандартної шкали. Такий розмір зерна отримується після нагріву до 1100…1120 °С, а у складнолегованих сплавах до 1150…1170 °С.

*Таблиця 3.5.* **Термічна обробка зарубіжних сплавів**

| Сплав | Відпал | | Обробка на твердий розчин | | Старіння | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | проміжне | | кінцеве | |
| | *t*, °С | τ, год | *t*, °С | τ, год | *t*, °С | τ, год | *t*, °С | τ, год |
| Інконель 600 | 1038 | 1/4…1/2 | 1120 | 2 | – | – | – | – |
| Інконель 625 | 925…1038 | 1 | 1090…1200 | 1 | – | – | – | – |
| Інконель 700 | 1200 | 2 | 1180 | 2 | – | – | 870 | 4 |
| Інконель 718 | 955 | 1 | 955 | 1 | 732 | 8 | 720 | 8 |
| Інконель X-750 | 1038…1090 | 1/2…3/4 | 1150 | 2 | 845 | 24 | 700 | 20 |
| Німонік 80А | 1080 | 2 | 1080 | 2 | – | – | 700 | 16 |
| Німонік 90 | 1080 | 2 | 1080 | 2 | – | – | 700 | 16 |
| Рене 41 | 1080 | 2 | 1080 | 2 | – | – | 760 | 16 |
| Удимет 500 | 1080 | 4 | 1080 | 4 | 845 | 24 | 760 | 16 |
| Удимет 700* | 1138 | 4 | 1120…1175 | 4 | 870 + + 985 | 8 | 650 + + 760 | 24 |
| | – | – | – | – | 985 | 4 | | 8 |
| Уаспалой | 1010 | 4 | 1080 | 4 | 845 | 24 | 760 | 16 |
| Інконель 713* | – | – | 1150…1175 | 2 | – | – | 930… …995 | 4…16 |
| Інконель 713 С* | – | – | 1150…1175 | 2 | – | – | 930… …995 | 4…16 |
| Інконель 100* | – | – | 1150…1175 | 2 | – | – | 930… …995 | 4…16 |

* Ливарні сплави.

Для отримання високих міцнісних властивостей при кімнатній і невисоких температурах (близько 550 °С) нормалізацію слід проводити при 950…1050 °С і старіння при більш низьких температурах, унаслідок чого сплави виходять дрібнозернистими (бал 5–6), зміцнені тонкодисперсними виділеннями γ'-фази.

*Таблиця 3.6.* **Термічна обробка вітчизняних сплавів**

| Сплав | Гартування | | | | Кінцеве старіння | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | перше | | друге | | | |
| | *t*, °С | τ, год | *t*, °С | τ, год | *t*, °С | τ, год |
| ХН78Т | 980…1020 | 0,5 | – | – | – | – |
| ХН77ТЮР | 1080 | 8 | – | – | 700…650 | 16 |
| ХН70ВМТЮ | 1200 | 2 | 1050 | 4 | 800 | 16 |
| ХН35ВТЮ | 1180 | 2,5 | 1050 | 4 | 750…800 | 16 |
| ХН67МВТЮ | 1200 | 4…6 | – | – | 850 | 15…20 |
| ХН65ВМТЮ | 1160 | 2 | – | – | 800 | 12 |
| ХН55ВМТКЮ | 1220 | 2 | 1050 | 4 | 850 | 8 |
| ХН62МВКЮ | 1220 | 4…10 | – | – | 950 | 8 |
| ХН62МВКЮ* | 1180 | 6 | 1000 | 8 | 850 | 16 |
| ЖС6К | 1200 | 4 | – | – | – | – |

* Проміжне старіння при 900 °С – 8 год.

Таким чином, вибір режиму термічної обробки визначається необхідними механічними властивостями. Для дисперсійно-твердіючих сплавів, призначених для роботи при температурах, що перевищують температурний інтервал дисперсійного твердіння (наприклад, при 900…950 °С), застосовують тільки одну нормалізацію. При нагріві до температур експлуатації відбувається інтенсивне твердіння сплавів, у процесі нагріву (анатермічне старіння) вони отримують максимальне зміцнення в зоні робочих температур і можуть визначений час успішно витримувати навантаження. Однак ці сплави, попередньо зістарені, мають менший запас опірності температурам і навантаженням та, відповідно, менше працездатні.

Слабо дисперсійно-твердіючі сплави 1Х25Н25ТР, ХН78Т, Інконель 600 та інші не піддають старінню, оскільки дисперсійне твердіння їх дає малий ефект і відбувається під час експлуатації.

Для забезпечення тривалої стабільності сплавів необхідно мати помірний вміст зміцнювальних фаз у їх структурі (тобто застосування помірних дисперсійно-твердіючих сплавів). Дуже важливо при цьому отримати рівномірне та максимальне виділення тонкодисперсних інтерметалідних і карбідних фаз, як передбачалося ступеневими режимами обробки. Ступеневі режими старіння хоча і призводять до втрати міцнісних властивостей, але значно підвищують пластичні властивості та зменшують схильність сплавів до теплової крихкості.

Іншою важливою умовою забезпечення тривалої стабільності сплавів є отримання високої стійкості зміцнювальних фаз. Це досягається ускладнен-

ням їхнього складу, уведенням у сплав елементів, які частково входять у склад зміцнювальної γ'-фази. Найбільш ефективні зміцнювальні фази $Ni_3Al$ і $Ni_3Ti$ або їх комбінація $Ni_3(Ti, Al)$ можуть бути ускладнені ніобієм, танталом, оловом, кремнієм, магнієм, берилієм, рутенієм, молібденом та іншими елементами, що забезпечують дисперсійне твердіння нікелевих сплавів.

*Зняття напружень.* Для зняття напружень і стабілізації розмірів деталей часто використовують відпуск. Внутрішні напруження можуть виникати в результаті механічної обробки, зварювання або у процесі експлуатації. Готові вироби з жароміцних сплавів піддають відпуску при 400…700 °С з витримкою у залежності від габаритів виробу; після відпуску – повільному охолодженню. При більш високих температурах відпуску починають проходити процеси старіння, і для багатьох сплавів відпуск може бути поєднаний зі звичайним старінням, тому як кінцеву обробку перед експлуатацією доцільно проводити старіння, що дозволить повністю зняти внутрішнє напруження.

Сплави на нікелевій основі добре протистоять окисненню до температур 850…950 °С. При більш високих температурах (температури нагріву під загартування) вони окиснюються з поверхні та по границях зерен, тому для термічної обробки жароміцних сплавів при високих температурах бажано мати вакуумні або водневі печі. Охолодження металу по закінченні витримки виконується струменем інертного газу. Якщо окиснення не допустимо, необхідно використовувати печі із захисною атмосферою. Нагрів у соляних ваннах небажаний, оскільки хлориди ванни можуть реагувати з поверхнею металу в процесі нагріву навіть при температурі старіння. Термічні печі для проведення старіння можуть бути звичайні з повітряною атмосферою і нагріватися газом.

## 3.11. Жароміцні нікелеві сплави, що зварюються

Зварюваність – це важливий технологічний показник. Діапазон застосування сплавів у тому випадку, коли вони доведені до цього показника, безумовно підвищується. Основний недолік нікелевих сплавів з точки зору їх технологічності у машинобудуванні – схильність до розтріскування у зоні термічного впливу, що межує зі швом. Тріщини також можуть утворюватися й у металі шва, але їх появі можна запобігти, використовуючи присадні матеріали певного складу, тріщинам у зоні термічного впливу запобігати складніше.

Стійкість матеріалу проти пришовного розтріскування у процесі зварювання залежить від хімічного складу сплаву, структурного стану, способу виплавки, технології зварювання, теплового режиму зварювання. Для кількісної оцінки схильності металу до розтріскування застосовують такий критерій, як критична швидкість деформації металу пришовної зони, що призводить до утворення тріщин при охолодженні металу від температури плавлення до кімнатної. При цьому для кожного типу сплавів існує свій критичний температурний інтервал (ділянка), в якому інтенсивно розвиваються тріщини. Звичайно це температури 600…900 °С.

Системні дослідження цієї проблеми показали, що підвищення стійкості металу проти розтріскування можна досягти рядом заходів:

рафінуванням металу нікелевих сплавів від кольорових домішок, сірки та фосфору;

формуванням у сплаві дрібнозернистої рекристалізованої структури, вільної від напружень;

мікролегуванням сплаву;

легуванням твердого розчину сплаву елементами, що уповільнюють дифузію;

легуванням елементами, що підвищують температуру плавлення сплаву і температуру рекристалізації;

створенням композицій, що утворюють помежові евтектичні прошарки;

уповільненням швидкості випадіння зміцнювальних фаз шляхом підбору компонентів, що утворюють комплексно леговані фази.

Схильність до пришовного розтріскування тим вища, чим більше в сплаві зміцнювальних елементів, і в першу чергу титану й алюмінію. Для задовільної зварюваності співвідношення титану й алюмінію повинно бути не менше 2. Виділення фази $Ni_3Al$ відбувається швидше, ніж комплексних фаз типу $Ni_3$(Ti, Al), $Ni_3$(Ti, Al, Nb), тому сплави, що ліпше зварюються, у своєму складі мають Ti, Al, Nb, Ta. Найбільш стабільну структуру в жароміцних сплавах створює ступеневе старіння, тому цьому виду термічної обробки для сплавів надається перевага.

З легуючих елементів, які сприяють зварюваності, слід у першу чергу назвати ніобій. Сплави з ніобієм мають відносно низький температурний коефіцієнт лінійного розширення. Низька швидкість виділення фази $Ni_3$(Ti, Al, Nb) та невеликі об'ємні ефекти під час її виділення створюють умови, при яких у сплаві відбуваються релаксаційні процеси. Напруження, викликані розплавленням та кристалізацією частини об'єму металу шва, фазовими перетвореннями у твердому металі зони термічного впливу, низькою теплопровідністю металу, його високим модулем при підвищених температурах, поступово знижуються при охолодженні до допустимого рівня, що запобігає утворенню тріщин.

Обмеження в сплавах концентрації хрому до 18 % і введення кобальту до 20 %, вольфраму (або молібдену) понад 12 % або заліза до 10 % сприяють підвищенню зварюваності. Добре зварювані сплави, такі, як ХН55МБВЮ, ХН62МБВЮ, ХН67ВБМЮ, водночас є гарними ливарними сплавами. Обмеження з легування знижують потенційні можливості сплавів, тому зварювані сплави забезпечують помірний температурний рівень жароміцності (близько 800 °С).

Кращі зварювані нікелеві сплави виготовляються у вигляді прутків, листів, поковок, шихтових заготовок для лиття, дротів. Вони мають високі значення тривалої міцності як при короткочасних випробуваннях (до 100 год), так і при тривалих (до 10000 год); чутливі до режимів термічної обробки. Так, наприк-

лад, сплав ХН62МБВЮ після термічної обробки, що складається із загартування на повітрі 1120 °С та старіння при 750 °С протягом 15 год, при випробуваннях при 600 °С та напруженні 650 МПа руйнується через 300 год, якщо застосувати ступеневе старіння з витримкою 15 год при температурах 750 і 650 °С, то час до руйнування подовжується у 10 разів і складає 3500 год.

## 3.12. Дисперснозміцнені нікелеві сплави

Жароміцним нікелевим сплавам належить провідна роль у турбобудуванні, авіаційному двигунобудуванні, хімічному машинобудуванні та інших нових галузях техніки завдяки тому, що в них поєднуються висока жароміцність, стійкість проти окиснювання і хімічної корозії й технологічність.

Потенційно нікелеві сплави можуть бути використані при температурах до 1200 °С, а короткочасно – навіть до 1300…1350 °С, однак існуючі старіючі сплави при настільки високих температурах дуже швидко втрачають міцність. У зв'язку із цим в останнє десятиліття XX ст. проводилися інтенсивні розробки дисперснозміцнених нікелевих сплавів, здатних заповнити температурний пробіл між експлуатаційними рівнями нікелевих суперсплавів і сплавів на основі тугоплавких металів.

При 1200 °С розчинність вуглецю та азоту в нікелю досягає 0,3…0,4 % (за масою), тоді як розчинність кисню становить близько 0,01 % (за масою). У зв'язку із цим ефективними зміцнювачами нікелю можуть бути практично тільки тугоплавкі окисли. Максимальна стабільність у нікелю властива двоокису торію, з використанням якого розроблено сплави ТД-нікель, ВДУ-1 та ін. При розробці вітчизняних дисперснозміцнених нікелевих сплавів ураховувалося також, що токсичність зміцнювальної фази ($ThO_2$) може викликати серйозні утруднення в їхньому використанні, тому паралельно зі сплавом ВДУ-l був створений нетоксичний сплав ВДУ-2, зміцнений двоокисом гафнію. Об'ємна концентрація зміцнювальної фази в дисперснозміцнених сплавах на основі нікелю знаходиться у межах 2…3 %.

За тривалою міцністю та опором повзучості листові напівфабрикати помітно поступаються прутковим, що пов'язане з технологією виготовлення. Однак як для тих, так і для інших характерна надзвичайно висока стабільність властивостей. Наприклад, при 1100 °С збільшення довговічності старіючих нікелевих сплавів на порядок вимагає зниження діючого напруження приблизно на 50 %, тоді як для дисперснозміцнених сплавів таке ж збільшення довговічності досягається при зниженні напруження всього на 10…15 %. Завдяки цьому значення 100- і 1000-годинної міцності різняться дуже незначно (табл. 3.7).

Завдяки стабільності структури дисперснозміцнені нікелеві сплави мають високий опір утоми. Так, для листів сплаву ВДУ-2 в умовах консольного вигину межа граничної витривалості на базі $10^7$ циклів становить більше 200 МПа при кімнатній температурі й близько 70 МПа при 1100 °С.

Сплави ТД-нікель, ВДУ-1 і ВДУ-2 мають високу технологічну пластичність. Напівфабрикати із цих сплавів можна обробляти практично будь-якими методами деформації (куванням, штампуванням, осіданням, глибокою витяжкою та ін.) у широкому інтервалі температур. Показником високої технологічної пластичності може бути ударна в'язкість, що становить при кімнатній температурі 16…18 кгс·м/см$^2$ і зберігає високі значення аж до передплавильних температур.

*Таблиця 3.7.* **Порівняльні характеристики тривалої міцності* дисперсно-зміцнених та старіючих сплавів**

| Марка сплаву | Вид напів-фабрикату | *T*, °C | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 900 | 1000 | 1100 | 1200 |
| ТД-нікель, ВДУ-1 | Прутки | 150 / 140 | 125 / 120 | 105 / 100 | 75 / 65 |
| ВДУ-2 | | 105 / 95 | 90 / 80 | 75 / 65 | 55 / 40 |
| ЖС-6К | | 320 / 170 | 150 / 70 | 50 / 20 | – |
| ЭП 220 | | 280 / 170 | 105 / 50 | 25 / 10 | – |
| ТД-нікель, ВДУ-1 | Листи | 115 / 105 | 95 / 85 | 75 / 65 | 50 / 40 |
| ВДУ-2 | | 95 / 85 | 75 / 65 | 55 / 45 | 35 / 25 |
| ЭИ 868 | | 50 / 30 | 30 / 15 | 15 / – | – |

* У чисельнику дані для $\sigma_{100}$, МПа, у знаменнику – для $\sigma_{1000}$, МПа.

За фізичними властивостями дисперснозміцнені нікелеві сплави з нелегованою матрицею практично не відрізняються від чистого нікелю. Щодо високотемпературної експлуатації дуже важливо збереження в них високої теплопровідності, що втричі перевищує теплопровідність стандартних жароміцних сплавів.

При звичайних методах зварювання дисперснозміцнених сплавів у зоні розплавлювання відбувається агломерація зміцнювальної фази з втратою жароміцності. У зв'язку із цим для з'єднання деталей зі сплавів типу ТД-нікель необхідно застосовувати або високотемпературну пайку, або дифузійне зварювання без розплавлення.

Жаростійкість дисперснозміцненого нікелю залежить від природи та стабільності зміцнювального окислу. При дослідженні швидкості окиснювання нікелю із 3…5 % $ThO_2$, $HfO_2$, $ZrO_2$, $TiO_2$ або $Al_2O_3$ було встановлено, що додатки $TiO_2$ негативно впливають на жаростійкість уже при температурах вище 900 °С, а додатки $Al_2O_3$ – при температурах вище 1200 °С. Причому в цих умовах зазначені окисли у вигляді самостійних фаз в окалині не виявляються. Такі окисли, як $ThO_2$, $HfO_2$ і $ZrO_2$, утримуються в окалині навіть при температурі 1300 °С і позитивно впливають на жаростійкість.

Однією з причин більш високої жаростійкості дисперснозміцнених нікелевих сплавів у порівнянні з технічним нікелем є менший вміст домішок. Унаслідок високої чистоти матриці та особливої структури сплави типу

ТД-нікель практично не піддаються МКК як при високотемпературному окиснюванні на повітрі, так і в продуктах згоряння, які містять у собі сірку, ванадій та інші активні агенти.

Істотним недоліком дисперснозміцнених сплавів з нелегованою матрицею є відносно невисокий рівень міцності при кімнатній і помірній температурах. Щодо цього переваги мають сплави з легованою матрицею, в першу чергу сплави з хромом, яким властива одночасно і підвищена жаростійкість. У табл. 3.8 наведена температурна залежність властивостей сплаву ТД-ніхром, що містить 20 % Cr у твердому розчині на основі нікелю та 2 % $ThO_2$. Як видно з наведених даних, позитивний вплив легування матриці на міцність зберігається до 800 °С.

*Таблиця 3.8.* **Механічні властивості* сплаву ТД-ніхром**

| *T*, °С | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_в$ | δ | ψ |
|---|---|---|---|---|
| | МПа | | % | |
| 20 | 440...460<br>600...650 | 800...850<br>900...950 | 18...19<br>22...24 | 25<br>– |
| 200 | 400...420<br>500...550 | 700...750<br>850...900 | 14...18<br>18...20 | 20<br>– |
| 400 | 380...390<br>450...500 | 650...700<br>780...820 | 18...19<br>16...18 | 20<br>– |
| 600 | 250...260<br>350...400 | 480...500<br>450...550 | 20...23<br>8...12 | 23<br>– |
| 800 | 200...220<br>220...240 | 240...260<br>250...260 | 20...22<br>4...5 | 30<br>– |
| 1000 | 110...120<br>110...120 | 130...140<br>120...140 | 15...16<br>2...3 | 25<br>– |
| 1100 | 85...90<br>80...85 | 95...105<br>90...100 | 14...15<br>2...3 | 25<br>– |
| 1200 | 70...80<br>50...60 | 80...90<br>60...70 | 10...12<br>2...3 | 15<br>– |

*У чисельнику дані для прутків, у знаменнику – для листів.

При введенні хрому в нікелеву матрицю швидкість високотемпературної повзучості знижується, тому що коефіцієнт об'ємної самодифузії, а також енергія дефекту пакування матриці зменшуються. Незважаючи на зниження швидкості повзучості, введення хрому негативно позначається на жароміцності, особливо при температурах вище 1000 °С.

Жаростійкість сплаву ТД-ніхром вище від жаростійкості стандартних нікельхромових сплавів, що пояснюється наявністю в окалині $ThO_2$. Оксидна плівка має гарну адгезію і при високих температурах швидкість окиснювання контролюється процесом утворення та випаровування $CrO_3$.

Ще більшого підвищення міцності при кімнатній і середній температурах можна досягти легуванням нікелевої матриці молібденом (або вольфрамом). У порівнянні з нікельхромовими сплавами нікельмолібденові зберігають підвищену міцність до більш високих температур, однак, як і перші, вище 1000 °С поступаються у жароміцності сплавам з нелегованою матрицею.

Листи сплаву Ni + 15 % Mo + 4 % $ThO_2$ при температурах 20…1200 °С мають наступні характеристики механічних властивостей, які подані табл. 3.9.

Тривала 100-годинна міцність ($\sigma_{100}$) при температурі 1090 °С досягає 90 МПа, а при 760 °С перевищує 200 МПа.

Введення молібдену знижує жаростійкість сплавів. Так, швидкість окиснювання сплавів з 8 % Mo при 1040 °С така ж, як і для ТД-нікелю при 1200 °С. У зв'язку із цим оптимальне поєднання міцності та жаростійкості досягається одночасним введенням хрому і молібдену.

*Таблиця 3.9.* **Механічні властивості листів сплаву Ni + 15 % Mo + 4 % $ThO_2$**

| *T*, °С | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_в$ | δ, % |
|---|---|---|---|
| | МПа | | |
| 20 | 721 | 967 | 16 |
| 760 | 465 | 482 | 4,6 |
| 980 | 213 | 228 | 3,4 |
| 1090 | 168 | 183 | 3,2 |
| 1200 | 107 | 110 | 3,2 |

Подальше поліпшення дисперснозміцнених нікелевих сплавів досягається поєднанням принципів дисперсного зміцнення оксидами та дисперсійним твердінням.

Результати механічних випробувань (табл. 3.10) сплаву Ni – 19 % Cr – 2,6 % Ti – 0,95 % Al – 0,04 % B – 0,06 % C – 1,3 % $Y_2O_3$ – 0,8 % $Al_2O_3$ показали, що від кімнатної температури до 800…900 °С рівень властивостей визначається зміцнювальною дією γ'-фази, що виділилася при старінні, а при більш високих температурах в основному впливають на зміцнення уже частки оксидів ітрію та алюмінію. Таке сполучення жароміцності з високою міцністю при помірних температурах відкриває широкі перспективи використання подібних матеріалів, однак попередньо необхідно забезпечити стабільність зміцнювальних окисних часток при багаторазових циклах гартування–старіння, неминучих при експлуатації матеріалу в складі газової турбіни.

Загальним недоліком легованих дисперснозміцнених сплавів є обмежена технологічна пластичність, що не дозволяє проводити холодну деформацію більше 10…15 % без втрати властивостей.

*Таблиця 3.10.* **Властивості старіючих нікелевих сплавів, зміцнених оксидами**

| *T*, °С | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_в$ | $\sigma_{100}$ | $\sigma_{1000}$ | δ | ψ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | МПа | | | | % | |
| 20 | 900 | 1230 | – | – | 9 | 13,5 |
| 540 | 750 | 990 | – | – | 10 | 10,5 |
| 760 | 570 | 590 | 280 | 250 | 25 | 32,5 |
| 870 | 220 | 230 | 190 | 160 | 25 | 42,0 |
| 1040 | 160 | 210 | 110 | 100 | 9 | 19,0 |

У промисловому виробництві з дисперснозміцнених нікелевих сплавів виготовляють труби, прутки, дріт, листи, фольги, і за вартістю вони цілком конкурентоспроможні з іншими жароміцними сплавами.

Сплави ТД-нікель і ТД-ніхром застосовують переважно в авіаційних газотурбінних двигунах. З них виготовляють соплові лопатки, стабілізатори полум'я, камери згоряння та інші деталі, що працюють при температурах вище 1100 °С. Поширене застосування цих сплавів у конструкціях гіперзвукових літаків і орбітальних літальних апаратів багаторазової дії.

## 3.13. Жароміцні сплави на основі тугоплавких металів

***3.13.1. Загальна характеристика тугоплавких металів.*** До тугоплавких прийнято відносити метали, що мають температуру плавлення вище 1650 °С. У періодичній системі вони розташовані у IV–VIII групах (підгрупи А).

*Фізичні властивості.* Тугоплавкі метали характеризуються високою міцністю міжатомних зв'язків, що визначають їхню кристалічну структуру і властивості: високу температуру плавлення, підвищену механічну міцність, значний електричний опір.

Найбільш легкими з тугоплавких металів є титан ($\gamma = 4{,}541 \cdot 10^3$ кг/м$^3$), ванадій ($6{,}11 \cdot 10^3$ кг/м$^3$), цирконій ($6{,}489 \cdot 10^3$ кг/м$^3$) і хром ($7{,}19 \cdot 10^3$ кг/м$^3$). Інші тугоплавкі метали із $\gamma > 8{,}10 \cdot 10^3$ кг/м$^3$ належать до важких і надважких. Найбільша густина в осмію ($22{,}5 \cdot 10^3$ кг/м$^3$), платини, іридію, ренію і вольфраму ($19{,}3 \cdot 10^3$ кг/м$^3$). Густина тугоплавких металів у значній мірі залежить від їх вихідного стану. Так, густина спечених заготовок з молібдену складає $(8{,}9\ldots9{,}4) \cdot 10^3$ кг/м$^3$, заготовок після кування – $(9{,}7\ldots10{,}0) \cdot 10^3$ кг/м$^3$, литого молібдену – $10{,}2 \cdot 10^3$ кг/м$^3$. За результатами відпалу густина тугоплавких металів також змінюється (наприклад, у деформованого ніобію вона збільшується).

Усі тугоплавкі метали за хімічною активністю до кисню можна поділити на дві групи. До першої групи належать молібден, вольфрам і реній, окисли яких в інтервалі температур гарячої обробки тиском мають високі значення пружності дисоціації, що забезпечує безокисні умови пластичної деформації у вакуумі $1 \cdot 10^{-1}$ Па.

Друга група – цирконій, титан, ніобій, тантал і ванадій – характеризується низькими значеннями пружності дисоціації окислів. Ці значення істотно нижчі за значення парціального тиску кисню у вакуумних камерах, тому застосування технічно можливого вакууму не може забезпечити безокисні умови високотемпературної пластичної деформації зазначених матеріалів.

*Жароміцність і жаростійкість.* Жароміцні сплави на основі заліза і нікелю забезпечують роботу при 500…1000 °С. Для забезпечення більш високих робочих температур теоретично обґрунтовано застосування тугоплавких металів як основи жароміцних сплавів. Для роботи при 1000…2000 °С найбільш перспективними з тугоплавких металів є молібден і ніобій (хром – недостатньо тугоплавкий, вольфрам – занадто важкий, крихкий і важко обробляється, тантал – рідкий і дорогий метал). Перевагою ніобію як основи для жароміцних сплавів є добра зварюваність і достатній запас пластичності, що дозволяє створювати високолеговані сплави.

*Корозійні властивості.* Тугоплавким металам притаманна висока корозійна стійкість. Вольфрам, молібден, ніобій і тантал у ряді випадків є єдиними матеріалами, які не піддаються впливу на них соляної, фосфорної, фтористоводневої, сірчаної, азотної кислот. Так, при кімнатній температурі вольфрам не взаємодіє із соляною, сірчаною і фосфорною кислотами, стійкий при впливі на нього гідроокисів натрію і калію (до 550 і 900 °С відповідно), ртуті (до 600 °С), галію (до 800 °С), вісмуту (до 980 °С). Молібден стійкий до впливу на нього соляною, фосфорною, сірчаною і фтористоводневою кислотами, розчинами лугів (у середовищі гідроокисів калію і натрію до 550 °С), стійкий у багатьох розплавлених металах (натрію, калію, ртуті, міді тощо) і рідких розплавах скла. Ніобій при 20 °С не реагує з концентрованою азотною кислотою, з розведеною сірчаною і соляною кислотами, розчинами лугів; при 400…900 °С стійкий у розплавах лужних металів, при 20 °С не взаємодіє, а при 100 °С слабко взаємодіє з 85%-м розчином фосфорної кислоти. Тантал у порівнянні з іншими тугоплавкими металами найбільш стійкий у соляній, сірчаній і фосфорній кислотах (до 150 °С), слабко реагує з концентрованою азотною кислотою при 120…130 °С, не взаємодіє з розплавленими лужними металами, сплавами натрію та калію, вісмуту і свинцю (до 1000 °С).

***3.13.2. Склад і властивості сплавів на основі тугоплавких металів.*** Найбільш широко як конструкційні жароміцні матеріали використовують сплави на основі тугоплавких металів. Однак, підвищуючи жароміцність і опір деформації тугоплавких металів легуванням, прагнуть досягти одночасно збільшення їхньої пластичності, що дозволяє знизити температуру пластичної деформації без погіршення якості виробів.

*Сплави молібдену.* У промисловості найбільш поширені сплави молібдену з ренієм, вольфрамом, титаном, цирконієм (табл. 3.11), з яких виготовляють листи, прутки, фольги, труби, кільця й інші вироби. Дані сплави мають високі значення жароміцності й питомої міцності, модуля пружності, температури плавлення, опору ерозії, майже не чутливі до теплових ударів.

*Таблиця 3.11.* **Хімічний склад сплавів молібдену, % (за масою)**

| Сплав | C | Ti | Zr | Інші |
|---|---|---|---|---|
| ТСМ 3 | 0,06…0,10 | – | – | 0,03…0,10Ni |
| ТСМ 4 | 0,02…0,04 | – | 0,15 | 0,05…0,10Ni |
| МЛТ | 0,01…0,02 | 0,5 | – | 0,05La |
| ЦМ-2А | < 0,004 | 0,07…0,30 | 0,07…0,15 | – |
| ЦМ-5 | 0,04…0,07 | – | 0,4…0,5 | – |
| ЦМ-6 | ≤ 0,004 | 0,5 | – | 0,001…0,003B |
| ВМ-3 | 0,25…0,50 | 0,8…1,3 | 0,3…0,6 | 1,0…1,8Nb |
| TZM(Mo – 0,5 % Ti – 0,08 % Zr – 0,02 % W) | 0,02…0,04 | 0,04…0,55 | 0,8…0,15 | 0,02W |
| TZC(Mo – 1,25 % Ti – 0,3 % Zr) | 0,15 | 1,25 | 0,15…0,30 | – |
| TZM – Nb | 0,02…0,03 | 0,5 | 0,3 | 1,5Nb |
| WZM(Mo – 25 % W – 0,1 % Zr) | 0,02…0,30 | – | 0,1 | 25W |

Сплави молібдену, що мають промислове значення, поділяються на дві групи: малолеговані, що зміцнені в процесі деформації, і гетерофазні, термічно зміцнені карбідами. Причому, як показали результати багатьох досліджень, легування молібдену додатками різних елементів у значних кількостях, що перевищують 20…30 %, погіршують технологічну деформованість сплавів. Винятком є реній, легування яким до 50 % підвищує пластичність молібдену.

У сплавах типу Mo–Zr–C можуть існувати два карбіди: $Mo_2C$ з ГЦК-ґраткою і ZrC з кубічною решіткою. Карбід $Mo_2C$ не зміцнює молібден, хоча при надлишку випадає по границях зерен і погіршує його деформованість. Наявність карбідної фази ZrC(TiC, HfC) приводить до значного зміцнення молібдену. У залежності від температурного режиму в молібдені можуть відбуватися структурні зміни, пов'язані з перерозподілом цих двох карбідних фаз. Фаза $Mo_2C$ існує в області температур 1600…2100 °С; при температурах 1100…1700 °С утворюється переважно фаза ZrC.

У молібденовому сплаві ТСМ-4 легування нікелем підвищує низько- і високотемпературну пластичність молібдену внаслідок зменшення виділень карбідної фази $Mo_2C$ по границях зерен.

Двофазні сплави (TZ) з карбідним зміцненням мають високу жароміцність, однак вони менш технологічні, ніж низьколеговані сплави молібдену. Найбільш широко застосовують сплав TZM, якому притаманні високі міцність, пластичність і температура рекристалізації (табл. 3.12), а також сплав TZC, міцність якого підвищується при термообробці.

*Таблиця 3.12.* **Тривала міцність* сплавів молібдену**

| Сплав | σ, МПа, при *T*, °С | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 980 | 1095 | 1200 | 1315 |
| Mo – 0,5 % Ti | – / 353,0 | 330,6 / 248,3 | – / 123,6 | 89,3 / 68,67 |
| TZM | – / 480,6 | 430,6 / 363,9 | – | 152,0 / 96,0 |
| TZC | – | 437,6 / 375,7 | – | 227,6 / 145,18 |
| WZM | – | – | – | 130 / – |
| Nb – TZM | – | – | – | 213,8 / – |

* У чисельнику тривалість випробування – 10 год, у знаменнику – 100 год.

Для зниження температури переходу в крихкий стан можна легувати сплав ренієм (5…9 %) або елементами, що мають велику спорідненість до кисню, – титаном, цирконієм, цезієм, ітрієм, лантаном.

Молібденовольфрамові та ренієві сплави дуже дорогі, але мають унікальний комплекс властивостей: високу жароміцність і пластичність.

Додатки вольфраму в молібден (до 10 %) мало впливають на стан металу при гарячій деформації зливків. Істотне здрібнювання зерна литого металу, а також збільшення опору деформації при куванні спостерігаються в сплавах, що містять у собі вольфрам у кількості 20 % і більше. При 30 % W метал деформується куванням сутужніше, з утворенням тріщин. Зливки сплавів

Mo–W з концентрацією вольфраму більше 20 % доцільніше деформувати пресуванням.

Молібденовольфрамові сплави (наприклад, близько 30 % W) характеризуються високою стійкістю до впливу розплавів деяких металів, наприклад цинку.

*Сплави на основі вольфраму.* Вольфрам і його сплави широко застосовують для виготовлення ламп накалювання, з'єднувальних елементів у напівпровідниковій техніці, електродів, термопар, різних нагрівальних елементів (спіралей, пластин, смуг і підводів живлення), що працюють в інертному середовищі або у вакуумі, а також як конструкційний матеріал у електровакуумній промисловості, радіоелектроніці та спеціальних галузях техніки.

Вольфрамові сплави застосовують для виготовлення деталей паливних елементів атомних силових установок, вузлів плазмових ракетних двигунів, МГД-генераторів. У ракетно-космічній техніці вольфрамові сплави застосовують для виготовлення сопел ракетних двигунів, для обшивання оболонок і головних частин ракет, а також для виготовлення рулів й інших елементів конструкцій космічної апаратури.

У конструкціях використовують вольфрамові сплави різних композицій. Основною задачею при розробці промислових вольфрамових сплавів є підвищення низькотемпературної пластичності та жароміцності, оскільки технічно чистий вольфрам має низьку пластичність.

Найбільше поширення одержали сплави вольфраму з ренієм. Легування ренієм дозволяє підвищити пластичність та деформованість вольфраму з одночасним збільшенням опору деформації. Сплави, леговані ренієм у кількості до 25 %, у відпаленому стані мають міцність 1,55…1,60 ГПа. Перевагою вольфраморенієвих сплавів є їхня гарна в'язкість, а отже, і деформованість при нормальних температурах. Вольфраморенієві сплави використовують при виготовленні термопар (наприклад, W/W – 26 % Re, W – 5 % Re/W – 26 % Re).

У США розроблений сплав W – 4 % Re – 0,35 % Hf – C із задовільними механічними властивостями при підвищених температурах і гарною деформованістю при низьких температурах. Так, границя міцності на розтягання цього сплаву при 1920 °С складає 520 МПа. Зміцнювальний вплив на сплав робить сполука HfC, що утворюється у тонкодисперсному вигляді ($5\cdot10^{-8}$…$10^{-7}$ м) після загартування при 2540 °С і старіння при 1370 °С. Сплави W – 4 % Re – Hf – C, що містять у собі до 0,8 % HfC, мають найбільш низьку температуру переходу в крихкий стан. Це спостерігається при незначному надлишку гафнію в порівнянні зі стехіометричною кількістю, потрібною для утворення HfC.

Сплави вольфраму з ренієм одержують як електродуговою та електронно-променевою плавкою, так і способами порошкової металургії. Згаданими способами виробляють сплави вольфраму з елементами та оксидами, введення яких забезпечує дисперсне зміцнення сплавів. Такими дисперсними включеннями є $ThO_2$, $ZrO_2$, $HfO_2$, $Al_2O_3$,$UO_2$, TiN, ZrN, HfN, TaN, HfC, TaC, а також інші оксиди і різні комбінації з них.

Задовільними механічними властивостями при підвищених температурах характеризуються сплави W–Zr–C (наприклад, сплав W – 0,5 % Zr), а також сплави W – 1 % Hf і W – 1,4 % Nb.

*Сплави на основі хрому.* Хром і його сплави застосовують як конструкційні матеріали у вигляді різних напівфабрикатів і виробів – прутків, листів, смуг, труб, профілів, дроту.

Низька густина хрому в порівнянні з іншими тугоплавкими металами забезпечує широке застосування його сплавів у авіаційній та космічній техніці. Використанню хрому як конструкційного матеріалу перешкоджає його крихкість при кімнатній температурі, обумовлена впливом домішок проникнення – кисню і вуглецю, що утворюють з хромом тверді розчини. Для підвищення жароміцності та жаростійкості хром легують Ti, V, Zr, Y, Hf, W, Ni у кількостях, що не перевищують їхню розчинність у твердому хромі.

Усі промислові сплави хрому умовно поділяють на дві групи: низьколеговані (сплави ВХ 1, ВХ 1Н, ВХ 2, ВХ 2П та ін.) і високолеговані (сплави ВХ 4, МНО, М142, М146), що працюють при температурах 1000…1300 °С і вище.

Низьколеговані сплави добре деформуються в гарячому стані, їх застосовують для тривалої роботи при 1100…1150 °С і для короткочасної при 1500…1800 °С. Механічні властивості деяких сплавів хрому наведені в табл. 3.13. Хром і його сплави одержують методом порошкової металургії і виплавкою в атмосфері аргону або аргону і гелію в індукційних або дугових печах.

*Таблиця 3.13.* **Механічні властивості сплавів хрому**

| Сплав | *T*, °С | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | $\delta$ | $\psi$ | Напівфабрикати, вироби |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | МПа | | % | | |
| ВХ 1 | 20 | 245…284 | 176…196 | 2…4 | 2…6 | Поковки, прутки, дроти |
| | 800 | 167…186 | 137…157 | 70…85 | 70…80 | |
| | 1000 | 68,7…88,3 | 29,4…39,8 | 60…80 | 80…90 | |
| ВХ 2 | 20 | 314…373 | 196…255 | 2…4 | – | Поковки, прутки, листи, смуги |
| | 800 | 255 | 186 | 30…40 | – | |
| | 1000 | 157…196 | 58,8…98 | 30…35 | – | |
| ВХ 4 | 20 | 932 | 785 | 8 | 10 | Деталі, виготовлені литтям |
| | 800 | 520 | 284 | 12 | 15 | |
| | 1000 | 235 | 88,3 | 20 | 30 | |

*Сплави на основі ренію.* Серед сплавів тугоплавких металів сплавам ренію належить значне місце внаслідок особливостей взаємодії ренію з тугоплавкими ОЦК-металами і здатності підвищувати пластичність цих металів (зокрема, молібдену, вольфраму, хрому) при кімнатній температурі.

Зі сплавів W–Re, Mo–Re, W–Mo–Re зарубіжні фірми випускають різні напівфабрикати і готові вироби: листи, фольгу, труби, трубні вироби, прутки тощо з низькою температурою переходу в пластичний стан, високою температурою рекристалізації, поліпшеною зварюваністю. Так, навіть після повної рекристалізації та витримки при 2000 °С протягом багатьох годин труби діа-

метром 1,8…12,5 мм зі сплаву Mo – 50 % Re зберігали пластичність при температурах нижче 200 °С.

Реній застосовують як легуючі домішки до тугоплавких металів. Легування ренієм чистих танталу і ніобію різко підвищує їх міцнісні характеристики та знижує пластичність. Реній значно збільшує жароміцність титанових сплавів. Однак сировинні ресурси ренію обмежені, що стримує широке застосування його сплавів.

Заготовки та зливки з ренію і його сплавів одержують спіканням порошків при високих температурах, а також методом вакуумної плавки в дугових і електронно-променевих печах.

*Сплави на основі ванадію.* Ванадій і його сплави мають відносно високі температуру плавлення (близько 1800 °С) й хімічну стійкість, малу густину ($6{,}1\cdot10^3$ кг/м$^3$) та малий перетин захоплення теплових нейтронів ($4{,}9\cdot10^{-28}$ м$^2$).

З більшістю металів ванадій утворює широку область твердих розчинів. У США розроблений ряд сплавів ванадію з Cr, Ta, Fe, Zr, Nb, що застосовуються для облицювання реакторів на швидких нейтронах з рідким металевим охолоджувачем. Сплави ванадію технологічні та знаходять застосування у конструкціях ракет і космічних кораблів, хімічному машинобудуванні й інших галузях нової техніки. З ванадію і його сплавів виготовляють фольгу, листи, прутки, дріт, безшовні та зварні труби, інші напівфабрикати і вироби.

Чистий ванадій має високу пластичність і добре обробляється гарячим куванням ($T_{обр}$ = 1000…1450 °С), пресуванням, прокаткою, штампуванням, різанням, а також добре зварюється в інертній атмосфері. Високолеговані сплави ванадію з Ti, Cr, Nb, Mo, Hf, W і невеликими додатками інших елементів також технологічні та оцінюються як перспективні жароміцні матеріали для роботи при 980…1300 °С.

Сьогодні розроблені та виготовляються конструкційні деформовані та зварювані сплави на основі ванадію. Найбільш перспективний ванадієвий сплав, що містить у собі до 20 % Ti, $\sigma_в^{650}$ = 345 МПа, що вище від значень $\sigma_в$ сплавів титану.

Відомо, що всі метали, за винятком цирконію і кремнію, підвищують твердість ванадію й окрихчують його. Додаток вольфраму знижує пластичність ванадію; титан підвищує твердість і стійкість проти окиснювання. Широка область твердих розчинів у системі V–Ti сприяє створенню найбільш пластичних сплавів. Сплави системи V–Ti, що містять у собі додатки Nb, Mo або W, являють собою тверді розчини проникнення. При додаванні 0,5…1,0 % С подрібнюється зерно і поліпшуються пластичні властивості цих сплавів. Щоб зберегти здатність ванадієвих сплавів до пластичної деформації в холодному стані, у них обмежують вміст кисню (не більше 0,05 %) і вуглецю (не більше 0,03 %). Заготовки з ванадію і його сплавів одержують методами порошкової металургії і плавкою в атмосфері інертних газів або вакуумі.

Зливки сплавів ванадію для здрібнювання структури піддають пресуванню або куванню в оболонках на пресах при 1350…1370 °С.

*Сплави на основі ніобію.* Чистий ніобій досить пластичний, але має невисоку міцність і тому застосовується обмежено. Однак сплави на основі ніобію, що характеризуються тугоплавкістю, жароміцністю й антикорозійними властивостями, знайшли широке застосування в атомній, авіаційній і ракетно-космічній техніці, радіоелектроніці, хімічному машинобудуванні в конструкціях, що працюють при температурах до 1400 °С. З ніобію і його сплавів виготовляють трубопроводи і насоси, оболонки-чохли для уранових тепловидільних елементів, що застосовуються у реакторах на теплових і швидких нейтронах, оскільки ці сплави не взаємодіють з ураном, плутонієм, рідкометалевими теплоносіями.

Надпровідникові ніобієві сплави широко використовують у надпотужних магнітах для атомних прискорювачів, відбивачах гарячої плазми в термоядерних установках, а також у квантових генераторах. У табл. 3.14 наведені дані про властивості ніобієвих сплавів. Сплави на основі ніобію характеризуються високотемпературною міцністю, мають меншу пластичність, ніж чистий ніобій, добре зварюються. Ніобій легують Mo, W, Ti, V, Zr, Cr, Hf, Ta, Al, додають C, Si, B та інші елементи.

При кімнатній температурі рівні атомні концентрації ванадію і хрому дають найбільше підвищення міцності, титану і гафнію – найменше, а інші елементи є проміжними. При підвищених температурах в умовах рівних атомних концентрацій найбільше підвищення міцності дають цирконій і ванадій, титан має незначний вплив, а молібден і гафній займають проміжне положення. Зі сплавів ніобію одержують практично всі види напівфабрикатів і виробів: прутки, листи, труби, дріт, штампування різних типорозмірів.

Жароміцні та окалиностійкі ніобієві сплави створюють на основі систем Nb–W–Ti або Nb–Mo–Ti при вмісті менше 27 % W, менше 20 % Mo і менше 10 % Ti.

Гарними зміцнювачами ніобію при температурі 1095 °С є ванадій і цирконій. Однак присадка більше 5 % Zr і 15 % V значно знижує пластичність ніобію. При збільшенні концентрації титану (понад 14 %) швидкість зміцнення зменшується. Це, можливо, пояснюється тим, що титан знижує температуру плавлення ніобію. Вольфрам і молібден значно підвищують міцнісні властивості ніобію. Практично межами легування звичайно є 15 % W і 4 % Mo. В одного з надміцних сплавів Nb – 17 % W – 3 % Hf – 0,12 % C – 0,03 % Si показники жароміцності складають $\sigma_{в}^{1300} = 280$ МПа, $\sigma_{100}^{1300} = 150$ МПа.

*Сплави на основі танталу.* Головна перевага сплавів на основі танталу – поєднання високої міцності при температурах менше 2000 °С, високої температури плавлення (близько 3000 °С), високої пластичності з гарними оброблюваністю і зварюваністю. Сплави танталу значно перевищують інші сплави на основі тугоплавких металів за низькотемпературною пластичністю. З танталу і його сплавів роблять безшовні та зварні труби, листи, дріт й інші напівфабрикати і вироби. Проводяться роботи з виявлення можливості застосування танталових сплавів для відповідальних деталей ракетних двигунів, балістичних ракет і літальних апаратів, що повертаються з космосу.

*Таблиця 3.14.* **Механічні властивості ніобієвих сплавів**

| Сплав | Склад, % (за масою) | Вид напівфабрикату, стан | $T$, °С | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | $\delta$ | $\psi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | МПа | | % | |
| ВН-2А | Nb – 3,5…4,7 % Mo – 0,5…0,9 % Zr, ≤ 0,08 % C | Лист нагартований (ε = 80…90 % ) | 20 | 780…883 | 608 | 4…5 | – |
| | | | 1100 | 441 | – | 10 | – |
| | | | 1200 | 294 | – | 12 | – |
| | | | 1500 | 98 | – | 17 | – |
| ВН-3 | Nb – 4…5,2 % Mo – 0,8…2 % Zr – 0,08…0,16 % C | Прутки пресовані (ε = 80…90 % ) | 20 | 735…780 | – | 16…20 | 40…70 |
| | | | 1200 | 245…284 | – | 26 | 79…83 |
| | | | 1500 | 123 | – | 40…43 | – |
| ВН-4 | Nb – 8,5…10,5 % Mo – 1…2 % Zr – 0,25…0,4 % La, Ce | Прутки пресовані, відпалений | 20 | 795 | 716 | 16 | 33 |
| | | | 1200 | 539 | 441…490 | 15 | 47 |
| | | | 1500 | 167 | – | 25 | 30 |
| ИРМН-1 | Nb – 4…6 % W | Прутки відпалені, 1300 °С, 2 год | 20 | 490…530 | 382…402 | 28…30 | 60…71 |
| | | | 1300 | 196 | – | 25 | – |
| ИРМН-4 | Nb – 6 % W – 3 % Ta – 0,03 % C | | 20 | 549…551 | 462…471 | 25…28 | 50…60 |
| | | | 1300 | 225 | – | 27 | – |
| | | | 1500 | 167 | – | 30 | – |
| | | | 1700 | 69 | – | 35 | – |
| РН-2 | Nb – 7…10 % W – 0,04 % C | Лист гарячекатаний | 20 | 834 | – | – | – |
| | | | 1500 | 98 | – | – | – |
| РН-5 | Nb – 9…11 % W – 1…1,5 % Zr – 0,034 % C | Те ж | 20 | 902 | – | – | – |
| | | | 1500 | 137 | – | – | – |
| РН-6 | Nb – 4,5…6 % W – 4,5…6 % Mo – 1…1,5 % Zr – 0,026 % C | Те ж | 20 | 873 | – | – | – |
| | | | 1200 | 284 | – | – | – |
| | | | 1500 | 167 | | | |

Найбільш вивчені та перспективні наступні конструкційні жароміцні сплави: Fs-6 (10 % W); Ta-782; GF-473 (7 % W, 3 % Re); T-111 (38 % W, 2 % Hf); T-222 (9,6 % W, 2,4 % Hf, 0,010 % C); Ta – 30Nb – 7,5V. Легування танталу вольфрамом і молібденом значно підвищує його міцнісні характеристики та знижує пластичність. У системі Ta–W найкращі механічні властивості має сплав Fs-6. Зберігаючи досить високу технологічну пластичність, цей сплав у рекристалізованому стані має $\sigma_в$ = 295 МПа при 1200 °С.

Сплави з великим вмістом вольфраму погано обробляються, а сплави системи Ta–Nb добре обробляються у всьому інтервалі концентрацій ніобію. Підвищення міцності подвійних танталових сплавів досягається введенням Hf, Re, Mo, V, W. Ці ж елементи найбільш ефективно підвищують температуру рекристалізації сплавів.

З танталових сплавів найбільш високу температуру рекристалізації (1600 °С) має сплав Ta – 20 % W. Трохи нижче (1500 °С) температура рекристалізації в сплавах Ta – 15 % W і Ta – 10 % W – 0,063 % C. У сплаві Ta – 10 % Hf – 5 % W спостерігається добре поєднання міцності та пластичності при 20 °С, міцність його в порівнянні з іншими танталовими сплавами при 1200 °С найбільша. Високу жароміцність мають сплави танталу з вольфрамом і ренієм.

Проведені дослідження всього комплексу сплавів системи Ta–Nb–V. Найкращим виявився Ta – 30 % Nb – 5 % V, у якого в рекристалізованому стані $\sigma_в$ = 660 МПа при 20 °С.

*Жароміцні сплави титану.* До жароміцних сплавів титану належать твердорозчинні $\alpha$- і $\beta$-титанові сплави, які містять у собі деяку кількість хімічної сполуки, що дозволяє збільшити характеристики жароміцності без суттєвого зниження їх пластичності. Елементами, що утворюють з титаном хімічні сполуки та збільшують жароміцність сплавів, є Al, Si, C, B, а також Zr, Sn.

У табл. 3.15 наведено хімічний склад і механічні властивості жароміцних титанових сплавів після відпалу за збільшенням в їх структурі кількості $\beta$-фази, а в табл. 3.16 – характеристики жароміцності.

*Таблиця 3.15.* **Хімічний склад і механічні властивості жароміцних титанових сплавів**

| Марка сплаву | Середній хімічний склад, % | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | $\delta$ | $\psi$ | Ресурс, год |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | МПа | | % | | |
| ВТ18У | Ti – 6,7Al – 4Zr – 2,5Sn – 0,7Mo – 1Nb | 1000 | 930 | 10 | 20 | 500 (550…600 °С) |
| ВТ36 | Ti – 6,2Al – 3,6Zr – 2,0Sn – 0,7Mo – 5,0W – 0,15Si | 1050 | 950 | 5 | 8 | – |
| ВТ8 | Ti – 6,3Al – 1,2Zr – 1,2Sn – 3,2Mo – 0,15Si | 1050 | 970 | 9 | 25 | 600 (500 °С) |
| ВТ9 | Ti – 6,4Al – 1,5Zr – 3,0Mo – 0,25Si | 1050 | 980 | 9 | 25 | 500 (500 °С) |
| ВТ3-1 | Ti – 6,5Al – 2,5Mo – 1,5Cr – 0,5Fe – 0,3Si | 1000 | 930 | 10 | 30 | 2000 (450 °С) |
| ВТ25 | Ti – 6,5Al – 3,7Zr – 1,7Sn – 4,0Mo – 1,0Fe – 0,15Si | 1050 | 950 | 10 | 20 | 3000 (550 °С) |

***Примітка.*** У дужках наведено максимальні температури експлуатації.

В останні роки в сучасному машинобудуванні існує кілька напрямів виробництва і використання сплавів зі спеціальними властивостями. До них слід віднести жароміцні сплави на основі алюмінідів титану $\alpha_2$-$Ti_3Al$ і $\gamma$-TiAl (табл. 3.17).

*Таблиця 3.16.* **Характеристики жароміцності відпалених титанових сплавів**

| Марка сплаву | $\sigma_в$, МПа | | | $\sigma_{100}$, МПа | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 500 °С | 550 °С | 600 °С | 500 °С | 550 °С | 600 °С |
| ВТ18У | 880 | 825 | 770 | 675 | 500 | 315 |
| ВТ36 | 750 | 700 | 650 | 680 | 520 | 335 |
| ВТ8 | 750 | 720 | 680 | 525 | 390 | – |
| ВТ9 | 805 | 715 | 685 | 570 | – | – |
| ВТ3-1 | 670 | 600 | 540 | 400 | – | – |
| ВТ25У | 875 | 825 | 675 | 725 | 440 | 240 |

***Примітка.*** $\sigma_{100}$ – границя міцності за 100 год.

*Таблиця 3.17.* **Хімічний склад і механічні властивості сплавів на основі алюмінідів титану**

| Марка сплаву | Середній хімічний склад, % | *E*, ГПа | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | $\delta$, % | $\sigma_{100}^{650}$ | $\sigma_{100}^{700}$ | $\sigma_{100}^{800}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | МПа | | | МПа | | |
| $\alpha_2$-$Ti_3Al$ | Ti – 15Al – 22Nb – 1,5Zr – 1,5Mo | 128 | 950 | 860 | 4,0 | 380(650) | 350(560) | – |
| $\gamma$-TiAl | Ti – 48Al – 2Nb – 2Cr | 165 | 650 | 550 | 2,0 | – | 350(480) | 180(480) |

***Примітка.*** У дужках наведено значення границі міцності при відповідних температурах випробування.

*Сплави на основі цирконію.* Велика увага приділяється розробці сплавів на основі цирконію з метою поліпшення механічних властивостей і підвищення корозійної стійкості цирконію.

Завдяки малому перетину захоплення теплових нейтронів (близько $1{,}8 \cdot 10^{-27}$ м$^2$) і високій стійкості при опроміненні цирконієві сплави знайшли широке застосування як конструкційні матеріали (труби, прутки, листи, смуги) в ядерно-енергетичних установках.

Найбільш ефективними легуючими домішками, що зміцнюють цирконій, є Nb, Ta, Mo, Sn, Ti. Значне використання в атомній енергетиці одержали сплави систем Zr–Sn–Fe–Ni, Zr–Nb–Sn, Zr–Sn–Ti, Zr–Sn–Mo. Характеристика деяких сплавів цирконію наведена в табл. 3.18. Цирконієві конструкційні сплави задовільно зварюються.

*Сплави на основі гафнію.* Температура плавлення гафнію дорівнює 2220 °С, і на відміну від цирконію він має велику здатність поглинати нейтрони високих енергій. Тому гафній використовують в атомній енергетиці як сповільнювач регулюючих пристроїв ядерних реакторів.

*Таблиця 3.18.* **Хімічний склад і механічні властивості цирконієвих сплавів**

| Сплав | Легуючі елементи, % | | | | | $\sigma_в$, МПа | δ, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Nb | Sn | Fe | Cr | Ni | | |
| Циркалой-2 | – | 1,5 | 0,12 | 0,15 | 0,08 | 481 | 25 |
| Циркалой-4 | – | 1,5 | 0,12 | 0,1 | 0,07 | 471 | 30 |
| Zr – 2,5 % Nb | 2,5 | – | – | – | – | 422 | 25 |
| Zr – 1 % Nb | 1,0 | – | – | – | – | 345 | 35 |

Сплави Hf–Ta мають велику жаростійкість при температурах 1930…2100 °С. Їх використовують у деталях соплового апарата ракетних двигунів. Найбільшу жаростійкість має сплав Hf – 20 % Ta. Стійкість сплавів Hf–Ta проти окиснення збільшується при легуванні Mo, Al, Cr, Si, B.

Заготовки для подальшого перероблення з гафнію і його сплавів виготовляють плавкою у вакуумі або в середовищах інертних газів. Гафній має достатню пластичність при обробці тиском, але швидко нагартовується при деформації в холодному стані. З гафнію роблять листи, смуги, прутки, дріт.

## 4. СТАЛІ ТА СПЛАВИ З ОСОБЛИВИМИ ФІЗИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

### 4.1. Магнітні сталі та сплави

Розрізняють три групи магнітних сталей і сплавів: магнітнотверді, магнітном'які та парамагнітні.

*Магнітнотверді сталі та сплави* застосовують для виготовлення постійних магнітів. Магнітна енергія постійного магніту тим вище, чим більше залишкова магнітна індукція $B_r$ і коерцитивна сила $H_c$. Магнітна енергія пропорційна добутку $B_r \cdot H_c$ або точніше добутку ($B_r \cdot H_{c\,max}$). Ураховуючи, що магнітна індукція обмежена магнітним насиченням феромагнетику (заліза), збільшення магнітної енергії досягається підвищенням коерцитивної сили.

Для отримання високої коерцитивної сили сталі повинні мати нерівноважну структуру, звичайно мартенсит з високою густиною дефектів будови.

Для постійних магнітів застосовують високовуглецеві сталі з 1,0 % С, леговані хромом (3,0 %) ЕХ3, а також одночасно хромом і кобальтом (ЕХ5К5, ЕХ9К15М2). Легуючі елементи підвищують, головним чином, коерцитивну силу та магнітну енергію, а також покращують температурну і механічну стабільність постійного магніту. Хромові й кобальтові сталі порівняно легко обробляються тиском і різанням, але мають відносно малу магнітну енергію. Коерцитивна сила легованих сталей складає 4,8…12,0 кА/м і залишкова індукція 0,8…1,0 Тл. Найвищі магнітні властивості мають сталі ЕХ5К5 і ЕХ9К15М2 після нормалізації, високого відпуску, гартування та низького відпуску (100 °С).

Найбільше промислове використання для постійних магнітів мають сплави Fe–Al–Ni–Co–Cu–Ti (типу *алніко* 6,8…9,5 % Al, 12,5…19 % Ni,

14…40,6 % Co, 2,5…4 % Cu, 3…8 % Ti, решта Fe). Додатково ці сплави можуть містити у собі 0,8…1 % Nb, 0,1…0,8 % Si й 0,05…0,1 % Ce. Вони тверді, крихкі та не піддаються деформації, тому магніти виготовляють литтям, після якого проводять тільки шліфування отриманих виливків.

Високі магнітні властивості сплави одержують після нагріву до 1250…1280 °С і подальшого охолоджування (гартування) з певною (критичною) для кожного сплаву швидкістю охолоджування; після гартування застосовують відпуск при 580…600 °С. При охолоджуванні від температури гартування високотемпературна фаза $\alpha$ розпадається на дві фази $\alpha_1$ і $\alpha_2$, які мають однакову ОЦК-ґратку з незначною відмінністю в періодах. Фаза $\alpha_1$ – твердий розчин на базі заліза, феромагнітна; $\alpha_2$ – парамагнітна фаза на базі сполуки NiAl. Після вказаної термічної обробки $\alpha_1$-фаза розташована у вигляді пластинок (голок) однодоменних розмірів $\alpha_2$-фази. Відпуск посилює відособлення фаз, що збільшує коерцитивну силу. Великі внутрішні напруження, що виникають у процесі розпаду високотемпературної фази, анізотропія форми частинок твердої фази, а також однодоменість цих частинок визначають висококоерцитивний стан сплавів. Подальше підвищення магнітної енергії досягається створенням у сплавах магнітної і кристалографічної текстур.

Для створення магнітної текстури сплави типу *алніко* піддають термомагнітній обробці: нагріву до 1300 °С і охолоджуванню зі швидкістю 0,5…5,0 °С/с (залежно від складу сплаву) в магнітному полі, прикладеному вздовж напрямку, найважливішого для магніту даної конфігурації. Потім магніт відпускають при 625 °С. При обробці в магнітному полі $\alpha$-фаза виділяється у вигляді частинок, орієнтованих уздовж поля паралельно напряму < 100 >.

Після такої обробки магнітні властивості сплавів стають анізотропними, їх магнітні характеристики $\left(B_r, H_c, \left(B_r \cdot H_{c\max}\right)\right)$ суттєво зростають у напрямі прикладеного магнітного поля (магнітна текстура). Термомагнітній обробці піддають сплави, що містять у собі понад 18 % Co. Кристалічна текстура утворюється у разі направленої кристалізації відливки магніту, при цьому виникають стовпчасті кристали, що ростуть у напрямі < 100 >. Це значно підвищує магнітні властивості, оскільки вони залежать від кристалографічної орієнтації феромагнітних фаз.

Менш поширене застосування знайшли деформівні сплави 52КФА, 52КФБ і 52КФ13 (51…53 % Co, 11…13 % V, решта Fe), що виготовляються у вигляді дроту діаметром 0,5…3,0 мм, смуги і стрічки завтовшки 0,2…1,3 мм. Після гартування і холодної деформації сплави піддають відпуску при 600…620 °С. Властивості сплавів після такої обробки наступні: HRC – 58…62, $H_c \sim 28$ кА/м і $B_r \sim 0{,}85$ Тл (залежно від напівфабрикату). Сплави Fe–Ni–Al–Nb, що містять у собі 8,4…9,8 % Al, 3,7…4,2 % Nb і 20…25 % Ni (решта Fe), у вигляді гарячекатаних листів застосовують для виготовлення малогабаритних магнітів. У промисловості використовують сплави на основі системи Fe–C–Cr, що достатньо добре деформуються при плющенні. Властивості сплавів типу К23Х31С1 після термічної обробки: $H_c \sim 52{,}8$ кА/м, $B_r \sim 1{,}15$ Тл.

*Магнітном'які сталі* (*трансформаторна сталь*) застосовують для виготовлення якорів та статорів і роторів електродвигунів, магнітопроводів, силових трансформаторів і т. ін. Загальні вимоги, що висуваються до трансформаторної сталі: висока магнітна проникність, низька коерцитивна сила і малі втрати при перемагнічуванні вздовж напряму магнітопроводу.

Для отримання мінімальної коерцитивної сили і високої магнітної проникності феромагнітний матеріал повинен бути чистим від домішок і включень, мати гомогенну структуру (чистий метал або твердий розчин). Найшкідливішою домішкою є вуглець (у вигляді $Fe_3C$). Магнітна проникність зростає зі збільшенням зерна фериту. Наклеп, навіть слабкий, знижує магнітну проникність і підвищує коерцитивну силу, тому матеріал повинен бути повністю відпаленим для усунення внутрішніх напруг, викликаних наклепом.

Як магнітном'який матеріал застосовують низьковуглецеві (0,05…0,005 % C) залізокремениcті сплави (0,8…4,8 % Si). Кремній, утворюючи із залізом твердий розчин, значно підвищує електроопір, а отже, зменшує втрати на вихрові струми, підвищує магнітну проникність, трохи знижує коерцитивну силу і втрати на гістерезис. Проте кремній знижує магнітну індукцію в сильних полях та підвищує твердість і крихкість сталі, особливо при концентрації у 3…4 %.

Листову електротехнічну сталь (сплави Fe–Si) для рекристалізації, укрупнення зерна і зневуглецьовування піддають спеціальному відпалу. Добрі результати одержані після відпалу при 1100…1200 °C у водні, в дисоційованому аміаку або у вакуумі.

Обробка різанням, холодне штампування, навивання стрічкових сердечників погіршують магнітні властивості сталі, зростають коерцитивна сила, а отже, і втрати на гістерезис, різко падає індукція в слабких і середніх полях. Для відновлення магнітних властивостей рекомендується відпал при 750…900 °C.

Електротехнічну сталь, призначену для магнітних ланцюгів електричних машин, апаратів та приладів, постачають у вигляді рулонів, листів і різаної стрічки. Гарячекатану тонколистову сталь випускають наступних марок: 1211, 1212, 1213, 1311, 1312, 1313, 1411, 1412, 1413, 1511, 1512 та ін. У марці цифри означають: перша – клас за структурою і видом прокату, друга – вміст кремнію, третя – групу за основною нормованою характеристикою. Разом перші три цифри позначають тип сталі, четверта – порядковий номер типу сталі.

Групи сталей:

за структурою і видом прокату – гарячекатана ізотропна; холоднокатана ізотропна; холоднокатана анізотропна з ребровою текстурою;

за вмістом кремнію:

| | |
|---|---|
| 0 (до 0,4 %); | 3 (1,8…2,8 %); |
| 1 (0,4…0,8 %); | 4 (2,8…3,8 %); |
| 2 (0,8…1,8 %); | 5 (3,8…4,8 %); |

за основною нормованою характеристикою –

0 (питомі втрати при магнітній індукції 1,7 Тл і частоті 50 Гц);

1 (питомі втрати при магнітній індукції 1,5 Тл і частоті 50 Гц);

2 (питомі втрати при магнітній індукції 1,0 Тл і частоті 50 Гц);

6 (магнітна індукція в слабких полях при напруженості поля 0,4 А/м (В 0,4));

7 (магнітна індукція в середніх магнітних полях при напруженості поля 10 А/м (В 10)).

Зі збільшенням концентрації в сталі кремнію магнітна індукція і втрати на вихрові струми та перемагнічування зменшуються.

Питомі втрати при магнітній індукції 1,5 Тл і частоті 50 Гц для листів завтовшки 0,5 мм складають 7,2 (сталь 1212), 2,7 (сталь 1514) Вт/кг, а магнітна індукція при напруженості магнітного поля 2500 А/м – 1,53 (сталь 1212) – 1,44 Тл (сталі 1513, 1514).

Холоднокатану ізотропну тонколистову електротехнічну сталь випускають таких марок: 2011, 2012, 2013, 2111, 2112, 2211, 2212, 2311, 2312, 2411 і 2412. Питомі втрати цих сталей нижче, ніж у гарячекатаної сталі. Залежно від вмісту кремнію питомі втрати для товщини листа 0,5 мм лежать у межах 3,8 (сталь 2011) і 1,3 (сталь 2412) Вт/кг. Чим тонше лист, тим менше питомі втрати. Магнітна індукція при напруженні магнітного поля 2500 А/м складає для малокрем'янистих сталей 1,6 і для сталей з 4,0 % Si – 1,5 Тл.

Холоднокатана анізотропна (текстурована) листова сталь містить у собі 2,8…3,8 % Si (марки 3411, 3412, 3413, 3414, 3415, 3416, 3404, 3405 і 3406). Ця сталь належить до феритного класу сталей, що не зазнають $\alpha \leftrightarrow \gamma$-перетворення.

Магнітні властивості трансформаторної сталі анізотропні. Магнітна проникність $\mu_{max}$ уздовж напряму {111} в 30 разів менше, ніж в напрямі {100}. Текстурована листова сталь виготовляється з ребровою текстурою, коли ребро куба {100}, тобто напрям легкого намагнічування паралельний напряму прокату, а площина {100} паралельна площині прокату. Текстуровану листову сталь завтовшки 0,2…0,5 мм одержують шляхом холодного прокату, рекристалізаційним відпалом при 800…820 °С, що створює текстуру, і високотемпературним відпалом при 1100 °С, при якому розвивається вторинна рекристалізація з переважним зростанням зерен, що мають орієнтацію {100}. Після першого відпалу зерна твердого розчину повинні бути стабілізовані дисперсними частинками нітриду кремнію, сульфідами, оксидами та іншими сполуками домішок для розвитку вторинної рекристалізації при високотемпературному відпалі.

У текстурованій холоднокатаній сталі в порівнянні з ізотропною сталлю, що містить у собі ту ж кількість кремнію, при великих значеннях індукції (1,7…1,9 Тл) втрати на перемагнічування менше і відповідно менше питомі втрати. При товщині листа 0,5 мм втрати складають 2,45 (сталь 3411) і 1,5 Вт/кг (сталь 3414), знижуючись до 0,89…0,97 Вт/кг (сталі 3415, 3416) при товщині листа 0,28…0,30 мм.

Листи, призначені для роботи в силових агрегатах, при високих частотах змінного струму повинні бути завтовшки 0,10…0,35 мм, оскільки при цьому менше знижується проникність і не істотно зростають питомі втрати зі збільшенням частоти струму.

Питомий електроопір сталі з низьким вмістом кремнію (2011, 2111) складає 0,14…0,17 мкОм·м, підвищуючись до 0,4…0,5 мкОм·м для висококрем'янистих сталей (2311, 2411).

*Пермалої.* Для отримання високих значень індукції в слабких магнітних полях використовують нікельзалізні сплави з високою початковою і максимальною магнітною проникністю, які називаються пермалоєм.

Розрізняють *низьконікелеві* (40…65 % Ni) пермалої (45Н, 50Н, 65НП, 50НХС). У сплаві 45Н початкова проникність $\mu_0$ = 2800 (для товщини 0,35…0,50 мм) і намагніченість насичення 1,5 Тл; *високонікелеві* (78…80 % Ni) пермалої (79НМА): $\mu_0$ = 25000 (для товщини 0,1…0,15 мм), але меншою намагніченістю насичення, що дорівнює 0,75 Тл. Пермалої часто легують Mo і Cr, які зменшують чутливість до пластичної деформації, підвищують питомий електроопір та магнітну проникність. Мідь підвищує електроопір та стабілізує властивості. Пермалої виготовляють з найчистіших сортів нікелю і заліза вакуумною переплавкою. Термічна обробка зводиться до відпалу при 1100…1300 °С у вакуумі (водні) з подальшим охолоджуванням з певною швидкістю.

*Парамагнітні сталі.* Багато деталей приладів і машин повинні бути виготовлені з немагнітного матеріалу. Раніше із цією метою застосовували кольорові метали (латунь, бронзу). У даний час широко використовують парамагнітні аустенітні сталі 17Х18Н10, 12Х18Н10Т і 55Г9Н9Х3.

## 4.2. Сталі та сплави з високим електроопором

Високий електроопір сплавів може бути досягнутий у тому випадку, якщо їх структура – твердий розчин. Згідно з правилом Курнакова при утворенні твердих розчинів електроопір зростає, досягаючи максимального значення при певній для кожної системи концентрації елементів. Ця ж структура дозволяє деформувати сплави з великим обтисненням, одержувати тонкі стрічки і дріт, що мають високий електроопір. Окрім високого електроопору, сталі та сплави цього призначення при нагріві повинні мати стійкість до утворення окалини і достатню міцність для збереження форми нагрівачів у процесі роботи.

*Окалиностійкі сталі з високим електроопором.* Частіше застосовують хромоалюмінієві низьковуглецеві сталі феритного класу Х13Ю4 (фехраль), 0Х23Ю5 (хромель), 0Х27Ю5Л, які мають високу жаростійкість і електроопір. Чим вище в сплавах концентрації хрому, алюмінію, тим вище окалиностійкість і робоча температура нагрівального елемента.

Кількість вуглецю в сплавах строго обмежують (0,06…0,12 %), оскільки

поява карбідів знижує пластичність і скорочує термін служби нагрівачів. Нижче наведені характеристики цих сплавів:

| Сплав | Х15Ю5 | 0Х23Ю5 | 0Х27Ю5А |
|---|---|---|---|
| Максимальна робоча температура, °С | 900 | 1100 | 1200 |
| Питомий електроопір (для дроту 1 мм), мкОм·м | 1,24…1,34 | 1,2…1,4 | 1,37…1,47 |

Зазначені сталі виготовляють у вигляді дроту і стрічки. Вони малопластичні, тому нагрівачі, особливо крупні, виготовляють при підігріві до 200…350 °С. Після першого нагріву до робочої температури внаслідок зростання зерна нагрівачі стають крихкими. Опір повзучості феритних сплавів невеликий, тому нагрівачі при високих температурах (1150…1200 °С) нерідко провисають під власною вагою.

*Нікелеві сплави з високим омічним опором.* Твердим розчинам на основі нікелю притаманний високий електроопір.

Найвідомішими сплавами з високим опором є сплави нікелю з хромом (ніхроми). Кращий з них – сплав Х20Н80 у вигляді дроту або стрічки завтовшки 1 мм – має максимальну робочу температуру служби 1125 °С.

Для здешевлення ніхромів і поліпшення їх технологічних властивостей частину нікелю замінюють залізом. Ніхроми із залізом називають фероніхромами, з яких слід відзначити ХН20ЮС з 20 % Ni, що має максимальну робочу температуру служби 875 °С. Для дроту діаметром 1 мм питомий електроопір фероніхрому складає 0,85…1,05 мкОм·м.

Фероніхром ХН20ЮС замінює більш дорогий сплав Х15Н60. Поширений також високолегований ферохром ХН60Ю3 із 60 % Ni, який замінює ніхром Х20Н80 і може застосовуватися до 1125 °С. Ніхроми і фероніхроми більш пластичні та жароміцні, ніж сплави Fe–Cr–A1, але значно дорожчі.

## 4.3. Сплави із заданим температурним коефіцієнтом лінійного розширення

Сплави із заданим температурним коефіцієнтом лінійного розширення (КЛР) широко застосовують у машино- і приладобудуванні. Найбільш поширені сплави Fe–Ni, в яких коефіцієнт лінійного розширення $\alpha$ при температурах від – 100 до + 100 °С зі збільшенням концентрації нікелю до 36 % різко зменшується, а при більш високому вмісті нікелю знов зростає. При 600…700 °С такого явища не спостерігається і КЛР залежно від складу змінюється поступово, що пояснюється переходом сплавів у парамагнітний стан. Таким чином, низьке значення температурного коефіцієнта лінійного розширення пов'язано з впливом феромагнітних ефектів.

Ця властивість сплавів Fe–Ni широко використовується в техніці. Так,

деталі машин і приладів, які повинні зберігати постійні розміри при нагріві до 100 °С і охолоджуванні до –100 °С (штрихові заходи в метрології, деталі геодезичних вимірювальних приладів), виготовляють з феромагнітного сплаву 36Н (близько 0,05 % С і 36 % Ni), що одержав назву інвар. Сплав 36Н має мінімальне значення коефіцієнта лінійного розширення в системі Fe–Ni $\alpha = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ 1/°С.

Для спаїв скляних або керамічних корпусів з деталями вакуумних приладів і провідниками застосовують сплави Fe–Ni, часто додатково леговані кобальтом або міддю, що надає їм рівний зі склом КЛР і близьку до нього температурну залежність. Для вакуумних спаїв з молібденовим склом застосовують сплави 29НК, що називають коваром (29 % Ni й 18 % Co), у якого $\alpha = (4{,}6 \ldots 5{,}5) \cdot 10^{-6}$ 1/°С. При впаюванні сплаву 29НК на його поверхні при нагріві утворюється плівка оксидів, що взаємодіє зі склом. Це приводить до утворення щільного зчеплення (адгезії) між склом і сплавом.

Для виготовлення деталей, що спаюються зі склом (наприклад, у телевізійних кінескопах) та мають $\alpha < 8{,}7 \cdot 10^{-6}$ 1/°С, застосовують і більш дешеві феритні залізохромові сплави 18ХТФ і 18ХМТФ (0,35 % Mo, 0,35 % V, 18 % Cr, 0,6 % Ti). Ці сплави характеризуються однаковими властивостями, але сплав 18ХТФ дешевше, оскільки він не містить у собі молібдену.

## 4.4. Сплави з ефектом "пам'яті форми"

У високолегованих безвуглецевих сплавах заліза (наприклад, Н30) і деяких сплавах кольорових металів при нагріванні їх після гартування можливе бездифузійне перетворення мартенситу в аустеніт або іншу фазу, початкову. Таке перетворення називають *зворотним мартенситним перетворенням*. Це можливо завдяки великому вмісту легуючих елементів, унаслідок чого знижується температура фазової рівноваги $T_0$ і $\alpha_м \rightarrow \gamma$-перетворення протікає в умовах, при яких не відбувається розпаду мартенситу. У вуглецевих сталях навіть при найбільших швидкостях нагріву не вдалося здійснити $\alpha_м \rightarrow \gamma$-перетворення за мартенситним механізмом.

Температурний інтервал зворотного мартенситного перетворення $A_п$–$A_к$ вище за температуру $T_0$. Процес перебудови $\gamma \rightarrow \alpha_м$ точно повторюється при зворотному $\alpha_м \rightarrow \gamma$-перетворенні.

Цей ефект знайшов практичне використання при створенні нового класу сплавів з так званим ефектом пам'яті форми. Сутність цього явища полягає в наступному: якщо зразок зі структурою мартенситу піддати будь-якому виду деформації, то подальший нагрів, вище за температуру $A_п$, супроводжується повним поверненням зразка до первинної форми; одночасно відбувається повернення всіх фізико-механічних властивостей. При ізотермічній витримці воно припиняється. Подальше підвищення температури відновлює повернення, що безумовно свідчить про термопружний характер перетворення.

"Ефект пам'яті" форми зустрічається в порівняно обмеженій кількості сплавів. Це деякі безвуглецеві сталі з великим вмістом нікелю, інтерметалід NiTi, сплави міді з алюмінієм (10,5…12,5 % Al) з додатками нікелю, марганцю та інших металів, сплави Ca–Cd, Ag–Cd і деякі інші.

## 4.5. Метали і сплави високої провідності

Провідникові метали крім високої електричної провідності (малий електричний опір) повинні мати достатню міцність, пластичність, що визначає технологічність, а також корозійну стійкість в атмосферних умовах і в деяких випадках високу зносостійкість. Крім того, метал повинен добре зварюватися та піддаватися паянню для одержання з'єднань високої надійності й електричної провідності.

Практичне застосування мають хімічно чисті метали: Cu, Al, Fe. Ці метали характеризуються високою електричною провідністю при мінімальному вмісті домішок і дефектів кристалічної ґратки. У зв'язку із цим такі метали (табл. 4.1) використовують у технічно чистому вигляді для досягнення максимальної електричної провідності у відпаленому стані.

*Таблиця 4.1.* **Властивості чистих електропровідних металів**

| Властивості | Ag | Cu | Au | Al | Fe | Sn | Zn | W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ρ, мкОм·м | 0,006 | 0,017 | 0,022 | 0,028 | 0,098 | 0,120 | 0,059 | 0,055 |
| $\alpha_\rho$, °C$^{-1}$ | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,006 | 0,004 | 0,004 | 0,005 |

Мідь – провідниковий матеріал. Найбільш чиста безкиснева мідь М00б має сумарний вміст домішок 0,01 %, М0б – 0,03 % і М1 – 0,10 %. Найбільш шкідлива домішка в міді – кисень. Крім погіршення провідності кисень при відпалі напівфабрикатів і виробів із чистої міді у водні викликає розтріскування та втрату міцності, тому концентрація кисню у міді строго обмежена. Найбільшу електричну провідність має безкиснева мідь М00б. Її електричний опір близький до значення, наведеного в табл. 4.1. Таку мідь одержують переплавкою електролітично очищеної міді у вакуумі або переробкою катодної міді методами порошкової металургії.

Мідь зазначених марок використовують у вигляді дротів різних діаметрів, шин, смуг і прутків. Прокат з міді М1 поставляється або у відпаленому, або нагартованому стані. Відпалена мідь має більш високу провідність, нагартована – більшу міцність. Механічні властивості міді залежать від діаметра дроту. Малим діаметрам відповідають більша міцність і менша пластичність як у нагартованому, так і у відпаленому станах. Відпалену мідь використовують для обмотувальних проводів і кабельних виробів, нагартовану – для підвісних струмонесучих і контактних проводів, колекторних пластин.

Для виробів, від яких потрібна міцність вище 400 МПа, використовуються латуні й бронзи з кадмієм і берилієм, що забезпечують більшу міцність і зносостійкість, ніж мідь, при деякій втраті електричної провідності.

*Алюміній* високої чистоти АД0ч, у якому загальний вміст домішок становить 0,02 %, і алюміній технічної чистоти АД000, АД00, АД0, у якому домішок відповідно 0,2, 0,3, 0,5 %, використовують в електротехніці. Усі домішки знижують провідність алюмінію, що трохи нижче, ніж у міді (див. табл. 4.1).

Алюміній високої чистоти має високу пластичність, тому з нього виготовляють конденсаторну фольгу товщиною 6…7 мкм. Технічно чистий алюміній використовують у вигляді дроту у виробництві кабелів і струмонесучих проводів. Алюміній поступається міді в електричній провідності та міцності, але він значно легше і більш розповсюджений у природі. При заміні мідного дроту алюмінієвим останній повинен мати діаметр в 1,3 рази більше, але маса його й у цьому випадку буде в 2 рази менше. Як і мідь, алюміній використовують або у відпаленому, або нагартованому стані.

Для струмонесучих проводів повітряних ліній електропередачі з великими відстанями між опорами використовують алюмінієві сплави (Al–Mg–Si) як більш міцні, ніж чистий алюміній. Легування алюмінію магнієм та кремнієм у невеликих кількостях (менше 1 % кожного) трохи погіршує електричну провідність, але зміцнює сплав, практично не погіршує пластичність і корозійну стійкість: $\sigma_в = 350$ МПа при $\rho = 0{,}032$ мкОм·м.

Алюміній має високу корозійну стійкість унаслідок утворення на поверхні захисної оксидної плівки $Al_2O_3$. Ця плівка утрудняє паяння алюмінієвих проводів звичайними методами. Необхідний спеціальний припій або ультразвукові паяльники. Місця контакту алюмінієвого дроту з мідним варто покривати лаком для захисту від атмосферної корозії. У вологій атмосфері алюміній у контакті з міддю швидко руйнується внаслідок електрохімічної корозії.

*Залізо* істотно поступається міді та алюмінію за провідністю, але має більшу міцність, яка необхідна в деяких випадках при його застосуванні як провідникового матеріалу.

У таких випадках використовують низьковуглецеві якісні сталі з вмістом вуглецю 0,10…0,15 %, а також сталі звичайної якості. Ці сталі забезпечують досить високу міцність $\sigma_в = 300…700$ МПа і застосовуються для виготовлення шин, трамвайних рейок, рейок метро й залізниць з електричною тягою. Перетин дротів визначається не електричною провідністю, а механічною міцністю матеріалу.

*Надпровідники.* Особливу групу матеріалів високої електричної провідності представляють надпровідники.

Зі зниженням температури електричний опір усіх металів поступово зменшується. Однак є метали й сплави, в яких електричний опір при критичній температурі різко падає до нуля – матеріал стає надпровідником. Надпровідність виявлена у 30 елементів і близько 1000 сплавів. Надпровідні властивості виявляють багато сплавів зі структурою впорядкованих твердих розчинів і проміжних фаз (σ-фаза, фаза Лавеса та ін.). При звичайних температурах ці речовини не мають високої провідності.

Перехід металу в надпровідний стан пов'язують з фазовими перетво-

реннями. Новий фазовий стан характеризується тим, що вільні електрони перестають взаємодіяти з іонами кристалічної ґратки, але вступають у взаємодію між собою. У результаті цього електрони з протилежно спрямованими спінами спаровуються. Результуючий спіновий момент стає рівним нулю, і надпровідник перетворюється в діамагнетик. Усі електронні пари розташовуються на низьких енергетичних рівнях, де на них перестають діяти теплові розсіювання, тому що енергія, яку пара може одержати від взаємодії з іонами ґратки, занадто мала, щоб викликати це розсіювання.

Надпровідний стан руйнується не тільки в результаті нагрівання, але також у сильних магнітних полях і при пропущенні електричного струму великої сили (критичні значення поля та струму).

З усіх елементів, здатних переходити в надпровідний стан, ніобій має найвищу критичну температуру переходу (– 263,83 °С). Практичне використання знайшли надпровідні сплави з високим вмістом ніобію: 65БТ і 35БТ. Сплав 65БТ містить у собі 22…26 % Ti, 63…68 % Nb, 8,5…11,5 % Zr і має критичну температуру переходу – 263,3 °С. Для $T = 4{,}2$ К критичні значення густини струму становлять $2{,}8 \cdot 10^6$ А/м$^2$, напруженість магнітного поля – $(6…7{,}2) \cdot 10^6$ А/м. Дріт зі сплаву 35БТ складу 60…64 % Ti, 33,5…36,5 % Nb, 1,7…4,3 % Zr через підвищену крихкість заливають у мідну матрицю.

Обидва сплави застосовують для обмоток потужних генераторів, магнітів великої потужності (наприклад, поїзди на магнітній подушці), тунельних діодів (для ЕОМ).

Здатність надпровідників, що є діамагнетиками, виштовхувати магнітне поле, використовують у магнітних насосах, що дозволяють генерувати магнітні поля надвеликої напруженості, а також у кріогенних гіроскопах. Якір гіроскопа, виготовлений з надпровідника, "плаває" у магнітному полі. Відсутність опор і підшипників усуває тертя й підвищує довговічність гіроскопа.

# *Частина 3.* КОЛЬОРОВІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ

## 1. АЛЮМІНІЙ І ЙОГО СПЛАВИ

### 1.1. Структура і властивості алюмінію

Алюміній – один з найважливіших промислових металів. За поширенням у земній корі він займає перше місце серед конструкційних матеріалів – його вміст складає близько 8 %. Комплекс цінних фізико-механічних властивостей, висока технологічність і достатньо висока корозійна стійкість сприяли тому, що алюміній широко застосовується у чистому вигляді та є основою багатьох промислових легких сплавів. Алюміній і його сплави за об'ємами виробництва та споживання займають друге місце після сталі.

Алюміній – легкий метал, з густиною 2,7 г/см$^3$, сріблястого кольору, який добре полірується. Полірована поверхня достатньо довго зберігає блиск. Температура плавлення становить 660…658 °С у залежності від чистоти. Кристалізується в ГЦК-ґратку, з параметром 0,404 нм при 20 °С. Коефіцієнт лінійного розширення при 25 °С складає $24{,}3 \cdot 10^{-6}$ °С$^{-1}$. Алюміній має високу електро- і теплопровідність. Електропровідність алюмінію складає 65 % від електропровідності міді. Питома теплоємність і прихована теплота плавлення алюмінію значні, що потребує витрати великої кількості тепла на його розплавлення.

Алюміній – хімічно активний метал. Проте він легко покривається з поверхні окисною плівкою, яка захищає його від подальшої взаємодії з навколишнім середовищем. На повітрі при кімнатній температурі товщина плівки складає 5…10 нм. При нагріванні до температури плавлення товщина плівки на поверхні твердого металу зростає до 200 нм. Окис алюмінію має питомий об'єм, близький до питомого об'єму з алюмінієм, і тому окисна плівка щільна. Вона має добре зчеплення з металом і мало проникна для всіх газів.

Завдяки захисній дії окисної плівки алюміній стійкий на повітрі навіть в умовах вологого клімату. При звичайних температурах алюміній не взаємодіє з водою, парами води, окисом вуглецю, вуглекислим газом. При дос-

татньо високих температурах він реагує з ними за реакцією $2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2$. Утворений водень частково поглинається алюмінієм, а частково йде в атмосферу.

Мінеральні кислоти діють на алюміній. Ця дія посилюється з підвищенням температури. Деякі розчинені кислоти взаємодіють з алюмінієм сильніше, ніж концентровані. Концентрована холодна азотна кислота не розчиняє алюміній, а розчинена руйнує дуже швидко. Слабкі розчини сірчаної кислоти (до 10 %) мало діють на алюміній, але з підвищенням температури і концентрації швидкість корозії зростає. Проте концентрована сірчана кислота слабо взаємодіє з алюмінієм.

Соляна кислота швидко розчиняє алюміній, таку ж дію справляють розчини плавикової і бромистоводневої кислот. Розбавлені розчини фосфорної (менше 1 %) і хромової (до 10 %) кислот незначно розчиняють алюміній. З борною кислотою алюміній слабо взаємодіє.

Цей метал стійкий у багатьох органічних кислотах: оцтовій, масляній, лимонній, винній, яблучневій, глюконовій. У щавлевій та мурашиній кислотах корозійна стійкість алюмінію мала.

У розчинах їдких лугів алюміній швидко розчиняється. Аміни слабко діють на нього. При нагріванні такий метал відновлює більшість окислів, що покладено в основу алюмотермії.

З азотом розплавлений алюміній починає взаємодіяти при температурах вище 700…800 °С. Компактний алюміній покривається в азоті тонкою непроникною плівкою нітриду. При високих температурах він енергійно з'єднується з галогенами, сіркою, фосфором. Алюміній має високу корозійну стійкість у морській воді.

У залежності від вмісту домішок алюміній поділяють на три класи: особливої чистоти А999 (99,999 % Al), високої чистоти А995 (99,95 % Al), А99 (99,99 % Al), А97 (99,97 % Al), А95 (99,95 % Al) і технічної чистоти А85 (99,85 % Al), А8 (99,80 % Al) та ін. Супровідні алюмінію домішки суттєво впливають на його структуру. Вони утворюють різні сполуки, що розташовуються по границях зерен і всередині них. Основними домішками в алюмінію є залізо, марганець, мідь, магній, цинк, титан.

*Залізо* і алюміній утворюють хімічну сполуку $FeAl_3$, яка з алюмінієм дає евтектику, що містить у собі близько 1,82 % заліза. Розчинність заліза у твердому стані при температурі евтектики 665 °С складає 0,05 %, а при 400 °С – 0,003…0,005 %. Таким чином, уже при дуже малому вмісті заліза по границях зерен алюмінію з'являється евтектика, яка складається з алюмінію і голкоподібних кристалів сполуки $FeAl_3$. Дана хімічна сполука дуже крихка і знижує пластичність алюмінію.

*Кремній*, як і залізо, з алюмінієм утворює діаграму стану евтектичного типу. Розчинність кремнію в алюмінію при евтектичній температурі складає 1,65 %, а при кімнатній температурі – 0,05 %. При вмісті кремнію вище 0,05 % в структурі алюмінію по границях зерен з'являються виділення крихкого кремнію у вигляді голкоподібних кристалів, як залізовмісна фаза.

У технічних сортах алюмінію залізо і кремній наявні одночасно. Тому їх вплив на структуру можна оцінити за потрійною діаграмою стану Al–Fe–Si.

Згідно із цією діаграмою, з рідини в залежності від вмісту кремнію і заліза можуть випадати кристали твердого розчину кремнію та заліза в алюмінію, хімічної сполуки $FeAl_3$ і двох потрійних сполук: α(AlFeSi) й β(AlFeSi). Фаза α виділяється у формі скелетоподібних кристалів безпосередньо з рідини або за перитектичною реакцією (рідина + $FeAl_3$) при 630 °С і має тетрагональну ґратку. Фаза β утворюється за перитектичною реакцією (рідина + α) при 610 °С та має ромбічну ґратку. Всі ці залізовмісні фази знижують пластичність алюмінію. Шкідливий вплив заліза в значній мірі можливо нейтралізувати введенням невеликих додатків марганцю, хрому та інших металів.

Технічний алюміній має низьку міцність, але високу пластичність. Завдяки цьому застосування алюмінію як конструкційного матеріалу обмежено.

Механічні властивості алюмінію високої чистоти складають $\sigma_в = 50$ МПа, $\sigma_{0,2} = 15$ МПа, $\delta = 50$ % і технічної чистоти – $\sigma_в = 80$ МПа, $\sigma_{0,2} = 30$ МПа, $\delta = 35$ %. Модуль нормальної пружності $E = 7$ ГПа. Холодна пластична деформація підвищує міцність технічного алюмінію до 150 МПа, але відносне подовження зменшується до 6 %.

Алюміній можна значно зміцніти введенням у нього легуючих елементів і отримати сплави з необхідними характеристиками міцності. Найбільш поширеними легуючими присадками є мідь, магній, марганець, кремній, хром та ін. Зміцнення сплавів досягається утворенням твердих розчинів на основі алюмінію, а також різних металевих сполук.

Технічний алюміній виготовляється у вигляді листів, прутків, профілів, проволоки та інших напівфабрикатів.

## 1.2. Сплави алюмінію

***1.2.1. Ливарні сплави.*** Сплави для фасонного литва повинні мати високу рідкоплинність, порівняно невелику усадку, малу схильність до утворення гарячих тріщин і пористості в поєднанні з гарними механічними властивостями. Високі ливарні властивості мають сплави, які містять у структурі евтектику. Евтектика утворюється в сплавах, в яких вміст легуючих елементів більше граничної розчинності в алюмінію. Тому вміст легуючих елементів у ливарних сплавах більше, ніж у деформівних.

Багато виливок з алюмінієвих сплавів підлягають термічній обробці. У залежності від характеру відливки та умов її роботи використовують один з наступних режимів термічної обробки.

1. *Штучне старіння*, частіше при температурі 175 ± 5 °С протягом 5…20 год без попереднього гартування. При литті багатьох сплавів проходить часткове гартування, тому старіння підвищує міцність і покращує обробку різанням.

2. *Відпал* при температурі близько 300 °С протягом 5…10 год. Застосо-

вують для зняття ливарних напружень, а також залишкових напружень, що викликано механічною обробкою. Такий відпал трохи підвищує пластичність.

3. *Гартування і природне старіння*. Температура гартування 510…520 °С або 535…545 °С в залежності від сплаву. Гартування проводять у гарячій воді (40…100 °С).

4. *Гартування і короткочасне* (2…3 год) *штучне старіння* при температурі 175 °С. При даній температурі та довготривалості процес старіння повністю не закінчується. Тому після такої обробки виливки придбавають високу міцність при зберіганні високої пластичності.

5. *Гартування і повне штучне старіння* при температурі 200 °С протягом 3…5 год. Після такої термообробки збільшується міцність та знижується пластичність.

6. *Гартування і стабілізуюче старіння* при температурі 230…250 °С протягом 3…10 год. Цей вид обробки використовують для стабілізації структури та об'ємних змін відливки при зберіганні достатньої міцності.

7. *Гартування і зм'ягшуюче старіння* при температурі 240…260 °С протягом 3…5 год. Висока температура старіння помітно знижує міцність, але збільшує пластичність і стабільність розмірів.

Маркування і склад деяких промислових ливарних сплавів наведено у табл 1.1.

*Таблиця 1.1.* **Хімічний склад ливарних алюмінієвих сплавів**

| Марка сплаву | Вміст елементів (решта Al), % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Si | Mg | Cu | Mn | Інші |
| АК12 (АЛ2) | 10…12 | – | – | – | – |
| АК9 (АЛ4) | 8,0…10,5 | 0,15…0,30 | – | 0,2…0,5 | – |
| АК7ч (АЛ9) | 6…8 | 0,2…0,4 | – | – | – |
| АК8М (АЛ32) | 7,5…8,5 | 0,3…0,5 | 1,0…1,5 | 0,3…0,5 | 0,1…0,3Ti |
| АМ5 (АЛ19) | – | – | 4,5…5,3 | 0,6…1,0 | 0,15…0,35Ti |
| АК5М (АЛ5) | 4,5…5,5 | 0,35…0,60 | 1,0…1,5 | – | – |
| АМг10 (АЛ27) | – | 9,5…11,5 | – | – | 0,05…0,15Ti<br>0,05…0,15Be<br>0,05…0,2Zr |

*Сплави системи Al–Si* називають *силумінами*, які є найбільш поширеними ливарними сплавами. Силуміни поділяють на подвійні, леговані тільки кремнієм, і спеціальні, в яких, окрім кремнію, містяться в невеликій кількості інші легуючі компоненти (Mg, Cu, Mn, Ni).

Силуміни належать до евтектичних або доевтектичних сплавів (рис. 1.1). Кремній має змінну розчинність в алюмінію, яка зростає від 0,1 % при кімнатній температурі до 1,65 % при евтектичній. Тому нагрівом сплавів до температури, близької до евтектичної, та швидким охолодженням можна отримати пересичений твердий розчин кремнію в алюмінію, який при подальшому старінні розпадається з видаленням дисперсних часток кремнію. Проте зміцнювальний ефект, який пов'язаний із цією обробкою, дуже малий і практичного значення не має. Таким чином, подвійні силуміни належать

до термічно незміцнювальних сплавів. Силуміни з грубогольчатою евтектикою (рис. 1.2,***а***) внаслідок великої крихкості кремнію характеризуються невеликими показниками механічних і корозійних властивостей. Для покращання структури силумінів та підвищення механічних і технологічних властивостей їх перед відливкою піддають обробці сумішшю фтористих та хлористих солей натрію. Ця операція називається модифікуванням силумінів, оскільки вона приводить до різких змін структури сплавів. Сплави евтектичного і заевтектичного складу стають за структурою доевтектичними, а сама евтектика – дрібнозернистою (див. рис. 1.2,***б***).

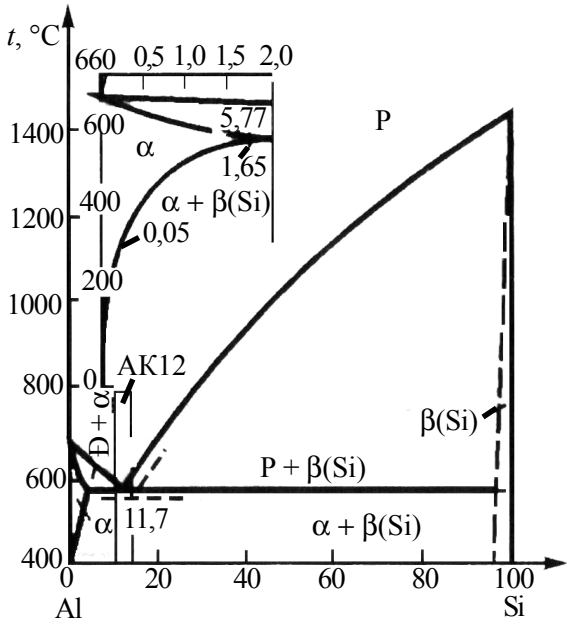
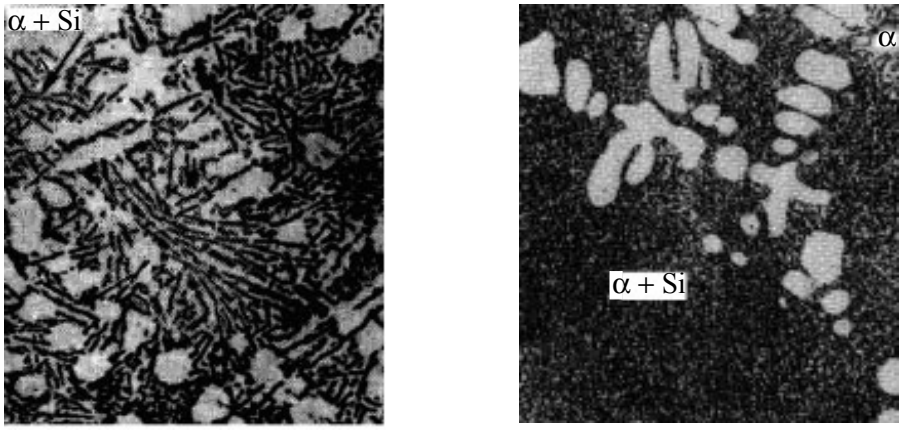



Рис. 1.1. Діаграма стану Al–Si

Поряд зі звичайними структурними складовими в силумінах завжди наявні виділення залізовмісних фаз. Для нейтралізації шкідливого впливу заліза в силуміни вводять невеликі додатки марганцю. При цьому утворюється сполука типу AlFeSiMn, яка кристалізується у вигляді компактних включень. Подібний вплив на залізну фазу здіснюють також додатки хрому, берилію та інших металів. Типовим представником промислових силумінів даної групи є сплав АК12.




***а*** ***б***

Рис. 1.2. Мікроструктура силумінів:
***а*** – немодифікований , ×200; ***б*** – модифікований потрійним модифікатором, ×150

Для підвищення механічних властивостей силумінів їх додатково легують. З легуючих компонентів у силумінах найбільше значення мають магній і мідь, введення яких приводить до того, що силуміни зміцнюються термічною обробкою. Мідь утворює з алюмінієм хімічну сполуку $CuAl_2$, а магній із кремнієм – $Mg_2Si$. Обидві ці сполуки мають високу міцність та твердість і тому є ефективними зміцнювальними фазами при термічній обробці. Цинк входить у твердий розчин, зміцнюючи його. Значне зміцнення досягається також термічною обробкою.

При одночасному вмісті в силумінах магнію та міді, крім основних зміцнювачів, можливе утворення в невеликих кількостях сполуки $Al_2CuMg$ і складнішої почетвереної сполуки.

Сплави АК9ч, АК7ч містять у собі невеликі додатки магнію (до 0,3…0,4 %). Застосовують для відливання крупних навантажених деталей і деталей складної конфігурації, що піддаються зварюванню.

*Сплави на основі системи Al–Cu* на відміну від силумінів або не містять у собі евтектики, або мають невелику кількість евтектичної складової. Згідно з діаграмою стану Al–Cu (рис. 1.3) ливарні сплави, в яких міститься 4,0…5,3 % Cu, мають двофазну рівноважну структуру $\alpha + \theta(CuAl_2)$ і належать до типових термічно зміцнювальних сплавів. Високі міцність після термічної обробки, а також жароміцність є головними перевагами цих сплавів. Проте, як видно з діаграми стану Al–Cu, сплави типу АМ5 мають на відміну від силумінів досить широкий температурний інтервал кристалізації (90…100 °С при нерівноважних умовах кристалізації), що обумовлює значно гірші ливарні властивості цих сплавів у порівнянні із силумінами: меншу рідкоплинність, велику схильність до утворення тріщин при литті та усадкової пористості.

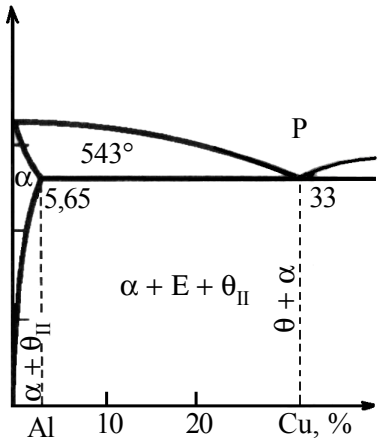



Рис. 1.3. Діаграма стану Al–Cu

Сплав АМ5 має такий фазовий склад: $\alpha + \beta(CuAl_2) + T(Al_{12}Mn_2Cu)$. Крім того, в сплаві є титанова фаза $AI_3Ti$. Вміст у твердому розчині марганцю і виникнення по границях інтерметалідних фаз підвищує жароміцність сплаву. Титан подрібнює зерно, що знижує схильність до утворення тріщин і зменшення усадкової пористості. Сплав АМ5 в основному використовують для виготовлення деталей, які працюють при підвищених температурах (250…300 °С).

Сплави системи Al–Cu відрізняються гарними показниками міцності при високій для ливарних сплавів пластичності. Основними недоліками цих сплавів є знижена у порівнянні з іншими ливарними сплавами корозійна стійкість та низькі ливарні властивості, у зв'язку з якими високі механічні характеристики цих сплавів не завжди вдається реалізувати у виробах. Виливки із цих сплавів потребують захисту від корозії.

*Сплави на основі системи Al–Mg.* Сплави алюмінію з магнієм найміцніші серед ливарних алюмінієвих сплавів. Вони мають високу корозійну стійкість і найменшу питому вагу в порівнянні з іншими алюмінієвими сплавами, проте поступаються за ливарними властивостями. Унаслідок великого інтервалу кристалізації ці сплави мають меншу рідкоплинність і схильні до утворення усадкової рихлоти.

Окрім цього, вони дуже окиснюються й у виливках часто з'являються окисні включення, що призводить до значного зменшення міцності та особливо подовження. Тому ці сплави плавлять під шаром флюсу або додають у невеликій кількості берилій.

Основний легуючий компонент у сплавах цієї групи – магній, більша частина якого знаходиться у твердому розчині. Як видно з діаграми стану Al–Mg (рис. 1.4), структура сплавів складається з α-твердого розчину і β($Al_3Mg_2$). Незважаючи на змінну розчинність β-фази в алюмінію, сплави, які містять у собі 7…8 % Mg, не зміцнюються при термічній обробці. Унаслідок цього сплав АМг5К звичайно застосовують без термічної обробки. Кремній, що міститься у сплаві АМг5К, утворює фазу $Mg_2Si$, яка при нагріванні практично не розчиняється, тому не може бути зміцнювачем при термічній обробці. Кремній вводять у склад сплаву для покращання ливарних властивостей.

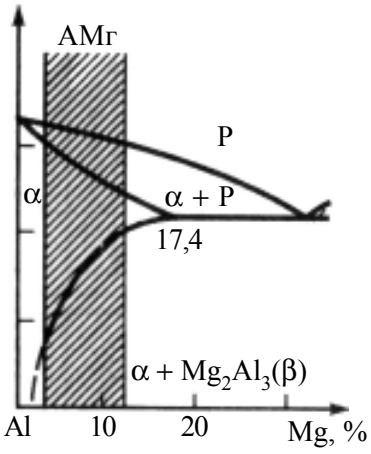



Рис. 1.4. Діаграма стану Al–Mg

Сплави АМг10 і АМг11 із вмістом магнію 10…11 % зміцнюються при термічній обробці, причому основне зростання міцності спостерігається після гартування, тобто внаслідок розчинення магнію в алюмінію. При подальшому старінні міцність змінюється незначно, а пластичність помітно знижується. Сплави АМг10 і АМг11 піддають тільки гартуванню з температури 430 ± 5 °С у маслі з витримкою 10…12 год. Процес природного старіння протікає впродовж багатьох років. Це явище негативне, тому що може призвести до окрихчення деталей у конструкціях.

Найбільшого поширення в промисловості набув сплав АМг11, якому властиве найсприятливіше поєднання міцності та пластичності. Унаслідок нерівноважної кристалізації в структурі сплаву утворюється деяка кількість евтектики α + β($Al_3Mg_2$). Евтектична складова в даних сплавах може з'являтися вже при вмісті магнію 6…7 %.

Фаза β($Al_3Mg_2$) крихка і виділяється у формі крупних скупчень, які часто утворюють суцільну сітку, що є причиною зниження механічних властивостей сплаву. Для усунення гетерогенної структури сплав піддають гартуванню і в такому стані застосовують у виробах. Його недоліком є знижена стійкість до корозії під напругою.

Різке зменшення допустимого вмісту домішок заліза та кремнію у сплаві АМг10 у порівнянні зі сплавом АМг11, а також введення додатків цирконію і титану здійснюють з метою підвищити вихідну пластичність сплаву, стабілізувати твердий розчин, сповільнити дифузійні процеси в ньому й у результаті зменшити природне старіння. Крім того, цирконій і титан модифікують структуру, дещо підвищують міцність, оскільки вони після гартування наявні у вигляді дисперсних інтерметалідних часток $Al_3Zr$ й $Al_3Ti$, та покращують корозійну стійкість. Основне призначення берилію, як і в інших алюмінієвих сплавів з високим вмістом магнію, – зменшення окиснюваності сплавів, особливо у рідкому стані. Сплав характеризується підвищеною жароміцністю. Сплави системи Al–Mg застосовують для виготовлення деталей, що працюють в умовах високої вологості, в судно-, авіа- і ракетобудуванні. До недоліків цих сплавів належить їх різке знеміцнення при підвищенні температури.

***1.2.2. Деформівні сплави.*** Деформівні алюмінієві сплави є основними конструкційними матеріалами, які широко застосовуються в авіа-, судно- й автобудуванні та інших галузях машинобудування, а також будівництві й для побутових цілей.

Алюмінієві сплави за їхньою здатністю зміцнюватися термічною обробкою поділяються на дві групи: сплави, які не зміцнюються термічною обробкою, і сплави, які зміцнюються нею.

До першої групи належать: технічний алюміній, алюмінієво-марганцеві сплави й сплави типу магналій, продукція з яких в основному постачається у відпаленому стані або після деякого зміцнення шляхом холодної деформації (напівнагартований і нагартований стан).

До другої групи належить решта сплавів, які значно зміцнюються в результаті термічної обробки (гартування і старіння) та в такому стані звичайно і застосовуються в конструкціях.

Усі деформівні алюмінієві сплави істотно знеміцнюються при нагріванні, що необхідно враховувати при експлуатації їх в умовах підвищених температур. Маркування і склад деяких промислових деформівних сплавів наведено у табл. 1.2.

*Таблиця 1.2.* **Хімічний склад деформівних алюмінієвих сплавів**

| Марка сплаву | Вміст елементів (решта Al), % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Cu | Mg | Mn | Інші |
| АМц | – | – | 1,0…1,6 | – |
| АМг2 | – | 1,8…2,6 | 0,2…0,6 | – |
| АМг6 | – | 5,8…6,8 | 0,5…0,8 | – |
| Д1 | 3,8…4,8 | 0,4…0,8 | 0,4…0,8 | 0,02…0,10Ti<br>0,002…0,005Be |
| Д16 | 3,8…4,9 | 1,2…1,8 | 0,3…0,9 | – |
| Д18 | 2,2…3,0 | 0,2…0,5 | – | – |
| В95 | 1,4…2,0 | 1,8…2,8 | 0,2…0,6 | 0,7…1,2Si<br>5…7Zn |
| АК6 | 1,8…2,6 | 0,4…0,8 | 0,4…0,8 | 0,7…1,2Si |
| АК8 | 3,9…4,8 | 0,4…0,8 | 0,4…1,0 | 0,7…1,2Si |

*Сплави системи Al–Mn.* Сплави алюмінію з марганцем достатньо широко застосовують у промисловості, оскільки вони мають більш високі механічні властивості, ніж чистий алюміній, характеризуються високою технологічністю і підвищеною корозійною стійкістю. Зі сплавів цієї системи отримують в основному листову продукцію.

Характер взаємодії алюмінію з марганцем визначається діаграмою стану (рис. 1.5). Марганець частково розчиняється в твердому алюмінію та утворює з ним ряд хімічних сполук. Найбільш багата алюмінієм сполука $MnAl_6$ дає з ним евтектику, що містить у собі 1,95 % марганцю, яка кристалізується при температурі 658 °С. Розчинність марганцю в алюмінію при евтектичній температурі складає 1,82 %, а при 500 °С дорівнює 0,36 %. При подальшому пониженні температури розчинність змінюється незначно.

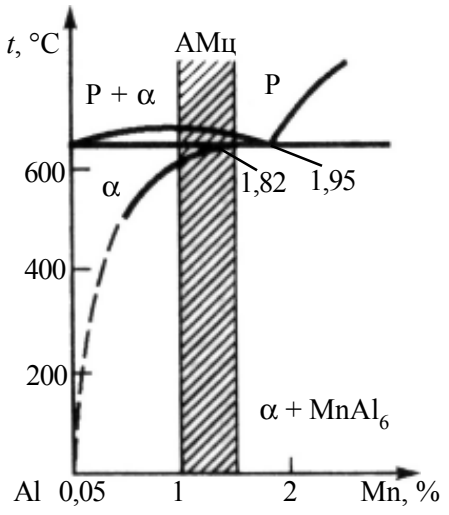



Рис. 1.5. Діаграма стану Al–Mn

За наявності домішок заліза в сплавах на базі сполуки $MnAl_6$ утворюється складна потрійна сполука $(MnFe)Al_6$, яка практично не розчиняється в алюмінію. Фаза $(MnFe)Al_6$ кристалізується у формі крупних скупчень, істотно знижує механічні властивості сплавів та їх здатність до пластичної деформації.

У промисловості застосовуються сплави з вмістом марганцю 1…1,6 %. При наявності кремнію в сплавах утворюється потрійна сполука $Al_{10}Mn_3Si$ (*T*-фаза), в якій у значній кількості розчиняється залізо. У результаті утворюється залізомарганцевиста фаза (AlMnSiFe).

Незважаючи на змінну розчинність марганцю в алюмінію, у сплавах не спостерігається помітного зміцнення при термічній обробці. Кінцевою термічною обробкою сплавів типу АМц є рекристалізаційний відпал. Дуже висока пластичність дає можливість зміцнювати сплави за допомогою холодного деформування.

При деформуванні литого металу спостерігаються роздроблення інтерметалічних сполук. У пресованих і катаних матеріалах роздроблені частинки інтерметалідів утворюють рядкову структуру та розташовуються переважно вздовж ліній перебігу металу.

При відпалі деформованого сплаву АМц утворюється структура з майже рівномірним розподілом включень марганцевистої фази і частинок залізомарганцевистої складової.

Залежно від попередньої деформації, температури і часу відпалу розмір рекристалізованого зерна може змінюватися в значних межах. Найтонша структура металу виходить при відпалі в селітровій ванні при температурі

500…510 °С протягом 10…15 хв (для тонких листових матеріалів). Залізо і кремній у певних співвідношеннях (1:1) сприяють подрібненню рекристалізованого зерна.

Значна частина продукції зі сплаву АМц застосовується у відпаленому стані. У цьому стані сплав має високу пластичність ($\delta$ = 30 %, $\psi$ = 70 %) та малу міцність ($\sigma_в$ = 110 МПа). Міцність сплаву можна дещо підвищити шляхом холодної деформації, причому ступінь нагартування для промислових напівфабрикатів складає 40 % (напівнагартований сплав АМцП) і 80 % (нагартований АМцН). У напівнагартованому стані границя міцності 160 МПа, а в нагартованому – 220 МПа.

Сплави застосовують для виробів, призначених для роботи в умовах активних корозійних середовищ та у зварних деталях і вузлах.

*Сплави системи Al–Mg* (*магналії*). Сплави алюмінію з магнієм з невеликими додатками марганцю, хрому та інших елементів мають підвищену міцність і пластичність, піддаються глибокій витяжці, добре зварюються та мають підвищену корозійну стійкість.

На діаграмі стану Al–Mg (див. рис. 1.4) сплави, які застосовуються у промисловості, мають гетерогенну структуру, що складається із зерен $\alpha$-твердого розчину і виділень фази $\beta(Mg_2Al_3)$. За наявності марганцю і домішок заліза та кремнію також утворюються різні фази ($AlMg_2Mn$, AlFeSi) й силіцид магнію ($Mg_2Si$). У сплавах із вмістом магнію 5…6 % унаслідок нерівноважної кристалізації можливо також утворення евтектичної складової, що призводить до огрубіння структури. Магній суттєво зміцнює алюміній. Кожний відсоток (за масою) магнію підвищує міцність на 30 МПа.

Для покращання властивостей сплави системи Al–Mg додатково легують марганцем, хромом, титаном і ванадієм. Невеликі присадки марганцю або хрому, що вводяться для додаткового зміцнення сплаву (0,3…0,5 % Mn або 0,1…0,2 % Cr), збільшують границю міцності на 20…25 МПа, не спричиняючи суттєвої зміни структурного стану сплаву. Основне призначення ванадію і титану – поліпшення зварюваності сплавів. Ці компоненти в невеликих кількостях сприяють подрібненню зерна в наплавленому металі, зменшують схильність сплавів до утворення тріщин при зварюванні та поліпшують механічні властивості зварних з'єднань.

Легування сплавів системи Al–Mg хромом, титаном і ванадієм сприяє більш рівномірному розподілу $\beta$-фази й тим самим зменшує їх схильність до корозії під напругою. При тривалому нагріві відбувається розчинення $\beta$-фази та евтектичних ділянок, що утворюються. Залишаються нерозчинною марганцевиста фаза і силіцид магнію. Гомогенізація високомагнієвих сплавів – необхідна технологічна операція перед гарячою обробкою сплавів.

Основна частина продукції зі сплаву типу АМг постачається у відпаленому стані. Механічні властивості відпалених сплавів залежать від вмісту в них магнію.

Сплави з вмістом магнію до 8 % термічно не зміцнюються, незважаючи

на велику розчинність магнію в алюмінію, яка зменшується зі зниженням температури. Деяке додаткове зміцнення (10…15 %) можна отримати шляхом холодної деформації. До старіння більш схильні сплави з вмістом магнію більше 8 %. У сплавах із вмістом магнію 8…9 % (АМг8) старіння помітно протікає, починаючи з температури 100 °С, і супроводжується зміною структури та фізико-механічних властивостей. Після старіння різко погіршується опір корозії під напругою.

Сьогодні в промисловості застосовуються сплави АМг із вмістом 1, 2, 3, 5 і 6 % магнію, з яких виготовляють різні напівфабрикати.

Великий інтерес для практики представляють високолеговані сплави з вмістом магнію 7…8 %. Ці сплави мають високі механічні властивості (у відпаленому стані $\sigma_в$ = 360…400 МПа, $\delta$ = 20…25 %), допускають глибоку витяжку, мають питому вагу меншу на 15…20 % у порівнянні з іншими алюмінієвими сплавами і добру корозійну стійкість. Вони дуже зміцнюються при деформації.

Однак ці сплави мають низьку технологічність при литті й обробці тиском, яка обумовлена наявністю в них крихкої та важкорозчинної β-фази ($Mg_2Al_3$), що виділяється у формі крупних скупчень, утворюючи часто суцільну сітку. Для подрібнення даної фази в розплав вводять невеликі додатки цирконію, які різко змінюють форму дендритів алюмінію і сприяють отриманню більш тонкої його внутрішньої будови. Оскільки β-фаза кристалізується повторно і в основному в міжосьових просторах дендритів, це сприяє її різкому подрібненню та рівномірному розподілу за об'ємом виливок.

Титан вводять для зменшення розмірів основного зерна. Берилій як додаток покращує захисні властивості окисної плівки і підвищує чистоту металу від окисних включень.

Цінність сплавів системи Al–Mg визначається поєднанням задовільної міцності, високої пластичності, дуже добрих корозійної стійкості та зварюваності, високою вібраційною стійкістю. Недоліком сплавів системи Al–Mg є відносно низька границя плинності. Для підвищення границі плинності застосовують сплави АМг5 і особливо АМг6 після нагартування на 20…30 %.

*Сплави на основі системи Al–Cu–Mg з додатками марганцю* (*дюралюміни*). Сплав алюмінію з міддю, магнієм і марганцем (4,0 % Cu, 0,5 % Mg і 0,5 % Mn), який пізніше отримав назву дюралюмін, був запропонований у 1908 р. німецьким дослідником А. Вільмом.

Усі дюралюміни, що застосовуються у промисловості, можна поділити на чотири підгрупи: 1) класичний дюралюмін Д1; 2) дюралюмін підвищеної міцності Д16, у порівнянні з Д1 відрізняється більшим вмістом магнію; 3) дюралюміни підвищеної жароміцності Д19, ВД17, головною відмінністю яких від Д1 є збільшене відношення Mg/Cu; 4) дюралюміни підвищеної пластичності Д18, В65, які відрізняються від Д1 зниженим вмістом всіх або деяких компонентів.

У залежності від вмісту міді й магнію дюралюміни можна умовно поді-

лити на три групи: 1) низьколеговані Д18, В65; 2) середньолеговані Д1; 3) високолеговані ВД17, Д19, Д21. З підвищенням вмісту легуючих елементів міцність зростає, а подовження падає. Однак високолеговані сплави важче обробляються тиском.

Основою сплавів типу дюралюміній є система Al–Cu–Mg. Невеликі додатки магнію вводять в основному для підвищення корозійної стійкості сплавів, а також для нейтралізації шкідливого впливу заліза.

Як домішки в дюралюмінію наявні залізо і кремній. Залізо, утворюючи сполуку $(Mn, Fe)Al_6$, яка кристалізується у вигляді грубих пластин, знижує міцність і пластичність. Крім того, залізо утворює сполуку $Al_7Cu_2Fe$, яка є нерозчинною в алюмінію. Зв'язуючи мідь у цій сполуці, залізо знижує ефект зміцнення при старінні, тому його вміст не повинен перевищувати 0,5…0,7 %.

Кремній утворює фази $Mg_2Si$ та $W(Al_xMg_5Cu_5Si_4)$, які розчиняються в алюмінію і при подальшому старінні зміцнюють сплав. Однак зміцнення від цих фаз невелике, тому кремній, зменшуючи кількість основних зміцнювальних фаз, сприяє зниженню міцності.

Наявність змінної розчинності міді й магнію в алюмінію дає можливість застосовувати для сплавів типу дюралюміній термічну обробку: гартування і старіння. Особливістю термічної обробки дюралюмінів є необхідність жорсткого дотримання рекомендованої температури нагріву під гартування. Допустимі коливання температури, особливо високоміцних дюралюмінів, дуже малі. Це пов'язано з тим, що температуру нагріву під гартування для максимального розчинення зміцнювальних фаз обирають близькою до температури плавлення евтектик. Нагрів під гартування до температури вище за допустимих границь може призвести до оплавлення легкоплавких структурних складових (евтектик) по границях зерен, що супроводжується окисненням металу та утворенням при подальшій кристалізації рідкої усадкової пористості. Навіть початкові стадії перепалу викликають різке зниження пластичності матеріалу, а потім і міцності.

При гартуванні дюралюмінів важливо забезпечити високу швидкість охолодження, тому що незначний розпад твердого розчину з виділенням проміжних інтерметалідних фаз по границях зерен обумовлює схильність виробів до міжкристалічної корозії. Необхідно, щоб відрізок часу після виймання з нагрівального середовища до занурення у воду був коротким і не перевищував 30 хв.

У всіх загартованих дюралюмінах твердий розчин $\alpha$ значно перенасичений міддю та магнієм. Перенасиченість цього розчину майже не впливає на підвищення твердості та міцності сплавів, дуже мало змінюється також їхня пластичність. Після гартування в структурі дюралюмінів, крім $\alpha$-фази, залишаються нерозчинені сполуки заліза.

Стан пересиченого твердого розчину є термодинамічно нестійким, і згодом у ньому розвиваються процеси, які підготовлюють виділення надлишкової вторинної фази. Унаслідок тривалої витримки при кімнатній темпера-

турі міцність сплаву суттєво зростає при одночасному зниженні пластичності. Це явище називають природним старінням сплаву. При кімнатній температурі проходять підготовчі стадії розпаду пересиченого твердого розчину, внаслідок чого збільшується концентрація атомів міді за визначеними кристалографічними площинами, що призводить до викривлення кристалічної ґратки і порушення її однорідності. У результаті збільшується енергія ґратки, що є причиною підвищення міцності та зміни інших властивостей.

Для практики важливе значення має інкубаційний період – час, протягом якого загартований сплав зберігає високу пластичність. Це дає можливість безпосередньо після гартування виконувати холодну пластичну деформацію сплаву.

При підвищенні температури старіння до 150…180 °С і вище (штучне старіння) в місцях, в яких концентруються атоми міді, проходить формування часток нової фази. Утворення таких часток виявляється за допомогою електронного мікроскопа і супроводжується подальшим збільшенням міцності сплаву.

Рентгенівські дослідження показують, що початкові виділення мають форму пластинок або дисків протяжністю декілька нанометрів і товщиною декілька атомних шарів та наближаються за складом до сполуки $CuAl_2$. Вони мають проміжну структуру, яка відрізняється від структури стабільної θ-фази. Метастабільна фаза позначається як θ'.

При подальшому збільшенні температури старіння до 200…250 °С метастабільна θ'-фаза переходить у стабільну θ-фазу і відбувається значний ріст (коагуляція) її часток. Утворення часток стабільної θ-фази виявляється за допомогою оптичного мікроскопа. При температурі старіння 250…300 °С з розчину безпосередньо випадає стабільна θ-фаза, що призводить до помітного знеміцнення.

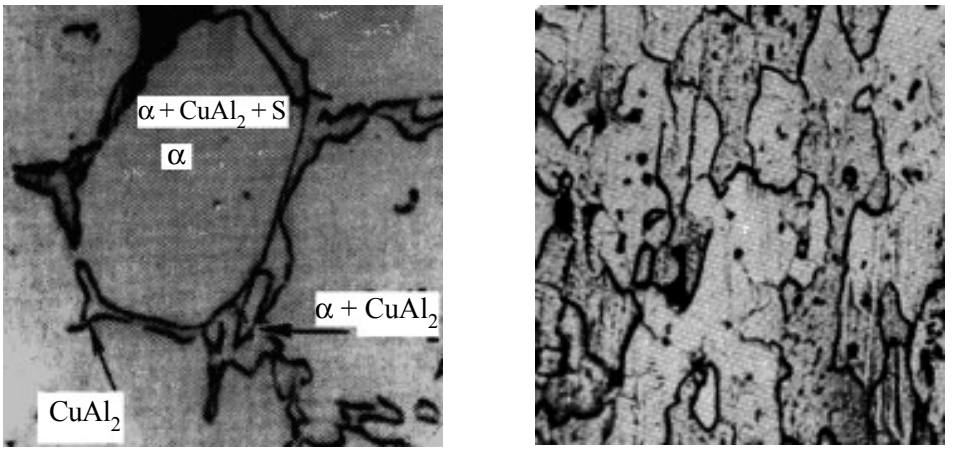
При підвищенні температури в сплаві після природного старіння спостерігається зниження границі міцності, границі плинності й твердості, яке особливо різко проявляється у випадку короткочасного нагріву при 200 °С і вище. За своїми властивостями дюралюмін повертається до вихідного стану після гартування, що дозволило назвати це явище "поверненням".

На міцність дюралюмінів після термічної обробки суттєво впливає їх склад. Зі зміною вмісту основних легуючих елементів (міді та магнію), а також домішок (заліза та кремнію) різко змінюється ефект старіння сплавів.

Збільшення вмісту міді та особливо магнію приводить до різкого зміцнення сплаву. Забруднення сплаву залізом зменшує ефект старіння, тому що утворюється нерозчинна потрійна сполука AlFeCu, наслідком чого є зменшення кількості розчинної сполуки $CuAl_2$, від якої залежить зміцнення при термічній обробці.

Мікроструктуру сплаву Д16 у відпаленому стані та після зміцнювальної термообробки наведено на рис. 1.6. На фоні α-твердого розчину спостерігаються включення подвійної ($\alpha + CuAl_2$) і потрійної ($\alpha + CuAl_2 + S$) евтектик

(***а***). Після природного старіння крім α-твердого розчину спостерігаються темні включення марганцевистої і залізної фаз (***б***).




***а*** ***б***

Рис. 1.6. Мікроструктура сплаву Д16:
***а*** – у відпаленому стані, ×500; ***б*** – після природного старіння, ×200

Присадки магнію вже в невеликих кількостях надають сплаву здатність старіти при кімнатній температурі, незважаючи на домішки заліза. Чим більше у сплаві магнію, тим у меншому ступені проявляється шкідливий вплив заліза.

Міцність дюралюміну, як й інших алюмінієвих сплавів, можна підвищити за рахунок незначного нагартування (при ступенях деформування 3…5 %). Максимальне зміцнення спостерігається після нагартування матеріалу, який пройшов повністю природне старіння.

Дюралюміній, що виготовляється в листах, для захисту від корозії піддають плакуванню, тобто покриттю тонким шаром алюмінію високої чистоти (не нижче 99,5 %). Товщина шару складає 4 % від товщини листа.

*Сплави алюмінію на основі системи Al–Mg–Si* (*авіалі*). Ці сплави широко відомі під назвою авіаль (авіаційний алюміній). Вони леговані в меншому ступені, ніж дюралюміни, і поступаються їм за міцністю, але мають кращу пластичність у холодному та гарячому станах, добре зварюються і чинять опір корозії. Авіалі мають високу границю витривалості.

Зміцнювальною фазою в авіалі є сполука $Mg_2Si$. Наявність змінної розчинності цієї фази в алюмінію забезпечує можливість зміцнення сплавів термічною обробкою. Природне старіння в цих сплавах протікає повільно. Розпад помітно спостерігається лише при нагріві сплаву до температур 140…160 °С, при яких звичайно і проводять штучне старіння сплавів авіаль після гартування з 515…525 °С.

Спочатку сплави типу авіаль містили у собі лише магній і кремній. Для додаткового зміцнення було запропоновано вводити в невеликих кількостях марганець (0,15…0,45 %), який найбільше зміцнює, і мідь (0,2…0,6 %). Особливо різко його вплив виявляється на пресованих виробах. Марганець утрудняє процеси рекристалізації при нагріві й тим самим сприяє збереженню текстури деформації. Це явище отримало назву прес-ефекту.

Більш низькі температури гартування сприяють збереженню текстури деформації. Тому максимум зміцнення пресованих напівфабрикатів зі сплаву авіаль, що містить у собі марганець, має місце при гартуванні з 490…510 °С. Мідь у заданих кількостях спричиняє незначне зміцнення і сприяє помітному підвищенню пластичності сплаву.

Сплави АД31, АД33, АД35 мають високу корозійну стійкість до загальної і міжкристалічної корозії та зміцнюються термічною обробкою. Гартування здійснюють при температурі 520 °С, штучне старіння – при 160 °С.

Зі сплавів виготовляють листи, труби, прутки, профілі та інші напівфабрикати, які застосовують для лопатей вертольотів, рам і кузовів, зварних баків, підвісних навантажених стель, перегородок будівель та на суднах, корпусів електромоторів, трубопроводів, корпусів суден.

*Сплави алюмінію з магнієм, кремнієм і міддю.* Сплави даної групи АК6, АК6-1 та їх аналог АК8 є у деякій мірі поліпшеними сплавами типу авіаль і відрізняються від них більш високим вмістом міді й марганцю.

Введення міді дозволяє підвищити границю міцності та особливо границю плинності сплавів при збереженні досить доброї їх пластичності. Марганець сприятливо впливає на подрібнення зерна при рекристалізації, сприяє збільшенню зміцнення при гартуванні та розширює верхню межу температури гартування.

Характерною особливістю сплавів цього типу є їхні підвищені ливарні властивості й добра здатність до пластичної деформації. З таких сплавів можна порівняно легко отримувати великі зливки й тоді виготовляти поковки та штамповки складних форм і великих габаритів.

Вироби зі сплавів АК6 і АК8 застосовуються в термічно обробленому стані. Найбільший ефект зміцнення досягається штучним старінням при температурі 150…160 °С протягом 12…15 год.

Однак дані сплави схильні до міжкристалітної корозії, тому рекомендуються для виготовлення деталей і виробів, які мають достатню товщину стінки. Захист виробів від корозії досягається нанесенням окисної плівки шляхом анодної поляризації.

*Деформівні жароміцні алюмінієві сплави.* Низка деталей і елементів конструкцій, виготовлених з алюмінієвих сплавів, піддається в роботі тривалій або короткочасній дії підвищених температур (200…350 °С). Тому потрібна жароміцність, а також залежно від умов роботи ставляться і ряд інших специфічних властивостей: стійкість до окиснення, висока теплопровідність, малі зміни лінійних розмірів, висока корозійна стійкість.

Жароміцні сплави звичайно мають складний хімічний склад і на відміну від інших алюмінієвих сплавів містять як спеціальні присадки залізо, нікель (АК2, АК4, АК4-1), марганець, титан (Д20, Д21).

Висока жароміцність усіх цих сплавів в основному визначається підвищеною міцністю і твердістю різних структурних складових (залізонікелевої, марганцевистої, титанової та ін.), що утворюються у сплавах, та їх слабким знеміцненням при підвищенні температури. Крім того, деякі з вказаних складових практично не розчиняються в алюмінію і додають високу міцність й опірність повзучості при підвищених температурах.

У сплаві АК2 основним зміцнювачем при старінні є фаза $CuAl_2$, а при підвищеному вмісті кремнію і магнію – $Mg_2Si$. Нікель і залізо в цьому сплаві перебувають у вигляді нерозчинної сполуки $FeNiAl_9$ та сприяють додатковому зміцненню.

Сплав АК4 містить у собі менше міді та нікелю і підвищену кількість магнію, заліза й кремнію.

Сплав АК4-1 – аналог сплаву АК4, який і відрізняється суворо регламентованим вмістом кремнію та наявністю у невеликих кількостях титану. Зменшення вмісту кремнію звужує інтервал кристалізації сплаву, знижує утворення грубих скупчень фази і сприяє утворенню більш рівномірної структури. Крім того, в цих сплавах не утворюється силіцид магнію, що знижує пластичність сплаву і зменшує ефект зміцнення при термічній обробці.

Титан сприяє отриманню дрібнозернистої та рівномірної структури у виливку і підвищує однорідність механічних властивостей у виробах. Цей сплав є одним з кращих жароміцних матеріалів на алюмінієвій основі.

***1.2.3. Високоміцні алюмінієві сплави.*** Найвищу міцність серед алюмінієвих сплавів мають сплави системи Al–Zn–Mg–Cu, до яких належать В93, В95, В96, В65-1, В92. Усі сплави даної групи застосовуються лише в штучно постареному стані. Листові матеріали із цих сплавів випускають переважно в плакованому стані. Для плакування застосовують потрійний сплав Al–Zn–Mg, що містить у собі до 3,5 % $MgZn_2$.

Сплав В95 має складний фазовий склад, який змінюється з пониженням температури. Основними зміцнювачами сплаву є інтерметаліди $MgZn_2$, $Al_2CuMg$, $Al_2Mg_3Zn_3$. У стані після старіння сплави мають підвищену міцність ($\sigma_в$ = 600 МПа) та малу пластичність ($\delta$ = 1…5 %). Усі сплави цих груп також застосовуються лише в штучно постареному стані. У міру підвищення температури старіння (вище 120 °С) міцність сплавів та їх подовження дещо знижуються. Вони схильні також до природного старіння, однак його період дуже тривалий і складає 50…60 діб.

У штучно постареному стані сплави характеризуються значно більшою міцністю, ніж сплави типу дюралюміній, але менш пластичні ($\delta$ = 1…5 %) та більш важкі в обробці. На відміну від дюралюмінію сплави В93, В94, В95, В96 у природно постареному стані менш стійкі до корозії, ніж після штучного старіння. Ці сплави схильні до корозії під напругою. Корозійні явища особ-

ливо різко виявляються, якщо сполука $MgZn_2$, потрійна сполука $Al_2Mg_3Zn_3$ виділяються по границях зерен.

До високоміцних алюмінієвих сплавів належать також сплави систем Al–Cu–Mn–Cd–Li (ВАД23) і Al–Mn–Mg (АЦМ1, АЦМ2 і В92). Найміцнішим і жароміцним з них є сплав ВАД23 (4,9…5,8 % Cu, 0,4…0,6 % Mn, 0,10…0,25 % Cd, 1,0…1,4 % Li, решта Al).

Сплави в литому і постареному станах мають високу міцність, яка обумовлена утворенням складнолегованого алюмінієвого твердого розчину і виділенням зміцнювальних фаз у вигляді високодисперсних включень. Максимальна міцність досягається після термообробки за таким режимом: гартування з 525 ± 5 °С, штучне старіння при 170…180 °С протягом 16…12 год.

Сплав ВАД23 застосовують для високонавантажених конструкцій, які короткочасно і тривало працюють до 160…180 °С. Введені в невеликих кількостях додатки цирконію, титану і берилію виконують у сплаві спеціальні функції (титан і цирконій вводяться як модифікатори, берилій – для зниження окиснення сплаву) та істотно не впливають на фазовий склад сплаву. Тому структуру сплаву типу АЦМ можна описати потрійною діаграмою стану системи Al–Zn–Mg.

Згідно із цими розрізами, сплави АЦМ1 і АЦМ2 при температурі 500 °С знаходяться в області α-твердого розчину. З пониженням температури в сплаві АЦМ2 відбувається розпад твердої речовини з виділенням фази ($Al_2Mg_2Zn_2$), що є зміцнювачем сплаву при штучному старінні. Однак процес розпаду в цих сплавах протікає надто повільно і при охолоджуванні на повітрі вони схильні до самогартування.

Сплав В92 (3,9…4,6 % Mg, 0,6…1 % Mn, 2,9…3,6 % Zn, 0,001…0,005 % Be, решта Al) на відміну від сплавів АЦМ має більш високий вміст магнію (у 2 рази) і знижену кількість цинку.

Як і в сплавах АЦМ, процеси розпаду твердого розчину проходять повільно, тому сплав В92 належить до сплавів, що самогартуються при охолоджуванні на повітрі. Ці властивості, зокрема, забезпечують високу міцність зварних швів без застосування спеціального гартування зварних конструкцій. Сплав зміцнюється як при природному, так і при штучному старінні. Природне старіння проходить дуже повільно і не закінчується навіть після 30 діб. Максимальні властивості сплави набувають після гартування і штучного старіння при 100 °С протягом 96 год.

***1.2.4. Сплави типу САП і САС.*** Спечені алюмінієві порошки (САП) і спечені алюмінієві сплави (САС) знайшли своє використання як ущільнюючі, герметизуючі матеріали в хімічній промисловості та галузях атомної енергетики. Технології їх отримання основані на перспективних методах виробництва порошкової металургії. Серед них найбільш розповсюдженими є електроімпульсне спікання, гаряче пресування, гаряча обробка тиском з високим ступенем обтиснення. Однією з особливостей отримання цих матеріалів є наявність природної оксидної плівки на поверхні вихідних алюмінієвих час-

ток. Саме ця плівка є бар'єром для металевого контакту та затрудняє процес дифузії при спіканні. Товщина й структура оксидної плівки є різною і залежить від умов отримання та зберігання порошку. Найкращі властивості цих матеріалів формуються при високотемпературній обробці, яка викликає руйнування оксидної плівки на контактах між частинками.

*Спечені алюмінієві порошки.* Останнім часом у промисловості використовують дисперснозміцнені САПи, матриця яких складається з алюмінієвої пудри, що зміцнена частками оксиду алюмінію. Технологія виробництва дисперснозміцнених САПів включає в себе холодне пресування, попереднє спікання, прокатку або екструзію спеченої алюмінієвої заготовки у формі готового виробу, які далі підлягають термічній обробці. Такі САПи містять у собі 6…23 % $Al_2O_3$, зі збільшенням об'ємної концентрації якого збільшується міцність цього матеріалу. Жаростійкість цих матеріалів пояснюється гальмівною дією часток на процес рекристалізації. Як дисперснозміцнювальні частки можуть бути використані SiC. З дисперснозміцнених САПів виготовляють штоки поршнів, лопатки компресорів, труби теплообмінників, які використовують при температурах до 300…500 °С.

Для виробництва напівфабрикатів із САП залежно від вмісту окислу алюмінію застосовують різні марки алюмінієвої пудри. Із САП3 і САП4 виготовляють пресовані й штамповані напівфабрикати.

Сплави САП за міцністю і жаростійкістю до температур 300…500 °С значно перевищують усі відомі старіючі алюмінієві сплави та можуть при цих температурах працювати тривалий час (до 10000 год і вище), зберігати стабільність властивостей і структури. Так, наприклад, при підвищенні температури з 20 до 500 °С короткочасна міцність САПів знижується в 3–3,5 рази, тоді як для старіючих алюмінієвих сплавів міцність знижується в 20–25 разів. Спечені алюмінієві порошки характеризуються високою корозійною стійкістю, задовільно зварюються контактним зварюванням і плавленням. Матеріали САП можна застосовувати для короткочасної роботи при температурі до 1000 °С, а для тривалої – при 300…500 °С.

*Спечені алюмінієві сплави* являють собою легкі матеріали з низьким коефіцієнтом термічного розширення, які використовують у приладо- і двигунобудуванні та інших галузях. Технологічний процес їх виготовлення складається з наступних операцій: отримання порошку сплаву системи Al–Si; гарячого брикетування; пресування напівфабрикатів із брикетів. Порошки сплавів можуть бути виготовлені різними методами: розпиленням розплаву визначеного складу, подрібненням стружки, змішуванням порошків окремих компонентів сплаву тощо. Брикетування порошку і пресування напівфабрикатів із брикетів виконують на гідравлічних пресах. Порошки і брикети перед пресуванням нагрівають до температури 450…550 °С у залежності від хімічного складу сплаву.

Для одержання безпористих спечених порошкових алюмінієвих матеріалів також використовують технологію гарячого пресування з введенням

різних додатків, які активують процес їхнього спікання. При цьому одержують складні леговані сплави, які є аналогічними за складом литим металам. Указаний метод одержання заготівок в основному застосовують для отримання сплавів з особливими фізичними властивостями, коли вимагається вводити великі кількості легуючих додатків, оскільки звичайні методи отримання литих заготівок унаслідок ліквації не забезпечують рівномірного розподілу компонентів. Серед основних вимог, які ставляться до таких додатків, є їх здатність утворювати під час спікання рідку фазу завдяки розплавленню або контактному плавленню. Як додатки використовують NaCl, нікель, кремній, свинець, магній.

Найбільш поширений з них сплав САС1 (25…30 % Si, 5…7 % Ni, решта Al). Він має найменший з усіх алюмінієвих сплавів коефіцієнт лінійного розширення (при 20 °С $\alpha = (14{,}5…15{,}5)\cdot 10^{-6}$ °С$^{-1}$), характеризується підвищеними пружними властивостями і високою жароміцністю (при 200 °С $\sigma_в$ = = 180 МПа, при 300 °С $\sigma_в$ = 140 МПа).

Для приготування сплаву САС1 звичайно використовують легований алюмінієвий порошок з розмірами частинок не більше 100 мкм, отриманий розпиленістю рідкого сплаву, що відповідає його складу. Із цього сплаву освоєно виробництво прутків, отримуваних гарячим пресуванням спечених заготівок при 550 °С. Сплав САС1 задовільно обробляється різанням, має добру герметичність і задовільно зварюється стиковим зварюванням (міцність зварного з'єднання складає 90 % від міцності основного металу). Матеріали типу САС в основному застосовують для деталей, що працюють при температурах до 200 °С.

## 2. МАГНІЙ І ЙОГО СПЛАВИ

### 2.1. Структура і властивості магнію

Магній відноситься до другої групи періодичної системи Менделєєва. За хімічними властивостями магній – лужноземельний метал, який плавиться при температурі 651 °С. Кристалізується у ГЦК-ґратку з параметрами $a$ = 0,3203 нм, $c$ = 0,5200 нм. Характерною властивістю магнію є мала густина – 1,74 г/см$^3$ при 20 °С. Теплопровідність у 1,5 рази нижче, ніж в алюмінію. Коефіцієнти лінійного розширення магнію і алюмінію приблизно однакові. Недоліком магнію і його сплавів є знижена корозійна стійкість та здатність до спалаху. Без спеціальних заходів захисту від корозії магній і його сплави звичайно не застосовуються.

У результаті взаємодії з киснем утворюється оксид магнію, який має суттєво менший об'єм, порівняно із чистим металом, тому магній повинен відносно швидко окиснюватися. Незважаючи на це, до температури 450 °С оксидна плівка на поверхні магнію має захисні властивості, а при більш високих температурах вона пухка та легко пропускає кисень до поверхні металу.

У залежності від вмісту домішок установлені такі марки технічного магнію (ГОСТ 804–93): Мг96 (99,96 % Mg), Мг95 (99,95 % Mg) і Мг90 (99,90 % Mg). Також виробляються магній високої чистоти (99,9999 % Mg) і гранульований магній.

Властивості магнію технічної чистоти суттєво залежать від вмісту в ньому домішок. Основними домішками в ньому є алюміній, залізо, кремній, натрій, калій, мідь і нікель.

Алюміній має велику розчинність у магнію і в тих кількостях, в яких він зустрічається як домішка, повністю входить у твердий розчин. У таких кількостях алюміній помітно не впливає на структуру і властивості магнію.

Залізо, натрій, калій не розчиняються в твердому магнію і не утворюють з ним сполук. У структурі магнію вони виявляються у вигляді окремих темних включень по границях зерен при дуже малому їх вмісті.

Кремній, мідь і нікель утворюють з магнієм хімічні сполуки $Mg_2Si$, $Mg_2Cu$, $Mg_2Ni$, які не розчинні в магнію у твердому стані. Унаслідок евтектичного характеру взаємодії з магнієм включення цих сполук розташовуються по границях зерен у вигляді тонких сітчастих або голкоподібних кристалів.

Залізо, мідь і нікель є найшкідливішими домішками в магнію, оскільки істотно погіршують його корозійну стійкість. Їх вміст у технічному магнію не повинен перевищувати 0,04 % Fe, 0,005 % Cu і 0,001 % Ni. Вміст натрію і калію не повинен перевищувати 0,01 і 0,005 % відповідно. У ливарних магнієвих сплавах допускається більший вміст домішок.

Для поліпшення властивостей до складу технічного магнію спеціально вводять деякі присадки, такі, як берилій, цирконій, кальцій. Берилій у кількості 0,005…0,020 % сприяє рафінуванню магнію і зменшенню його окисненості в процесі плавлення. Цирконій значно подрібнює зерно литого магнію та сприяє підвищенню його механічних і корозійних властивостей.

У литому стані магній має крупнозернисту будову з включеннями по границях зерен інших фаз, що утворені домішками. Механічні властивості литого магнію не високі: $\sigma_в$ = 100…120 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 20…30 МПа, $\delta$ = 6…8 %. Властивості деформованого і відпаленого магнію дещо вищі: $\sigma_в$ = 180 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 30 МПа, $\delta$ = 15…17 %. Він має низьку пластичність при кімнатній температурі. З підвищенням температури пластичність магнію зростає (особливо в інтервалі 359…450 °С). Основні процеси обробки проводять у гарячому стані в інтервалі вказаних температур. Магній стійкий у розчинах фтористоводневої кислоти, в їдких лугах, гасі, бензині, мінеральних маслах, спирті, фреоні.

Застосування чистого магнію внаслідок недостатньої його механічної міцності обмежено. Як розкиснювач та відновник використовується у металургії чорних і кольорових металів, а також у піротехніці й хімічній промисловості. Основна маса магнію застосовується для виробництва сплавів на його основі, а також як додатки в інші промислові сплави.

## 2.2. Сплави магнію

Сплави на основі магнію мають більш високі механічні властивості, ніж чистий магній. Зміцнення досягається за рахунок утворення складнолегованих твердих розчинів і різних зміцнювальних фаз у вигляді сполук магнію з легуючими елементами.

Мала питома вага (до 1,8 г/см$^3$) і відносно високі механічні властивості ($\sigma_в$ = 200…360 МПа, $\delta$ = 6…20 %) дозволяють використовувати магнієві сплави в різних галузях техніки. За питомою міцністю і жорсткістю ці сплави наближаються до алюмінієвих. Як і чистий магній, сплави на його основі мають здатність сприймати ударні й вібраційні навантаження. Питома вібраційна міцність з урахуванням демпфірувальної здатності майже в 100 разів більше, ніж у дюралюмінів, і в 20 разів вище, ніж у легованих сталей.

Магнієві сплави, як і магній, добре обробляються різанням, легко шліфуються та поліруються. Високі швидкості різання і невеликі витрати енергії сприяють зниженню вартості обробки різанням деталей з магнієвих сплавів. Ці сплави задовільно зварюються контактним роликовим і дуговим зварюванням.

Для захисту від корозії вироби з магнієвих сплавів піддають оксидуванню з подальшим нанесенням лакофарбових покриттів. Гарні результати отримані при використанні епоксидних плівок, перхлорвінілових і силіконових емалей.

Магнієві сплави в залежності від призначення можна поділити на дві групи: ливарні (МЛ) – для отримання деталей методом фасонного литва, деформівні (МА) – для виробництва напівфабрикатів методами обробки тиском і порошкові. До марки сплаву підвищеної чистоти додають букви "пч", високої чистоти – "вч".

***2.2.1. Ливарні сплави.*** Більшість промислових магнієвих ливарних сплавів утворюється додаванням до магнію алюмінію, марганцю і кремнію, а також селену, цинку, торію (табл. 2.1).

*Таблиця 2.1.* **Хімічний склад магнієвих ливарних сплавів**

| Марка сплаву | Вміст елементів (решта Mg), % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Al | Mn | Zn | Zr | Інші |
| МЛ3 | 2,5…3,5 | 0,15…0,50 | 0,5…1,5 | – | – |
| МЛ4 | 5,0…7,0 | 0,15…0,50 | 2,0…3,5 | – | – |
| МЛ4пч | 5,0…7,0 | 0,15…0,50 | 2,0…3,5 | – | – |
| МЛ5 | 7,5…9,0 | 0,15…0,50 | 0,2…0,8 | – | – |
| МЛ5пч | 7,5…9,0 | 0,15…0,50 | 0,2…0,8 | – | – |
| МЛ6 | 9,0…10,2 | 0,1…0,5 | 0,6…1,2 | – | – |
| МЛ8 | – | – | 5,5…6,6 | 0,7…1,1 | 0,2…0,8Cd |
| МЛ9 | – | – | – | 0,4…1,0 | 1,9…2,6Nd; 0,2…0,8In |
| МЛ10 | – | – | – | 0,4…1,0 | 2,2…2,8Nd |
| МЛ11 | – | – | 0,2…0,7 | 0,4…1,0 | 2,5…4,0РЗМ |
| МЛ12 | – | – | 4,0…5,0 | 0,6…1,1 | – |
| МЛ15 | – | – | 4,0…5,0 | 0,7…1,1 | 0,6…1,2La |
| МЛ19 | – | – | 0,1…0,6 | 0,4…1,0 | 1,6…2,3Nd; 1,4…2,2Y |

Марганець, наявний у більшості сплавів, сприяє підвищенню не лише їх міцності, але і корозійної стійкості. Для зменшення окиснення сплавів у деяких випадках вводять невеликі додатки берилію, який утворює на поверхні металу міцну та щільну окисну плівку, що захищає від окиснення в рідкому і твердому станах. Подібну захисну дію надають невеликі додатки кальцію. Виливки з магнієвих сплавів (вміст до 0,2 % Ca) мають чисту поверхню, містять у собі менше оксидів, нітридів. Литі деталі й вироби з магнієвих сплавів звичайно піддають термічній обробці.

Перевагою ливарних сплавів є значна економія металу при виробництві деталей, оскільки висока точність розмірів і добра чистота поверхні фасонних відливок майже виключають їх обробку різанням.

Механічні властивості ливарних магнієвих сплавів нижче, ніж деформівних. Суттєве поліпшення їх досягається подрібненням зерна. Для модифікування використовують цирконій, магнезит, крейду.

*Сплави системи Mg–Mn.* У системі Mg–Mn проходить перитектичне перетворення. Безпосередньо після кристалізації сплави мають однофазний стан, а потім при охолоджуванні з $\alpha$-твердого розчину виділяється $\beta$(Mn)-фаза. Виділення $\beta$(Mn)-фази спостерігаються по границях та всередині зерен твердого розчину у вигляді дисперсних включень, що надають сплавам необхідну твердість і міцність. Як і всі сплави типу твердих розчинів, сплави магнію з марганцем мають невисокі ливарні властивості: малу рідкоплинність і велику усадку. Відмітними особливостями сплаву є висока корозійна стійкість (після оксидування), добра зварюваність і густина.

*Сплави системи Mg–Al–Zn.* Сплави даної групи є найміцнішими магнієвими ливарними сплавами. Структура сплаву МЛ5 складається із зерен $\delta$-твердого розчину, по границях і всередині яких розташовані виділення інтерметалічної сполуки $\gamma(Mg_4Al_3)$. Крім цього, внаслідок наявності марганцю в сплавах у невеликій кількості завжди містяться включення марганцевистої фази, яка при малих і середніх збільшеннях не виявляється.

Подібну структуру мають й інші сплави з пониженим вмістом цинку (МЛ3, МЛ6, МЛ7). Вона відрізняється меншою кількістю фази $\gamma(Mg_4Al_3)$. У сплаві МЛ3 ця фаза розташовується у вигляді тонких прошарків по границях зерен. У сплаві МЛ6 кількість фази $\gamma(Mg_4Al_3)$ більше, ніж у сплаві МЛ5, оскільки у ньому більший вміст алюмінію і цинку.

Дещо іншу структуру має сплав МЛ4. Унаслідок більшого вмісту цинку в цьому сплаві з'являється фаза $T(Mg_3Al_2Zn_2)$. Кількість, розміри і форма виділень інтерметалічних сполук у литих сплавах залежить від умов охолоджування. При підвищених швидкостях охолоджування кількість і розміри цих частинок помітно зменшуються.

Наявність змінної розчинності алюмінію і цинку в магнію зі зміною температури забезпечує можливість застосування до сплавів термічної обробки. Частіше застосовується гартування, рідше гартування і старіння. При нагріві під гартування фази $\gamma(Mg_4Al_3)$ і $T(Mg_3Al_2Zn_2)$ переходять у твердий розчин

та зміцнюють його. Після гартування сплави мають структуру однорідного твердого розчину з незначними включеннями марганцевистої фази і нерозчиненими повністю зміцнювальними фазами.

Характерною особливістю всіх магнієвих сплавів є мала швидкість дифузійних процесів, пов'язаних з розчиненням і випаданням інтерметалічних фаз. Це вимагає, з одного боку, великої тривалості нагріву під гартування (до 16…30 год), а з іншого – дозволяє проводити гартування виробів безпосередньо на повітрі.

Крім гартування, для сплавів даної групи застосовують старіння, при якому проходить розпад твердого розчину з виділенням інтерметалічних фаз. Ці фази залежно від температури і часу старіння мають різну дисперсність. При низьких температурах старіння велика частина фаз розташовується по границях зерен твердого розчину. З підвищенням температури старіння спостерігається утворення включень усередині зерен.

Штучне старіння сприяє деякому підвищенню границі міцності (на 10…20 МПа) і границі плинності (60…80 МПа), але відносне подовження при цьому знижується з 12…13 до 5…6 %. Тому штучне старіння застосовують у тих випадках, коли потрібно підвищити границю плинності сплавів.

Сплави МЛ5, МЛ6 є кращими за ливарними властивостями. Вони мають малу лінійну усадку (1,1…1,3 %), характеризуються доброю рідкоплинністю, менш схильні до утворення мікрорихлот і пористості, ніж інші магнієві сплави, внаслідок чого придатні до відливки дуже відповідальних і складних за конфігурацією деталей. Застосовують для лиття в піщані форми, в кокіль і під тиском. Після оксидування мають задовільну корозійну стійкість та добре обробляються різанням.

Сплав МЛ3 має велику лінійну усадку (1,6 %) і малу рідкоплинність, проте виливки із цього сплаву виходять щільними і практично безпористими. Характеризується даний сплав задовільною корозійною стійкістю після оксидування і доброю здатністю до обробки різанням.

Сплав МЛ4 має задовільні ливарні властивості, але схильний до утворення мікропористості й чорноти у виливках. Унаслідок значної усадки і зниженої рідкоплинності він малопридатний для лиття в кокіль. Цей сплав характеризується високою корозійною стійкістю після оксидування і доброю здатністю до обробки різанням.

Сплави МЛ5 і МЛ6 у литому стані є крихкими внаслідок значної кількості евтектичних включень γ-фази, які утворюються при нерівноважній кристалізації. Розчинення цих включень досягається гомогенізацією при температурі 415…420 °С протягом 12…24 год.

Високі ливарні властивості має також сплав МЛ7.

*Сплави магнію системи Mg–Nd–Zr***.** Сплави цієї групи відрізняються високою міцністю і жароміцністю. Зміцнення досягається внаслідок утворення складнолегованого твердого розчину неодиму і цирконію в магнію та виділення частинок міцної і жароміцної сполуки $Mg_9Nd$. Сплави застосову-

ють у термообробленому стані після гартування з 530 °С з витримкою 12…16 год і подальшого старіння при 200 °С протягом 12…16 год для відливання високонавантажених деталей, що працюють при температурах до 300 °С. Виливки із цих сплавів характеризуються підвищеною герметичністю і зниженою схильністю до утворення тріщин.

*Сплави системи Mg–Ce–Zr.* Церій є одним з компонентів, що сприяє підвищенню жароміцності магнію і його сплавів. Сплав МЛ11 містить у собі 2,5…4 % мишметалу (сплав заліза із церієм та іншими елементами церієвої групи), 0,2…0,7 % Zn, 0,2…0,8 % Zr. Цирконій у невеликих кількостях вводять як модифікатор для подрібнення зерна, і він несуттєво впливає на структуру.

Структура сплаву складається з $\alpha$-твердого розчину і $\beta(Mg_9Ce)$-фази. Унаслідок високої твердості $\beta$-фаза є дуже ефективним зміцнювачем сплаву.

Сплав МЛ11 застосовується в загартованому і відпаленому станах. Сплав має добру рідкоплинність і мало схильний до тріщиноутворення у виливках. Застосовується для відливки деталей з підвищеними вимогами з герметичності, що працюють при температурі 250…300 °С.

*Сплави системи Mg–Zn–Zr.* Основним легуючим елементом у сплаві МЛ12 є цинк у кількості до 4…5 %. Цирконій вводиться як модифікатор для подрібнення зерна у виливках. Унаслідок зміни розчинності цинку в магнію при пониженні температури з твердого розчину виділяється фаза MgZn, яка сприяє зміцненню сплаву при старінні. Сплав МЛ12 на відміну від інших ливарних магнієвих сплавів не містить у складі евтектики, тому він характеризується зниженими ливарними властивостями. Застосовується для відливки деталей з підвищеною міцністю, стійких при динамічних навантаженнях.

*Сплави системи Mg–Zn–La–Zr.* Аналогічним сплаву МЛ12, але досконалішим, є сплав МЛ15, що містить у своєму складі 4…5 % Zn, 0,6…1,1 % Zr, 0,6…1,2 % La. Введення лантану приводить до подальшого зміцнення сплаву за рахунок легування твердого розчину та утворення додаткової зміцнювальної фази $Mg_9La$. Сплав МЛ15 має більш високі границі повзучості й тривалої міцності в порівнянні зі сплавом МЛ12 і є найжароміцнішим з високоміцних магнієвих сплавів. Застосовується для отримання деталей складної конфігурації з підвищеною міцністю.

*Сплави системи Mg–Th–Zn–Zr.* Сплави цієї системи є найбільш тепломіцними і можуть працювати до температур 370…400 °С. Характерною особливістю цих сплавів є також їх високий опір повзучості. За показниками жароміцності при температурах 300...400 °С вони перевищують усі відомі магнієві й алюмінієві сплави.

Основною зміцнювальною фазою в цих сплавах є хімічна сполука $Mg_5Th$, що має високу твердість і жароміцність. Цинк і цирконій в основному знаходяться в твердому розчині та зміцнюють основу сплаву. При вмісті торію більше 4…5 % у сплавах кристалізується евтектика ($\alpha + Mg_5Th$). Сплав застосовують для відливки високонавантажених деталей, що працюють при температурах 300…350 °С.

***2.2.2. Деформівні сплави.*** Легуючими додатками в деформівних магнієвих сплавах є марганець, алюміній, цинк, цирконій, неодим, торій, кальцій. Для підвищення корозійної стійкості та подрібнення зерна крім цих додатків вводять цирконій. Маркування і склад деяких деформівних магнієвих сплавів наведено у табл. 2.2.

*Таблиця 2.2.* **Хімічний склад магнієвих деформівних сплавів**

| Марка сплаву | Вміст елементів (решта Mg), % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Al | Mn | Zn | Інші |
| МА1 | – | 1,3…2,5 | – | – |
| МА2 | 3,0…4,0 | 0,15…0,50 | 0,2…0,8 | – |
| МА3 | 5,5…7,0 | 0,2…0,6 | 0,5…1,5 | – |
| МА5 | 7,8…9,2 | 0,15…0,50 | 0,2…0,8 | – |
| МА8 | – | 1,3…2,2 | 0,15…0,35 | 0,15…0,35Ce |
| МА11 | – | 1,5…2,5 | – | 2,5…3,5Nd; 0,13…0,25Ni |
| МА12 | – | – | – | 2,5…3,5Nd; 0,3…0,8Zr |
| МА9 | 0,4…0,8 | 1,0…1,8 | – | 0,08…0,30Ca |
| МА14 | – | – | 5,0…6,0 | 0,3…0,9Zr |
| МА15 | – | – | 2,5…3,5 | 0,45…0,9Zr; 0,7…1,0La; 1,2…2,0Cd |
| МА18 | 0,5…1,0 | 0,1…0,4 | 2,0…2,5 | 10,0…11,5Li; 0,15…0,35Ce |
| МА19 | – | – | 5,5…7,0 | 0,5…0,9Zr; 12,4…2,0Nd |
| МА21 | 4,0…6,0 | 0,1…0,5 | 0,8…2,0 | 7,0…10,0Li; 3,0…5,0Cd |

До магнієвих сплавів можна застосовувати всі види обробки тиском: пресування, кування, прокатку. Пресування проводиться в інтервалі температур 300…400 °С, кування – 200…420 °С, гаряча прокатка в залежності від складу при 200…250 °С.

Листи магнієвих сплавів підлягають також холодному прокатуванню. Більша частина продукції з магнієвих сплавів випускається у відпаленому стані. Для ряду сплавів з метою їх зміцнення застосовують гартування або гартування і штучне старіння.

*Сплави системи Mg–Mn.* Ці сплави містять у собі 1,5…2 % марганцю. Типовими представниками сплавів цієї групи є МА1 і МА8.

Мікроструктура сплаву МА1 подібна до сплаву МЛ2. Він не зміцнюється термічною обробкою. Деяке підвищення міцності можливо за рахунок наклепу. Сплав має високу пластичність у гарячому стані та задовільну при звичайних умовах, добре зварюється і є найбільш корозійностійким серед усіх стандартних деформівних магнієвих сплавів. Висока пластичність при

підвищених температурах дозволяє виготовляти з них тонкі листи, прутки, профілі й різного роду штамповки.

Аналогом сплаву МА1 є сплав МА8, який відрізняється тільки вмістом церію близько 0,2…0,5 %. Церій наявний у вигляді сполуки $Mg_9Ce$ і при малих збільшеннях у структурі не виявляється. Його зміцнювальна дія пов'язана з легуванням твердого розчину та утворенням високодисперсних часток $Mg_9Ce$. Також, як і сплав МА1, не зміцнюється термічною обробкою та вироби випускаються у відпаленому стані. Сплав МА8 у порівнянні з МА1 гірше зварюється.

*Сплави системи Mg–Al–Zn.* У цих магнієвих сплавах основним легуючим компонентом є алюміній у кількості 3…9 %. Вміст цинку в ньому складає до 1 %. Невеликі додатки марганцю вводять для додаткового зміцнення, а також для підвищення корозійної стійкості. Вироби із цих сплавів застосовують переважно у відпаленому стані.

За структурою ці сплави у литому стані подібні до сплаву МЛ5 і відрізняються тільки кількістю γ($Mg_4Al_3$).

Малолеговані алюмінієм сплави МА2, МА2-1, МА3 слабо зміцнюються внаслідок гартування і старіння, тому вироби з них застосовуються переважно у відпаленому стані. Сплав МА5 помітно зміцнюється в результаті гартування, а також подальшого старіння. Для підвищення міцності часто застосовують гартування. Унаслідок високих механічних властивостей сплав МА5 використовують для виготовлення кованих і штампованих високонавантажених деталей.

*Сплави системи Mg–Zn.* Ці сплави отримали широке промислове застосування завдяки їх високим механічним властивостям: $\sigma_в$ = 340 МПа, $\sigma_{0,2}$ = = 280 МПа, $\delta$ = 9 %.

Представником цієї групи сплавів є ВМ65-1. Як модифікатор застосовують цирконій у кількості 0,6…0,7 %. Крім того, введення цирконію підвищує корозійну стійкість сплаву. Структура сплаву складається з твердого розчину, часток α–Zr і фази MgZr.

*Сплави системи Mg–Al–Mn–Ca.* Представником сплавів цієї групи є МА9, який належить до низьколегованих жароміцних магнієвих сплавів. Структура сплаву складається з α-твердого розчину, включень Mn і $Mg_2Ca$. Основною зміцнювальною фазою є $Mg_2Ca$. Із цього сплаву виготовляють листи, прутки, профілі, штамповки для роботи в конструкціях до температур 250 °С.

*Сплави системи Mg–Al–Cd–Ag.* Сплав МА10 є найбільш міцним магнієвим сплавом. Після термічної обробки (гартування і старіння) в пресованих виробах сплав має $\sigma_в$ = 430 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 300 МПа, $\delta$ = 6 %.

Висока міцність досягається внаслідок утворення високолегованого твердого розчину алюмінію, кадмію та срібла в магнію і жароміцних фаз $Mg_4Al_3$, $Mg_3Al$, які виділяються при старінні.

*Сплави системи Mg–Mn з рідкісноземельними елементами.* Магнієві сплави МА11 і ВМ17 характеризуються високою жароміцністю при темпе-

ратурах 250…300 °С. Підвищена жароміцність досягається внаслідок утворення жароміцних хімічних сполук $Mg_9Nd$, $Mg_9Ce$ та інших, а також істотного зміцнення твердого розчину марганцем і рідкісноземельними елементами.

# 3. МІДЬ ТА ЇЇ СПЛАВИ

## 3.1. Структура і властивості міді

Серед технічних металів мідь має особливе значення. За електропровідністю мідь займає друге місце після срібла і тому є одним з найважливіших матеріалів для виготовлення провідників. За теплопровідністю мідь також поступається тільки сріблу та її застосовують у різного роду теплообмінниках. Мідь та її сплави мають високі корозійну стійкість та технологічні властивості.

У земній корі порівняно небагато міді (0,01 %). Вона входить до складу 200 мінералів, серед яких бороніт $Cu_5FeS_4$, лазурит $Cu_3(OH)CO_3$, халькопірит $CuFeS_2$, малахіт $Cu_2(OH)_2CO_3$. Головним джерелом міді є сульфідні руди і мідисті пісковики.

Мідь плавиться при температурі 1083 °С і кипить при 2360…2595 °С. У ній не виявлено поліморфних перетворень, вона кристалізується в ГЦК-ґратку з параметром 0,3607 нм при 20 °С. Мідь належить до важких металів, її густина складає 8,94 г/см$^3$, коефіцієнт лінійного розширення – $16{,}5\cdot10^{-6}$ °С$^{-1}$. Дуже цінною властивістю міді є її висока пластичність у гарячому і холодному станах, що дозволяє виготовляти різні деформівні напівфабрикати.

Мідь взаємодіє з киснем уже при кімнатній температурі. При температурах до 100 °С на її поверхні утворюється плівка окису міді чорного кольору. При більш високих температурах швидкість окиснювання міді значно зростає і на поверхні утворюється плівка закису міді червоного кольору. З азотом мідь не взаємодіє навіть при високих температурах.

При звичайній температурі сухе повітря і волога окремо не діють на мідь та вона зберігає рожево-червоний колір. У вологому повітрі мідь тьмяніє, на поверхні утворюється темно-червона плівка закису $CuO_2$. При наявності $CO_2$ у вологій атмосфері утворюється зелений наліт основного карбонату $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$. Мідь легко з'єднується із сіркою і селеном уже при кімнатній температурі та реагує з галогенами. Мідь розчиняється в окиснювальних мінеральних кислотах, у кислих розчинах хромових солей, у гарячій концентрованій сірчаній кислоті.

Високочиста мідь електронно-променевої плавки у відпаленому стані має такі механічні властивості: $\sigma_в = 210…250$ МПа, $\delta = 45…50$ %, а після деформування $\sigma_в = 400…450$ МПа, $\delta = 62$ %.

*Вплив домішок на структуру і властивості міді.* Чистота міді справляє великий вплив як на її властивості, так і на поведінку при подальшій обробці. Багато домішок навіть у дуже малій кількості різко знижують електро- і теплопровідність міді, а також погіршують її здатність до обробки тиском. У залежності від характеру взаємодії з міддю всі домішки можна поділити на три групи.

1. Елементи, що розчинені у твердій міді (Al, Fe, Ni, Zn, Ag, Au, Pt, Cd, Sb).

2. Елементи, що практично не розчиняються в міді у твердому стані та утворюють з нею легкоплавкі евтектики (Bi, Pb).

3. Напівметалеві та неметалеві елементи, що утворюють з міддю крихкі хімічні сполуки (P, Se, S, $O_2$, Te, As).

Елементи першої групи в тій кількості, в якій вони містяться в металі технічної чистоти, практично не зменшують здатності міді до пластичної деформації. У більшості випадків додатки цих елементів підвищують її твердість і міцність, знижують електро- й теплопровідність.

Свинець і вісмут унаслідок майже повної нерозчинності в твердій міді утворюють з нею евтектики при будь-якому вмісті, які розташовуються по границях зерен, оскільки кристалізуються в останню чергу.

У системі Cu–Bi утворюється легкоплавка евтектика при температурі 270 °С. Вісмут – крихкий метал, тому викликає холодно- і гарячеламкість. Його вміст у міді й деформівних сплавах допускається менше 0,002 %, у ливарних сплавах не більше 0,003…0,005 %. Аналог вісмуту – сурма. Вона робить менш шкідливий вплив, оскільки більш розчинна у міді. Сурма дуже знижує електро- і теплопровідність міді. Її вміст не повинен перевищувати 0,002 % для міді електротехнічних цілей, а для деформівних сплавів – до 0,005 % і навіть 0,05 %.

Свинець повністю не розчиняється у міді. У системі Cu–Pb евтектичне перетворення протікає при температурі 326 °С. Свинець викликає гарячеламкість, полегшує обробку різанням. Вміст свинцю не повинен перевищувати 0,005 %.

Сірка утворює з міддю сполуку $Cu_2S$. У системі Cu–S при температурі 1067 °С проходить евтектичне перетворення $P \leftrightarrow (Cu + Cu_2S)$, що призводить до холодноламкості. Вміст сірки в чистих сортах міді не більше 0,002…0,005 %, у технічних – 0,01…0,02 %.

Селен утворює сполуку $Cu_2Se$, телур – $Cu_2Te$, які практично не розчинені у міді. Обидва погіршують зварюваність, знижують пластичність, але покращують обробку різанням.

Шкідливий вплив легкоплавких евтектик зменшують шляхом додавання в невеликій кількості елементів, які зв'язують домішки в тугоплавкі сполуки, що кристалізуються у формі компактних включень – Li, Ca, Zn, Mg. Для зменшення шкідливої дії свинцю додають Ca, Ce, Zr.

Кисень наявний у вигляді закису міді $Cu_2O$, яка дає з міддю евтектику. Розчинність кисню у міді при евтектичній температурі (1065 °С) складає

0,0035 %, при 600 °С – 0,0007 %. Евтектика розташовується по границях зерен і при прокатуванні роздроблюється на окремі частинки. При достатньо високому вмісті кисню закис міді $Cu_2O$, як й інші крихкі включення, несприятливо впливає на пластичність і технологічність. Вміст кисню в чистих сортах міді не більше 0,01 %, в технічних – до 0,15 %.

Кисень є причиною так званої водневої хвороби міді. Суть цього явища полягає в тому, що при нагріванні кисневмісної міді у відновлюваній атмосфері ($H_2$, CO, $CH_4$) водень та інші гази проникають у тверду мідь, реагують з киснем і утворюються водяні пари (або $CO_2$), які нерозчинні у міді. Вони виділяються з міді під тиском, при цьому утворюються мікротріщини, що є причиною руйнування металу при подальшій обробці тиском або в процесі роботи деталі. "Воднева хвороба" починає розвиватися при температурі вище 400 °С, найбільш інтенсивно процес протікає при 700…800 °С.

У залежності від вмісту домішок розрізняють такі марки міді: М00 (99,99 % Cu), М0 (99,97 % Cu), М1 (99,9 % Cu), М2 (99,7 % Cu), М3 (99,5 % Cu). Механічні властивості міді різних марок при кімнатній температурі такі: $\sigma_в$ = 220…260 МПа, $\sigma_т$ = 40…60 МПа, $\delta$ = 46…40 %. При збільшенні вмісту домішок міцність зростає, а пластичність зменшується. При зниженні температури міцність міді підвищується, а пластичність зберігається високою (до температури рідкого азоту).

У результаті пластичного деформування мідь нагартовується і при достатньо високому ступені деформування границя міцності досягає 400…450 МПа, відносне подовження при цьому знижується до 2…4 %, електроопір підвищується на 3…5 %.

Рекристалізація міді починається при температурах 200…230 °С, що складає 0,35…0,37 від її температури плавлення. Для міді високої чистоти рекристалізація починається при 140 °С. Критичний ступінь деформування складає 1…5 %. Знеміцнення починається при температурі 150 °С. Оптимальна температура відпалу – 500…600 °С.

## 3.2. Сплави міді

Мідні сплави мають гарні механічні, технологічні й антифрикційні властивості. Для легування мідних сплавів в основному використовують елементи, що розчинні у міді, – Zn, Sn, Al, Be, Si, Mn, Ni. Підвищуючи міцність мідних сплавів, легуючі елементи практично не знижують, а деякі з них (Zn, Sn, Al) підвищують пластичність. Висока пластичність – відмітна особливість мідних сплавів. Відносне подовження деяких однофазних сплавів досягає 65 %. Міцність більшості мідних сплавів лежить в інтервалі 300...500 МПа, що відповідає властивостям низьковуглецевих низьколегованих сталей у нормалізованому стані. І тільки міцність берилієвих бронз після гартування і старіння знаходиться на рівні середньовуглецевих легованих сталей після покращання ($\sigma_в$ = 1100...1200 МПа).

За технологічними властивостями мідні сплави поділяють на ливарні й деформівні; за здатністю зміцнюватися термічною обробкою – на сплави, що зміцнюються і не зміцнюються термічною обробкою. За хімічним складом мідні сплави поділяють на дві основні групи: латуні та бронзи.

*Латунями* називають сплави міді, в яких головним легуючим елементом є цинк. Латуні маркують буквою "Л" і цифрою, що вказує на середній вміст міді. Так, наприклад, латунь Л80 містить у собі 80 % Cu і 20 % Zn. Якщо вона легована іншими елементами, то після букви Л подають умовне позначення цих елементів: С – свинець, Ж – залізо, О – олово, А – алюміній, Н – нікель, Мц – марганець, К – кремній. Цифри після букв указують на середній вміст міді та кожного легуючого елемента, крім цинку. Наприклад, у латуні ЛЖМц 59-1-1 міститься 59 % Cu, 1 % Fe, 1 % Mn і 39 % Zn.

*Бронзами* називають сплаві міді з оловом, алюмінієм, берилієм, свинцем та ін. Бронзи маркують буквами Бр., після яких указують основні легуючі елементи і їх вміст. Легуючі елементи позначають: О – олово, Ц – цинк, Б – берилій, Т – титан, Ф – фосфор, Ж – залізо та ін. Наприклад, бронза Бр.АЖМц10-3-1,5 легована 10 % Al, 3 % Fe, 1,5 % Mn, решта Cu.

***3.2.1. Латуні.*** *Подвійні латуні.* Серед мідних сплавів латуні отримали найбільш широке застосування завдяки сполученню високих механічних і технологічних властивостей. Діаграма стану Cu–Zn складається з п'яти простих перитектичних діаграм (рис. 3.1). За окремими лініями ліквідусу з рідини кристалізується шість різних фаз: α, β, γ, δ, ε, η. Розчинність цинку в міді досить велика і зі зниженням температури ця розчинність зростає та складає 32,5 % (за масою) при 905 °С і 39 % (за масою) при 459 °С. Подальше зниження температури приводить до зменшення вмісту цинку до 36 % при кімнатній температурі.

Структура сплавів з вмістом 32,5…39 % Zn безпосередньо після рівноважної кристалізації представлена двома фазами α і β, але після охолодження стає однофазною внаслідок переходу всієї β-фази в α.

Типовим твердим розчином заміщення є α-фаза, яка має ГЦК-ґратку з періодом $a$ = 0,3608 нм. β-фаза є твердим розчином на основі хімічної сполуки CuZn з граткою об'ємоцентричного кубу з періодом $a$ = 0,294 нм. При високих температурах β-фаза має значну область гомогенності (37…57 %). При низьких

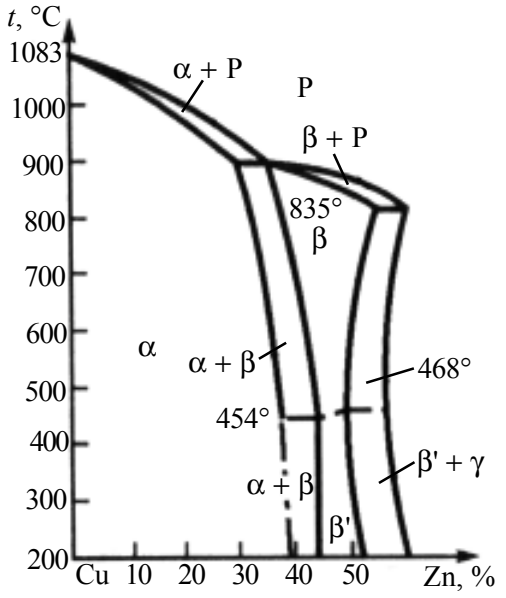



Рис. 3.1. Діаграма стану Cu–Zn

температурах твердий розчин β набуває упорядковану структуру – фаза β'. Перехід з неупорядкованого стану у впорядкований супроводжується різким падінням пластичності та підвищенням крихкості. В основі γ- і ε-фаз лежать електронні сполуки $Cu_5Zn_8$, $CuZn_3$ з електронними концентраціями 21/13 і 7/4 відповідно.

Подвійні латуні застосовуються як деформівні сплави. У залежності від вмісту цинку їх структура може складатися з α-, (α + β)- і β-кристалів. Латуні з вмістом цинку до 39 % зі структурою α пластичні, високотехнологічні, легко піддаються гарячій і холодній обробках тиском. У литому стані вони мають типову дендритну структуру. Осі дендритів, що кристалізуються, першими збагачуються міддю, міжосьові простори – більш збагачені цинком. Після відпалу структура стає однорідною зернистою.

Латуні з β-структурою мають достатньо високу пластичність і добре оброблюються тиском у гарячому стані. Пластичність β-латуней при кімнатній температурі дуже мала, та при вмісті біля 50 % Zn і більше вони не піддаються холодній обробці тиском.

Найчастіше домішками в латунях є залізо, свинець, вісмут, сурма, миш'як, фосфор.

Допустимий вміст заліза – 0,1…0,2 %, в кількості до 0,1 % воно суттєво не впливає на механічні й технічні властивості подвійних латуней. Свинець і вісмут справляють шкідливий вплив, як і в міді.

Сурма – шкідлива домішка, оскільки вона має дуже малу розчинність в α-фазі й уже при концентраціях менше 0,1 % випадає у вигляді крихкої металевої сполуки $Cu_2Sb$, яка утворює по границях зерен суцільну сітку. Миш'як розчиняється в латуні у твердому стані в кількості до 0,1 %. При більшому вмісті по границях зерен утворюється сполука $Cu_3As$ у вигляді крихких прошарків, унаслідок чого латунь втрачає пластичність. Проте миш'як у кількості до 0,03 % сприятливо діє на корозійну стійкість латуні. Фосфор також незначно розчиняється в α-фазі у твердому стані. При вмісті більше 0,05…0,06 % він виділяється у вигляді крихкої хімічної сполуки $Cu_3P$, що приводить до збільшення твердості та зниження пластичності.

*Багатокомпонентні латуні.* Для поліпшення властивостей латуні додатково легують алюмінієм, оловом, залізом, марганцем, кремнієм. Ці додатки підвищують міцність, твердість, корозійну стійкість. Свинець підвищує оброблюваність різанням.

Введення третього компонента змінює не тільки властивості, але і структуру. Легуючі елементи вводять у кількості 1…2 %, іноді до 4 %. Додавання кожного нового елемента, крім нікелю, зменшує розчинність цинку в міді та спричиняє появу й збільшення кількості β-фази. При вмісті легуючих елементів більше їх граничної розчинності в α- і β-фазах у структурі латуней з'являються нові фази. Тільки один елемент – нікель – збільшує розчинність цинку в міді. При введенні нікелю у (α + β)-латуні кількість β-фази зменшується і при достатньому його вмісті сплав стає α-латунню.

Експериментально встановлено, що додатки третього компонента рівноцінно підвищенню вмісту цинку. На практиці при визначенні структури використовують коефіцієнти заміни цинку (коефіцієнти еквівалентності). Еквіваленти мають наступні значення для різних легуючих елементів: Si – 10…12, Al – 4…6, Sn – 2, Pb – 1, Fe – 0,9, Mn – 0,5, Ni – –1,3; кожний із цих коефіцієнтів показує, скільки відсотків цинку може структурно замінити 1 % введеного металу. У загальному випадку вміст цинку визначається за формулою

$$X = \frac{A + \Sigma CK}{A + B + \Sigma CK} \cdot 100\ \%,$$

де $A$ – дійсний вміст цинку в сплаві, %; $B$ – вміст міді, %; $C$ – кількість легуючого елемента, %; $K$ – коефіцієнт еквівалентності.

За характером використання багатокомпонентні латуні поділяються на деформівні й ливарні.

*Алюмінієві латуні.* Алюміній підвищує міцність латуней, збільшує рідкоплинність та покращує якість поверхні виливків. У латунях, легованих алюмінієм, утворюється щільна захисна окисна плівка, і тому вони мають підвищену корозійну стійкість. Найбільш широке застосування отримали збагачені міддю латуні з вмістом алюмінію до 4 %. Унаслідок однофазної структури вони добре обробляються тиском.

*Алюмінієвонікелеві латуні.* Нікель, як і алюміній, входить у твердий розчин, поліпшує механічні властивості латуні. Одночасно із цим різко підвищується корозійна стійкість латуней. Нікель розширює α-область, що дозволяє збільшувати в латунях вміст алюмінію і цинку, зберігаючи їх однофазну будову.

*Кременисті латуні.* Кремній, як і алюміній, суттєво звужує область α-фази. Кремениста латунь відрізняється гарними антикорозійними властивостями, легко оброблюється тиском у гарячому і холодному станах, добре зварюється зі сталлю, має високу рідкоплинність. Ця латунь добре зберігає пластичність при низьких температурах.

*Марганцевисті латуні.* Марганець розчиняється в α-латуні й підвищує механічні властивості та корозійну стійкість у морській воді. Ці латуні застосовують у морському суднобудуванні.

*Залізомарганцевисті латуні.* Залізо малорозчинне у латунях і міститься в них у вільному стані. Введення заліза сприяє подрібненню зерна α-твердого розчину при кристалізації і рекристалізації. Залізомарганцевиста латунь має більш високу міцність, ніж марганцевиста, характеризується підвищеною в'язкістю, високими антифрикційними властивостями і гарною хімічною стійкістю в атмосферних умовах та морській воді. Добре піддається обробці тиском у гарячому стані.

*Олов'янисті латуні.* Олово входить у твердий розчин і поліпшує властивості α-латуней. Латуні, які леговані оловом, мають високу корозійну стійкість в атмосфері й морській воді.

*Свинцевисті латуні.* Свинець поліпшує оброблюваність різанням. Ці латуні є найкращим матеріалом для деталей, що виточують на верстатах-автоматах.

***3.2.2. Бронзи.*** *Олов'янисті бронзи.* У промисловості застосовують подвійні олов'янисті бронзи – сплав міді з оловом і багатокомпонентні бронзи, які містять у своєму складі, крім міді й олова, додатки цинку, свинцю, фосфору та інших елементів.

Подвійну олов'янисту бронзу типу Бр.О10, Бр.О19 в основному застосовують для арматурного лиття відповідального призначення. Подвійні бронзи з вмістом 5…6 % олова використовують як матеріали, що деформуються. Характер взаємодії олова з міддю при їх сплавленні визначається діаграмою стану Cu–Sn (рис. 3.2).

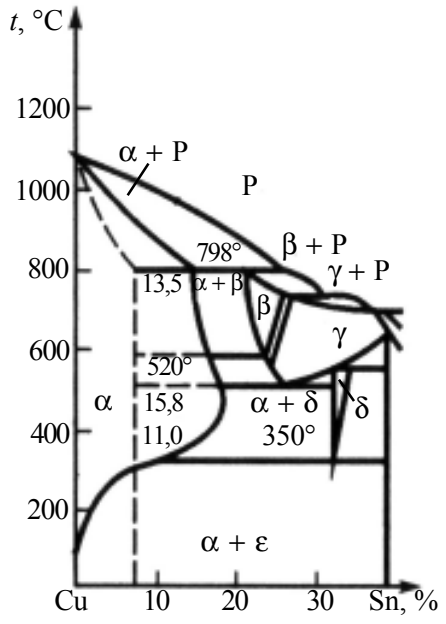



Рис. 3.2. Діаграма стану Cu–Sn

Найбільше практичне значення мають сплави, що містять у собі до 20 % олова. Багата міддю α-фаза має ґратки міді та являє собою твердий розчин олова в міді. Розчинність олова в міді суттєво змінюється з пониженням температури і складає: при 798 °С (температура перитектики) – 13,5 % (за масою) Sn, а при 586 °С (температура 1-го евтектоїдного перетворення) – 15,8 % (за масою) Sn, при 520 °С (температура 2-го евтектоїдного перетворення) – 15,8 % (за масою) Sn, при 350 °С (температура 3-го евтектоїдного перетворення) – 11,0 % (за масою) Sn і при 200 °С – близько 1 % (за масою) Sn.

У рівновазі з α-твердим розчином залежно від температури знаходяться проміжні фази – α, β, γ, δ, ε. β-фаза – твердий розчин на базі хімічної сполуки $Cu_5Sn$ з ОЦК-ґратками з електронною концентрацією 3/2 електрона на атом. В основі γ- і δ-фаз лежить хімічна сполука $Cu_{31}Sn_8$ зі складними кубічними ґратками з електронною концентрацією 1/18 електрона на атом. ε-фаза – твердий розчин на базі сполуки $Cu_3Sn$ з ГЩУ-ґратками та електронною концентрацією 7/4 електрона на атом.

Фази β, γ, δ при відповідній температурі розпадаються з утворенням евтектоїдних сумішей:

$$\beta \xleftrightarrow{586\ ^\circ C} \alpha + \gamma;$$

$$\gamma \xleftrightarrow{520\ ^\circ C} \alpha + \delta;$$

$$\delta \xleftrightarrow{350\ ^\circ C} \alpha + \varepsilon.$$

Рівновага в сплавах з боку міді встановлюється дуже повільно. Зважаючи на утруднені умови дифузії, при низьких температурах процес розпаду в твердому стані обмежується евтектичним перетворенням при 520 °С ($\gamma \xleftarrow{520\,^{\circ}C} \alpha + \delta$), а при підвищених швидкостях охолоджування перетворення при температурі 586 °С.

У виробничих умовах нерівноважна β-фаза в структурі литих сплавів з'являється при концентрації більше 4 % Sn (замість 13,1 % за діаграмою). При подальшому охолоджуванні вона зазнає евтектоїдного розпаду:

$$\beta \rightarrow \alpha + \gamma;$$
$$\gamma \rightarrow \alpha + \beta.$$

Розпад протікає швидко, і фази не фіксуються при кімнатній температурі. Рівновага нижче 400 °С встановлюється дуже повільно. У виробничих умовах сплави поводяться так, ніби розчинність олова в міді була б 8 % і не змінювалася з температурою.

Структура литої бронзи з 8 % Sn представлена α-твердим розчином змінної концентрації з дуже розвинутою дендритною ліквацією (в центрі зерен олова мало). У сплавах з більшим вмістом олова структура складається з первинних кристалів α-твердого розчину та евтектоїду з блідо-голубих кристалів сполуки $Cu_{31}Sn_8$, усередині яких спостерігаються темні включення α-розчину.

Широкий інтервал кристалізації сплавів міді з оловом є причиною їх невисокої рідкоплинності й значної пористості виливків. Лінійна усадка невелика і складає 0,8 % при литті в землю і 1,4 % при литті в кокіль.

Для підвищення пластичності бронзи гомогенізують при 700…750 °С. У бронзах з вмістом олова менше 8 % при такому відпалі хімічний склад вирівнюється по зерну, з вмістом олова 8…14 % – двофазна структура змінюється на однофазну. У сплавах, які містять у собі більше 14…15 % олова, гомогенізацією не вдається отримати однофазну структуру. При температурі відпалу зберігається деяка кількість β-фази, яка при охолодженні зазнає евтектоїдного розпаду і в структурі сплаву з'являється крихка δ-фаза. Гартуванням із 700…750 °С у цій бронзі можна зафіксувати (α + β)-структуру, що приводить до деякого підвищення пластичності.

Домішки Bi, As, Pb, S погіршують властивості олов'янистих бронз, що призначені для обробки тиском. Властивості ливарних бронз у меншому ступені залежать від домішок, і у виливках допускається більший їх вміст.

В олов'янисті бронзи в невеликій кількості вводять фосфор (менше 1 %). Він є розкиснювачем, підвищує границю пружності, покращує рідкоплинність, підвищує опір зносу внаслідок появи у структурі твердих часток фосфіду міді $Cu_3P$.

Для поліпшення ливарних властивостей і підвищення точності у вилив-

ки в невеликій кількості вводять цинк, який зменшує інтервал кристалізації і тим самим підвищує щільність виливка. Також цинк покращує міцнісні властивості бронз.

Свинець покращує антифрикційні властивості та оброблюваність різанням.

Нікель поліпшує пластичність і деформованість бронз, підвищує їх корозійну стійкість, густину, зменшує ліквацію. Він сприяє підвищенню міцності при кімнатній і підвищених температурах. Бронзи з нікелем зміцнюються гартуванням і старінням.

***Багатокомпонентні олов'янисті бронзи***

*Ливарні олов'янисті бронзи.* За призначенням можна поділити на декілька груп.

1. Машинобудівні бронзи для отримання різних деталей машин методом фасонного литва – Бр.ОЦСН3-7-5-1, Бр.ОЦС3-12-5. Крім високих ливарних властивостей вони повинні мати добру оброблюваність різанням, високу щільність відливки, достатню корозійну стійкість, високі механічні властивості.

2. Бронзи, що мають високі антифрикційні властивості й гарний опір стиранню – Бр.ОЦС5-5-5, Бр.ОЦС4-4-17, Бр.ОЦС3,5-7-5. Ці сплави застосовують для виготовлення підшипників ковзання та інших деталей, що працюють в умовах тертя.

3. Сплави для художнього лиття – БХ1, БХ2, БХ3. Ці сплави виготовляють з лому та відходів кольорових металів.

За структурою промислові бронзи умовно поділяються на дві групи:

1) однофазні $\alpha$-бронзи (4…5 % Sn);

2) двофазні $\alpha$ + евтектоїд ($\alpha + \delta$) (більше 6 % Sn).

*Олов'янисті бронзи*, *що обробляються тиском*, характеризуються більш низьким вмістом олова. Основними легуючими елементами є фосфор, цинк, свинець.

Бронза Бр.ОФ6,5-0,4 в литому вигляді має структуру, що складається з дендритів $\alpha$-твердого розчину та евтектоїду. Окрім цього, в незначній кількості міститься фосфід міді. Після деформації і відпалу евтектоїд та фосфід міді розчиняються та структура стає однофазною. Бронза Бр.ОФ4-0,25 після лиття має структуру твердого розчину з включеннями фосфідів. Після деформації і відпалу структура подібна до структури попереднього сплаву. Бронза Бр.ОЦ4-3 належить до однофазних $\alpha$-бронз і має найкращу оброблюваність тиском; Бр.ОЦС4-4-2,5 містить у собі включення свинцю, не обробляється в гарячому стані.

Основний вид термічної обробки – гомогенізація і проміжний відпал. Гомогенізацію проводять при температурі 700…750 °С з подальшим швидким охолодженням. Проміжний відпал проводять при температурі 550…700 °С.

*Алюмінієві бронзи* серед мідних сплавів відрізняються високими меха-

нічними, корозійними й антифрикційними властивостями. За поширенням у промисловості займають одне з перших місць серед мідних сплавів. Застосовуються як подвійні сплави міді з алюмінієм, так і більш складні за складом бронзи з додатками марганцю, заліза, нікелю та інших елементів.

Алюмінієві бронзи містять у собі не більше 11 % Al, тому для аналізу їх структури і фазових перетворень достатньо розглянути частину діаграми Cu–Al (рис. 3.3).

Збагачена міддю α-фаза є твердим розчином заміщення. Максимальна розчинність алюмінію в міді складає 7,4 % (за масою) при температурі евтектики 1035 °С. Зі зниженням температури розчинність алюмінію в міді збільшується, а при температурі 565 °С (температура евтектоїдного перетворення) досягає 9,4 % (за масою) і при кімнатній температурі складає близько 9 %.

Фаза β є твердим розчином на основі сполуки $Cu_3Al$ з електронною концентрацією 3/2. Вона має ОЦК-ґратку. При високих температурах область гомогенності складає 9…15 %. При 565 °С β-фаза зазнає евтектоїдного розпаду: $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$.

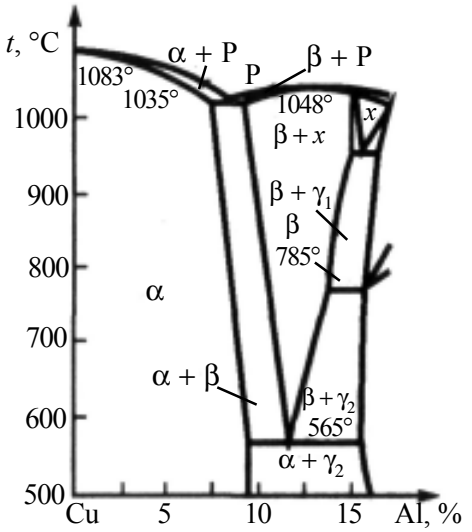



Рис. 3.3. Діаграма стану Cu–Al

Фаза γ являє собою твердий розчин на базі хімічної сполуки $Cu_{32}Al_{19}$ зі складною кубічною ґраткою та електронною концентрацією 21/13.

Алюмінієва бронза з вмістом 5…7 % Al є однорідним сплавом. Структура бронзи, що містить у собі більше 7,4 % Al, залежить від швидкості охолоджування; з вмістом 10,5 % Al після повільного охолодження вона складається з α-фази та евтектоїду. При збільшенні швидкості охолодження температура перетворення знижується, а дисперсність евтектоїдної суміші підвищується. При достатньо швидкому охолодженні евтектоїдне перетворення не реалізується і β-фаза бездифузійним шляхом переходить у мартенситну фазу того ж хімічного складу.

Зі збільшенням вмісту алюмінію властивості міцності славу підвищуються. Алюмінієві бронзи серед інших мідних сплавів відрізняються високою корозійною стійкістю.

Істотним недоліком бронз є їх велика схильність до стовпчастої кристалізації, що призводить до утворення у виливках крупнозернистої структури. Для запобігання транскристалізації та отримання рівномірної дрібнозернистої структури вводять перед розливанням невеликі додатки ванадію, титану, бору і деяких інших елементів. Недоліком є значна усадка і підвищена здатність до забруднення окисними плівками.

*Багатокомпонентні алюмінієві бронзи.* Для підвищення механічних властивостей і поліпшення структури в алюмінієві бронзи вводять присадки заліза, марганцю, нікелю та інших елементів.

У сплавах Cu–Al–Fe розчиняється до 4 % Fe. При більшій кількості заліза в структурі сплавів з'являються кристали залізної складової. Залізо уповільнює дифузійні процеси. При введенні заліза відбувається подрібнення зерна α-фази, що приводить до підвищення міцності та твердості бронзи. Залізо запобігає евтектоїдному розпаду β-фази.

З алюмінієвих бронз з додатками заліза найбільше поширення отримала бронза з 9 % Al і 4 % Fe (Бр.АЖ9-4). Структура цієї бронзи складається з α-твердого розчину, евтектоїду і залізної складової. Для підвищення пластичності рекомендується нормалізація при температурі 600…700 °С або гартування з 900 °С, внаслідок чого частково або повністю істотно зменшується кількість евтектичної складової в структурі. Для підвищення міцності й твердості застосовують відпуск при температурі 250…300 °С протягом 2…3 год, після гартування з 950 °С.

Бронза Бр.АЖ9-4 призначена для виробництва виливка та обробки тиском. З неї виготовляють деталі, що працюють в умовах тертя, литу арматуру, а також відповідальні деталі для кораблебудування та інших галузей машинобудування. Ця бронза є замінником ряду олов'янистих та інших спеціальних бронз, що застосовують як антифрикційний матеріал.

Сприятливий вплив на властивості алюмінієвих бронз роблять невеликі додатки марганцю. Марганець розчиняється в алюмінієвих бронзах у кількості до 10 %, не подрібнює зерно, а його зміцнювальна дія пов'язана з легуванням твердого розчину. Крім того, марганець знижує температуру евтектоїдного перетворення.

Бронза Бр.АМц9-2 має гарні ливарні властивості, добре обробляється тиском і має підвищену корозійну стійкість. Сплави міді з алюмінієм і марганцем не схильні до холодноламкості. Структура складається з α-твердого розчину та евтектоїду (α + γ) подібно до алюмінієвозалізної бронзи.

Одночасне введення в алюмінієву бронзу заліза та марганцю приводить до поліпшення її механічних і технологічних властивостей. Мікроструктура бронзи Бр.АЖМц10-3-1,5 подібна до структури Бр.АЖ 9-4 і відрізняється від неї більшою кількістю евтектоїду.

Нікель поліпшує механічні властивості й корозійну стійкість алюмінієвих бронз, підвищує температури рекристалізації і жароміцність. Бронзи Бр.АЖН10-4-4 і Бр.АЖН11-6-6 застосовують головним чином для відповідальних деталей, що працюють на тертя в умовах підвищених температур (400…500 °С) при високому питомому тиску і швидкостях.

*Свинцевисті бронзи* мають найкращі антифрикційні властивості у порівнянні з іншими сплавами на основі міді. У зв'язку із цим вони широко застосовуються для високонавантажених відповідальних підшипників. Крім того, свинцевисті бронзи мають високу теплопровідність і допускають великий нагрів (до 300…320 °С).

Усі свинцевисті бронзи можна умовно поділити на дві групи: до першої групи відносять подвійні бронзи з 30…50 % свинцю, до другої – леговані свинцеві бронзи з присадками олова і нікелю. Додатки олова і нікелю входять у твердий розчин, підвищуючи його механічні й корозійні властивості. Тому структуру подвійних і більш складних свинцевистих бронз можна описати за допомогою діаграми стану Cu–Pb (рис. 3.4).

Подвійні свинцевисті бронзи з 30…35 % Pb кристалізуються в декілька стадій. Після затвердіння структура їх буде складатися із зерен міді та евтектики практично із чистого свинцю (99,98 % Pb). Унаслідок великого інтервалу кристалізації, малої в'язкості розплаву свинцеві бронзи дуже схильні до ліквації за густиною. Для запобігання ліквації застосовують великі швидкості охолодження. Таким чином вдається отримати більш дрібне зерно і досягнути рівномірного розподілу свинцю.

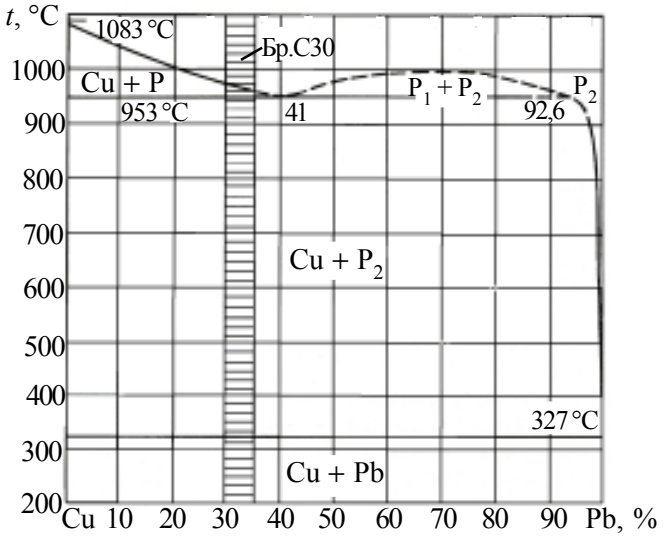



Рис. 3.4. Діаграма стану Cu–Pb

У зв'язку з невисокими механічними властивостями подвійна бронза застосовується тільки у вигляді тонкого шару, нанесеного на сталеву основу.

Свинцевисті бронзи з додатками олова і свинцю характеризуються більш високими механічними властивостями, ніж подвійні. Тому з них можна виготовляти втулки і вкладиші підшипників, не застосовуючи сталеву основу.

*Крем'янисті бронзи.* Кремній розчиняється в міді в достатньо великій кількості: 5,3 % при 842 °С, 3,9 % при 356 °С, біля 3,5 % при кімнатній температурі (рис. 3.5). Оскільки друга фаза дуже зменшує ковкість сплавів, то в крем'янисті бронзи вводять не більше 3 % Si. Невеликі додатки цинку, свинцю, марганцю і нікелю входять у твердий розчин і надають йому спеціальні властивості. Додаток 1 % Mn, що повністю входить у твердий розчин, значно збільшує корозійну стійкість, підвищує міцність і густину. Присадка цинку сприяє зменшенню інтервалу кристалізації і підвищенню міцності за рахунок легування твердого розчину. Нікель, як і марганець, розчиняється в міді, підвищуючи твердість, міцність, корозійну стійкість. Крім того, нікель з кремнієм утворюють хімічну сполуку $Ni_2Si$, яка сприяє додатковому зміцненню. Крем'я-

ниста бронза характеризується високою пластичністю. Додатки свинцю підвищують антифрикційні властивості.

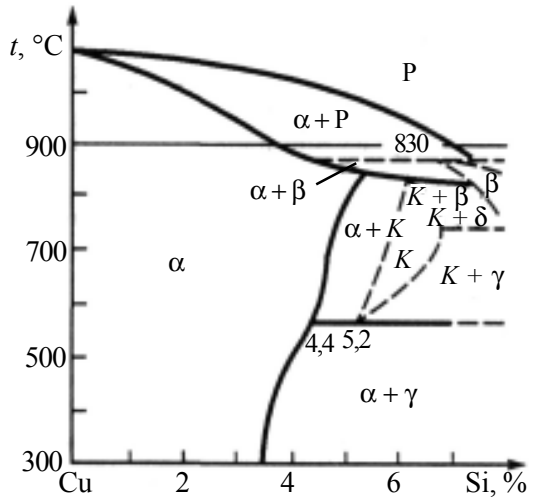



Рис. 3.5. Діаграма стану Cu–Si

*Марганцевисті бронзи* з вмістом марганцю до 22 % мають однофазну структуру по всьому інтервалу температур до лінії солідуса. Марганець суттєво підвищує міцність міді при зберіганні високої пластичності, а також її корозійну стійкість. Завдяки однофазній структурі марганцевисті бронзи добре обробляються тиском у гарячому і холодному станах.

Марганець значно підвищує температуру рекристалізації міді (на 150…200 °С) і тому поліпшує жароміцність. Марганцевисті бронзи додатково легують свинцем, алюмінієм, залізом, нікелем, кремнієм. Свинець не розчиняється в сплавах системи Cu–Mn та наявний у структурі в чистому вигляді по границях зерен, що поліпшує обробку різанням і антифрикційні властивості, не знижуючи корозійної стійкості. Алюміній та кремній підвищують ливарні властивості, а залізо, нікель і кремній – міцність і твердість.

Найбільше поширення отримала бронза Бр.Мц5, яка має підвищену корозійну стійкість і зберігає механічні властивості до високих температур.

*Берилієві бронзи* характеризуються високими показниками границі пружності, тимчасового опору, твердістю, корозійною стійкістю в поєднанні з підвищеним опором утоми, повзучості та зносу. Подвійні берилієві бронзи містять у середньому 2…2,5 % Be. Згідно з діаграмою стану Cu–Be (рис. 3.6) вони мають структуру, яка складається з α-твердого розчину берилію у міді та γ-фази – електронної сполуки CuBe з ОЦК-ґраткою. Концентрація α-твердого розчину значно зменшується зі зниженням температури. Це дає можливість піддавати берилієві бронзи зміцнювальній термічній обробці – гартуванню і штучному старінню.

Найбільшою пластичністю (δ = 30...40 %) берилієві бронзи характеризуються після гартування із 770…780 °С. У загартованому стані вони добре деформуються. Пластична деформація на 40 % збільшує тимчасовий опір майже вдвічі (450…850 МПа). Механічні властивості берилієвих бронз досягають дуже високих значень після гартування і старіння. Сплав зміцнюється завдяки розпаду пересиченого твердого розчину з утворенням метастабільної γ'-фази, яка близька за складом до γ-фази. Пластичне деформування за-

гартованої бронзи і подальше старіння дозволяють підвищити тимчасовий опір до 1400 МПа.

Берилієві бронзи є теплостійким матеріалом, який стійко працює при температурах до 310…340 °С. При 500 °С вони мають приблизно такий же тимчасовий опір, як і олов'янисті й алюмінієві бронзи при кімнатній температурі. Берилієві бронзи характеризуються високою тепло- та електропровідністю, при ударах не утворюють іскру. Вони добре обробляються різанням, зварюються точковим і роликовим зварюванням. Ці бронзи випускаються переважно у вигляді деформівних напівфабрикатів, але з них можна отримувати якісні фасонні відливки. З берилієвих бронз виготовляють деталі відповідального призначення: пружні елементи приладів, деталі, що працюють на знос, підшипники, які працюють при високих швидкостях, високому тиску і підвищених температурах.

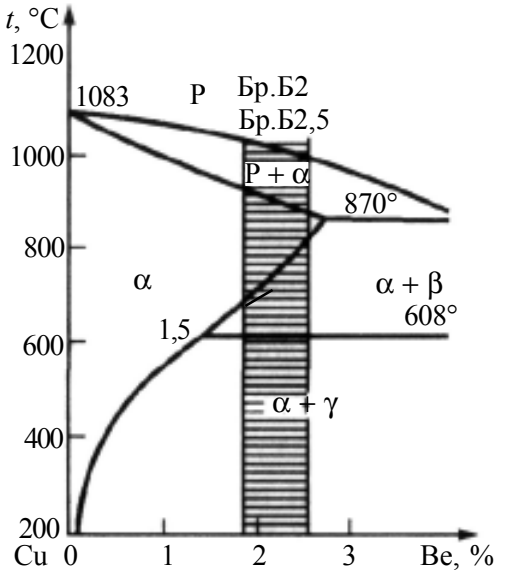



Рис. 3.6. Діаграма стану Cu–Be

Основним недоліком берилієвих бронз є їхня висока вартість. Легування Mg, Ni, Ti, Co дозволяє зменшити вміст берилію до 1,7…1,9 % без помітного зниження механічних властивостей.

## 3.3. Мідно-нікелеві сплави

Сплави міді з нікелем мають дуже велике значення в техніці. Легування міді нікелем значно підвищує її механічні властивості, корозійну стійкість, електроопір і термоелектричні характеристики.

Мідь утворює з нікелем безперервні тверді розчини по всьому діапазону температур і концентрацій нижче солідуса. Нікель суттєво зміцнює мідь, причому максимальну міцність і твердість мають сплави еквіатомного складу. Сплави цього ж складу мають у 30 разів більший електричний опір, у десятки разів меншу теплопровідність і практично нульовий коефіцієнт електричного опору. Мідно-нікелеві сплави, що застосовуються, можна умовно поділити на дві групи: корозійностійкі та електротехнічні.

***3.3.1. Корозійностійкі сплави.*** *Мельхіорами* називають подвійні та складніші сплави міді, в яких основним легуючим елементом є нікель.

Характерною особливістю сплавів цієї групи є висока корозійна стійкість

у різних агресивних середовищах, що забезпечило їх широке застосування у морському суднобудуванні, для виготовлення медичного інструмента, деталей у точній механіці та хімічній промисловості, для розмінної монети, виробів широкого споживання. Для підвищення корозійної стійкості у морській воді мельхіори додатково легують залізом і марганцем.

Мельхіори мають достатню міцність, яку можна суттєво підвищити нагартуванням. Леговані хромом мельхіори зміцнюються внаслідок спінодального розпаду. До них належить сплав міді з 30 % Ni й 2,8 % Cr. Введення хрому до сплавів системи Cu–Ni приводить до розшарування твердого розчину при понижених температурах: однорідний при високих температурах $\alpha$-твердий розчин при охолодженні розділяється на два тверді розчини $\alpha_1$ і $\alpha_2$ з однаковою кристалічною структурою, але різним хімічним складом. Розшарування твердого розчину приводить до суттєвого зміцнення сплаву. Подвійний сплав з 30 % Ni має границю міцності 130…350 МПа в залежності від умов обробки, а сплав з 30 % Ni й 2,8 % Cr після охолодження на повітрі з температури 925 °С – 600 МПа при відносному подовженні 30 %. Даний сплав має високу технологічність, кращу корозійну стійкість, на 40 % більшу втомлену міцність у порівнянні з подвійним сплавом, добре зварюється.

*Нейзильбери* належать до потрійної системи Cu–Ni–Zn і містять у собі 5…35 % Ni й 13…45 % Zn. Сплави вказаних складів (крім високоцинкових) лежать в області $\alpha$-твердого розчину і мають однофазну структуру.

Характеризуються нейзильбери високою міцністю в порівнянні з мельхіорами внаслідок додаткового легування цинком. Вони легко піддаються гарячій і холодній обробках тиском, мають високу корозійну стійкість, сріблястий колір, не окиснюються на повітрі, достатньо стійкі у розчинах солей і органічних кислот. Найбільше розповсюдження отримав сплав з 15 % Ni й 20 % Zn (МНЦ 15-20), який є потрійним твердим розчином нікелю і цинку в міді.

Деякі сплави для полегшення обробки різанням додатково легують свинцем. Такі сплави підлягають лише холодній обробці тиском, оскільки свинець викликає гарячеламкість. Свинцевий нейзильбер (МНЦС17-18-1,8) призначений для верстатного виготовлення дрібних деталей годинникових механізмів, приладів точної механіки та іншої апаратури.

*Куніалями* називають сплави потрійної системи Cu–Ni–Al. Нікель і алюміній при високих температурах розчиняються в міді у великій кількості, але зі зниженням температури розчинність різко зменшується. Із цієї причини сплави системи Cu–Ni–Al ефективно зміцнюються при термічній обробці, яка складається з гартування і старіння. Зміцнення при старінні забезпечують дисперсні виділення фаз $\theta$(NiAl) і $\beta$($NiAl_2$).

Значний ефект зміцнення дає нагартування після гартування перед старінням. Сплави типу куніаль після гартування з 900 °С мають границю міц-

ності 250…350 МПа. Холодна пластична деформація підвищує міцність на 25 %, і подальше старіння при 550 °С протягом 2…3 год забезпечує міцність 800…900 МПа при відносному подовженні 5…10 %.

У промисловості застосовують куніаль А (МНА13-3) і куніаль Б (МНА6-1,5). Вони мають високі механічні та пружні властивості, корозійну стійкість, задовільно обробляються тиском у гарячому стані, не схильні до холодноламкості.

***3.3.2. Електротехнічні сплави.*** *Манганін* – сплав системи Cu–Ni–Mn. Сплав МНМц3-12 має малу термоелектрорушійну силу в контакті з міддю. Дуже цінною властивістю манганіну при високому електроопорі є малий його температурний коефіцієнт. Його застосовують для еталонних котушок електроопору, точних електровимірювальних приладів. Пластичний, добре обробляється в гарячому і холодному станах.

Сплави МН0,6 застосовують у вигляді дроту для компенсаційних дротів до платино-платинородієвих термопар і МН16 для термопар платина-золото, паладій-платинородій, оскільки мають малу термоелектрорушійну силу. За структурою вони є твердими розчинами, що забезпечує високу технологічність при обробці тиском.

## 3.4. Жароміцні мідні сплави

Такі мідні сплави використовують для електродів контактного зварювання, деталей, які працюють при високих температурах у різних спеціальних об'єктах (реактивні двигуни, ракети і т. д.). Залежно від призначення та умов роботи до даних сплавів застосовують різноманітні вимоги, іноді важко сумісні одна з одною.

Для електродів зварювальних машин потрібні матеріали, які мають не тільки високу жароміцність, але й високу тепло- й електропровідність і жаростійкість. Для деталей, що працюють при високих температурах, окрім високої механічної міцності необхідна висока теплопровідність і опірність окисненню в зоні робочих температур.

Указані вимоги задовольняють сплави міді, леговані невеликими додатками тугоплавких елементів. Введення таких додатків істотно не знижує електро- і теплопровідність, пластичні властивості, разом з тим сприяє значному зміцненню при кімнатній і підвищених температурах. Кращі жароміцні властивості виявляються у сплавів, що мають слабогетерогенну структуру. Суттєво підвищують жароміцність хімічні сполуки, які не містять у собі основи сплаву і гранично розчинені у твердій міді, наприклад $Ni_3Al$, NiAl, NiBe, $Ni_2Si$, $Co_2B$, $Cr_2Zn$, $Cr_2Ti$. Введення 2…3 % цих сполук збільшує тривалу твердість міді в 4–9 разів при 500 °С. Якщо ввести ці додатки порізно, то жароміцність підвищується тільки в 2,5–4 рази.

# 4. НІКЕЛЬ І ЙОГО СПЛАВИ

## 4.1. Структура і властивості нікелю

Нікель є одним з найважливіших промислових металів, який має ГЦК-ґратку й густину 8,907 г/см$^3$. Температура плавлення – 1455 °С. Чистий нікель має високу міцність ($\sigma_в$ = 400…500 МПа) і пластичність ($\delta$ = 50 %). Модуль пружності приблизно такий, як у заліза.

Нікель – феромагнітний метал, але його феромагнетизм виражений значно слабше, ніж у заліза. Точка Кюрі для нікелю складає 358 °С, вище за цю температуру нікель переходить у парамагнітний стан.

Чистий нікель – метал сріблястого кольору. При його високотемпературному окисненні утворюються два окисні шари: внутрішній – блідо-зелений і зовнішній – темно-зелений. Обидва ці шари складаються з оксиду нікелю, але відрізняються кількістю абсорбованого кисню.

Цей метал характеризується високою корозійною стійкістю в атмосферних умовах, що обумовлено утворенням на його поверхні тонкої і міцної захисної плівки, тому його широко застосовують для покриттів. Має достатню стійкість не лише в прісній, але і в морській воді.

Мінеральні кислоти, особливо азотиста й азотна, істотно діють на нікель, вплив лужних і нейтральних розчинів солей незначний навіть при нагріванні, в кислих розчинах солей він кородує досить сильно. У концентрованих розчинах лугів нікель стійкий навіть при високих температурах.

При кімнатній температурі нікель не взаємодіє із сухими газами, але наявність вологи помітно підвищує швидкість корозії. Нікель, забруднений киснем, схильний до "водневої хвороби".

Домішки, що знаходяться у нікелю (найчастіше Co, Fe, Si, C, $O_2$, S, Cu), істотно впливають на його структуру і властивості.

Домішки кобальту, заліза, кремнію і міді розчиняються у нікелю, утворюючи тверді розчини, незначно впливають на його механічні властивості та дещо підвищують електроопір.

Вуглець звичайно використовують як розкиснювач нікелю. Однак при вмісті більше 0,1 % С нікель стає холодноламким унаслідок виділення при відпалі по границях зерен вуглецю у вигляді графіту.

Сірка – дуже шкідлива домішка. У нікелю вона знаходиться у вигляді сульфіду $Ni_2S$, який утворює з ним легкоплавку евтектику по границях зерен і робить нікель непластичним. При вмісті більше 0,01 % S нікель не обробляється тиском у гарячому стані, а при вмісті більше 0,002 % S – стає крихким у холодному стані. Пластичність відновлюється при обробці магнієм. Магній при введенні в рідкий нікель зв'язує сірку в тугоплавку сполуку MgS, яка кристалізується первинно і розташовується всередині зерен. Десульфурований магнієм нікель має дрібнозернисту структуру.

Кисень спостерігається у вигляді закису нікелю по границях і всередині зерна. Вміст у нікелю до 0,24 % кисню практично не впливає на його пластичність. Однак кисень є шкідливою домішкою, оскільки при нагріві кисневмісного нікелю у відновній атмосфері утворюються тріщини по границях зерен.

До шкідливих домішок належать вісмут, свинець, сурма, миш'як, селен, кадмій і фосфор. Свинець, селен і вісмут утворюють з нікелем легкоплавкі евтектики, що призводить до його окрихчування. Миш'як, фосфор і кадмій, розчинений у нікелю, утворюють з ним крихкі фази, різко погіршуючи оброблюваність тиском, і знижують його механічні властивості.

Залежно від чистоти розрізняють наступні марки нікелю: Н0 – 99,99 % Ni, Н1 – 99,93 % Ni, Н2 – 99,8 % Ni, Н3 – 98,6 % Ni, Н4 – 97,6 % Ni.

Електролітичний нікель переплавляють на зливки, з яких потім обробкою тиском одержують різні напівфабрикати – стрічки, прутки, труби.

При холодній обробці тиском міцність нікелю підвищується до 750…900 МПа, а відносне подовження знижується до 4…2 %. Температура повного відпалу рекристалізації напівфабрикатів з нікелю складає 700…800 °С, відпалу для зменшення залишкових напруг – 300 °С .

## 4.2. Сплави нікелю

Усі сплави нікелю за застосуванням у техніці можна умовно поділити на п'ять основних груп: конструкційні, електротехнічні, сплави з особливими фізичними і хімічними властивостями, жароміцні, жаростійкі (жароміцні та жаростійкі сплави розглянуті у ч. 2).

***4.2.1. Конструкційні сплави.*** *Нікель напівфабрикатний* (технічний нікель) НП3, НП4. У ньому містяться невеликі додатки марганцю, кремнію, вуглецю і магнію, які звичайно вводять як розкиснювачі й десульфуратори. Технічний нікель разом з високою корозійною стійкістю має підвищені механічні властивості, що забезпечує йому широке застосування в різних галузях техніки. Постачається у вигляді листів, стрічки, прутків, труб і дроту для виробництва виробів приладобудування, електровакуумної техніки.

*Монель-метал* є міцним і дуже корозійностійким сплавом системи нікель–мідь. Він задовільно переносить гарячу і холодну обробку тиском, що дозволяє одержувати різні напівфабрикати: листи, стрічки, смуги, прутки, дроти.

Монель-метал добре чинить опір дії агресивних газів при високих температурах і зберігає міцність при нагріві до 400 °С, протистоїть дії атмосфери, водних розчинів, солей і лугів, пари та органічних кислот.

За структурою монель-метал належить до сплавів типу твердих розчинів. Невеликі додатки заліза і кремнію, як і міді, знаходяться в розчині та самостійних фаз не утворюють. Мікроструктура сплаву подібна чистому нікелю. Додатки марганцю і заліза, що входять у твердий розчин, додатково підвищують міцність монель-металу і покращують його інші фізико-механічні властивості.

Легований монель-метал НМЖМц28-2,5-1,5 застосовують у хімічному апарато- і приладобудуванні, для виготовлення медичного інструмента.

***4.2.2. Електротехнічні та електровакуумні сплави.*** Для катодів та інших деталей радіоламп застосовують нікель високої чистоти НП0 і НП1. Нікель цих марок виплавляють у вакуумі, він характеризується низькою температурою рекристалізації та високою пластичністю.

Марганцевий нікель марок НМц2,5 і НМц5 має підвищену жаро- і зносостійкість та добру пластичність. З марганцевого нікелю виготовляють головним чином дріт для запальних свічок двигунів внутрішнього згоряння. За структурою сплави нікелю з марганцем є твердими розчинами.

Сплави НХ9,5 (*хромель 1*) і НХ9 (*хромель 2*) є подвійними сплавами нікелю з хромом з невеликими додатками марганцю. За структурою вони є твердими розчинами. Легування нікелю хромом приводить до підвищення його електроопору, жароміцності та жаростійкості. Хромель НХ9,5 – позитивний електрод у термопарах, хромель НХ9 використовують як компенсаційні дроти.

Сплав НМцАК2-2-1 (*алюмель*) також належить до сплавів типу твердих розчинів, оскільки марганець, алюміній і кремній у вказаних кількостях повністю розчиняються в нікелю. Алюмель застосовують для термопар як негативний електрод у парі з хромелем. Термопари хромель-алюмель можна використовувати для вимірювання температур від 300 до 1000 °С.

Сплав МНМц40-1,5 (*константан*) є типовим потрійним твердим розчином нікелю і марганцю в міді. Цей сплав у парі з міддю, сріблом і залізом дає велику термоелектрорушійну силу при дуже малому температурному коефіцієнті. Константан достатньо корозійностійкий, відносно жаростійкий, має високі механічні властивості та добре обробляється тиском. Термопари, що містять константан, можуть застосовуватися до 500…600 °С без спеціального захисту.

Сплав МНМц43-03 (*копель*) є аналогом константана, але містить у собі більше нікелю. Цей сплав відрізняється високим питомим електроопором. У парі з міддю, хромелем і залізом він дає велику термоелектрорушійну силу при дуже малому температурному коефіцієнті. Застосовується як компенсаційний дріт і негативний електрод термопар у радіотехнічних приладах для робочих температур, що не перевищують 600 °С.

Сплав ніхром Х20Н80 є сплавом типу твердого розчину, що добре обробляється тиском. Питомий електроопір ніхрому приблизно у 70 разів більше, ніж у міді. Важливою властивістю ніхрому є також його високі жаростійкість і жароміцність, підвищена корозійна стійкість. Ніхроми є основним сплавом для нагрівальних елементів печей з робочою температурою до 1000 °С. Робочу температуру ніхромів можна підвищити до 1150…1200 °С введенням церію у кількості до 0,1 %. Одночасно збільшується експлуатаційна стійкість приладів, що нагріваються, більш ніж у 10 разів.

Сплав Х15Н60 належить до сплавів потрійної системи Ni–Cr–Fe, оскіль-

ки містить у собі до 25 % заліза. За своїм складом цей сплав належить до однофазної області та є потрійним твердим розчином. Застосовують для температур не більше 800…900 °С.

Сплави копель і константан, крім високого електричного опору, характеризуються дуже низьким значенням температурного коефіцієнта опору. Це дуже важливо для точних вимірювальних приладів з великим електричним опором: вимірювальних містків опору, магазинів опору, реостатів.

***4.2.3. Сплави з особливими фізичними і хімічними властивостями.*** Для виготовлення деталей деяких приладів і апаратури (еталони довжини, маятники хронометрів і т. д.) потрібні матеріали, які не повинні змінювати своїх розмірів зі зміною температури або ці зміни повинні вкладатися в певні межі. Сплав із вмістом нікелю 35…37 %, вуглецю близько 0,3 %, решта заліза, називається *інваром*. Цей сплав практично не розширяється при підвищенні температури до 100 °С. Введення до складу 8…12 % хрому додає сплаву здатність зберігати не лише постійність розмірів, але і постійні пружні властивості при нагріві до 100 °С. Цей сплав називається *елінваром*. З нього виготовляють маятники хронометрів, годинні пружини, камертони тощо.

Змінюючи вміст нікелю при концентрації 30…50 %, можна одержувати сплави з різними коефіцієнтами розширення. Так, наприклад, у сплаві з вмістом 42…48 % нікелю, 0,3 % вуглецю, решта заліза коефіцієнт лінійного розширення є таким, як і для платини та скла. Цей сплав називається *платинитом*. Він є замінником платини у виробах, де з'єднання скла з металом вимагають однакового розширення при нагріванні.

Сплави нікелю 20...30 % із залізом і додатками кобальту 20…40 % називаються *коварами*. Деякі із цих сплавів мають нульовий і навіть негативний коефіцієнт лінійного розширення.

Для створення постійних магнітів потрібні матеріали, що мають велике залишкове намагнічення і високу коерцитивну силу. Сплав із вмістом нікелю 78,5 % і заліза 21,5 % називається *пермалоєм*. Високі магнітні властивості сплав набуває після спеціальної термічної обробки – гомогенізації при 1200 °С в атмосфері водню, вторинного нагріву до 600 °С з подальшим охолоджуванням із строго визначеною швидкістю.

Молібденовий пермалой (*супермалой*) містить у собі 78...79 % нікелю, 3 % молібдену, решта заліза. Має ще більшу здатність до намагнічення.

Для постійних магнітів з великими залишковим намагніченням і коерцитивною силою використовуються сплави системи Ni–Al–Fe (*алні*) і Ni–Al–Fe–Co (*алніко*). Високі магнітні властивості цих сплавів досягаються внаслідок спеціальної термічної обробки – гартування, відпуску, нормалізації. У процесі відпуску із загартованого сплаву виділяються частки різних інтерметалідів, які не лише підвищують механічні властивості, але і збільшують коерцитивну силу.

Як немагнітні матеріали застосовують сплави потрійної системи Ni–Fe–C (25 % Ni, 0,3 % C, решта Fe) і четверної системи Ni–Fe–Cr–Mn (12 % Ni, 4 %

Cr, 0,5 % Mn, решта Fe). Ці сплави після гартування в маслі з 900 °С мають аустенітну структуру з магнітною проникністю, близькою до одиниці.

## 5. ОЛОВО, СВИНЕЦЬ ТА ЇХ СПЛАВИ

### 5.1. Структура та властивості олова і свинцю

Серед інших технічних металів олово та свинець відрізняються відносно низькою температурою плавлення, низькою твердістю і високою корозійною стійкістю.

Ці властивості визначили основні галузі застосування даних металів. Свинець у чистому вигляді використовують у хімічному апаратобудуванні, для кабельних оболонок, захисту від рентгенівських і γ-променів і в інших галузях. Свинець і олово широко застосовують для виробництва антифрикційних сплавів та як присадки до інших сплавів.

Свинець має температуру плавлення 327,4 °С і кристалізується у ГЦК-ґратку з періодом $a$ = 0,494 нм при 20 °С. Даний метал належить до важких металів, його густина складає 11,3 г/см$^3$.

Температура плавлення олова складає 232 °С. Для нього в залежності від температури характерні дві поліморфні модифікації. Безпосередньо при кристалізації утворюються кристали олова з тетрагональною ґраткою з періодами $a$ = 0,582 нм, $c$ = 0,317 нм. Ця модифікація називається β-Sn. Олово β-модифікації є стійким до температури 18 °С, а потім переходить до нової модифікації α-Sn з ґраткою типу алмазу з періодом $a$ = 0,646 нм. Перехід олова з β- в α-модифікацію супроводжується різкими об'ємними змінами, що призводить до його руйнування і перетворення на чорний порошок. При температурі 18 °С і трохи нижче швидкість поліморфного перетворення дуже мала і його можна практично не враховувати. При температурах –30…–40 °С це перетворення протікає дуже інтенсивно. На виробах спочатку з'являються темні нарости, а потім наступає повне руйнування. Це явище називають "олов'яною чумою". Відновити таке олово можливо тільки переплавкою. Домішки свинцю, сурми у невеликій кількості різко знижують швидкість поліморфного перетворення, а при концентраціях 0,5 % і вище повністю блокують його. Густина олова складає 7,3 г/см$^3$.

Олово і свинець при кристалізації утворюють велике зерно. Температура рекристалізації свинцю нижче від кімнатної, тому він не наклепується при холодній пластичній деформації.

Технічне олово і свинець завжди містять у собі деякі домішки. Усі домішки в олові, крім сурми, практично не розчиняються при кімнатній температурі. Основною домішкою в олові є свинець, вміст якого в деяких марках, які призначені для виготовлення сплавів, допускається до 1…2 %.

Висока хімічна стійкість олова дозволяє застосовувати його для захис-

них покриттів. Воно не окиснюється у вологому повітрі, є стійким в органічних кислотах і гарячій воді. Домішки значно знижують корозійну стійкість, особливо свинець і миш'як. Сильні кислоти і луги розчиняють олово. Свинець є більш корозійностійким матеріалом порівняно з оловом. Він стійкий у гарячій сірчаній кислоті, концентрація якої до 80 %, а у холодній – до 92 %; у соляній кислоті – при концентрації до 10 %. Найбільше на свинець діє азотна кислота.

## 5.2. Сплави олова і свинцю

У промисловості застосовують п'ять основних груп сплавів на основі олова і свинцю: підшипникові, легкоплавкі, припої, друкарські, сплави для кабельних оболонок.

***5.2.1. Підшипникові сплави.*** За умовами роботи підшипниковий сплав повинен мати гетерогенну структуру, що складається з м'якої основи та твердих включень. М'яка основа забезпечує гарну припрацьовуваність до валу, тверді включення служать опорними точками при терті. Невелика поверхня стикання валу і вкладишу зменшує тертя, а проміжки між валом і м'якою основою забезпечують добру подачу мастила та його рівномірний розподіл.

За хімічним складом усі підшипникові сплави умовно поділяються на три групи (табл. 5.1):

1) сплави на основі олова;

2) сплави на основі свинцю;

3) сплави на основі олова і свинцю.

*Таблиця 5.1.* **Хімічний склад деяких бабітів**

| Сплав | Вміст елементів, % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sn | Pb | Sb | Cu | Ca | Na | Інші |
| *Сплави на основі олова* | | | | | | | |
| Б83 | основа | – | 10…12 | 5,5…6,5 | – | – | – |
| Б83С | | 1,0…1,5 | 9…11 | 5…6 | | | |
| Б89 | основа | – | 7,3…7,8 | 2,5…3,5 | – | – | 0,8…1,2Cd<br>0,15…0,25Ni |
| *Сплави на основі свинцю* | | | | | | | |
| БКА | – | основа | – | – | 0,95…1,15 | 0,7…0,9 | 0,05…0,20Al |
| БК2 | 1,5…2,1 | | – | – | 0,30…0,55 | 0,2…0,4 | 0,06…0,11Mg |
| БК2Ш | 1,5…2,1 | | – | – | 0,65…0,90 | 0,7…0,9 | 0,11…0,16Mg |
| БН | 9…11 | | 13…15 | 1,5…2,0 | – | – | 1,25…1,75Cd<br>0,1…0,5Ni<br>0,5…0,9As |
| *Сплави на основі олова і свинцю* | | | | | | | |
| Б16 | 15…17 | основа | 15…17 | 1,5…2,0 | – | – | – |
| БС6 | 5,5…6,5 | | 5,5…5,6 | 0,1…0,3 | | | |

*Сплави на основі олова.* Бабіти Б89, Б83 є сплавами потрійної системи Sn–Sb–Cu. Враховуючи, що мідь знаходиться у зв'язаному стані у вигляді сполуки з оловом $Cu_3Sn$ та суттєво не впливає на фазову рівновагу, структуру цих сплавів можна описати подвійною діаграмою стану Sn–Sb (рис. 5.1). За цією діаграмою сурма до 3,5 % утворює з оловом твердий розчин. При більшій кількості сурми в структурі сплаву з'являються кристали β-твердого розчину (на основі хімічної сполуки SnSb).

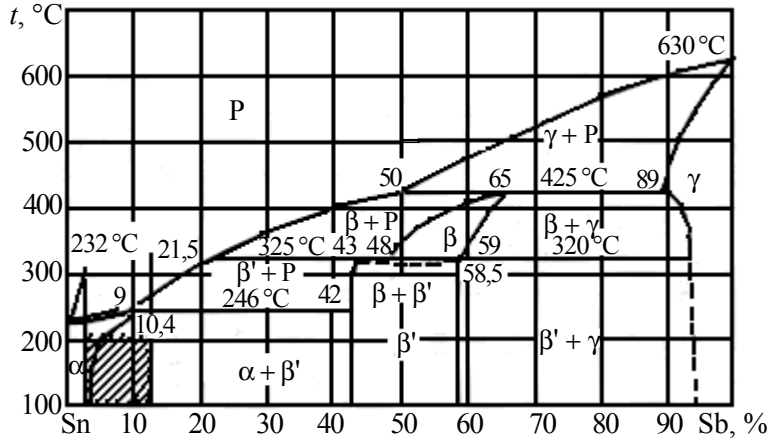



Рис. 5.1. Діаграма стану Sn–Sb

Сплав Б89 має структуру α-твердого розчину сурми і міді в олові з включеннями кристалів хімічної сполуки $Cu_3Sn$ (рис. 5.2,***а***). Внаслідок нерівноважної кристалізації в структурі з'являється деяка кількість нерозчинних первинних кристалів β-фази.

Сплав Б83 є сплавом олова із сурмою та міддю. Остання вводиться для запобігання ліквації за густиною. Мідь з оловом утворює сполуку $Cu_3Sn$, яка



***а*** ***б***

Рис. 5.2. Мікроструктура бабітів, ×100:
***а*** – Б89; ***б*** – Б83

кристалізується в першу чергу від інших фаз сплаву. Кристали цієї сполуки, що мають форму зірочок або ланцюжків (див. рис. 5.2,***б***), утворюють свого роду каркас, який унеможливлює ліквацію за густиною.

Кращі антифрикційні властивості мають олов'янисті бабіти Б83 і Б89, де буква "Б" означає бабіт, а цифра – вміст Sn у %, решта Sb або Cu. Ці бабіти містять у собі велику кількість олова, яке дорого коштує, тому їх застосовують в основному для заливання підшипників великої потужності, коли потрібні висока в'язкість і найменший коефіцієнт тертя. Для інших цілей використовують бабіти, в яких значна частина олова замінена свинцем.

*Сплави на основі свинцю.* Найбільш широке застосування у промисловості отримали сплави свинцю із сурмою з невеликими додатками міді (БС) і свинцю з кальцієм та натрієм (БК).

Сплав БС є заевтектичним сплавом системи Pb–Sb. Згідно з діаграмою стану Pb–Sb (рис. 5.3) структура сплаву складається з первинних кристалів β-твердого розчину та евтектики (α + β). Крім того, при наявності у сплаві міді утворюються кристали хімічної сполуки $Cu_2Sb$. М'якою основою сплаву є свинець, тверді включення – частки β-фази і хімічної сполуки $Cu_2Sb$.

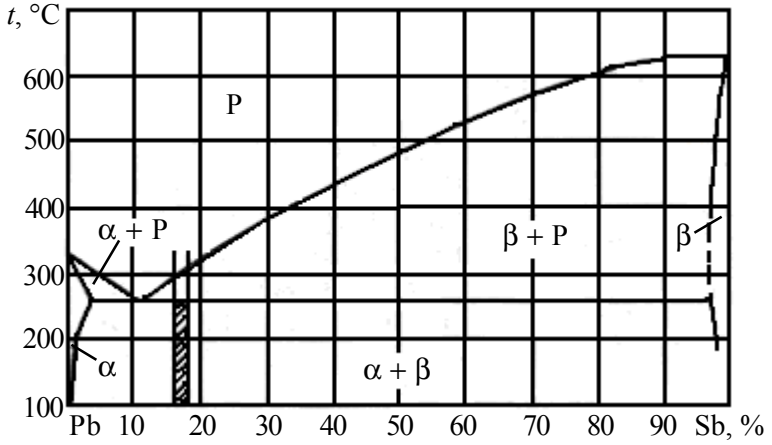
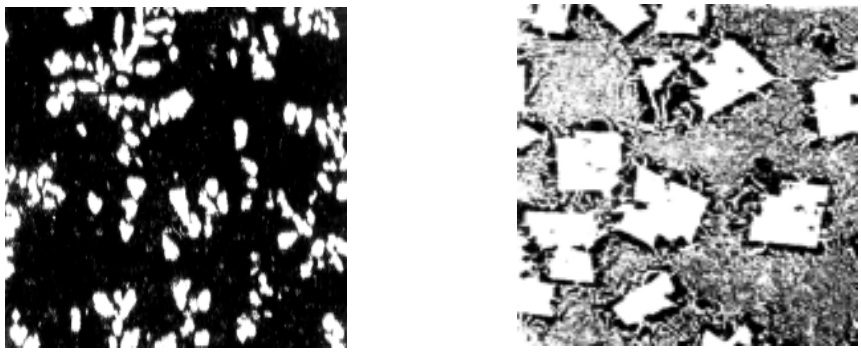



Рис. 5.3. Діаграма стану Pb–Sb

У сплаві БК одним з головних легуючих елементів є кальцій. Саме він утворює з основою сплаву – свинцем – сполуку $Pb_3Ca$, тверді включення якої у вигляді дрібних дендритів (рис. 5.4,***а***) рівномірно розподілені у м'якій матриці. Натрій вводять до складу для підвищення твердості.

Сплав БК належить до потрійної системи Pb–Ca–Na. У зв'язку з тим, що кальцій наявний у кількості до 1 % і повністю знаходиться у твердому розчині, структуру сплавів можна описати подвійною діаграмою стану Pb–Ca. Згідно із цією діаграмою структура сплаву складається з α-твердого розчину і кристалів хімічної сполуки $Pb_3Ca$. М'якою основою сплаву є твердий роз-

чин натрію і кальцію у свинцю, а твердою складовою – кристали $Pb_3Ca$. Кальцієво-натрієві бабіти мають високі антифрикційні властивості, менш крихкі й більш зносостійкі в порівнянні з бабітами БС. Вони мають добрий опір до ударних навантажень, тому їх застосовують у підшипниках рухомого складу залізниць.



***а*** ***б***

Рис. 5.4. Мікроструктура бабітів, ×100:
***а*** – БК; ***б*** – Б16

*Свинцево-олов'янисті сплави.* До цих сплавів відносять такі бабіти: Б16, Б6, БН і БТ.

Сплав Б16 за вмістом компонентів належить до четверної системи Pb–Sb–Sn–Cu. У цьому сплаві м'якою складовою є твердий розчин олова, сурми і міді в свинцю, твердою складовою є включення β(SnSb)-фази і частки хімічних сполук $Cu_3Sn$ і $Cu_2Sb$ (див. рис. 5.4,***б***).

На відміну від бабіту БС, в якому твердою складовою є крихка сурма, бабіт Б16 менш схильний до викришування та зносу, тому що фаза β(SnSb) більш міцна і пластична. Бабіт Б16 застосовують як замінник бабіту Б83 для заливання відповідальних підшипників, що працюють в умовах спокійного навантаження.

Сплави БН і БТ належать до малоолов'янистих бабітів. Значне поліпшення механічних і антифрикційних властивостей цих бабітів досягається легуванням їх нікелем, миш'яком, кадмієм і телуром. Нікель і телур зміцнюють основу сплаву, оскільки знаходяться у твердому розчині. Додатки кадмію і миш'яку утворюють нову хімічну сполуку AsCd у вигляді округлих кристалів, які одночасно є зародками для формування β(SnSb)-фази.

Бабіти мають невелику границю міцності – 80…100 МПа, проте вона зростає під час природного старіння. Процес можна прискорити нагріванням до 50…70 °С. З підвищенням температури твердість бабітів істотно знижується, тому робоча температура не повинна перевищувати 80 °С.

# 6. ТИТАН І ЙОГО СПЛАВИ

## 6.1. Структура і властивості титану

Титан є одним з найважливіших конструкційних матеріалів. Він майже вдвічі легше вуглецевих та легованих сталей, а також багатьох кольорових сплавів. За корозійною стійкістю у морській воді й ряді агресивних середовищ перевищує нержавіючі сталі. Він є немагнітним, має високу міцність і пластичність та характеризується рядом інших цінних властивостей. За поширенням у природі титан займає серед металів сьоме місце після Al, Fe, Ca, Na, K і Mg.

Титан – метал сірого кольору, який має дві поліморфні модифікації. Низькотемпературна (до 882 °С) модифікація α-Ti характеризується ГЩУ-ґратками з періодами $a$ = 0,296 нм, $c$ = 0,472 нм, високотемпературна β-Ti має ОЦК-ґратки з періодом $a$ = 0,332 нм при 900 °С. Густина α-Ti при 20 °С складає 4,5 г/см$^3$, а β-Ti при 900 °С – 4,32 г/см$^3$. Коефіцієнт лінійного розширення при 100 °С складає $8{,}3\cdot10^{-6}$ °С$^{-1}$.

Поліморфне перетворення (882 °С) при повільному охолодженні відбувається за нормальним механізмом з утворенням поліедричної структури, а при швидкому – за мартенситним з утворенням голчастої структури.

Промисловий спосіб виробництва титану полягає у збагаченні та хлоруванні титанової руди з подальшим її відновленням з чотирихлористого титану металевим магнієм. Отриману при цьому титанову губку (ГОСТ 17746–96) маркують за твердістю спеціально виплавлених з неї зразків (ТТ-100, ТТ-110 і т. д.). Для отримання монолітного титану губку розмелюють у порошок, пресують і спікають або переплавляють у дугових печах у вакуумі або атмосфері інертних газів.

Для зменшення кількості домішок і більш рівномірного їх розподілу по перетину зливка рекомендується його дво-триразове переплавлення. Характерну для титанових зливків грубозернисту структуру подрібнюють шляхом модифікації бором або цирконієм. Отриманий у результаті переплавки технічний титан (ГОСТ 19807–91) маркують залежно від вмісту домішок ВТ1-00 (сума домішок менше 0,10 %), ВТ1-0 (менше 0,30 %). Найчистіший йодидний титан отримують методом термічної дисоціації з чотирийодидного титану, а також методом зонної плавки.

Особливостями титану і його сплавів є високі механічні властивості, низька густина, висока питома міцність, гарні технологічні властивості та відмінна корозійна стійкість. Титан має низький модуль пружності, майже вдвічі менший, ніж у заліза і нікелю, що утрудняє виготовлення з нього жорстких конструкцій. Механічні властивості титану характеризуються гарним поєднанням міцності та пластичності. Висока пластичність йодидного титану в порівнянні з іншими металами, що мають гексагональну кристалічну ґратку (Zn, Cd, Mg), пояснюється великою кількістю систем ковзання і двійни-

кування завдяки малому співвідношенню $c/a = 1{,}587$. Крім базисних площин (0001), ковзання в титані відбувається по призматичних (1010) і пірамідальних (1011) площинах, двійникування – по площинах (1012), (1121), (1122) і т. д.

Механічні властивості титану дуже залежать від наявності домішок, особливо водню, кисню, азоту і вуглецю, які утворюють з ним тверді розчини проникнення та проміжні фази: гідриди, оксиди, нітриди й карбіди. Невелика кількість кисню, азоту і вуглецю підвищує твердість, тимчасовий опір та границю плинності, проте при цьому значно зменшується пластичність (рис. 6.1), знижується корозійна стійкість, погіршуються зварюваність, здатність до паяння і штампованість. Тому вміст цих домішок у титані обмежений сотими, а іноді тисячними частками відсотка. Аналогічним чином, але у меншій мірі впливають на його властивості залізо і кремній, що утворюють з титаном тверді розчини заміщення.

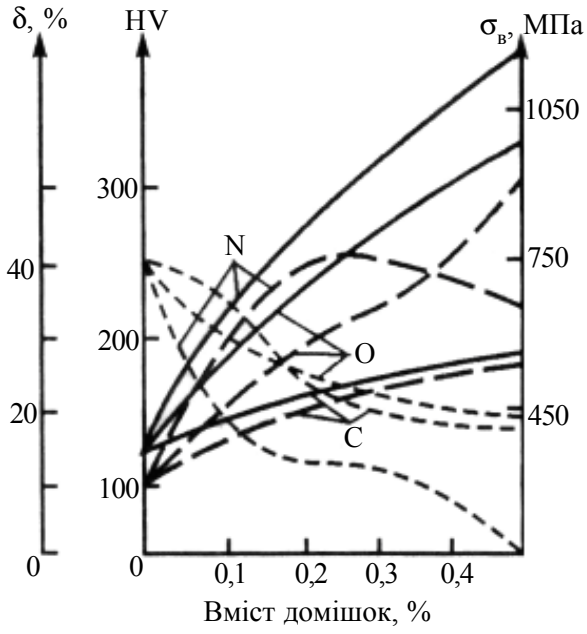



Рис. 6.1. Залежність механічних властивостей титану від вмісту домішок:
— — – $\sigma_в$; ═══ – HV; - - - – δ

Неоднозначною є дія водню на структуру і властивості титанових сплавів: він утворює з α-Ti твердий розчин упровадження малої концентрації. Максимальна розчинність водню в α-Ti відповідає евтектоїдній температурі 335 °С і складає 0,18 % (рис. 6.2). При зниженні температури вона різко зменшується (до 0,002 % при 20…25 °С), унаслідок чого утворюється вторинна γ'-фаза, що є гідридом титану $TiH_2$. Частинки $TiH_2$ у вигляді тонких крихких пластин розташовуються по границях зерен α-Ti, α- і псевдо-α-сплавів, що різко знижує їх ударну в'язкість. Воднева крихкість особливо небезпечна в зварних конструкціях через наявність у них напруження. Тому допустимий вміст водню в технічному титані, α- і псевдо-α-сплавах не повинен перевищувати 0,002…0,080 %.

Як β-стабілізатор, водень активно розчиняється у титані, наприклад при литті, зварюванні, гарячій обробці тиском, термічній обробці. Максимальна розчинність водню в титані складає близько 2 %. Джерелом водню є в основному пари води з навколишнього середовища. У результаті реакції утво-

рюється оксид титану і твердий розчин водню в β-Ti:

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-.$$

Протони водню розміщуються в міжвузлових порах і дефектах кристалічної будови титану (дислокації, вакансії тощо), в яких вони утворюють молекули. Це створює великий внутрішній тиск у β-Ti, особливо при охолодженні, що викликає водневу крихкість. При нагріві у вакуумі процес проходить у зворотному напрямі, тобто молекули водню дисоціюють, протони, що утворюються при цьому, дифундують до поверхні виробу і виділяються з неї в процесі вакуумного відпалу. Проте, як β-стабілізатор α- і псевдо-α-сплавів, водень істотно знижує критичні точки β↔α-перетворення, збільшуючи кількість β-фази у відпаленому і загартованому станах, що запобігає інтенсивному зростанню зерна β-фази при термічній обробці.

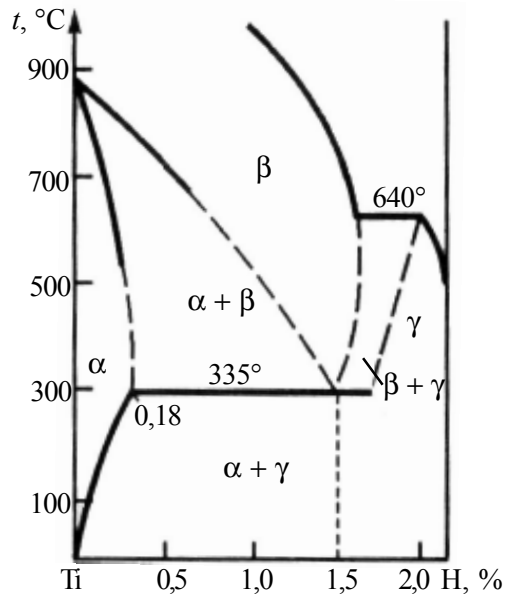



Рис. 6.2. Діаграма стану Ti–H

Водень підвищує стабільність β-фази, знижує критичну швидкість гартування, а також температури початку та кінця мартенситного перетворення, збільшує прогартовуваність і дозволяє при малих швидкостях гартування отримати велику кількість стабілізованих воднем метастабільних фаз. Нерівномірно розподіляючись між α- і β-фазами, водень викликає перерозподіл між ними основних легуючих компонентів, тобто змінює умови розпаду β-фази. Це створює напруження в обох фазах, при яких зародки α-фази втрачають зв'язок з матрицею, змінюється об'ємний ефект перетворення і кількісне співвідношення фаз. Усе це розширює можливості управління морфологією і розмірами частинок α-фази.

При легуванні воднем α- і псевдо-α-сплавів відбувається евтектоїдне перетворення, механізм якого включає елементи мартенситного, що у поєднанні з низькою температурою сприяє виникненню великої кількості структурних дефектів, успадкованих β-фазою при подальшому нагріві.

Відносно мала швидкість дифузії основних легуючих компонентів у порівнянні з воднем дає можливість при дегазуванні виділитися з метастабільної α'-фази дрібнодисперсної α-фази, склад якої відрізняється від початкової α'-фази більшою концентрацією легуючих елементів і меншим вмістом алюмінію.

При підвищенні температури до 250 °С міцність титану знижується майже вдвічі. Титан характеризується схильністю до повзучості навіть при 20…25 °С. Його границя повзучості складає близько 60 % від границі плинності. Домішки кисню, азоту, а також пластична деформація підвищують опір повзучості титану.

Титан – холодостійкий метал. При температурі рідкого гелію його $\sigma_в$ = = 1250 МПа. При цьому, якщо вміст водню малий (менше 0,002 %), титан зберігає високу пластичність ($\delta$ = 15…20 %). Пластична деформація значно підвищує міцність титану. При ступені деформації 60…70 % $\sigma_в$ і $\sigma_{0,2}$ зростають майже вдвічі. Для зняття наклепу проводять рекристалізаційний відпал при 650…750 °С.

При підвищенні температури титан активно поглинає гази: починаючи з 50…70 °С – водень, понад 400…500 °С – кисень і з 600…700 °С – азот, оксид і діоксид вуглецю. Висока хімічна активність розплавленого титану вимагає застосування при плавці та дуговому зварюванні вакууму або атмосфери інертних газів. Разом з тим завдяки здатності до газопоглинання при підвищенні температури титан знайшов застосування в електронній і радіопромисловості як гетерний матеріал. Гетери призначені для підвищення вакууму електронних ламп.

Технічний титан добре обробляється тиском. З нього виготовляють усі види пресованого і катаного напівфабрикату: листи, труби, проволоку, поковки. Титан добре зварюється аргонодуговим і точковим зварюванням. Зварний шов має добре поєднання міцності та пластичності. Міцність шва складає 90 % міцності основного металу.

Титан погано оброблюється різанням, налипає на інструмент, унаслідок чого той швидко зношується. Для обробки титану потрібні інструменти зі швидкорізальної сталі та твердих сплавів, малі швидкості різання при великій подачі й глибині різання, інтенсивне охолоджування. До недоліків титану відносяться також низькі жаростійкість і антифрикційні властивості.

## 6.2. Сплави титану

***6.2.1. Вплив легуючих елементів на структуру і властивості титанових сплавів.*** Легуючі елементи за характером впливу на поліморфні перетворення титану поділяють на три групи: $\alpha$-стабілізатори, $\beta$-стабілізатори та нейтральні елементи. Розширюючи область твердих розчинів на основі $\alpha$-Ti (рис. 6.3,***а***), $\alpha$-стабілізатори (Al, O, N) підвищують температуру поліморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$-перетворення. Практичне значення для легування титану має тільки алюміній, оскільки кисень і азот істотно підвищують крихкість титанових сплавів.

Алюміній – поширений, доступний і дешевий метал. Введення його в титанові сплави зменшує їх густину й схильність до водневої крихкості, підви-

щує модуль пружності та тимчасовий опір при 20…25 °С і підвищених температурах.

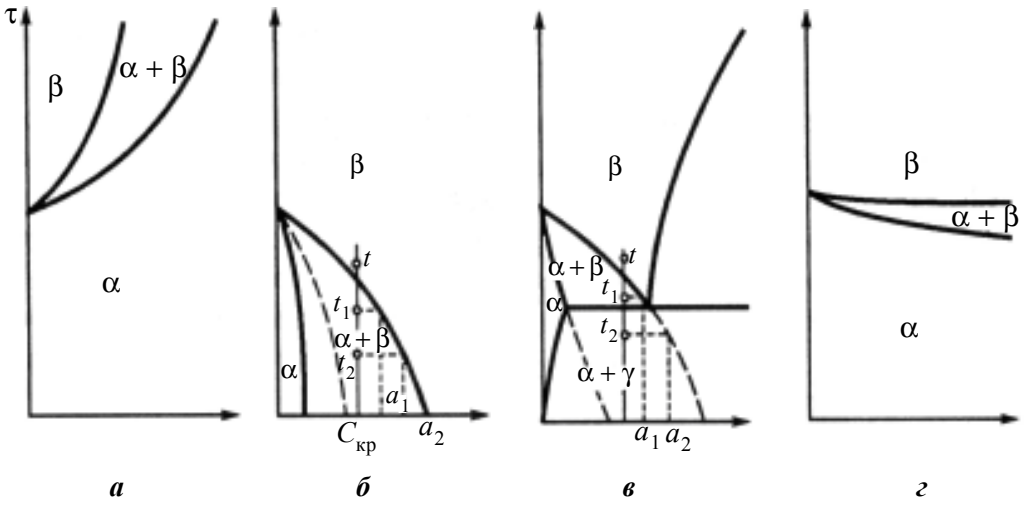



Рис. 6.3. Діаграми стану титан–легуючий елемент (схеми):
***а*** – Ti–α-стабілізатори; ***б*** – Ti–ізоморфні β-стабілізатори; ***в*** – Ti–евтектоїдоутворюючі β-стабілізатори; ***г*** – Ti–нейтральні елементи

У лівій частині діаграми стану Ti–Al (рис. 6.4) утворюються два тверді розчини: α-твердий розчин Al в α-Ti, концентрація якого змінюється від 7,5 % при 20 °С до 11,6 % при перитектоїдній температурі, та β-твердий розчин Al в β-Ti з граничною розчинністю близько 30 %.

При вмісті алюмінію більше 7,5 % у структурі сплавів разом з α-твердим розчином з'являється $\alpha_2$-фаза $Ti_3Al$; вона має гексагональну ґратку з впорядкованим розташуванням атомів і значно окрихчує сплави.

Додавання до сплавів системи Ti–Al таких β-стабілізаторів, як V, Mo, Nb, Mn, зменшує схильність до утворення впорядкованої структури (надструктури). У цьому випадку $\alpha_2$-фаза утворюється при більшому вмісті алюмінію. Крім того, в структурі з'являється β'-фаза, яка помітно покращує технологічну пластичність сплавів.

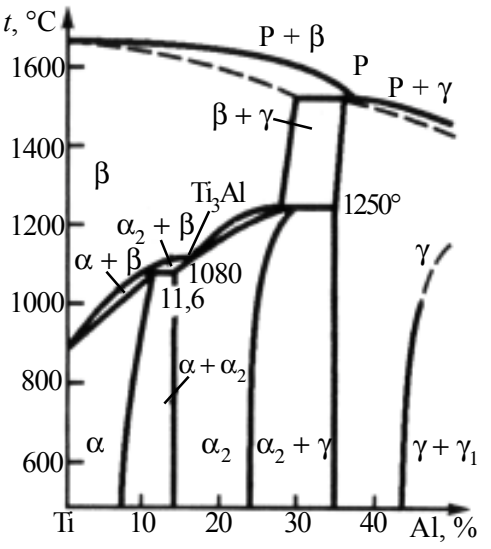



Рис. 6.4. Діаграма стану Ti–Al

Оскільки α-стабілізатори значно

підвищують температуру поліморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$-перетворення, в сплавах зі стійкою $\alpha$-структурою воно відбувається при високих температурах, коли реалізується нормальний механізм поліморфного перетворення. Переохолоджувати $\beta$-фазу до низьких температур, при яких можливе мартенситне перетворення, в цих сплавах не вдається навіть при дуже великих швидкостях охолодження, тому сплави з $\alpha$-структурою не можна зміцнювати стандартною термічною обробкою.

Знижуючи температуру поліморфного перетворення титану, $\beta$-стабілізатори розширюють область твердих розчинів на основі $\beta$-Ti. Вони утворюють з титаном діаграми стану двох типів. Деякі з ізоморфних $\beta$-стабілізаторів, що мають, як і $\beta$-Ti, ОЦК-ґратки (Mo, V, Ta, Nb) необмежено розчиняються в $\beta$-Ti. Схема діаграми стану даного типу зображена на рис. 6.3,***б***.

Інші $\beta$-стабілізатори, наприклад H, Cr, Mn, Fe, Ni, W, Cu, утворюють з титаном діаграми стану з евтектоїдним розпадом $\beta$-фази, в результаті якого з'являється суміш $(\alpha + \gamma)$-фаз (див. рис. 6.3,***б***), а також проміжна $\gamma$-фаза змінного або постійного складу, що утворена титаном і легуючим елементом, наприклад фаза Лавеса $TiCr_2$ у системі Ti–Cr. Евтектоїдний розпад викликає різке підвищення крихкості титанових сплавів. У деяких системах (Ti–Cu, Ti–Ag і т. д.) перетворення відбувається дуже швидко, і переохолоджувати $\beta$-фазу до 20…25 °С не можна навіть при високих швидкостях охолоджування. В інших системах (Ti–Mn, Ti–Cr, Ti–Fe) евтектоїдне перетворення можливе тільки в умовах охолодження, близьких до рівноважних. У них евтектоїдного розпаду практично не спостерігається. У цих сплавах $\beta$-фаза легко переохолоджується. Залежно від ступеня легування $\beta$-фаза або перетворюється при низьких температурах за мартенситним механізмом, або фіксується при 20…25 °С без перетворення.

Здатність $\beta$-фази до переохолодження лежить в основі зміцнювальної термічної обробки титанових сплавів. Згідно з наведеними діаграмами стану титанові сплави, леговані $\beta$-стабілізаторами, можуть мати однофазну структуру $\alpha$-твердого розчину при малій концентрації легуючих елементів, двофазну $(\alpha + \beta)$-структуру при збільшенні їх вмісту й однофазну структуру $\beta$-твердого розчину при високому вмісті $\beta$-стабілізаторів (V, Mo, Ta, Nb).

Як правило, легуючі елементи, що є $\beta$-стабілізаторами, підвищують міцність, жароміцність і термічну стабільність титанових сплавів, дещо знижуючи їх пластичність. Крім того, вони сприяють зміцненню сплавів за допомогою термічної обробки. Найбільш сприятливий вплив на властивості титанових сплавів роблять Mo, V, Cr, Mn.

Нейтральні елементи Sn, Zr, Hf, Th мало впливають на температуру поліморфного перетворення (див. рис. 6.3,***г***). Легування титанових сплавів цими елементами не змінює їх фазового складу. Нейтральні елементи впливають на властивості титанових сплавів завдяки зміні властивостей $\alpha$- і $\beta$-фаз, в яких вони розчиняються. Найбільше практичне значення мають Sn і Zr: перший підвищує міцність титанових сплавів при 20…25 °С і високих температурах без помітного зниження пластичності, другий збільшує границю повзучості.

***6.2.2. Особливості термічної обробки титанових сплавів.*** Титанові сплави в основному піддають відпалу, гартуванню і старінню, хіміко-термічній обробці, а також новому виду термічної обробки – термоводневій обробці.

Відпал проводять головним чином після холодної деформації для зняття наклепу. Температура відпалу повинна бути вище за температуру рекристалізації, але не може перевищувати межу α↔β-переходу, щоб уникнути зростання зерна. Температура рекристалізації титану залежно від його чистоти і ступеня попередньої деформації лежить в інтервалі 400…600 °С. Легуючі елементи підвищують температуру рекристалізації титану. Практично відпал титанових сплавів проводять при 670…800 °С з витримкою від 15 хв до 3 год. Тонколистовий прокат рекомендується відпалювати у вакуумі для запобігання насиченню газами та окрихченню. Метою відпалу (α + β)-сплавів, крім зняття наклепу, є стабілізація β-фази, оскільки евтектоїдний розпад викликає окрихчення сплавів.

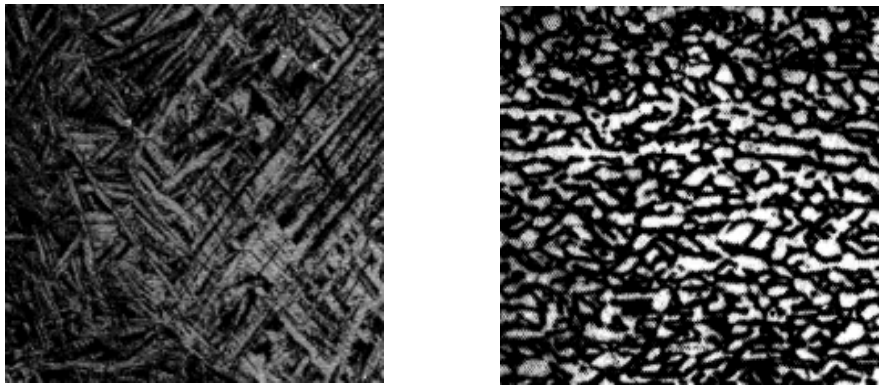
Термічна стабільність β-фази підвищується при збільшенні в неї легуючих елементів. Концентрація β-фази залежить від температури нагріву (див. рис. 6.3,***б***). Так, при $t_1$ зміст легуючого елемента у β-фазі відповідає точці $a_1$, а при нижчій температурі $t_2$ – точці $a_2$ на осі концентрацій. Оскільки з пониженням температури концентрація легуючих елементів у β-фазі збільшується, відпал для її стабілізації повинен бути по можливості низьким (але не нижче за температуру рекристалізації). Практично такий відпал проводять при 750…850 °С. Вища термічна стабільність досягається після ізотермічного відпалу, який полягає в нагріві до температури, вище за температуру рекристалізації (для зняття наклепу), з подальшим охолоджуванням до нижчої температури і витримці для стабілізації β-фази. Наступне охолоджування можна проводити на повітрі.

Звичайний відпал для фазової перекристалізації з метою подрібнення структури до титанових сплавів непридатний через швидке зростання зерна у β-стані. Із цією метою проводять комбінований (подвійний) відпал за наступним режимом: нагрів до (α + β)-області (близько 950…1000 °С) для часткової перекристалізації, подальше швидке охолодження для отримання внутрішньофазного наклепу в результаті мартенситного перетворення β-фази, нагрів вище від температури рекристалізації для зняття цього наклепу (близько 800 °С).

Хоча при β↔α-перетворенні титанові сплави зазнають невеликі зміни об'єму, і тому внутрішньофазний наклеп малий, подвійний відпал сприяє збільшенню опору повзучості.

Зміцнювальна термічна обробка (гартування і старіння) застосовується тільки до сплавів з (α + β)-структурою (див. рис. 6.3,***б***,***в***). Гартування полягає в нагріві до β-області й охолодженні у воді. У деяких випадках, щоб уникнути інтенсивного зростання зерна, гартування проводять з (α + β)-області. При цьому збільшуються ступінь легованості β-фази і міцність сплавів при підвищених температурах. Характер перетворення при гартуванні залежить від ступеня легованості сплаву.

У сплавах з вмістом легуючих елементів менше критичної концентрації $C_{кр}$ (див. рис. 6.3,***б***) перетворення відбувається за мартенситним механізмом. У результаті утворюється мартенсит – фаза голчатої будови, що є пересиченим твердим розчином легуючих елементів у α-Ti (рис. 6.5,***а***). Вона позначається α' (або α'' при більшому ступені легованості).



***а*** ***б***

Рис. 6.5. Мікроструктура титанових сплавів, ×200:
***а*** – ВТ4 після гартування; ***б*** – ВТ14 після гартування і старіння

Елементи, які найчастіше застосовують для легування титанових сплавів, мають наступні значення $C_{кр}$, %: V – 15, Mo – 11, Mn – 8, Cr – 6, Fe – 4. Фаза α' має вищу твердість і міцність, ніж стабільна α-фаза, але зміцнення в цьому випадку значно менше, ніж при мартенситному перетворенні сталі.

При старінні з α'-фази виділяється β-фаза різної дисперсності, що викликає зменшення твердості, або інтерметалідна фаза (наприклад, $TiCr_2$), що сприяє окрихчуванню сплаву.

Зі збільшенням концентрації легуючих елементів, особливо Fe, Mn, Cr, Mo і V, вище критичної температури початку (рис. 6.6) і кінця мартенситного перетворення різко знижуються. Коли температура початку мартенситного перетворення стає нижчою 20 °С, гартування фіксує переохолоджену β-фазу, що позначається β'.

При недостатній швидкості охолодження і певній (близькій до критичної) концентрації легуючих елементів у структурі загартованого сплаву може з'явитися метастабільна проміжна ω-фаза. Вона складно виявляється металографічно, оскільки когерентна ґраткам β-твердого розчину. Кристалічна ґратка ω-фази – гексагональна, з періодами $a = 0{,}46$ нм, $c = 0{,}282$ нм. Процес утворення цієї фази полягає в одночасному закономірному зсуві атомів площин (111) на відстані, менше від міжатомних. При цьому дві сусідні площини, переміщуючись у протилежні сторони, зближуються, третя площина не

змінює свого положення. Появу цієї фази викликає підвищення твердості та крихкості титанових сплавів.

Під час старіння сплавів з β'-структурою при низьких температурах (300…350 °С) також утворюється α-фаза, що окрихчує сплави. Тому старіння проводять при вищій температурі (480…550 °С), коли з β'-твердого розчину виділяється тонкодисперсна α-фаза, що збільшує міцність і твердість сплаву (див. рис. 6.5,***б***).

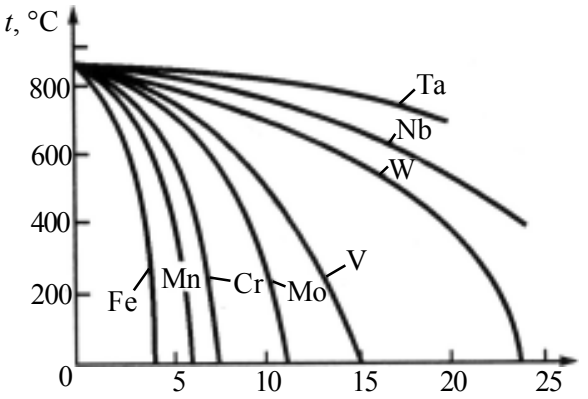



Рис. 6.6. Вплив легуючих елементів на температуру початку мартенситного перетворення титану

Для підвищення зносостійкості титанові сплави піддають азотуванню. Кращі результати дає азотування в середовищі сухого, очищеного від кисню, азоту. Воно підвищує поверхневу твердість, зносостійкість, жароміцність і жаростійкість, тоді як азотування в аміаку сприяє окрихчуванню титанових сплавів унаслідок насичення воднем. Азотують сплави при температурі 850…950 °С протягом 10…50 год. При цьому на поверхні утворюються тонкий нітридний шар і збагачений азотом α-твердий розчин. Товщина нітридного шару дорівнює 0,06…0,20 мм, твердість – 1200 HV. Глибина шару, збагаченого азотом α-твердого розчину, дорівнює 0,1…0,15 мм, твердість – 500…800 HV. Для усунення крихкого нітридного шару і зменшення його крихкості азотування рекомендується проводити вакуумний відпал при 800…900 °С. Для підвищення жаростійкості титанові сплави піддають силіціюванню та іншим видам дифузійної металізації.

Термоводнева обробка титанових сплавів – це поєднання оборотного легування воднем з термічною дією на наводнений сплав. В її основі лежить особливість взаємодії водню з фазами титанових сплавів при термічній обробці, його вплив на механізм і кінетику фазових перетворень для отримання різних структур та різноманітних властивостей.

Водень легко поглинається титановими сплавами при низьких температурах. Щоб уникнути інтенсивного зростання зерна, температура наводнюваного відпалу повинна бути приблизно на 50 °С нижче за температуру фазового перетворення $(\alpha + \beta) \leftrightarrow \beta$. Залежно від вмісту в сплаві інших β-стабілізаторів концентрація водню після насичення коливається від 0,01 до 0,90 %. Для приведення концентрації водню до безпечного рівня (0,006…0,009 %) після відповідних перетворень та отримання бажаної структури і властивостей титанових сплавів використовують вакуумний відпал.

Водень є ніби "тимчасовим" легуючим компонентом. Температура і час вакуумного відпалу для різних сплавів відрізняються, причому чим вище температура відпалу, тим менше його тривалість. Наприклад, для сплаву ВТ5Л при 800 °С зневоднювання проходить за 3,5 год, при 750 °С – за 4 год, при 700 °С – за 4,5 год і при 650 °С – за 5 год. При нагріві у вакуумі процес проходить у напрямку, зворотному наводнюванню. Молекули водню дисоціюють; протони, що утворюються при цьому, дифундують до поверхні й виділяються з металу.

Легування воднем аналогічно переведенню сплаву в клас більш легованих β-стабілізаторами сплавів. Термоводневу обробку для підвищення конструкційної міцності найефективніше проводити в α- і псевдо-α-сплавах. Відомо, що α-сплави взагалі не піддаються стандартній зміцнювальній обробці. Для псевдо-α-сплавів стандартна зміцнювальна обробка можлива, але через малу кількість у них β-фази (менше 5 %) вона малоефективна, а внаслідок високих критичних швидкостей охолоджування – не технологічна. Легування воднем переводить їх у двофазні сплави мартенситного і навіть перехідного класу. Крупнопластинчату структуру α-фази сплавів ВТ5, ВТ5-1 можна перетворити в дрібнозернисту. При цьому макрозерно не змінюється, але всередині нього утворюється безліч дрібних зерен α-фази з висококутовими межами. Після низькотемпературного вакуумного відпалу (550…600 °С) можна отримати структуру, що складається з двох фаз із різним вмістом алюмінію (6,85 і 3,63 %) при середній його концентрації в сплавах, – 5,0 %. Така структура стабільна до 600 °С. Леговані воднем α-сплави після гартування мають структуру (α' + β).

Термоводневу обробку можна використовувати як високоефективну технологічну операцію для зміни структури сплаву (наприклад, зменшення розміру зерна, пористості), поліпшення властивостей фасонних відливок і зварних з'єднань, для підготовки структури (водневе пластифікування) перед обробкою тиском.

У поєднанні з гарячим ізостатичним пресуванням характеристики міцності збільшуються на 15…20 %, довговічність при малоцикловій утомі підвищується вдвічі, границя утоми – на 65…80 %.

***6.2.3. Промислові титанові сплави.*** Титанові сплави в порівнянні з технічним титаном мають при достатньо добрій пластичності, високій корозійній стійкості та малій щільності вищу міцність при 20…25 °С і підвищених температурах. Порівняно з берилієм вони більш пластичні й технологічні, менше коштують, безпечні для здоров'я при обробці. Титанові у порівнянні з алюмінієвими і магнієвими сплавами мають вищу питому міцність, жароміцність й корозійну стійкість. Тому титанові сплави отримали широке застосування в авіації, ракетній техніці, суднобудуванні, хімічній та інших галузях промисловості. Їх використовують для обшивки надзвукових літаків, виготовлення деталей конструкцій реактивних авіаційних двигунів (дисків і лопаток комп-

ресора, деталей повітрозабірника та ін.), корпусів ракетних двигунів 2-го і 3-го ступенів, балонів для стислих і зріджених газів, обшивки морських суден, підводних човнів і т. д.

За технологією виготовлення титанові сплави підрозділяють на деформівні й ливарні; за механічними властивостями – на сплави нормальної міцності, високоміцні, жароміцні та підвищеної пластичності; за здатністю змінюватися за допомогою термічної обробки – на зміцнювальні й незміцнювальні термічною обробкою; за структурою у відпаленому стані – на α-, псевдо-α-, (α + β)-, псевдо-β- і β-сплави.

*Деформівні сплави.* Маркування і характеристики найбільш поширених деформівних сплавів наведені в табл. 6.1.

До сплавів з α-структурою належать сплави титану з алюмінієм (наприклад, ВТ5), а також сплави, додатково леговані оловом або цирконієм (наприклад, ВТ5-1). Вони характеризуються середньою міцністю при 20 °С, високими механічними властивостями при кріогенних і підвищених (450…500 °С) температурах. Сплави мають високу термічну стабільність властивостей, гарну зварюваність і задовільну оброблюваність різанням. Міцність зварного шва складає 90 % міцності основного сплаву.

Недоліком сплавів з α-структурою є неможливість зміцнювати їх термічною обробкою і низька технологічна пластичність. Сплави з оловом більш технологічні, але це найдорожчі з α-сплавів. У гарячому стані

***Таблиця 6.1.* Хімічний склад, структура і механічні властивості деяких сплавів титану**

| Сплав | Вміст елементів (решта Ti), % | | | | Структура | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | δ, % | KCU, МДж/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al | V | Mo | Інші | | МПа | | | |
| ВТ5 | 4,5…5,2 | 1,2 | 0,9 | 0,3Zr | α-сплави | 700…950 | 660…850 | 10…15 | 0,3…0,5 |
| ВТ5-1 | 4,3…6,0 | 1,0 | – | 2…3Sn | | 750…950 | 650…850 | 10…15 | 0,45 |
| ОТ4-1 | 1,5…2,5 | – | – | 0,7…2,0Mn | Псевдо - α-сплави | 600…750 | 470…650 | 20…40 | 0,5 |
| ОТ4 | 3,3…5,0 | – | – | 0,8…2,0Mn | | 700…900 | 550…650 | 12…20 | 0,5 |
| ВТ20 | 5,5…7,0 | 0,8…2,5 | 0,5…2,0 | 1,5…2,5Zr | | 950…1150 | 850…1000 | 8 | 0,4…0,5 |
| ВТ6* | 5,3…6,8 | 3,5…5,3 | – | – | (α + β)-сплави | 1100…1150 | 1000…1050 | 14…16 | 0,3 |
| ВТ14* | 3,5…6,3 | 0,9…1,9 | 2,5…3,8 | 0,3Zr | | 1150…1400 | 1080…1300 | 6…10 | – |
| ВТ16* | 1,6…3,8 | 4,0…5,0 | 4,5…5,5 | – | | 1250…1450 | 1100…1200 | 4…6 | 0,4…0,6 |
| ВТ22 | 4,7…5,7 | 4,0…5,5 | 4,0…5,5 | 0,8…1,2Cr 0,8…1,2Fe | | 1100…1250 | – | 9 | 0,4 |

* Властивості цих сплавів наведено після гартування і старіння, інших – у відпаленому стані.

α-сплави кують, прокатують і штампують. Їх постачають у вигляді прутків, сортового прокату, поковок, труб і дроту. Призначені вони для виготовлення деталей, що працюють у широкому діапазоні температур: від кріогенних до 450 °С (ВТ5) і 500 °С (ВТ5-1).

Псевдо-α-сплави мають переважно α-структуру і невелику кількість β-фази (1…5 %) внаслідок додаткового легування β-стабілізаторами: Mn, V, Nb, Mo та ін. Зберігаючи переваги α-сплавів, вони завдяки наявності β-фази мають високу технологічну пластичність. Сплави з низьким вмістом алюмінію (2…3 %) обробляються тиском у холодному стані та лише при виготовленні складних деталей їх нагрівають до 500…700 °С (ОТ4, ОТ4-1). Сплави з великим вмістом алюмінію при обробці тиском потребують підігріву до 600…800 °С. На міцність цих сплавів, крім алюмінію, сприятливо впливають цирконій і кремній. Цирконій, необмежено розчиняючись у α-фазі, підвищує температуру рекристалізації. Крім того, він сприяє збільшенню розчинності β-стабілізаторів у α-фазі, що викликає зростання міцності як при 20 °С, так і при високих температурах. У тих же умовах кремній підвищує міцність у результаті утворення тонкодисперсних силіцидів, важкорозчинних в α-фазі. Тому псевдо-α-сплави з вмістом алюмінію 7…8 %, леговані Zr, Si, Mo, Nb, V (ВТ20), використовують у виробах, що працюють при найбільш високих (серед титанових сплавів) температурах.

Недолік цих сплавів – схильність до водневої крихкості. Водень малорозчинний в α-фазі та присутній у структурі у вигляді гідридів, які знижують пластичність, особливо при повільному навантаженні, та в'язкість сплавів. Допустимий вміст водню в псевдо-α-сплавах коливається в межах 0,005…0,020 %.

Двофазні (α + β)-сплави мають краще поєднання технологічних і механічних властивостей. Вони леговані в основному алюмінієм і β-стабілізаторами. Необхідність легування алюмінієм обумовлена тим, що він значно зміцнює α-фазу при 20 °С і підвищених температурах, тоді як β-стабілізатори в ній малорозчинні й тому істотно не впливають на її властивості. Особливо цінною для цих сплавів є здатність алюмінію збільшувати термічну стабільність β-фази, оскільки евтектоїдоутворюючі β-стабілізатори, які найбільш ефективно зміцнюють сплави, викликають схильність цієї фази до евтектоїдного розпаду. Крім того, алюміній знижує густину (α + β)-сплавів, що дозволяє утримувати її приблизно на рівні титану, незважаючи на наявність елементів з великою густиною: V, Cr, Mo, Fe тощо.

Стійкість β-фази і термічну стабільність сплавів істотно підвищують ізоморфні β-стабілізатори: Mo, V, Nb. На властивості вони впливають по-різному. Як видно з рис. 6.7, сильніше зміцнює Mo, особливо при вмісті його в сплаві більше 4 %, слабше зміцнюють V і Nb, але вони мало знижують пластичність сплавів. Проте найбільше зміцнення досягається при легуванні титану евтектоїдоутворюючими β-стабілізаторами: Fe, Cr, Mn. Тому двофазні промислові сплави містять і ті, й інші β-стабілізатори.

Сплави (α + β) зміцнюються за допомогою термічної обробки – гартування і старіння. У відпаленому і загартованому станах вони мають гарну пластичність, а після старіння – високу міцність при 20…25 °С і підвищених температурах. При цьому, чим більше β-фази міститься в структурі сплаву, тим він міцніше у відпаленому стані, й сильніше зміцнюється при термічній обробці. За структурою після гартування їх поділяють на два класи: мартенситний і перехідний (рис. 6.8).

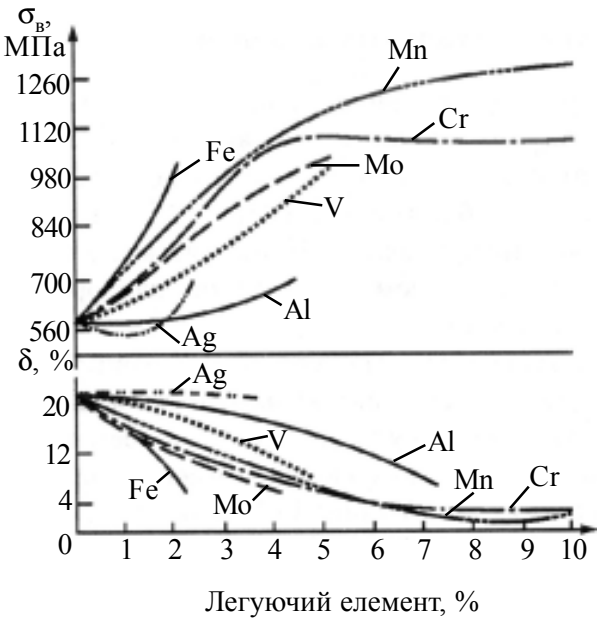



Рис. 6.7. Вплив легуючих елементів на механічні властивості титану

Сплави мартенситного класу менш леговані та в рівноважному стані містять у собі порівняно небагато β-фази (5…25 %). Після гартування вони мають структуру мартенситу α' (або α"). До цього класу належать сплави титану з алюмінієм і ванадієм (ВТ6), високоміцні сплави, додатково леговані молібденом (ВТ14, ВТ16), а також сплави, призначені для роботи при підвищених температурах (ВТ25, ВТ3-1). Сплави перехідного класу більш леговані й відповідно мають більше β-фази після відпалу (25...50 %). Структура і властивості цих сплавів дуже чутливі до коливань хімічного складу. Так, після гартування з β-області можна отримати однофазну β'- або двофазну (α" + β')-структуру. Наявність великої кількості β-фази (наприклад, структура сплаву ВТ22 складається на 50 % з β-фази) забезпечує сплавам перехідного класу найвищу міцність серед (α + β)-сплавів у відпаленому і в загартованому станах: тимчасовий опір сплаву ВТ22 після відпалу має те ж значен-

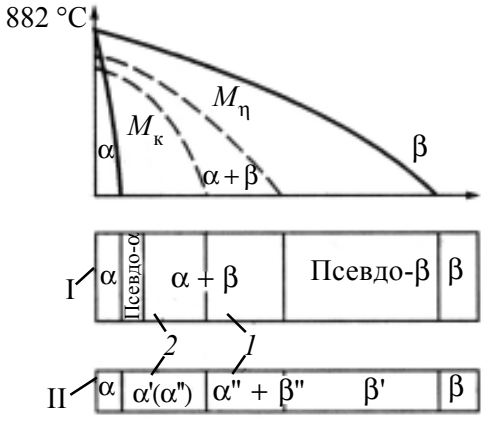



Рис. 6.8. Структура титанових сплавів перехідного (*1*) і мартенситного (*2*) класів у відпаленому (I) та загартованому (II) станах

ня, що у сплаву ВТ6 після гартування і старіння. У сплаву ВТ22 $К_{1c}$ = = 69,5...82,2 МПа·м$^{1/2}$, а у сплаву ВТ6 – 82,2...94,8 МПа·м$^{1/2}$. Це дозволяє застосовувати сплави перехідного класу як у загартованому і постареному, так і у відпаленому станах, що дуже важливо при виготовленні великогабаритних деталей.

Двофазні сплави задовільно зварюються та обробляються різанням. Після зварювання потрібен відпал для підвищення пластичності зварного шва. Термоводнева обробка дає можливість отримати рівноміцні з основним сплавом зварні шви. Сплави ($\alpha + \beta$) менш схильні до водневої крихкості, ніж $\alpha$- і псевдо-$\beta$-сплави, оскільки водень має більшу розчинність у $\beta$-фазі; вони легше куються, штампуються і прокатуються, ніж сплави з $\alpha$-структурою. Їх постачають у вигляді поковок, штампових заготовок, прутків, листів, стрічок.

Однофазні $\beta$-сплави не мають промислового застосування, оскільки для отримання стійкої $\beta$-структури вони повинні бути леговані великою кількістю дорогих, дефіцитних, таких, що мають високу густину, ізоморфних $\beta$-стабілізаторів (V, Mo, Nb, Ta). Такі сплави дорого коштують і мають знижену питому міцність.

Псевдо-$\beta$-сплави (ВТ15) високолеговані в основному $\beta$-стабілізаторами. Сумарна кількість легуючих елементів, як правило, перевищує 20 %. Найчастіше для легування використовують Mo, V, Cr, рідше – Fe, Zr, Sn. Алюміній наявний майже у всіх сплавах, але в невеликих кількостях (близько 3 %). У рівноважному стані сплави мають структуру переважно $\beta$-фази з невеликою кількістю $\alpha$-фази. Після гартування їх структура – метастабільна $\beta'$-фаза. У цьому стані сплави мають гарну пластичність ($\delta = 12…40$ %; $\psi \approx 30…60$ %), легко обробляються тиском, мають порівняно невисоку міцність ($\sigma_в \approx$ $\approx 650…1000$ МПа). Залежно від хімічного складу тимчасовий опір після старіння складає 1300…1800 МПа. У деяких сплавів $\sigma_в$ при старінні підвищується більш ніж в 1,5 рази. Густина цих сплавів знаходиться в інтервалі 4,9…5,1 т/м$^3$. Сплави відрізняються високою питомою міцністю, мають низьку схильність до водневої крихкості, задовільно обробляються різанням; їх недоліки – чутливість до домішок кисню і вуглецю, які викликають зниження пластичності та в'язкості, знижена пластичність зварних швів і низька термічна стабільність.

Найбільшого поширення в промисловості набув сплав ВТ15. Його випускають у вигляді листів, смуг, прутків, поковок. Цей сплав рекомендується для тривалої роботи при температурі до 350 °С.

*Ливарні сплави.* Титанові сплави мають гарні ливарні властивості. Невеликий температурний інтервал кристалізації забезпечує їм високу рідкоплинність і добру густину виливка. Вони мають малу схильність до утворення гарячих тріщин і невелику лінійну усадку (1 %); їх об'ємна усадка складає близько 3 %.

До недоліків ливарних титанових сплавів відносять велику схильність до поглинання газів і високу активність при взаємодії з формувальними ма-

теріалами. Тому їх плавку і розливання проводять у вакуумі або в середовищі нейтральних газів. Для отримання крупних фасонних відливок (до 300…500 кг) використовують чавунні та сталеві форми; дрібні деталі відливають в оболонкові форми, виготовлені із спеціальних сумішей. Для фасонного литва застосовують сплави, аналогічні за хімічним складом деяким деформівним (ВТ5Л, ВТ3-1Л, ВТ14Л), а також спеціальні ливарні сплави.

Ливарні титанові сплави характеризуються нижчими механічними властивостями, ніж ті, що деформуються. Зміцнювальна термічна обробка різко знижує пластичність ливарних сплавів і тому не застосовується.

Перспективним способом підвищення механічних властивостей відливок, особливо для деталей невеликих розмірів і складної форми, є термоводнева обробка. Гарні результати дає поєднання термоводневої обробки з гарячим ізостатичним пресуванням. Така комбінована обробка призводить до значного зниження (більш ніж удвічі) пористості й підвищення механічних властивостей, особливо границі утоми.

*Порошкові сплави.* При виготовленні деталей порошковою технологією використовують порошки технічного титану, а також деяких його сплавів. Механічні властивості порошкових титанових сплавів залежать від багатьох чинників: якості початкових порошків, режимів гарячого компактування, пресування і спікання. Технологічні труднощі обумовлені головним чином активною взаємодією титану при підвищених температурах з домішками проникнення, що утворюють неметалічні проникнення, які знижують механічні властивості порошкових титанових сплавів. Проте сучасні технології, наприклад розпилювання металу у вакуумі, гаряче компактування гранули, гаряче ізостатичне пресування з подальшим вакуумним відпалом, дозволяють отримати напівфабрикати і вироби складної форми високої якості й 100%-у щільність. У цьому випадку порошкові сплави наближаються за міцністю до деформівних сплавів у відпаленому стані. Так, напівфабрикати (прутки, профілі, листи та ін.) зі сплаву ВТ6, що деформується, у відпаленому стані мають $\sigma_в$ = 950…1100 МПа, а у напівфабрикатів з того ж сплаву, але отриманого порошковою технологією із цього сплаву, $\sigma_в$ = 920...950 МПа.

*Сплави на основі інтерметалідів* титану підрозділяються на дві групи: жароміцні та сплави з пам'яттю форми (ефект пам'яті форми).

Жароміцні сплави належать до системи Ti–Al, їх структура складається з $\alpha_2$- і γ-фази ($Ti_3Al$ і TiAl відповідно) (див. рис. 6.4). При малій густині (3,5 т/м$^3$) вони за жароміцністю перевершують усі титанові сплави і багато жароміцних сталей, наближаючись за властивостями до сплавів на основі нікелю.

Ефект пам'яті форми – це здатність сплаву усувати в процесі зворотного мартенситного перетворення деформацію, отриману ним після прямого мартенситного перетворення, тобто у мартенситному стані. Основним сплавом з ефектом пам'яті форми є нікелід титану (TiNi), що має $t_{пл}$ = 1250...1310 °С, ρ = 6,44 т/м$^3$, $E$ = 66,7...72,6 Па, $G$ = 22,5...24,5 ГПа, $\sigma_в$ = 735...970 МПа, $\sigma_{0,2}$ =

= 127...333 МПа, δ = 7...25 %. Ефект пам'яті форми спостерігається у сплавах з термопружним мартенситним перетворенням, а також з оборотною деформацією, найбільша величина якої визначається деформацією ґратки при мартенситних перетвореннях. Ефект пам'яті форми TiNi виникає у вузькому інтервалі температур; він максимальний при стехіометричному складі, відхилення від якого викликає різку зміну температури початку й кінця прямого і зворотного мартенситних перетворень.

При прямому мартенситному перетворенні ($M_{п}$ ~ 60 °С) TiNi змінює складну впорядковану кристалічну ґратку типу CsCl на триклінну ґратку мартенситу. Надана в цьому стані нова форма зразка (деталі) з TiNi зникає при нагріві до температур, що перевищують температуру зворотного мартенситного перетворення (100…120 °С).

Сплави з ефектом пам'яті форми доцільно застосовувати в різних галузях техніки, в яких інші матеріали використовувати неможливо. Наприклад, у космічній техніці для антен, що саморозкриваються, які заздалегідь отримали компактну форму для полегшення доставки на космічний корабель; при установці заклепок, що саморозклепуються, у важкодоступних місцях конструкції; для з'єднувальних муфт трубопроводів, що самоспрацьовуються; для дистанційного ремонту обсадних труб нафтових і газових свердловин; як матеріал виробів, що багато разів змінюють свою форму при нагріві та охолодженні (клапани, важелі та ін.).

# *Частина 4.* НЕМЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ

## 1. ДЕРЕВИНА

### 1.1. Загальні відомості

Основним продуктом лісової промисловості є деревина, яку добувають з лісоповалу через трелювання, вивезення з лісосік з подальшим складуванням та транспортуванням до пунктів переробки.

Деревообробна промисловість виготовляє: пиломатеріали, шпали, фанеру, деревні плити, будівельні вироби, меблі, сірники, тару та іншу продукцію. Усі матеріали, що вироблені з деревини зі збереженням їхньої природної структури і хімічного складу, називаються *лісоматеріалами*. Розрізняють круглі лісоматеріали (колоди, жердини) та оброблені, тобто *пиломатеріали*; останні одержують шляхом розпилювання колод уздовж волокон.

Основа деревообробної промисловості – *лісопильно-стругальне виробництво*, продукцією якого є матеріали, які одержують шляхом поздовжнього розпилювання колод. Найпоширенішою галуззю народного господарства, що використовує деревообробну продукцію, можна назвати целюлозно-паперову промисловість, яка в свою чергу виготовляє целюлозу, деревну масу, папір, картон тощо.

### 1.2. Класифікація пиломатеріалів

Пиломатеріали за рядом класифікаційних ознак поділяються на декілька видів.

1. *За формою та розміром поперечного перерізу* пиломатеріали підрозділяють на обапіл, пластину; четвертину; дво-, три- і чотирикантні бруси; шпали; дошки; бруски; планки, рейки. Короткі дошки і бруски, розміри яких за перерізом та довжиною відповідають або кратні розмірам майбутніх деталей, що виробляються з них, називаються чорновими заготовками й повинні мати припуск на обробку та усушку. В процесі виготовлення пиломатеріалів залишаються шматкові відходи, які потім використовують у будівництві, а також для виготовлення композиційних матеріалів.

2. *За розташуванням у поперечному перерізі колоди* розрізняють дошки радіальні, якщо переріз близький до радіального напрямку, та тангенціальні, якщо він має тангенціальний напрямок. Прийнято вважати дошку радіальною, якщо кут між напрямком волокон на торці та пласті від 90° до 45°. При значеннях кута від 45° до 0° дошку вважають тангенціальною.

3. *За породами дерев* пиломатеріали підрозділяються на хвойні (сосна, ялина, кедр, модрина), м'які листяні (береза, липа, тополя) та тверді листяні (дуб, бук, в'яз, граб).

4. *За характером обробки* розрізняють нестругані пиломатеріали та стругані. Струганим вважається матеріал, хоча б одна зі сторін якого стругана. Такі пиломатеріали можуть бути прямого і фасонного профілів.

5. *За розміром* пиломатеріали поділяються за визначеними стандартами для хвойних та листяних порід.

6. *За якістю деревини* пиломатеріали підрозділяються на сорти. Сортність визначається сукупністю виду деревини та дефектів обробки.

7. *За місцем реалізації* розрізняють пиломатеріали експортні та для внутрішнього споживання.

## 1.3. Основні властивості деревини

***Властивості, які визначають зовнішній вигляд деревини.*** Зовнішній вигляд деревини визначається її кольором, блиском, текстурою та макроструктурою.

*Кольори.* Кольорові відтінки деревини залежать від дубильних, смолистих речовин та барвників, які знаходяться всередині клітин. Деревина порід, які ростуть у різних кліматичних поясах, має різний колір, що також залежить від освітлення. Кольори деревини мають важливе значення при виготовленні меблів, столярних виробів, музичних інструментів. Значно покращити кольори деревини будь-яких порід можна через додаткову обробку їх поверхні. Так, бук піддають пропарюванню, дуб, каштан – протравленню або фарбують спеціальними хімічними речовинами.

*Блиск* – це здатність спрямовано відбивати світловий потік. Блиск деревини залежить від її щільності, кількості, розмірів та розташування серцевинних променів. Особливим блиском відрізняється деревина бука, клена, платана, білої акації, дуба. Блиск може бути посиленим через полірування та лакування.

*Текстура* деревини – це малюнок, який утворюється на перетинах деревини при перерізуванні її волокон, річних шарів та серцевинних променів. Їх ширина визначає текстуру.

*Макроструктура* деревини також залежить від ширини річних шарів, ступеня розшаровування та величини структурних нерівностей.

***Вологість деревини та властивості, які пов'язані з її зміненням.*** *Вологість* деревини – це відношення кількості видаленої вологи до маси дере-

вини в абсолютно сухому стані. Для видалення вологи деревину просушують у сушильній шафі. Однак температура просушування не повинна перевищувати 105 °С, оскільки її підвищення сприяє видаленню смоли з порід хвойних дерев та розкладанню деревина. Розрізняють наступні види вологості і *мокра* (100 %) – тривалий термін деревина знаходилася у воді; *свіжозрубана* (50...100 %); *повітряно-суха* (15...20 %) – тривалий термін знаходилася на повітрі; *кімнатно-суха* (8...12 %); *абсолютно сух*а (0 %).

Для визначення вологості в деревині застосовують ваговий та електричний методи. Ваговий метод оснований на визначенні маси вологого та сухого зразка, а електричний – на вимірюванні електропровідності деревини з різною вологістю. Прилад, який використовують для її визначення, називається електровологоміром.

*Водопоглинання* – здатність деревини внаслідок пористої будови поглинати краплинноріджу вологу. Водопоглинання залежить від породи, температури, розмірів та форми деревини.

*Усушка* – зменшення лінійних розмірів та об'єму деревини при висиханні. Її значення не є однаковим за різними напрямками. При видаленні вологи більше змінюються поперечні розміри у радіальному і тангенціальному напрямках. При тому в тангенціальному напрямку усушка у 1,5–2 рази більше, ніж у радіальному. Усушка вздовж волокон є незначною.

За величиною коефіцієнта об'ємної усушки (КОУ) дерев'яні породи підрозділяють на такі:

*малоусихаючі* (КОУ ≈ 0,40 %) – ялина сибірська, піхта, кедр, тополя біла;

*середньоусихаючі* (КОУ ≈ 0,40...0,47 %) – бук, в'яз, липа, вільха, осика, ясень, тополя чорна;

*сильноусихаючі* (КОУ > 0,47 %) – береза, граб, клен, модрина.

*Внутрішні напруження, короблення, розтріскування.* Причиною виникнення напружень у деревині є нерівномірність розподілу вологи. Спочатку волога випаровується з поверхневих шарів деревини, однак через опір більш вологих внутрішніх шарів поверхневі шари усихають неповністю. Унаслідок цього виникають напруження, які розтягують поверхневі зони та стискають внутрішні. Такі напруження зберігаються й у висушеному матеріалі та є причинами зміни розмірів і форми деталей при механічній обробці деревини.

*Розбухання* – збільшення лінійних розмірів та об'єму деревини при підвищенні вологи. Як і усушка, розбухання є негативною властивістю деревини.

***Щільність деревини.*** Згідно зі стандартними вимогами всі властивості деревини визначаються для вологості 12 %. У деяких випадках використовують термін "умовна щільність деревини". При збільшенні вологості зростає і щільність деревини. Так, наприклад, при вологості 12 % щільність бука становить 670 кг/м$^3$, а при вологості 25 % – 710 кг/м$^3$.

Найбільшу щільність мають деревина самшиту (960 кг/м$^3$), берези залізної (970 кг/м$^3$), саксаулу (1040 кг/м$^3$). Найменше значення характерне для піхти

сибірської (375 кг/м$^3$) та верби білої (415 кг/м$^3$). Щільність сосни, ялини, піхти, кедра, латану, горобини належить діапазону 550...740 кг/м$^3$. Породами з високим значенням щільності (вище 750 кг/м$^3$) є акація біла, береза залізна, саксаул.

***Тепло-, звуко- та електропровідність деревини.*** Через наявність пористості в структурі суха деревина характеризується здатністю до теплоізоляції, її коефіцієнт теплопровідності складає приблизно 0,12…0,41 Вт/(м·К).

Деревина є звукопровідним матеріалом. Звук швидше розповсюджується вздовж волокон, більш повільно – у радіальному напрямі та дуже повільно – у тангенціальному. Звукопровідність деревини та її здатність резонувати, тобто посилювати звук без викривлення тонів, широко використовують при виготовленні музичних інструментів. Найкращою для них є деревина ялини, піхти кавказької та сибірського кедра.

Величина електропровідності сухої деревини невелика, тобто вона є електроізолятором. Електричний опір уздовж волокон значно менший, ніж у поперечному напрямку. Підвищення температури деревини призводить до зменшення електричного опору приблизно удвічі.

До ***технологічних властивостей деревини*** належать здатність до гнуття, зносостійкість, її опірність до розколювання (розділятися на частини вздовж волокон), а також здатність утримувати металеві кріплення (при вбиванні цвяхів у деревину перпендикулярно до волокон вони частково перерізаються та частково згинаються).

## 1.4. Пороки і дефекти деревини

Зміна зовнішнього вигляду деревини, порушення цілісності тканини, правильності будови, які знижують її якість та обмежують можливості використання, називають *пороками*. Пороки деревини механічного походження, які виникають унаслідок заготовки, транспортування, сортування та механічної обробки, називають *дефектами*.

Пороки деревини поділяють на наступні групи: сучки, тріщини, пороки форми ствола та будови деревини, хімічне фарбування, грибні пошкодження, пошкодження комахами, сторонні включення.

Тріщини підрозділяють на метікові, морозні, тріщини усушки, відлупні. *Метікові тріщини* – радіально спрямовані внутрішні тріщини в ядрі або у спілій деревині, які відходять від серцевини та мають великий розмір. *Відлупні тріщини* – тріщини в ядрі або у спілій деревині, які проходять між річними шарами.

До *пороків будови деревини* належать нахил волокон, крень, тягова деревина, завилькуватість, завиток, плямистість, внутрішня заболонь, а також *вічко* – слід сплячих бруньок, які нерозвиті у паросток; *смоляний карман* – порожнина всередині річного шару, яка заповнена смолою; *серцевина* – вузька центральна частина ствола, яка складається з рихлої тканини; *подвійна*

*серцевина* – наявність у сортаменті двох серцевин; *пасинок* – друга вершина, яка залишилася у стволі дерева; *сухобічність* – відмерла ділянка поверхні ствола, що утворюється у зростаючому дереві в місцях пошкоджень; *прорість* – обросла деревиною ділянка поверхні ствола з відмерлою тканиною та тріщина, яка відходить від неї; *рак* – рана, яка виникає на поверхні ствола зростаючого дерева внаслідок діяльності паразитних грибків та бактерій; *засмолок* – ділянка деревини, яка багато покрита смолою; *удавне ядро* – являє собою темне фарбування різних відтінків; *водошар* – ділянка ядра або спілої деревини, яка має ненормальне темне фарбування, що з'явилося у зростаючому дереві внаслідок підвищеної вологості.

*Хімічне фарбування* являє собою ненормальне фарбування, яке виникає у зрубаному дереві в результаті хімічних та біологічних процесів. Здебільшого це є наслідком окиснення дубильних речовин. *Продубина* – червоно-коричневе або бурого кольору фарбування підкіркових шарів деревини, яка багата на дубильні речовини. *Дубильні підтоки* являють собою бурі плями на поверхні тих порід, деревина яких багата на дубильні речовини. *Жовтизна* – світло-жовте фарбування деревини хвойних порід, яке виникає при її інтенсивному сушінні.

Знання дефектів та пороків деревини є дуже важливими для фахівців будівельної та меблевої промисловості, оскільки саме від їх наявності залежить застосування одного чи іншого сорту дерева та вартість виробів.

## 1.5. Основні продукти деревообробної та целюлозно-паперової промисловості

Основними продуктами деревообробної промисловості є виробництво шпону та фанери.

*Шпон* (нім. Spon – стружка, щепа) являє собою тонкі листи деревини, які отримують з використанням лущильних, дерево- та шпоностругальних або фанеропильних верстатів. Лущений шпон широко застосовується у меблевих технологіях, для виробництва паркету, підлогових плит і фанери. Його товарна вологість повинна знаходитися у межах 8 ± 2 %. Шпон виготовляють з деревини берези, вільхи, клена, ясена, ільми, дуба, бука, липи, осики, тополі, ялини, сосни. Він є самостійною товарною продукцією, яка забезпечує більш раціональне використання сировини, ніж застосування деревини в наступних галузях:

у *виробництві тари* – для виготовлення ящичних дощечок (товщина шпону 4...8 мм), що приводить до економії розхідних матеріалів на 60 % порівняно з розпилом деревини;

у *сірниковому виробництві* – для виготовлення сірникової соломки. Основною породою деревини для виробництва сірників є осика; до якості шпону висуваються достатньо високі вимоги: стабільна товщина (1,65...2,30 мм) та гладка поверхня;

у *виробництві олівців* – для одержання олівцевої дощечки товщиною 6 мм. Основною породою для цього є кедрова сосна. При застосуванні шпону корисний вихід становить 28...31 %, а при випилюванні – 15 %;

у *виробництві паркетних дошок* – для виготовлення планок лицьового покриття. Порівняно з випилюванням розхід деревини на 1 м$^2$ знижується навіть у 3 рази.

Три та більше склеєних між собою листів шпону називають *фанерою*. Технологія виробництва фанери основана на анізотропії механічних властивостей деревини: значення опору до злому є різними у різних напрямках деревини. Тому при одержанні фанери листи шпону склеюють перпендикулярно волокнам один одного. У результаті отримують монолітний та міцний у всіх напрямках матеріал. Високі показники міцності фанери у всіх напрямках при низькій щільності та можливості виробництва великих за площею листів дають можливість виготовляти вироби з фанери різної конфігурації та застосовувати її як конструкційний матеріал у меблевому виробництві, авіаційній промисловості, при виготовленні тари тощо.

Сучасна господарська діяльність неможлива без використання продукції целюлозно-паперової промисловості, яка випускає такі необхідні речі, як папір та картон. Для виробництва паперу та картону застосовуються в основному волокнисті напівфабрикати різноманітних порід деревини і недеревної рослинної сировини. Останнім часом стали застосовувати синтетичні, мінеральні та інші волокна.

*Целюлозні волокна* – головний складовий компонент рослинних клітин; вони мають дуже цінні властивості для виробництва паперу. Ці волокна добре набухають у воді, вони здатні розділятися на більш дрібні, мають високу міцність і стійкість до впливу температури та інших речовин, легко диспергуються у воді й утворюють тривалий міжволоконний зв'язок між собою в аркуші паперу. Штучні волокна таких властивостей не мають. Найбільш цінними є волокна, які отримують з хвойних порід дерева. Вони мають довгі волокна (0,5…4,5 мм), а їх ширина становить 0,03…0,04 мм. Волокнисті напівфабрикати з листяних порід мають більш короткі волокна, які, крім того, є менш однорідними за своєю анатомічною будовою. На сьогодні основними волокнистими напівфабрикатами є клітковина з хвойних та листяних порід дерева, деревна маса, напівцелюлоза, макулатура, ганчіркова напівмаса, синтетичні та мінеральні волокна.

Існують чотири основних способи одержання паперу: сульфатний, або крафт-процес, сульфітний, напівхімічний та содовий процеси, з яких найбільш розповсюдженими є сульфатний та сульфітний. Однак усі вони мають загальні технологічні етапи, які полягають у розмелі напівфабрикатів, перед яким волокна попередньо набухають у гідророзбризкувачах і піддаються змішуванню з барвниками та іншими речовинами, утворюючи відповідну паперову масу; обробці паперової маси на переробній машині; очищенні від вузликів та сторонніх включень; подачі через спеціальні потокорозподільники

в напірне устаткування; вилученні основної частини рідини, відливанні паперового полотна, яке після цього піддається пресуванню, сушінню, охолодженню, машинній обробці та намотці. Далі готовий папір розрізається на рулони заданого формату, його упаковують та направляють на склад готової продукції.

Виробництво паперової продукції є складним процесом з великим розходом сировини та енергоресурсів, тому потребує розробок і впровадження відповідних екологічних заходів.

## 1.6. Використання деревини в процесах виготовлення композиційних матеріалів

Відходи деревообробної промисловості – стружку, тирси – застосовують у виробничих процесах отримання КМ, які в свою чергу знайшли широке використання при виготовленні меблів, будівельних матеріалів та конструкцій, упаковок, фільтрів для води і хімічних речовин.

Найбільш розповсюдженими у народному господарстві та побуті КМ на основі деревини є деревно-стругальні плити (ДСП), деревно-волокнисті плити (ДВП) та їх різновид – МДФ (Medium Density Fiberboad).

*Деревно-стругальні плити* виготовляють шляхом гарячого пресування крупнодисперсної стружки, яку отримують з відходів деревообробки, та введення до складу термореактивної смоли, а також гідрофобних речовин, антисептичних та інших домішок, завдяки яким ДСП набуває особливої міцності та довговічності.

*Деревно-волокнисті плити* являють собою листовий матеріал, який виготовляють у результаті гарячого пресування маси з деревних волокон, що сформовані у вигляді килима. Волокна отримують через пропарювання та розмел деревної сировини. Як сировину застосовують відходи лісопильної та деревообробної промисловості, технологічну щепу та дров'яну деревину. Для поліпшення експлуатаційних властивостей до маси додають зміцнювальні речовини, наприклад синтетичні смоли, гідрофобізатори (парафін, церезин), антисептики та ін.

*Деревно-волокнисті плити середньої щільності* (*МДФ*) – це ДВП середньої щільності; являють собою плитний матеріал, що виготовлено з висушених деревних волокон, які в свою чергу оброблені за допомогою синтетичного зв'язуючого та сформовані у вигляді килима, з наступним гарячим пресуванням і шліфуванням. Плити МДФ були розроблені в результаті подальшого розвитку технологій виготовлення ДВП. Порівняно з деревно-волокнистими плитами* щільність МДФ становить 700...870 кг/м$^3$. Вони також повинні бути вологостійкими та стійкими до механічної дії, зберігати форму при температурних коливаннях. Плити МДФ облицьовують натуральним або синтетичним шпоном, папером, масляною плівкою або плівкою з полі-

*Щільність ДВП становить 800…1000 кг/м$^3$.

вінілхлориду, а також ламінатом (КМ, який складається з деяких шарів плівок, що просочені високоміцними смолами, загальною товщиною 0,2...0,4 мм).

Однак є можливим одержання КМ з відходів та низькоякісної деревини без додавання токсичних зв'язуючих смол. Такі матеріали характеризуються санітарно-гігієнічними властивостями, подібними до деревини, але містять у собі на 5...7 % менше вологи та мають високі характеристики міцності. Технологічний процес отримання цих КМ включає здрібнення, фракціонування, нагрівання до температури 150 °С з наступним зволожуванням та термохімічною обробкою, високотемпературне пресування, яке здійснюється при 180 °С, та виконання додаткової обробки за необхідністю.

Відходи деревини використовуються також для одержання перспективних видів карбідної кераміки, галузі застосування якої поширені від фільтрів для води до ракетної техніки. Технології отримання таких видів кераміки основані на піролізі суміші, яка складається з тирсів та в'яжучих речовин. Саме цей процес дозволяє перетворювати деревину на деревне вугілля та являє собою чистий вуглець, до якого далі додають сполуки карбону, розплави деяких солей. Отримана кераміка зберігає елементи мікроструктури та деякі властивості деревини. Крім того, така технологія характеризується низькою енергоємністю, що є достатньо актуальним.

Виробництво КМ із відходів деревини не тільки дозволяє створювати екологічні матеріали із цінними властивостями, але й вирішувати проблему утилізації стружки та тирсів, яке є необхідним для більшості сучасних підприємств.

## 2. КАМІННЯ

### 2.1. Загальні відомості

Здавна природне каміння використовувалося лише у будівництві та для виготовлення ювелірних прикрас, але вже на початку XIX ст. починається епоха застосування алмазів у виробничих процесах. Використання алмазного інструмента істотно підвищує чистоту обробки деталей, при цьому продуктивність праці збільшується в середньому на 50 %. У галузях промисловості використовують алмази, які є непридатними для огранування: непрозорі, з наявністю багатьох включень, тріщинами, у тому числі алмазне кришиво. Єдиної класифікації технічних алмазів не існує, оскільки кожна галузь промисловості висуває свої вимоги до їх сортування.

Алмазний інструмент широко застосовується для буріння гірничих порід та механічної обробки найрізноманітніших матеріалів: чорних та кольорових металів, твердих сплавів, скла, каучуку, пластмас тощо. Використання саме алмазних різців та свердел дає великий економічний ефект порівняно із твердосплавним інструментом.

З 50-х років XX ст. вчені стали використовувати оптичні властивості

алмазів та іншого дорогоцінного каміння в ядерній та атомній техніці. Природне та синтетичне каміння знайшло своє застосування при виробництві годинникових та інших точних механізмів у приладобудуванні, оптиці, електронній техніці, радіотехнічній промисловості тощо. Використання каміння в напівпровідниковій, вимірювальної техніці та оптичних приладах, у тому числі навігаційних суднових приладах, є достатньо ефективним, оскільки такі прилади можуть працювати у різних умовах, включаючи області низьких та високих температур, сильні електромагнітні та гравітаційні поля, агресивні середовища тощо.

## 2.2. Особливості будови кам'яних матеріалів. Класифікація каміння

За своєю структурою природне каміння поділяється на кристалічне й аморфне.

Кристалічне каміння має гладкі кристалічні грані. У невеликих кристалах вони є оптично плоскими та дають чітке відбиття, у більш великих кристалів часто бувають не такими досконалими, та відбивна здатність у них характеризується меншою чіткістю. На рис. 2.1 схематично наведені кристали гранату, цирконію, ортоклазу, аксиніту, турмаліну, кварцу та інших мінералів.

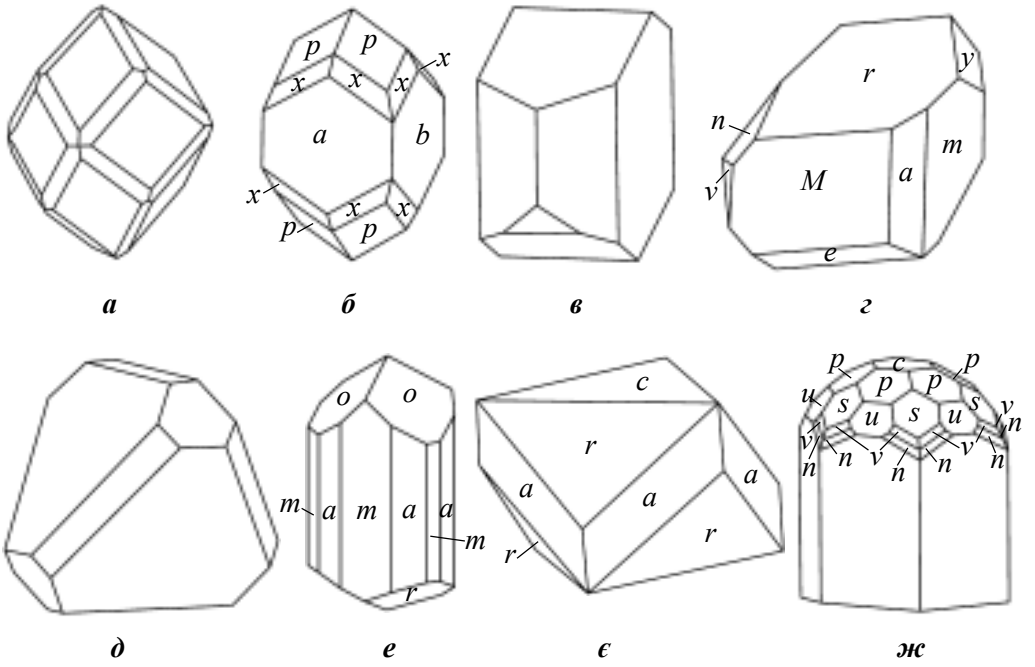



Рис. 2.1. Кристали:

***а*** – гранату; ***б*** – циркону; ***в*** – ортоклазу; ***г*** – аксиніту; ***д*** – цинкової обманки; ***е*** – турмаліну; ***є*** – рубіну; ***ж*** – вершина кристала берилу

Кристали каміння групуються у сингонії (системи), які легко визначити за характерними для них елементами симетрії. Прийнято розрізняти сім таких сингоній:

*триклінна* включає у себе всі кристали, які не мають ні осей, ні площин симетрії (мінерали – родоніт, плагіоклаз, мікроклін, кіаніт);

*моноклінна* – всі кристали, які мають одну подвійну вісь або одну площину симетрії (мінерали – малахіт, нефрит, діопсид, гіпс);

*ромбічна* – всі кристали, які мають три взаємно перпендикулярні подвійні осі або їх еквіваленти (мінерали – дамбурит, топаз, хризоберил, марказит);

*тригональна* – всі кристали, які мають одну потрійну вісь (мінерали – гематит, кальцит, кварц, корунд, турмалін);

*гексагональна* – всі кристали, які мають одну гексагональну вісь, тобто вісь 6-го порядку (апатит, берил, пейнит, тафеїт);

*тетрагональна* – всі кристали, які мають одну тетрагональну вісь, тобто вісь 4-го порядку (циркон, каситерит, рутил, анатаз);

*кубічна* (правильна, ізометрична) – всі кристали, які мають чотири потрійні та три четверні осі (алмаз, гранат, флюорит тощо). Потрійні осі є паралельними діагоналям куба та нахилені одна до іншої під кутом 70° 32′.

Усі фізичні та механічні властивості каміння обумовлені кристалічною будовою і хімічним складом.

До *аморфних* видів природного каміння відносять гагат, обсидіан, гірський кришталь (кварцове скло), опал, тектоніт, циркон (метаміктний).

За *походженням* природне каміння підрозділяється на *мінерали* та *органогенні* матеріали, представниками яких є перли, корали, гагати, слонова кістка та різновиди смол, до яких належать янтар ($C_{10}H_{16}O$), дамар, копал, шелак.

За *хімічним складом* каміння підрозділяють на самородні елементи (алмаз), галоїди (флюорит), сульфіди (марказит, пірит, цинкова обманка), окисли (гематит, кварц, корунд, опал, рутил, халцедон, шпінель), карбонати (лазурит, кальцит, малахіт, родохрозит тощо), силікати (аксиніт, берил, групи гранатів, данбурит, жадеїт, нефрит, родоніт, топаз, циркон), сульфати, борати, сульфіти, до яких відносять апатит, гіпс, бірюзу, лазурит.

До головних видів дорогоцінного каміння належать такі: алмаз, корунд, берил, топаз, шпінель, сімейство гранатів, турмалін, хризоліт, циркон, хризоберил, кварц, опал, сімейство польових шпатів. До декоративних видів каміння відносять халцедон, жад, ляпіс-лазур, бірюзу тощо.

## 2.3. Природне каміння: властивості, застосування в техніці

До головних фізико-механічних властивостей природного каміння належать блиск, щільність, твердість, міцність і спайність. Однак практичне значення мають оптичні властивості каміння, які є важливими при використанні в оптиці, електроніці, приладобудуванні, а також при виготовленні ювелірних виробів.

*Колір та блиск.* Колір є найменш надійною характеристикою при діагностиці каміння. Колір багатьох видів можна змінювати, а також видаляти через нагрівання. Так, наприклад, змінити колір жовтого топазу на рожевий, який зустрічається у природі дуже рідко, можна шляхом повільного нагрівання та поступового охолодження; деякі циркони, що оброблені аналогічним чином, мають вигляд діамантів, фіолетовий кварц (аметист) при нагріванні стає помаранчевим, берил із блідо-зеленого – блакитним. Причина цього явища полягає у стійкій перебудові атомів барвного агента. Здебільшого нагрівання послаблює забарвлення. Змінити колір природного каміння можна шляхом радіоактивної дії: алмаз набуває зеленого кольору, який потім переходить у коричневий, безкольорові корунд та кварц також стають блідо-коричневими. На колір деякого дорогоцінного каміння впливає радіоактивне випромінювання, якщо воно знаходиться біля радіоактивної речовини або оброблено в ядерному реакторі. Опромінювання рентгенівськими променями має тимчасову дію, через деякий час ефект зміни кольору зникає.

Розрізняють п'ять видів блиску каміння: алмазний, скляний, смоляний, перламутровий та шовковистий.

*Питома вага* або *щільність* каміння є основним показником, за яким здійснюється його діагностика. Саме щільність є характеристикою, яка знаходиться для кожного різновиду в достатньо вузькому постійному діапазоні. Різниця у щільності видів каміння обумовлюється різними атомними масами складових його елементів, величиною атомів та іонів й особливостями щільності його пакування. Найбільш високою щільністю характеризуються такі мінерали, як оксид олова, каситерит (його питома вага складає 7,0…6,8), а найменшою – янтар (1,05…1,09). Цей інформативний показник є відносною величиною, визначається шляхом зважування на вагах з високою точністю, гідростатичного зважування, у тому числі з використанням важких речовин, пікнометричним методом. Його прийнято визначати як безрозмірну величину.

Стандартною одиницею маси на міжнародному ринку є метричний карат, який відповідає 200 мг, однак для перлин використовується інша одиниця маси – гран, яка відповідає 1/4 карату або 50 мг.

*Твердість* теж є достатньо постійним і надійним показником, який використовують для діагностики мінералів та оцінюють методом шкрябання за шкалою Мооса*. За цією шкалою каміння розташовано у наступному порядку:

1) тальк;
2) гіпс;
3) кальцит;
4) флюорит;
5) апатит;
6) польовий шпат;
7) кварц;
8) топаз;
9) корунд;
10) алмаз.

*Фрідріх Моос розробив цю шкалу на початку XIX ст.

Твердість алмазу, найтвердішого з усіх речовин, оцінюється у 10 балів. Кожний мінерал цієї шкали шкрябає попередній мінерал та у свою чергу шкрябається наступним. Кварц із твердістю 7 за шкалою Мооса є границею між твердими та м'якими видами каміння.

*Міцність*. На відміну від твердості в'язкість мінералу визначається його опором до розколюваності. Саме поєднання твердості та в'язкості обумовлює міцність каміння, яка залежить від сил зчеплення, тобто взаємного притягання іонів у кристалічній структурі. Довговічність експлуатації каміння визначається його міцністю та стійкістю до хімічної дії.

*Спайність* – це здатність мінералу розчіплятися або розколюватися вздовж одного або декількох напрямків, які відповідають найбільш слабким міжатомним зв'язкам у структурі. Площини спайності звичайно є паралельними можливим граням кристалів і часто розпізнаються за ступінчастими відколами або паралельними тріщинами всередині кристалу.

Поширення застосування галузей природного каміння безпосередньо пов'язано з іншими властивостями: подвійним світлозаломленням, люмінесценцією, п'єзоелектричними властивостями тощо.

## 2.4. Синтетичне каміння: класифікація, новітні методи отримання, застосування в техніці

Синтетичне каміння являє собою штучні кристали, що отримані хімічними та фізичними методами, які мають такі ж властивості, як і їх природні аналоги (табл. 2.1). Штучне каміння підрозділяють на три основні групи. Першу групу складає синтетичне каміння, яке має природні аналоги: корунди (рубін і сапфір), шпінель, рутил, алмаз, ізумруд, кварц, олександрит, опал, бірюзу. Другу групу складають синтетичні матеріали, які не мають природних аналогів. До них відносять титанат стронцію (фабуліт), ніобат літію, ітрієво-алюмінієвий гранат, фіаніт. До третьої групи належить імітація ювелірних видів каміння.

Основними методами одержання синтетичного каміння є гідротермальний синтез, плавлення з додаванням флюсу, способи Вернейля та Чохральського, які полягають у спрямованій кристалізації з розплавленої речовини при охолодженні. Саме ці методи є підґрунтям для створення новітніх технологій. Найменш поширеними способами є сублімація парів речовин та осадження речовини з розчину.

Синтетичне каміння широко застосовують для виготовлення ювелірних виробів, а також в електроніці та електротехніці, атомній та ядерній енергетиці, ракетній техніці, при створенні оптичних та вимірювальних приладів тощо.

*Таблиця 2.1.* **Основні властивості різновидів синтетичного каміння**

| Назва | Хімічна формула | Показник заломлення | Твердість* | Питома вага | Методи синтезу |
|---|---|---|---|---|---|
| Алмаз | C | 2,417 | 10 | 3,52 | Високого тиску і температур |
| Корунд (рубін, сапфір) | $Al_2O_3$ | 1,459…1,780 | 9 | 3,99…4,01 | Вернейля, Чохральського, горизонтально спрямованої кристалізації |
| Ітрієво-алюмінієвий гранат | $Y_3O_5O_{12}$ | 1,834 | 6,5 | 4,57…7,09 | Вернейля, Чохральського, горизонтально спрямованої кристалізації, плавлення з додаванням флюсу |
| Шпінель | $MgAl_2O_4$ | 1,728 | 8 | 3,63 | |
| Ізумруд | $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ | 1,56…1,59 | 7,5…8,0 | 2,64…2,69 | Гідротермальний |
| Кварц | $SiO_2$ | 4,544…1,553 | 7 | 2,65 | |
| Фіаніт | $(Zr_9Hf)O_2$ | 2,10…2,20 | 7,5…8,0 | 6…10 | Розплавлення |
| Рутил | $TiO_2$ | 2,61…2,90 | 6,0…6,5 | 4,25…4,32 | Вернейля |
| Ніобіт літію | $LiNbO_3$ | 2,20…2,30 | 5,5 | 4,64 | Розплавлення, Чохральського |

* За шкалою Мооса.

## 2.5. Методи дослідження та діагностика каміння

Здавна для перевірки оригінальності каміння застосовували напилок, тепер існує багато наукових методів, серед яких найбільш широко використовуються наступні:

*рентгеноспектральний мікроаналіз* (мікрозонд) – для проведення точного хімічного аналізу в локальній області (точці) без руйнування речовини, а також для діагностики дорогоцінного каміння та його імітацій;

*рентгеноструктурний аналіз* (монокристальний) – для визначення структури кристалічної речовини каміння та розподілу в його структурі різних домішок;

*романівська спектроскопія* (спектри комбінаційного розсіювання) – для визначення речовини, а також складу включень, які не знаходяться на поверхні каміння. Метод не потребує пошкодження об'єкта;

*електронний парамагнітний резонанс* (ЕПР-спектроскопія) – для визначення оригінальності природного каміння з точністю до його родовища, а синтетичного – з точністю до методу синтезу, а також для вивчення пофарбування мінералів;

*оптична спектроскопія* (інфрачервона, видима та ультрафіолетова області) – для вивчення складу дорогоцінних видів каміння та його пофарбування;

*люмінесцентна спектрофотометрія* (з різними способами збудження люмінесценції) – для вивчення природи пофарбування та розрізнення природного пофарбування каміння і штучно зміненого);

*електронна мікроскопія високого розрізнення* – для вивчення структури каміння на мікрорівнях.

# 3. СКЛО

## 3.1. Загальні відомості

Скло є найбільш розповсюдженим у техніці та народному господарстві неметалевим матеріалом. Серед важливих галузей його застосування є будівництво, приладобудування, оптика, світло- та електротехніка, радіоелектроніка, атомна енергетика, хімічна промисловість.

## 3.2. Особливості структури та властивості скляних матеріалів

***Структура.*** Скло являє собою ізотропне тверде тіло, яке одержано через переохолодження розплаву компонентів, серед яких є склоутворювальні елементи. Найпростішим силікатним матеріалом є чисте кварцове скло $SiO_4$ (рис. 3.1,***а***), що складається з неупорядковано розташованих тетраедрів. У багатокомпонентних видах скла їх структура значно змінюється. Так, у простих лужних силікатних видах змінюється відношення кількості атомів кисню до кількості атомів кремнію. У $SiO_2$ відношення O:Si = 2, тому кожний атом кисню повинен брати участь у створюванні двох кремнієво-кисневих тетраедрів, які будуть зв'язані у тривимірно просторову ґратку. Типовим представником цих речовин є силікатне скло. При введенні лужного оксиду, наприклад, $Na_2O$ іони $Na^+$ заповнюють порожнини, які є в ґратці (див. рис. 3.1).

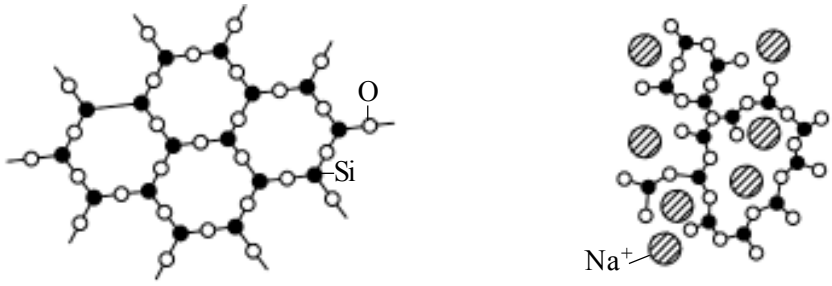
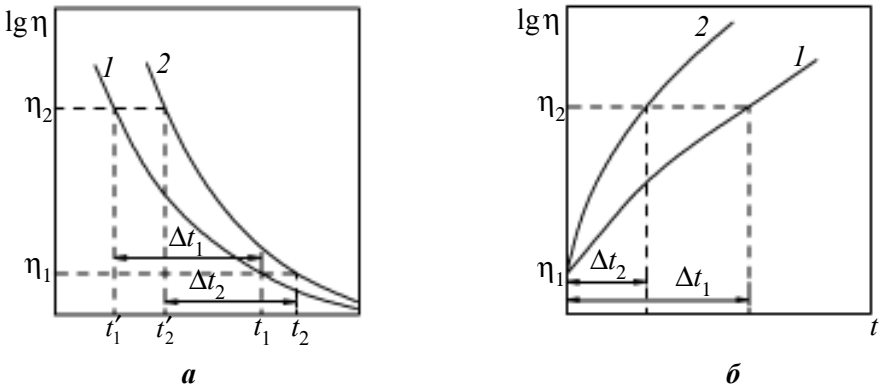



Рис. 3.1. Структура кварцового (***а***) та натрієвого (***б***) скла

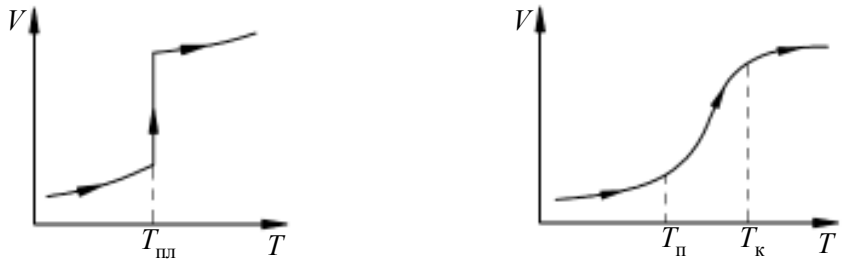
При нормальній температурі скло є твердим матеріалом, а при високій – м'яким, навіть рідким. У більшості випадків воно є аморфним матеріалом, який не характеризується регулярною внутрішньою структурою. Скло не має визначеної точки затвердіння, але при охолодженні його в'язкість збільшується таким чином ($10^{14}$...$10^{15}$ Па·с), що воно стає твердим та навіть крихким. У залежності від довжини температурного діапазону, в якому в'язкість змінює свій порядок від $10^7$ до $10^{14}$ Па·с, його види підрозділяють на "довгі" та "короткі" (рис. 3.2). Саме цей інтервал ураховують при технологічних процесах формування скляних виробів.




***а*** ***б***

Рис. 3.2. Зміна в'язкості різних видів скла:
***а*** – при підвищенні температури; ***б*** – при твердінні; *1*, *2* – відповідно "довге" та "коротке" скло

Коли розплав при охолодженні кристалізується, то його властивості різко змінюються (рис. 3.3). При більш швидкому охолодженні розплав оксидів можна перевести у склоподібний стан, при якому не утворюється кристалічна структура. У цьому випадку властивості речовини змінюються зі зменшенням температури поступово.




***а*** ***б***

Рис. 3.3. Зміна об'єму *V* кристалічного (***а***) й аморфного (***б***) скла протягом нагрівання:
$T_{пл}$ – температура плавлення кристалічного матеріалу; $T_п$ і $T_к$ – температури відповідно початку та кінця кристалізації

Хоча склоподібні речовини являють собою переохолоджену рідину, яка в процесі затвердіння не утворює кристалів, однак протягом великого проміжку часу аморфні речовини можуть дуже тривало перебудовувати свою структуру та перетворюватися на кристалічні. До кристалізації найбільш схильні такі види скла, які в значному об'ємі містять у собі оксиди кальцію, барію, цинку. Наявність у складі оксидів магнію, алюмінію і лужних металів зменшують схильність скла до кристалізації.

Скло також має здатність переходити при визначених умовах у більш стабільний кристалічний стан. Процес кристалізації скла прийнято називати *розсклуванням*, яке звичайно відбувається в діапазоні температур 820…1320 °С. Цей процес можна попередити через підбір відповідного хімічного складу та врахування швидкості кристалізації. Перехід скла з аморфного у кристалічний стан, як правило, пов'язаний з об'ємними ефектами, тому в зоні з'єднання скла з іншими речовинами (наприклад, у зоні зварних або паяних з'єднань скла з металами) з'являються значні напруження, які можуть призвести до втрати механічної міцності та герметичності з'єднання.

Слід відмітити, що схильність до кристалізації широко використовують у техніці для створення спеціальної групи матеріалів, які отримали назву *ситалів*. Для цього підбирають необхідний склад скла і вводять до нього штучні каталізатори, які виконують функцію центрів кристалізації, потім за визначеною схемою проводять термічну обробку. В результаті отримують матеріал з дрібнозернистою кристалічною структурою, яка порівняно з вихідною аморфною структурою скла характеризується більш високими фізичними та хімічними властивостями.

***Властивості скла.*** Комплекс властивостей скла визначається його хімічним складом, структурою, а також станом поверхні. У свою чергу структура виробу залежить від умов охолодження скла. Найбільш важливими властивостями скла є його прозорість, непроникність для газів та рідини, достатня міцність. Головною властивістю скла є його здатність поступово та безперервно змінювати в'язкість у визначеному інтервалі температур. Саме в'язкість скла та поверхневий натяг (0,20…0,35 Н/м) лежать в основі переробки скломаси у виріб. Скло являє собою матеріал з необмеженими технологічними властивостями: з нього виливають і штампують масивні вироби, витягують листи, виробляють штапельні та безперервні волокна, видувають порожні вироби, наносять плівки на метали. Вироби складної форми збирають із частин, використовуючи при цьому легкість адгезійного зчеплення у гарячому стані. Більшість технологічних процесів переробки скла легко автоматизується.

Скло є діелектриком. За механічними властивостями воно від інших матеріалів відрізняється високою твердістю та крихкістю. Найміцнішим є кварцове скло, найбільш однорідне за складом та структурою. Чим більше лужних оксидів $Me_2O$ містить у собі скло, тим нижче його міцність; теоретична

міцність є достатньо високою ($\sigma_в$ = 15…40 ГПа). У масивних виробах скло є крихким матеріалом, при розтягуванні воно деформується лише на 1…2 %, а далі наступає крихке руйнування. Опір до ударів є дуже малим ($K_C$ = 1,5…2,5 кДж/м$^2$), але воно має високу твердість (4000…1000 HV). При розтягуванні або згинанні скло крихко руйнується під дією невеликих напружень ($\sigma_и$ = 50…90 МПа). Знижена міцність пояснюється впливом мікротріщин, які сконцентровані на поверхневому шарі. Найбільш небезпечними є розтягальні напруження: коли вони перевищують границю міцності здійснюється руйнування скла.

У більшості випадків скло є достатньо стійким у воді та водних розчинах, не взаємодіє з органічними рідинами. Проте під дією вологості міцність лужного скла зменшується навіть удвічі, оскільки вода вилуговує скло, при цьому утворюються лужні розчини, які сприяють збільшенню мікротріщин у поверхневому шарі. Адсорбція парів води на поверхні виробів знижує опірність до втоми. Однак вода мало впливає на міцність кварцового та малолужного скла.

Важливою характеристикою скла є його термостійкість – здатність протистояти різким теплозмінам без руйнування, що безпосередньо залежить від коефіцієнта термічного розширення (КТР). Для більшості видів скла КТР лежить у межах від $6\cdot10^{-6}$ до $9\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, а теплопровідність $\lambda$ приблизно становить 20 Вт/(м·К). Коефіцієнт термічного розширення є також важливою характеристикою для оцінки здатності видів скла утворювати нерознімні з'єднання або працювати у складі конструкцій з різних матеріалів. Електровакуумне скло витримує перепад температур від 100 до 230 К. Найменша термостійкість спостерігається у легкоплавких видів скла, найбільша – у тугоплавких, наприклад кварцове скло здатне витримувати теплозміни до 1000 К. Слід відмітити, що термостійкість є прямо пропорційною механічній міцності скла та зворотно пропорційною КТР, а також залежить від розміру і форми деталей, дефектів у склі й величини залишкових напружень. При різкому нагріванні або охолодженні в поверхні скла утворюються напруження, які призводять до його руйнування, особливо протягом охолодження: порівняно безпечним є перепад температур від 90 до 170 К.

Оптичні властивості скла характеризуються світлопропусканням, показниками заломлення та дисперсій (тобто залежністю показника заломлення від довжини хвилі випромінювання). Показник заломлення зменшується при збільшенні довжини хвилі. Проходження світла через скло супроводжується відбиванням його від поверхні та поглинанням у склі. Максимальне проходження досягається у випадках використання гладких полірованих поверхонь скла. Заміна полірованої поверхні на матову перетворює дзеркальне відбивання у дифузійне та вдвічі зменшує проникнення світла. Кристалізація, залишкові напруження, дефекти, які розташовані в об'ємі скла, знижують прозорість та інші оптичні параметри скла.

### 3.3. Класифікація скла. Застосування в техніці

За хімічним складом скло класифікують на *силікатне*, в якому основним компонентом є $SiO_2$, *алюмосилікатне* (основні компоненти: $Al_2O_3$, $SiO_2$), *боросилікатне* ($B_2O_3$, $SiO_2$), *бороалюмосилікатне* ($B_2O_3$, $SiO_2$, $Al_2O_3$), *алюмофосфатне* ($Al_2O_3$, $SiO_2$, $P_2O_5$), *бороалюмофосфатне* ($B_2O_3$, $P_2O_5$, $Al_2O_3$), *халькогінідне* ($As_2S_3$, $As_2Se_3$, $As_2Te_3$, $Sb_2Se_3$) та *галогенідне*, основним компонентом якого є $BeF_2$.

За технічним призначенням скло підрозділяють за галузями його використання. Виділяють декілька видів скла для виготовлення оптики та світлотехнічних виробів. *Оптичне* використовують для виробництва оптичного інструмента. Цей вид скла повинен характеризуватися комплексом оптичних властивостей: показником заломлення та дисперсією світлових променів. Із *світлотехнічного* виробляють світлотехнічну апаратуру й арматуру. Цей вид скляних матеріалів повинен мати світлорозсіювальну здатність, світлопропускання. *Вибірно-прозоре* призначено для виробництва спеціальних ламп: ртутних інфрачервоних, електронно-променевих, світлофільтрів, при виготовленні апаратури для вимірювання радіохвиль (скло повинне характеризуватися підвищеною пропускною здатністю, поглинанням електромагнітних хвиль і радіоактивних випромінювань).

В атомній техніці використовуються наступні види скла: *радіаційно стійке* – для виготовлення спеціальної апаратури, яка експлуатується в умовах радіаційного опромінювання (повинне мати стабільні оптичні, магнітні, фізико-хімічні властивості під дією іонізованих та радіаційних випромінювань); *радіаційно-дозиметричне* – для виробництва захисних дозиметрів або індикаторів, лічильників (повинне характеризуватися здатністю змінювати оптичну щільність в умовах випромінювання).

*Зміцнене* скло застосовують для виготовлення конструктивних або монтажних елементів, які експлуатуються в умовах механічного навантаження (повинне мати високі показники мікротвердості, модуля пружності при статичних або динамічних навантаженнях). Для зміцнення скляних матеріалів використовують спеціальні методи: армування, гартування та ін.

В умовах підвищених температур у промисловості застосовують тугоплавке і термостійке скло. *Тугоплавке* призначене для виробництва деталей, які працюють в умовах підвищених температур (характеризується високим значенням температури початку розм'якшення та високим значенням в'язкості). *Термостійке* призначено для виробництва виробів, які працюють в умовах різкої зміни температур, тобто для виготовлення труб, холодильників, реакторів, спеціальних оболонок (має високу стійкість при різких змінах температури).

Хімічно стійке, апаратне і термометричне скло застосовують у хімічній промисловості. *Хімічно стійке* призначено для виробництва лабораторного посуду, тари, приладів та обладнання для хімічного виробництва й апара-

тури (повинно характеризуватися високою хімічною стійкістю). *Апаратне* скло призначено для виготовлення балонів, реакторів, труб для парових котлів, автоклавів та іншої апаратури, яка піддається одночасній дії високих температур і хімічного впливу. *Термометричне* призначено для виробництва трубок, капілярів, циліндрів та балонів для термометрів різного призначення (повинно бути стійким в умовах температур 0 °С…+100 °С).

В електротехніці найбільш перспективними є наступні види скла: *електроізоляційне* – для виготовлення схем електро- та радіоізоляторів, радіоелектронної вимірювальної апаратури (повинно мати стабільні діелектричні властивості, термостійкість, механічну стійкість); *електродне* – для виготовлення електродів для визначення різних ступенів кислотності у хімічній, нафтопереробній промисловості, медичній техніці, сільському господарстві (при контакті середовищ скло–розчин повинна виникати різниця потенціалів); *електровакуумне* – для виготовлення радіо- й електроламп (характеризується точними регламентованими показниками коефіцієнта термічного розширення, діелектричних або напівпровідникових властивостей, газопроникності); *люмінуюче* – для виготовлення приладів та обладнання для квантової електроніки, квантових генераторів (повинно характеризуватися зміною люмінуючих властивостей).

Особливими видами скла є пористе скло, волокнисте та розчинюване. *Пористе* (*піноскло*) призначено для виготовлення конструктивних елементів, ізоляції для будівництва, засобів плавучості (повинно мати однорідну пористу структуру, зачинену пористість, низьку щільність, плавучість, звукопоглинання). *Волокнисте* (*скловолокно*) використовується для виробництва армованих композиційних матеріалів (характеризується високою міцністю, низькою теплопровідністю). *Розчинюване* (*рідке скло*) призначено для виготовлення клейових речовин, замазок, покриттів (повинно мати добру розчинність у воді, виконувати функцію в'яжучих та клеючих речовин). У свою чергу архітектурно-будівельні види скла підрозділяються на конструктивне, листове та декоративне, облицювальне, ізоляційне, скло для інвентаря та санітарно-технічного обладнання. Хімічний склад та призначення деяких видів силікатного скла наведено у табл. 3.1.

*Таблиця 3.1.* **Хімічний склад і призначення видів силікатного скла**

| Тип скла | Вміст окислів, % | | | | | | Призначення |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | MgO | CaO | $Me_2O$ | |
| Безлужне (тип *E* ($Me_2O$ < 2 %) | 53 | 15 | 10 | 4 | 17 | 0,2 | Армуючі скляні волокна, електроізоляція |
| Безлужне | 62 | 18,5 | – | 9,4 | 10,2 | – | Хіміко-лабораторне скло |
| Малолужне (тип *C* ($Me_2O$ < < 10 %)* | 64 | 5,5 | 2 | 2 | 12 | 9,5 | Штапельне та безперервне скляне волокно |
| Малолужне вольфрамове | 75,5 | 2,6 | 16 | – | – | 5,4 | Для спаїв з вольфрамом |

*Продовж. табл. 3.1*

| Тип скла | Вміст окислів, % | | | | | | Призначення |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | MgO | CaO | $Me_2O$ | |
| Малолужне | 74 | 3 | 3 | 4 | 6 | 10 | Хіміко-лабораторне скло |
| Лужне (тип *А* ($Me_2O$ > 10 %) | 61 | 7 | 3 | 3,5 | 8,2 | 14,3 | Штапельне волокно для тепло- і звукоізоляції |
| Лужне | 72 | 1,5 | – | 2,6 | 6,6 | 16,5 | Віконне скло |
| Лужне | 72,2 | 1,9 | – | 1,5 | 9,6 | 14,5 | Тарне скло (пляшки, флакони тощо) |
| Лужне** | 56 | – | – | – | – | 15 | Легкоплавке скло (кришталь, освітлювальні електролампи) |

* 2BaO.

** 29PbO.

## 3.4. Формування та додаткова обробка. Методи зміцнення скла

*Формування* скляних виробів зі скломаси протягом багатьох століть виконувалося вручну, сьогодні залежно від форми виробу використовують машинне формування. Так, для виробництва посуду та побутових предметів, таких, як чайні стакани, пивні кружки, цукорниці, скляна тара, архітектурні вироби, використовують пресування. *Видування* – специфічний метод формування, який використовують тільки для скляних виробів. Можливості цього методу достатньо широкі: виробництво столового посуду, пляшок, електровакуумних виробів тощо, при цьому основним інструментом є склодувна трубка. *Витягування виробів зі скломаси*, як і видування, є поширеним методом формування, який теж застосовують тільки для одержання виробів із в'язких матеріалів, таких, як скло, при цьому зі значеннями в'язкості, що швидко збільшується при зниженнях температури. Таким чином виробляються віконне та технічне листове скло, скляні дроти, труби, стрижні, скляне волокно. *Прокатка* скла полягає у тому, що струмінь скломаси безперервно поступає з печі у простір між обертовими вальцями, де прокатується у стрічку. Методом безперервної прокатки виробляють листове скло різних видів, переважно будівельного призначення, товщиною 3 мм та більше, армоване сіткою скло, візерункове, вовнисте. Прокатку також використовують при виробництві скляних труб. *Лиття* скляних виробів на практиці зустрічається дуже рідко, однак таким чином виготовляють, наприклад, крупні диски для оптичних й астрономічних приладів. *Молірування* – спосіб формування виробів у формах, в які скло подається у вигляді твердих кусків. У результаті поступового нагрівання або зовнішнього навантаження скло стає в'язким та заповнює форму власною масою. За допомогою молірування формуються заготовки з оптичного скла та крупна скляна скульптура.

Нерівномірне охолодження скла з високої температури є причиною виникнення значних залишкових напружень у виробах. Тому з метою підвищення якості виробів та зменшення напружень проводять відпалювання при температурах, перевищуючих температуру склування. Для підвищення міцності скляних виробів необхідно нейтралізувати дефектний поверхневий шар. При цьому часто використовують вогневе полірування поверхні, що являє собою оплавлення при короткочасній дії полум'я, яке є достатнім для згладжування нерівностей завдяки поверхневому натягу. Такий вид полірування є частиною виробничих технологій листового скла, який дозволяє підвищити $\sigma_u$ до 100…250 МПа.

При температурі 20…25 °С тверде скло можна шліфувати, полірувати, з'єднувати через зварювання, допускається розсвердлювання у ньому отворів. Різання скла основане на його крихкості: гострий надріз на поверхні є концентратором напружень, під дією невеликих навантажень скло крихко руйнується по лінії перерізу. До методів підвищення міцності скла відносять такі: гартування у повітряному потоці та органічних рідинах, травлення у плавиковій кислоті, поєднання гартування у спеціальних рідких середовищах та травлення у розчинах плавикової кислоти, мікрокристалізація поверхневого шару, армування, покриття скла плівками, триплексування.

Широке використання отримали способи зміцнення скла, які основані на утворенні стискаючих напружень у поверхневому шарі: кристалізація поверхневого шару, витравлювання дефектного шару на глибину до 500 мкм розчином плавикової кислоти, нанесення на поверхню емалі, яка має коефіцієнт термічного розширення менший, ніж у скла, тощо. Однак найбільше застосування отримали гартування та хіміко-термічна обробка. Гартуванню підлягають вироби простої форми, наприклад автомобільне скло. При цьому лист скла нагрівають до температури вище, ніж температура склування, та охолоджують потоком холодного повітря по всій поверхні, заморожуючи при цьому структуру з меншою щільністю. Перебудова структури в об'ємі скла при охолоджуванні утворює у цьому шарі стискаючі напруження. У результаті збільшується у 3–4 рази міцність скла та у 5–7 разів ударний опір. Загартоване скло вже не піддають механічній обробці, його оптичні властивості значно гірше, ніж у скла, яке піддають тільки відпалу.

Хіміко-термічна обробка полягає у частковій заміні іонів натрію у поверхневому шарі більш крупними іонами літію або калію. Для цього виріб занурюють у ванну з іонами цих двох елементів при температурі нижчій, ніж температура склування, та витримують декілька годин. Після охолодження обробленого виробу в поверхневому шарі утворюються стискаючі напруження. Цей вид обробки використовують для виробів складної форми, у тому числі тонкостінних та порожніх.

### 3.5. Спеціальні види скляних матеріалів

До спеціальних видів скляних матеріалів належать ситали, триплекси, армоване скло, скловолокно, піноскло, дзеркала, кришталь тощо.

*Ситали* – склокристалічні матеріали, одержані об'ємною кристалізацією скла, які складаються з одної або декількох кристалічних фаз, рівномірно розташованих у склоподібній фазі. Ситали характеризуються низькою щільністю, високою механічною міцністю, особливо при стисканні, твердістю, жароміцністю, термічною та хімічною стійкістю. Своє застосування вони знайшли як конструкційні матеріали в ракетній техніці, для виробництва хімічно стійкої апаратури тощо.

*Триплекси* являють собою композицію, яка складається з двох або більше шарів скла та шару смоли. Триплекси використовують для виготовлення скляних підлог, сходів, торгових павільйонів, при оформленні вестибюлів громадських будівель. Саме цей вид скляних матеріалів характеризується шумозахисними властивостями, здатний обмежувати сонячне випромінювання, яке потрапляє до приміщень, характеризується високими показниками ударної міцності.

*Армоване скло* являє собою листове скло, армоване металевою сіткою, є безпечним пожежостійким матеріалом, який у випадках пожежі утворює ефективну перешкоду проти диму та газів. Хоч армоване скло при пожежі може піддаватися розтріскуванню, наявність металевої сітки утримує його на місці. Використовується у судно- та авіабудуванні, при обладнанні заводських цехів, шахт ліфтів.

*Скловолокно* є перспективною вихідною сировиною для одержання композиційних матеріалів. На практиці максимальну міцність мають тонкі скляні волокна діаметром не більше 10 мкм: у волокон із кварцового скла $\sigma_в$ = = 7…14 ГПа, в армуючих волокон для композиційних матеріалів $\sigma_в$ = 2,4 …3,5 ГПа. Міцність скляних волокон для термо- та звукоізоляції із звичайного скла є ще нижчою. Висока міцність тонких волокон пояснюється однорідною структурою та відсутністю дефектів на поверхні. Для одержання жаростійких та ущільнюючих матеріалів широке використання знайшли високосилікатні та кварцові волокна. Високосилікатні волокна містять у собі 65 % $SiO_2$, протягом отримання їх піддають обробці гарячими кислотами, що призводить до вилучення домішок, але не пошкоджує силікат. Кварцові волокна одержують із природних кристалів кварцу, вони містять не менше ніж 99,95 % $SiO_2$, їх діаметр складає 0,010…10 мкм, а щільність знаходиться у межах 1740…2200 кг/м$^3$.

*Піноскло* являє собою легкий пористий матеріал, який одержують переважно з битого скла методом порошкової металургії. До інших способів одержання піноскла належать такі: введення до складу шихти речовин, які ви-

кликають спінювання протягом варки; проникнення у розплав скла повітря або газу; спінювання розм'якшеного скла під вакуумом. Піноскло за призначенням підрозділяють на теплоізоляційне, ізоляційно-монтажне, звуковбирне та спеціальне. За своїми властивостями піноскло є перспективним ізоляційним матеріалом (коефіцієнт теплопровідності для піноскла щільністю 150…300 кг/м$^3$ складає 0,053…0,112 Вт/(м·К)), його широко застосовують у суднобудуванні при ізоляції рефрижераторів, технічних та рятувальних засобів тощо.

*Дзеркала.* Виробництво дзеркал складається з різання листового скла, декоративної обробки краю заготівки – утворення фацета шириною 4…30 мм з кутом нахилу 5…30°, нанесення на підготовлену поверхню скла тонкої плівки металу (відбиваюче покриття), оформлення дзеркала в оправу. Як відбиваючий шар використовують алюміній або срібло, що обумовлено їх відбивною здатністю. Виробляють дзеркала також за допомогою способів металізації скла катодним розпилювачем. Дзеркала технічного призначення часто виготовляють з відбиваючими плівками із золота, паладію, платини, свинцю, хрому, нікелю тощо.

*Кришталь* – різновид скла. Його виробництво є унікальною історичною технологією, яка практично не змінювалася більш ніж за п'ять тисячоліть існування склодувної справи. Основу кришталю складають сировинні матеріали, суміш яких вариться у спеціальних печах при температурі біля 1500 °С, потім гаряче розплавлене скло виробляють вручну або за допомогою склоформуючих машин. Основними різновидами кришталю є такі: гірний – це природний кварц; богемський має калієво-кальцієвий склад та не містить у собі свинцю; барієвий, який теж не містить у собі свинцю, але його основою є барій; свинцевий містить PbO у кількості 6…36 % (світовий стандарт обмежує до 24 %). Кришталь свинцевий був винайдений біля 350 років тому в Лондоні відомим ученим Ровенкрофтом. Цей вид кришталю вариться при температурі приблизно 1500 °С, протягом чого відбуваються складні фізико-хімічні процеси, в результаті яких утворюються стійкі комплексні сполуки. Разом із кварцовим піском та свинцем до складу вводяться спеціальні домішки, які збільшують хімічну стійкість кришталю, він не руйнується при контакті з кислими, лужними речовинами та рідиною, яка містить у собі спирт, тому є нешкідливим. Кришталь є більш м'яким матеріалом, ніж звичайне скло, тому як традиційний вид обробки для нього використовують алмазну грань, яка наноситься вручну за допомогою швидко обертових куль із синтетичного алмазу. Потім здійснюється хімічне полірування з використанням підігрітих кислот та кінцеві види обробки, до яких, як правило, належить відпалювання. Кришталь використовують не тільки як красивий посуд побутового призначення, його застосування є достатньо широким в електротехніці, електроніці, медицині, атомній енергетиці, оптиці тощо.

# 4. КЕРАМІКА

## 4.1. Загальні відомості

Кераміка є найбільш давнім штучним матеріалом, який було винайдено біля 26 тис. років тому в період Стародавнього палеоліту. Основним призначенням цього матеріалу було виготовлення статуеток, потім біля 13–12 тис. років тому в китайських мезолітичних культурах з'явився керамічний посуд. Щоб такий посуд не розтріскувався, до складу кераміки додавали золу, товчені раковини, солому злаків, гній, шамот тощо. Так з'явилися перші керамічні композиційні матеріали. Сьогодні всі галузі техніки та народного господарства: машино-, судно-, авіабудування та ракетна техніка, металургійна, хімічна промисловості, енергетичний комплекс тощо використовують керамічні матеріали. Поступово розвиваються й нові технології одержання керамічних матеріалів.

## 4.2. Особливості структури керамічних матеріалів. Класифікація керамічних матеріалів

*Керамікою* називають матеріали, які одержують через високотемпературне спікання мінеральних порошків. При нагріванні вихідні речовини взаємодіють між собою, утворюючи при цьому кристалічну й аморфну фази. Кераміка являє собою пористий матеріал, який містить у собі ковалентні та іонні кристали – складні оксиди, карбіди або тверді розчини на їх основі. Аморфна фаза є склом, яке за своїм хімічним складом відрізняється від кристалів. Керамічний матеріал містить у собі одну або декілька кристалічних фаз, окремі види зовсім не мають скла у своїй структурі. Як правило, кераміка характеризується полікристалічною структурою з прошарками склофази у кількості 10…12 % та нерівномірним розташуванням зерен і тому однорідна за властивостями.

Характерною особливістю керамічних матеріалів є їх крихкість. Показники міцності безпосередньо залежать від структури: чим дрібніше кристали та менше пористість, тим вище опір руйнуванню. Наприклад, щільна дрібнозерниста кераміка на основі $Al_2O_3$ з розмірами зерен 1…5 мкм у 5–6 разів міцніше, ніж звичайна.

За видом сировини розрізняють оксидну (технічну) кераміку, отриману на основі оксидів металів, і безоксидну, яка отримана на основі безкисневих сполук: нітридів, карбідів.

За структурою розрізняють: грубу кераміку – шамотну цеглу; тонку кераміку з однорідною дрібнозернистою структурою: фарфор, п'єзокераміку, кермети; пористу кераміку з дрібнозернистою структурою, до якої відносять фаянс, теракоту, майоліку; високопористу – теплоізоляційні керамічні матеріали.

За призначенням кераміку підрозділяють на будівельну (черепиця, цегла, облицювальні плити); побутову та сантехнічну (посуд, художні вироби, сантехнічні вироби); хімічно стійку (труби, деталі хімапаратури); електро- і радіотехнічну, теплоізоляційну; вогнетриви; біокераміку, яку застосовують при реставрації зубів, у хірургії хребту, для відновлення кісток обличчя та черепу при лікуванні переломів.

За структурними ознаками керамічні композиційні матеріали підрозділяють на п'ять груп: дисперсні, армовані неорієнтованими волокнами та нитковидними кристалами, армовані орієнтованими волокнами, шарові та грануло-шарові.

## 4.3. Основні технологічні напрямки виготовлення керамічних матеріалів

Одержують керамічні матеріали методами порошкової металургії. Вироби із сумішей компонентів отримують формуванням заготовок з наступним їх спіканням. Для формування простих за розміром заготовок використовують традиційні методи. Видовжені вироби отримують екструзією. Великі за габаритними розмірами та порожні вироби формують литтям водних шлікерів у гіпсові форми. Заготовки складної конфігурації з підвищеною точністю отримують зі шлікерів на термопластичній основі.

Високоміцні керамічні композиційні матеріали армують порошками волокнами, "вусами", Ti, Be, W, Mo, B, SiC, вуглецевими та скляними волокнами. З метою виготовлення теплозахисних та жароміцних матеріалів застосовують керамічні волокна. Сировиною для них є $Al_2O_3$, TiC, $SiO_2$ тощо. Також активно використовують наповнювачі у вигляді нитковидних кристалів на основі $TiO_2$, $Al_2O_3$ та інших сполук. Структура шарових керамічних матеріалів складається із перемінно розташованих шарів різного складу, що включають у себе металеву фольгу.

Вироби з будівельної кераміки: плитки для підлог, черепицю, цеглу одержують методом пластичного деформування з наступним відпалом. Для цього використовують глини з вмістом 51…52 % $SiO_2$, 23…32 % $Al_2O_3$, 0,8…10,3 % $Fe_2O_3$, 0,8…1,5 % CaO, 0,25…1,40 MgO, 0,7…0,9 % $TiO_2$, 0,25…3,20 % ($K_2O$ + $Na_2O_3$), втрати при прожарюванні становлять 8,4…8,5 %. Для виробництва білих плиток використовують дружківські глини, для жовтих – миколаївські, для червоних – никифорівські. При одержанні плиток іншого кольору в суміш додають барвники. На виготовлення 1 м$^2$ плитки розміром 100×100 товщиною 10 мм потрібно близько 37 кг сировинних матеріалів. Плитки для підлог виробляють методами сухого або так званого мокрого пресування. Відпалювання цих виробів здійснюється у тунельних або газокамерних печах при температурі 1150…1250 °С протягом близько 48 год. Кольорові будівельні керамічні вироби відпалюються при більш низьких температурах. Основним видом браку є перепал або недопал, що відбувається при недостатній або перевищеній температурі відпалу.

## 4.4. Застосування керамічних матеріалів у техніці

Найбільш поширеними у технічних галузях видами є оксидна, карбідна, нітридна та композиційна кераміка.

*Оксидна кераміка* застосовується у таких галузях: електротехніка – виготовлення феритів для радіочастот, корпусів інтегральних систем, напівпровідникових терморезисторів; машинобудування – виробництво жаростійких деталей та формування теплозахисних покриттів газотурбінних двигунів; суднобудування – використання у складі блоків плавучості для підводних технічних засобів.

Вироби повинні характеризуватися достатніми міцнісними властивостями: жаро- і термостійкістю, жароміцністю, а також термічною стабільністю складу і структури та мінімальною теплопровідністю.

Найбільш поширеним видом оксидної кераміки є оксид алюмінію $Al_2O_3$ (корунд, сапфір) – хімічно інертна тугоплавка речовина, яка відрізняється високим електричним опором, високою теплопровідністю, стійкістю до дії відновлювачів, високою щільністю та низькою (а іноді зовсім відсутньою) пористістю. Для структури всіх корундових матеріалів найбільш характерним є наявність склоподібної фази, яка утворюється через введення домішок ($Na_2O$, $SiO_2$, $Fe_2O_3$).

*Карбідна кераміка* буває двох видів: на основі карбіду кремнію та карбіду бору.

Карбідокремнієві керамічні матеріали використовують у складі жароміцних конструкцій як вогнетривкі, електротехнічні, корозійно- та зносостійкі матеріали, вони також можуть бути застосовані як напівпровідникові елементи в електротехніці.

Керамічні матеріали на основі карбіду бору використовуються для виготовлення абразивних порошків для шліфування скла та інденторів для вимірювання твердості; виробництва твердосплавних інструментів для обробки твердих сплавів і алмазів; для елементів підшипників; виробництва твердого керамічного ракетного пального.

Карбідна кераміка характеризується високою теплопровідністю, низьким коефіцієнтом термічного розширення, високими твердістю і температурою плавлення, опором до окиснення та є хімічно інертною до різних речовин.

*Нітридна кераміка* має широкий діапазон значень коефіцієнта теплопровідності, високу крихкість та хімічну стійкість. Найбільш поширеними видами є кераміка на основі нітриду кремнію, нітриду бору і нітриду алюмінію.

Нітридокремнієві керамічні матеріали широко використовують у машинобудуванні для виготовлення лопатей, дисків, облицювання; в інструментальній промисловості – для різців і абразивних матеріалів; виробництва теп-

лоізоляційних екранів, футерівки, устаткування для термообробки, а також у металургійній та хімічній промисловості, ракетній техніці тощо.

Керамічні матеріали на основі нітриду бору на відміну від інших видів характеризуються низькою твердістю та високою (до 3000 °С) температурою плавлення, є хімічно стійкими до агресивних середовищ, однак інтенсивно окиснюються на повітрі, починаючи з 800…900 °С. Високі показники термостійкості, електроопіру та теплопровідності зберігаються навіть при високих температурах, тому нітрид бору часто використовують для виготовлення футерувальних матеріалів, підшипників, абразивного та різального інструмента, тепло- та електроізоляційної соломки, труб, втулок муфельних печей тощо.

Галузями застосування керамічних матеріалів на основі нітриду алюмінію є техніка високих температур, хімічна промисловість – для виготовлення електроізоляційних конструкційних деталей, що працюють у агресивному середовищі; металургійна промисловість – для футерування ванн, тиглів, резервуарів для одержання розплавів олова, галію, скла, борного ангідриду; мікроелектроніка та електротехніка – для електроізоляційної соломки термопар.

*Композиційні керамічні матеріали* характеризуються комплексом цінних властивостей, такими, як низька щільність, стійкість проти хімічної та термічної дій, зносостійкість, завдяки чому отримали широке використання у різних галузях техніки: двигуно- і приладобудуванні, хімічній промисловості, атомній енергетиці тощо. Саме в цих видах керамічних матеріалів можна реалізувати механізми зміцнення та підвищення в'язкості. Високотемпературні композити конструкційного призначення створюють на основі оксидних керамік (оксидів алюмінію, цирконію, магнію), карбідних (карбідів кремнію, титану, бору), нітридних (нітридів алюмінію, кремнію, титану), сіалонів, скла та графіту.

Для армування керамічних матеріалів використовують волокна та "вуса" з карбіду кремнію, вуглецеве волокно, монокристали муліту. Найбільш розповсюдженим способом є введення до складу композицій дискретних волокон, оскільки додавання безперервних волокон є достатньо трудомістким процесом. Однак слід відмітити, що кераміка, яка армована дискретними волокнами, є більш чутливою до термічної несумісності волокна та матриці, ніж матеріали з безперервними неупорядкованими волокнистими наповнювачами. Це можна пояснити більшою здатністю безперервних волокнистих каркасів до перерозподілу напружень у структурі матеріалу, в тому числі тих, що виникають унаслідок термічного навантаження.

Ступінь зміцнення керамічних матеріалів при введенні довгих та коротких волокон є приблизно однаковим та визначається об'ємним вмістом волокон у матеріалі. Механічна міцність армованих керамічних матеріалів у більшості випадків залежить від характеру взаємодії на поверхні поділу фаз. Для міцного зчеплення волокна з матрицею необхідно виконання умов взаємодії між ними з утворенням перехідної зони, яка саме й визначає адгезійну міцність. Однак підвищений ступінь взаємодії призводить до знеміцнювання матеріалу.

## 4.5. Спеціальні види композиційної кераміки

*Біокерамічні композиційні матеріали.* Відносно новим напрямком порошкового матеріалознавства є розробка керамічних біоматеріалів, так званих імплантатів, які широко застосовуються у галузях хірургії та стоматології й призначені для тривалої експлуатації у контакті з біосередовищем. Основними вимогами, що висуваються до імплантатів, є стабільність механічних властивостей, відсутність токсичності та взаємодії із чужорідним тілом, а також стимуляції зростання побічних реакцій у рідини і тканинах організму людини тощо. Головна задача використання біокераміки – замінити порушену кістку матеріалом, що успішно працює в умовах життєздатності: при взаємодії з корозійними сольовими розчинами з температурою 37 °С, одночасній дії ферментних та клітинних систем у поєднанні з багатоосьовими, циклічними і змінними навантаженнями. Біокерамічні матеріали були розроблені як альтернатива металевим матеріалам з метою підвищення біосумісності імплантатів. Існує три перспективних напрямки розвитку біоматеріалів: біоінертні кераміки для незношених пар тертя штучних суглобів або навантажених елементів кісток; біоактивні кераміки з різними механізмами біоактивності, які здатні утворювати біохімічний зв'язок з кістками, який повинен перевищувати як міцність самих кісток, так і біокераміку, завдяки цьому відновлюється кісткова тканина; кераміки, які біорерозбірують, тобто зникають через заданий час, сприяють відновленню кісток або росту кровоносних судин, нервових волокон.

*Керамічна броня.* Унікальні властивості керамік (табл. 4.1) знайшли своє використання при виготовленні броні для танків, гелікоптерів, кораблів та катерів. Істотним недоліком керамік є їхня крихкість, яка особливо запобігає створенню конструкцій з високою живучістю, тобто матеріалів, які здатні витримувати багатократні попадання та зберігати свої властивості на суміжних ділянках. Найдешевшим видом композиційної кераміки є корунд, найлегшим – карбід бору. Саме ці види характеризуються близькою куленепробивністю.

*Таблиця 4.1.* **Властивості деяких керамік**

| Матеріал | Щільність ρ, кг/м$^3$ | Поздовжня швидкість звуку $w$, км/с | Модуль пружності $E$, ГПа | Коефіцієнт Пуассона ν | Тимчасовий опір $\sigma_в$, МПа |
|---|---|---|---|---|---|
| Корунд ($Al_2O_3$) | 3900 | 10,4 | 18,0 | 0,22 | 170 |
| Карбід бору ($B_4C$) | 2400 | 12,7 | 28 | 0,20 | 180 |
| Карбід кремнію (SiC) | 3000 | 10,5 | 20 | 0,21 | 140 |

Найбільш перспективним при створенні броні є використання багатошарових конструкцій, які складаються із шарів кераміки та підкладки з інших матеріалів. Так, керамічна композитна бронепанель (рис. 4.1) включає в себе високотверді елементи зі спеченої або одержаної через гаряче пресування кераміки на зовнішньому боці панелі, яка призначена для руйнування кулі.

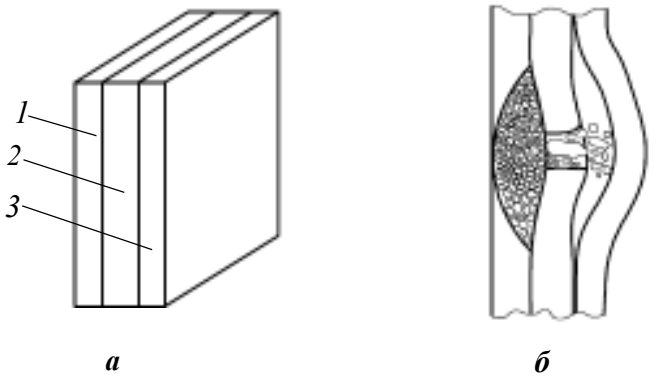



Рис. 4.1. Бронепанель:
***а*** – схема конструкції; ***б*** – руйнування кулі в бронепанелі;
*1* – зовнішній керамічний шар; *2* – армований пластик; *3* – текстильний бронепакет

Внутрішній шар виготовлено з армованого полімерного композиту з низькою питомою щільністю, який поглинає велику кількість залишкової енергії уламків бронепанелі та кулі. Конструкція також містить м'який шар тканини для уловлювання уламків, які пройшли через перегородку, та виконує демпфірувальну функцію. Порівняно з металевою бронею, яка має високу масу, керамічна забезпечує високий рівень захисту.

*Керамічні матеріали у двигунобудуванні*. Виготовлення керамічних деталей двигунів отримало свій розвиток ще із 70-х років XX ст. Практично одночасно у США, Японії, Росії, країнах ЄС розпочалися національні та міжнародні програми зі створення газотурбінних установок з використанням кераміки. У 1999 р. у США був введений до експлуатації перший керамічний газотурбінний двигун (Solar Turbines Incorp., ГТД "Centaur 50S" потужністю 5012 кВт). З того часу були досягнуті наступні результати, які впроваджені у виробництво у вигляді таких виробів, як ротори, диски, деталі камери згоряння та теплообмінних апаратів у газотурбінних двигунах; клапани, поршневі пальці у конструкціях двигунів внутрішнього згоряння, а також були виготовлені навіть керамічні автомобільні двигуни. Керамічні покриття на основі діоксиду цирконію широко застосовують для деталей проточної частини турбіни. Упровадження керамічних високотемпературних матеріалів замість жароміцних сплавів у газотурбінних двигунах безпосередньо пов'язано з потенційним підвищенням робочих температур, ККД та інших харак-

теристик. Тому перспективними є матеріали на основі карбідів, нітридів та інших тугоплавких сполук.

Керамічні матеріали, які застосовують для виготовлення деталей двигунів, повинні характеризуватися достатньою міцністю, жаро- та термостійкістю, необхідною пластичністю і в'язкістю руйнування, термічною стабільністю складу та структури в діапазоні температур до 1400 °С, мінімальною теплопровідністю, високими показниками зносостійкості, а також корозійної стійкості. Тому конструкційні деталі виготовляють в основному з нітридокремнієвої кераміки, нерідко використовують армовані керамічні матеріали. Проте існують серйозні проблеми, які виникають під час експлуатації керамічних матеріалів та призводять до виходу двигуна з ладу. Істотним недоліком є крихкість керамічних матеріалів. Поряд із цим у процесі монтажу виникають труднощі в з'єднанні керамічних виробів як з металами, так і один з одним. При низькотемпературних навантаженнях можна використовувати традиційні припої та адгезійні склади. Однак для складання вузлів, які піддають високотемпературним навантаженням, необхідно розробляти та використовувати перспективні методи з'єднання, наприклад дифузійне зварювання. Іншими проблемами впровадження керамічних деталей є відтворюваність результатів, доступність масового виробництва деталей та розробка методів комплексного неруйнівного контролю.

## 5. В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ

### 5.1. Загальні відомості

Без застосування в'яжучих речовин та матеріалів не обходиться жодне будівництво, ремонтні роботи та велика кількість виробничих галузей промисловості. В'яжучі речовини людство використовувало ще здавна, передавало через покоління рецептуру їх одержання. Використання бетону розпочалося ще в стародавні часи, коли римляни як в'яжучі речовини використовували глину, гіпс, асфальт, вапно. З падінням Римської імперії використання бетону припинилося та було поновлено лише у XVIII ст. у східноєвропейських країнах. Розвиток та вдосконалення технологій в'яжучих речовин безпосередньо пов'язано з виробництвом цементу, який з'явився у Росії на початку XVIII ст. За архівними даними перший цементний завод у Франції було відкрито у 1840 р., Німеччині – у 1855 р., США – у 1871 р. Поступово в будівельне виробництво були впроваджені нові технології, які сьогодні потужно розвиваються, з'являються нові матеріали, розробляються альтернативні рішення проблем енергозбереження та шумопоглинання, декоративної обробки, що неможливо без упровадження теплоізоляційних і акустичних матеріалів.

## 5.2. Гіпс

Використання гіпсових в'яжучих матеріалів, виробів та конструкцій на їх основі спрямовано на економію палива, цементу, зниження трудомісткості й вартості будівництва. Для отримання 1 т гіпсу потрібно в 4 рази менше палива, ніж для виробництва такої ж кількості цементу.

Гіпсові вироби використовують усередині будівель, оскільки їх міцність при насиченні вологою знижується на 40...70 %. Під навантаженнями гіпс проявляє підвищені деформації. Він є вогнетривким матеріалом, який характеризується невеликою теплопровідністю, здатністю повітряної фільтрації та забезпечує обмін повітря через обмежуючі конструкції. Гіпсові матеріали реагують на зміну вологості приміщень, поглинають вологу та віддають її за наявності сухості, виконують функцію природного кондиціювання. Низька морозостійкість у насиченому водою стані не перешкоджає використанню гіпсобетонних каменів у стінах малоповерхових споруд, які будують у сухій кліматичній зоні.

Сировиною для отримання гіпсу є камінь гіпсовий ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), гіпсоангідридний ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) та сірчаний ангідрид $SO_3$. Камінь фракцією 60...300 мм використовують для виробництва гіпсових в'яжучих, а камінь фракцією до 60 мм – для отримання цементу. Гранулометричний склад визначають за допомогою гранулометричних сит та через калібрування (до 300 мм). Вміст гіпсу знаходять через прогартовування навішення каменю до температури 400 °С. При транспортуванні та зберіганні гіпсовий камінь необхідно захищати від забруднення.

Гіпсовий камінь також використовують для виробництва фарфор-фаянсу, керамічної та медичної промисловості, цементу, отримання гіпсових будівельних виробів усіх видів, виготовлення тонкостінних і декоративних виробів, виробництва штукатурки, виготовлення форм та моделей для керамічного й фарфоро-фаянсового виробництва.

Технологічні процеси одержання гіпсових матеріалів включають у себе згрудкування фосфогіпсового прес-порошку, яке здійснюється в умовах динамічного стискання. Далі сировина вимочується з метою вилучення кислих домішок у середовищі лугів, при цьому здійснюється зневоднення за допомогою фільтрувальних пресів або центрифуг. Важливою технологічною стадією є підготовка суміші прес-порошку та подальше пресування на прокатному стані із циклічним навантаженням протягом 10…20 с. Після чого запресований фосфогіпс попадає у здрібнювач, в якому за допомогою дискових ножів розділяється на стрічки, які попадають на ролик, що розділяє їх на куски. Потім здрібнений згрудкований фосфатид транспортують на склад. Готові в'яжучі речовини отримують через термообробку сировини до напівгідрату сульфату кальцію.

У залежності від *терміну* схоплювання розрізняють в'яжучі, які швидко (А), помірно (Б) і довго затвердівають (термін схоплювання не менше

2,6....20 хв). У залежності від *ступеня розмелу* виділяють в'яжучі грубого розмелу (1), середнього (11), тонкого (111) – мінімальна решта на ситі з розміром комірок приблизно 23,14 мм становить 2 %. Для фарфоро-фаянсової та керамічної промисловості використовують в'яжучі тонкого розмелу. Швидке зчеплення гіпсу порушує формування виробів, тому в суміш часто додають поверхнево-активні речовини, які сповільнюють затвердівання гіпсу.

*Супергіпс* являє собою високоміцну в'яжучу речовину, що використовується для виготовлення різних видів облицювальних плит, фігурних тонкостінних будівельних виробів. Для його отримання використовують дрібну фракцію гіпсового каменю до 10 мм. Кількість води у складі суміші становить 24...26 %, початок затвердіння – 5...8 хв, кінець – 9...12 хв, міцність при стисканні у сухому стані – 60...70 МПа.

*Гіпсоцементне в'яжуче* призначено для виготовлення панелей, блоків споруд та санвузлів, кладочних та обробних розчинів. Отримують його змішуванням будівельного гіпсу з портландцементом.

З гіпсу також виготовляють сухі штукатурні суміші, гіпсобетонні панелі та гіпсокартонні листи.

## 5.3. Цемент

До спеціальних властивостей цементу відносять сульфатостійкість, об'ємну деформацію при затвердінні, тепловиділення, декоративні властивості. За декоративними властивостями цемент підрозділяють на кольоровий, для якого встановлено еталон кольору, та білий. За тепловиділенням – на низькотермічний (його тепловиділення у тридобовому стані становить не більше 230 Дж/г, а у семидобовому – не більше 270 Дж/г) та помірно термічний (у семидобовому стані – не більше 315 Дж/г). За складом цемент може бути без активних мінеральних додатків – портландцемент; з активними мінеральними додатками (не більше 20 %) – портландцемент з мінеральними додатками; з активними мінеральними додатками (більше 20 %) – пуцолановий портландцемент; з додатками гранулометричного шлаку (більше 20 %) – шлакопортландцемент.

Цемент, який містить у собі глиноземний компонент, підрозділяється на глиноземистий, високоглиноземистий, гіпсоглиноземистий. За призначенням цемент підрозділяють на цемент загальнобудівельного призначення; для виготовлення бетону, залізобетонних споруд; цементування різних свердловин (холодних з температурою 22 °С та гарячих з температурою 75 °С); для гідравлічних в'яжучих речовин; цементування високотемпературних нафтових та газових свердловин з підвищеною температурою (100...150 °С) та високою температурою (150…250 °С) з аномально пластовим тиском; для ізоляції соленосних відкладів; отримання тампонажних шлакових важких видів цементу; виготовлення вогнетривкої бетонної футерівки теплових агрегатів; отримання важконавантаженого залізобетону, який забезпечує підвищення водо та газонепроникності й збільшує тріщиностійкість і довговічність конструкцій.

## 5.4. Бетон

Бетон (фр. beton) – штучний кам'яний матеріал, який одержано з раціонально підібраної суміші в'яжучої речовини з водою (рідко без води), наповнювачами та спеціальними додатками. До формування (затвердіння) вказана суміш називається бетонною сумішшю. Бетон класифікують за видом використання в'яжучого: бетони на неорганічних в'яжучих, до яких належать цементні бетони, гіпсобетони, силікатні бетони, кислото- та жаростійкі бетони, та бетони на органічних в'яжучих (асфальтобетони, пластбетони). Цементні бетони в залежності від щільності підрозділяють на особливо важкі (із щільністю більше 2500 кг/м$^3$), які призначені для спеціальних захисних споруд, наприклад від радіоактивної дії; важкі (1800…2500 кг/м$^3$), які є найбільш розповсюдженими для застосування при побудові промислових будівель та створенні гідротехнічних споруджень; легкі (500…1800 кг/м$^3$), які часто застосовують для виконання зовнішніх будівельних робіт, та особливо легкі (менше 500 кг/м$^3$), що мають переважно теплоізоляційне призначення.

Основними властивостями бетонів є щільність, вміст зв'язаної води (для особливо важких видів), міцність при розтягуванні та стисканні, морозостійкість, теплопровідність та жорсткість суміші. Вимоги за міцністю на розтягування та при згинанні можуть бути висунуті, наприклад, до бетонів дорожніх та аеродромних покриттів. До бетонів гідротехнічних та спеціальних споруджень (греблей, телевізійних вишок тощо), крім показників міцності, додаються ще вимоги до морозостійкості; до споруд, які працюють під напором води, додаються вимоги з водонепроникності, а для об'єктів, які знаходяться під дією морської води або інших агресивних середовищ – вимоги до стійкості проти корозії.

## 5.5. Залізобетон. Пінобетон

Міцність бетону можна підвищити за допомогою сталевої арматури (стрижнів, спіралей), у результаті чого одержують залізобетон. При цьому бетон має високий опір до стискання, а сталева арматура – до розтягування, що запобігає появам тріщин. У даний час залізобетон є основним сучасним будівельним матеріалом. У процесі виготовлення залізобетону для надання бетонній суміші високої міцності здійснюють її ущільнення, використовуючи вібрацію.

*Пінобетоном* або *ніздрюватим бетоном* називається штучний легкий матеріал, виготовлений з неорганічних матеріалів, в яких основним структурним елементом є повітря об'ємом 40…95 %. Протягом виготовлення повітря вводиться до формувальної суміші через піну або шляхом їх швидкісно-

го перемішування з поверхнево-активними додатками, які здатні знижувати поверхневий натяг води та утримувати введене повітря. Щільність такого матеріалу становить приблизно 300…1000 кг/м$^3$ у залежності від способу виготовлення. Використовують пінобетон переважно як будівельний матеріал, застосування якого замість інших матеріалів здатне на 15…20 % скоротити собівартість робіт. Крім того, елементи з пінобетону на 25…30 % знижують статичне навантаження на конструкцію та відповідно витрати сталі на армування; можливість безпосереднього розливу суміші у 3–4 рази знижує загальну трудомісткість.

## 6. ПЛАСТМАСИ

### 6.1. Загальні відомості

*Пластмасами* називають матеріали на основі природних або синтетичних полімерів (смол), які на стадії виробництва або переробки мають високу пластичність. У виробництві пластмас використовують, в основному, синтетичні смоли.

Щоб надати пластмасам певних властивостей, до їхнього складу вводять різні компоненти: наповнювачі, пластифікатори та інші додатки.

*Наповнювачі*: порошки, дисперсні включення, волокна, дрібно нарізані волокна, тканина, папір, шпон та ін. Їх частка у складі пластмаси може досягати 40...80 %. Введення наповнювачів підвищує міцність, зносо- і теплостійкість та інші властивості.

*Пластифікаторами* називають малолеткі речовини (гліцерин, касторове або парафінове масло), які вводять до складу пластмас для підвищення еластичності та пластичності.

До складу пластмас також додають наступне:

*стабілізатори* (сажа, феноли, сірчані сполуки) – речовини, які уповільнюють руйнування пластмас під впливом дії теплоти, світла та інших факторів;

*мастила* (віск, стеарин, парафін, олеїнова кислота) – речовини, які полегшують процес пресування пластмас;

*барвники* (охра, крон, родамін), які використовують для надання виробам певного кольору;

*газоутворювальні речовини* – речовини, які при нагріванні виділяють велику кількість газів та спінюють смолу. Їх використовують для одержання піно- та пороластів.

## 6.2. Особливості структури пластмас

Для одержання пластмас використовують саме синтетичні смоли, які отримують полімеризацією або поліконденсацією простих речовин – мономерів (наприклад, етилену $C_2H_4$). У високомолекулярних сполуках молекулярна маса може досягати десятків та сотень тисяч. Збільшення молекулярної маси сполук одного ряду підвищує їхню температуру плавлення, зменшує розчинність та леткість. За формою макромолекул полімери поділяють на лінійні (рис. 6.1,***а***), розгалужені (***б***) та сітчасті (***в***).

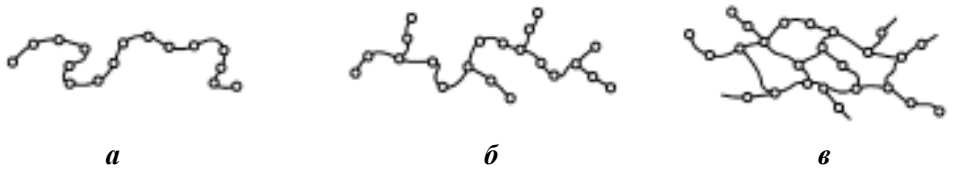



Рис. 6.1. Схеми будови макромолекул полімерів

Більшість полімерів перебуває в аморфному (склоподібному) стані, але в їх структурі не виключена й кристалічна фаза. У лінійних та слабкорозгалужених полімерах кристалізація звичайно не перевищує 50 % та рідко досягає 80...90 %. Кристалічна фаза підвищує міцність, жорсткість та теплостійкість полімеру. Полімери з розвиненою сітчастою структурою не кристалізуються.

На рис. 6.2 наведені термомеханічні криві полімерів. Аморфні полімери (див. рис. 6.2, крива *1*, зона I) при температурі склування $t_с$ переходять у високопластичний стан (зона II), що характеризується значними (сотні відсотків) оборотними деформаціями. Для кристалічних полімерів (крива *2*) цей перехід здійснюється при температурі кристалізації $t_{кр}$. Такий стан подібний до рідкого, але відрізняється дуже великою в'язкістю. Термомеханічна крива *3* характеризує стан полімерів із сітчастою структурою. З підвищенням температури в'язкоплинного стану $t_п$ (зона III) для них не наступає, та температурна зона високоеластичності поширюється до хімічного розкладання полімеру $t_х$.

Основними характеристиками полімерів, які безпосередньо впливають на технологічні параметри формування виробів та прогнозування їх майбутніх властивостей, є температури склування $t_с$ й переходу у в'язкоплиннний стан $t_п$.

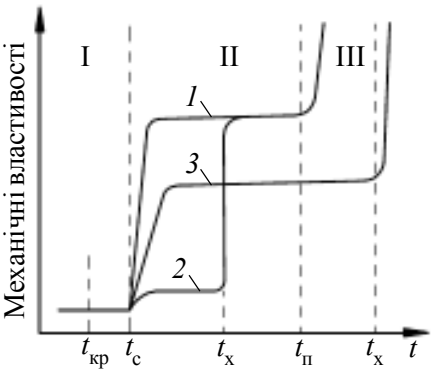



Рис. 6.2. Термомеханічні криві полімерів

## 6.3. Класифікація пластмас. Характеристика основних видів

Залежно від стану при нагріванні пластмаси поділяють на термопластичні та термореактивні.

Основою *термопластичних пластмас* є смоли лінійної або розгалуженої структури. Здебільшого такі пластмаси становлять чистий полімер, іноді з деякими додатками. Під час нагрівання вони розм'якшуються, переходять у високопластичний стан, а при охолодженні затвердівають. Температура їх експлуатації обмежується 60 °С, а іноді може досягати 90 °С.

*Термореактивні пластмаси* (реактопласти) виготовлюють на основі термореактивних смол, які при нагріванні спочатку розм'якшуються, а потім при певній температурі переходять у твердий, нетопкий та нерозчинний стан. Тому вони не підлягають повторній переробці. Їх теплостійкість може досягати 150...200 °С, а деяких – 260...370 °С. Для одержання термореактивних пластмас використовують смоли з високими адгезійними властивостями й достатньою теплостійкістю, до яких належать феноло-формальдегідні, силіцієорганічні, епоксидні тощо. Цей вид пластмас виготовлюють в основному з наповнювачами.

Як конструкційний матеріал пластмаси звичайно класифікують за наявністю (відсутністю) та видом наповнювачів: 1) без наповнювачів; 2) наповнені (з порошковими, волокнистими, шаруватими); 3) газонаповнені.

1. ***Пластмаси без наповнювачів*** являють собою термопластичні полімери. Іноді до їх складу вводять невеликі кількості наповнювачів, щоб надати їм спеціальних фізичних або механічних властивостей. До цього виду пластмас належать такі:

*поліетилен* (–$CH_2$–$CH_2$–) дістають полімеризацією етилену $C_2H_4$. Це твердий, ледь прозорий, стійкий у лугах, розчинах солей та сильних кислотах малої концентрації матеріал щільністю 0,92...0,96 кг/м$^3$;

*поліпропілен* – продукт полімеризації пропілену $CH_3$–CH–$CH_3$. Він має більш високі міцність та теплостійкість (до 140 °С), ніж поліетилен, але його морозостійкість нижча (–5…–15 °С). Поліпропілен є діелектриком, це водостійкий та хімічно стійкий матеріал;

*полівінілхлорид* (ПВХ) – полімер хлористого вінілу $CH_2$–CHCl. Непластифікований ПВХ називають *вініпластом*. Це відносно твердий матеріал (НВ = 10...16) білого або жовтого кольору;

*поліформальдегід* – це білий непрозорий матеріал. Добувають його з альдегіду мурашиної кислоти – формальдегіду HCHO. Поліформальдегід стійкий до багатьох хімічних речовин, має високі діелектричні властивості, його робоча температура становить від –60 до +120 °С. Це міцний, жорсткий матеріал з високою ударною в'язкістю та зносостійкістю;

*поліаміди* – це група пластмас, у складі яких є амідна (–NH–CO) і метиленова (–$CH_2$–) групи. До поліамідних смол належать капрон, нейлон тощо. При нагріванні вони мають добру рідкоплинність, а при кімнатній темпера-

турі – достатню міцність та зносостійкість. Вони стійкі до бензину, лугів, здатні поглинати вібрацію, однак їх недоліком є гігроскопічність та окиснюваність під час переробки;

*фторопласти* – похідні етилену, атоми водню яких заміщені атомами фтору. *Фторопласт-3* $[–CF_2–CFCl–]_n$ – напівпрозорий рогоподібний матеріал, який набухає у рідкому хлорі, бромі та царській горілці, розчиняється у бензолі та толуолі, однак температура його плавлення становить 210 °С, що вище за стійкість інших полімерів, але при нагріванні більше 70 °С підвищується його крихкість. *Фторопласт-4* $(–CF_2–CF_2–)_n$ – пухкий порошок, який при холодному пресуванні перетворюється в таблетки, з яких одержують різні вироби. Він є стійким до концентрованих кислот та лугів, за хімічною стійкістю в ряді середовищ не поступається золоту і платині. Під час нагрівання він не плавиться, а тільки пом'якшується, може працювати в інтервалі температур від –190 до +250 °С, не горить, не гігроскопічний, має низький коефіцієнт тертя і малу твердість, добрі діелектричні властивості;

*поліакрилати* добувають на основі похідних акрилової та метакрилової кислот. Більшість з них мають малу термостійкість, а при низьких температурах стають крихкими. Для підвищення стійкості при низьких температурах у смоли вводять пластифікатори. З твердих поліакрилатів найбільше значення має органічне скло, яке легше та прозоріше за силікатне, масло-, бензино-, водостійке, стійке до розведених лугів, кислот, солей, але розчиняється у вуглеводнях, набухає у спиртах, має термостійкість до 80 °С та низьку твердість (НВ = 6...10), унаслідок чого легко пошкоджується від механічної дії;

*полістирол* $[–CH_2–CH(C_6H_5–)]_n$ – пластик з високими діелектричними властивостями, стійкий до мінеральних кислот, лугів, спиртів. До його недоліків належать горючість, невисока теплостійкість (до 90 °С), порівняно велика крихкість та схильність до старіння.

2. ***Наповнені пластмаси***:

*пластмаси з порошковими наповнювачами* являють собою в основному термореактивні смоли (реактопласти), до яких додають органічні та мінеральні порошки. Як мінеральні порошки застосовують молотий кварц, азбест, слюду, графіт. Більшість таких пластмас виготовлюють на основі новолачної або резольної феноло-формальдегідної смоли з різними додатками. Завдяки цьому вони також отримали назву *фенопластів*. Пластмаси з порошковими наповнювачами одержують також на основі силіцієорганічної, епоксидної та інших смол. Їх поділяють на електроізоляційні, вологохімостійкі, ударомічні, жаростійкі, загального призначення. Постачають їх у вигляді преспорошків і переробляють у вироби гарячим пресуванням;

*пластмаси з волокнистими наповнювачами.* Наповнювачами у цих пластмасах є азбестові та скляні волокна, а сполучниками – термореактивні смоли. Цей вид пластмас використовують для виготовлення деталей машин та інших виробів пресуванням. *Волокніт* – пластмаси на основі феноло-формальдегідної смоли з наповнювачем з бавовняної целюлози. Застосовують

їх для виготовлення шківів, роликів, конвеєрів, різьбових пробок, шестерень тощо. *Скловолокніт* – пластик на основі феноло-формальдегідної смоли з наповнювачем зі скловолокна або склоподрібнювача. Границя міцності скловолокніту становить 250...270 МПа, використовують його для виготовлення міцних та водостійких виробів, які також повинні бути вогнестійкими, електроізоляційними та мати фрикційні властивості. *Скловолокнистий анізотропний матеріал* отримують з орієнтованих довгих скляних волокон, які зв'язані рідкими смолами. Зі скляного шпону через склеювання під пресом виготовлюють склофанеру. Міцність такого матеріалу досягає міцності вуглецевої сталі та становить 480...560 МПа. Скловолокнистий анізотропний матеріал застосовують для виготовлення хімічно стійких труб, резервуарів, деталей катерів, електроапаратури тощо;

*пластмаси із шаруватими наповнювачами* виготовляють гарячим пресуванням попередньо просочених смолами та укладених шарами полотен тканини, паперу або шпону; вироби з них – різанням або тиском.

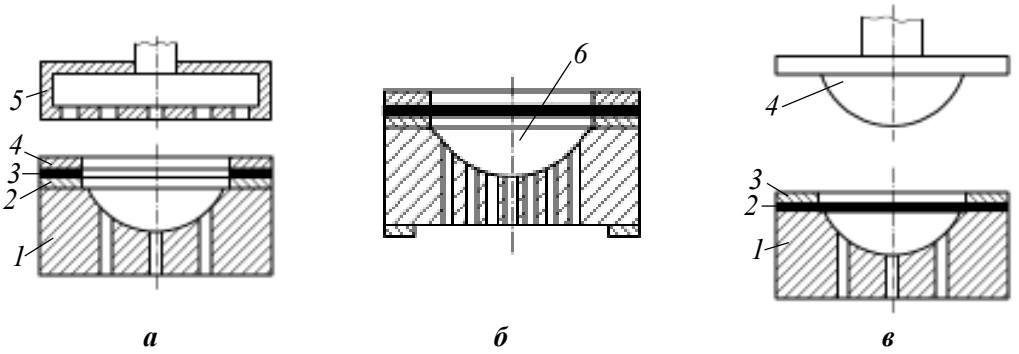
3. ***Газонаповнені полімерні матеріали*** – це пластмаси з об'ємною масою 0,03...0,30 г/см$^3$, що пояснюється великою кількістю пор, які заповнені газом: повітрям, азотом, вуглекислим газом. До них належать: *пінопласти* – матеріали з ізольованими порами; *поропласти* – губка зі сполученими порами. Видом комбінованих пластмас є *сотопласти*, які виготовляють зі стрічок тканин, просочених зв'язуючим, які далі складають у гофри. Після надання форми гофри стрічки склюють так, що утворюються пустоти у вигляді сот. Як вихідні речовини для отримання газонаповнених пластмас використовують полівінілхлорид, полістирол, ефіри целюлози, амінопласти, поліметилкрилат тощо; як газоутворювач вводять вуглекислий амоній, бікарбонат натрію. З них під час нагрівання і виділяються гази.

## 6.4. Характеристика процесів переробки пластмас

У в'язкоплинному стані пластмаси переробляють у вироби литтям під тиском, видавлюванням (екструзією), гарячим пресуванням, пресуванням листів та плит.

Лиття під тиском здійснюється завдяки високій плинності розігрітого до температури 140...190 °С матеріалу, далі подається тиск 50...70 МПа. У такому стані заготовка витримується протягом 0,5...1 хв на 1 мм товщини деталі. У високоеластичному стані способом формування переробляють листові термопласти (целулоїд, оргскло, вініпласт та ін.), що дозволяє одержати вироби великих розмірів. Так, пневматичне формування (рис. 6.3,***а***) застосовують для виготовлення порожнистих виробів: банок, бутлів, баків; вакуумне формування (див. рис. 6.3,***б***) – для одержання тіл обертання малої глибини (з відношенням глибини до діаметра 0,4...0,8). Штампування жорстким пу-

ансоном (див. рис. 6.3,***в***) та еластичним (***г***) використовують для одержання козирків, стекол освітлювальних пристроїв, обтічників тощо.



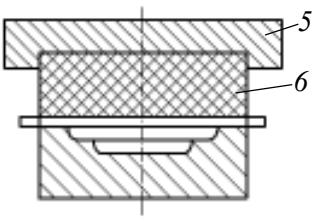




Рис. 6.3. Схеми формування виробів з пластмаси: *1* – матриця; *2* – заготовка; *3* – притискне кільце; *4* – жорсткий пуансон; *5* – обойма; *6* – еластичний (гумовий) пуансон

Однак розглянуті способи переробки пластмас потребують для їх здійснення нагрівання та прикладання зовнішнього тиску, що значно обмежує розміри і форму виготовлених деталей. Більш технологічним є виробництво деталей з рідких полімерів, яке характерно для одержання перспективних видів композиційних матеріалів – склопластиків, до яких відносять контактне формування, вихрове напилення, відцентрове лиття, намотування, пултрузію, прокатування, лиття без тиску.

Велику кількість деталей виготовляють із пластмас у твердому стані за допомогою листового штампування або різання.

Виготовлення виробів з газонаповнених пластмас здійснюється такими способами:

гарячим твердінням у закритих формах термореактивних компаундів на основі феноло-формальдегідної смоли з додаванням порофорів (пінопласти ФФ, ФК-20);

спіканням у формах термопластичних мастик на основі полістиролу або полівінілхлориду з додаванням порофорів;

спіканням у закритих формах порошків або гранул пластмас, насичених або змішаних з порофорами;

самоспінюванням піноуретанів у відкритих формах у процесі реакції композиції ізоціанат-активатор (пінополіуретан).

## 6.5. Методи обробки та з'єднання пластмас

Нерознімні з'єднання деталей із термопластів отримують за допомогою зварювання, а реактопласти, які розм'якають при нагріванні – склеюють.

В основі механізму утворення зварного шва лежить процес реалізації міжмолекулярних сил нагрівання зварюваних поверхонь деталей, що забезпечує створення контакту між ними. Найчастіше застосовують такі способи зварювання: нагрітим газом, екструзійне, нагрітим інструментом, тертям, з нагріванням випромінюванням, або СВЧ, ультразвукове, від чого залежить їхня якість (табл. 6.1).

*Таблиця 6.1.* **Якість зварюваності пластмас**

| Спосіб зварювання | Вид пластмаси | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Поліетилен | Полістирол | Оргскло | Полівінілхлорид | Капрон первинний | Фторопласт |
| Струменем: | | | | | | |
| гарячого повітря | Д | Д | Н | Д | Д | З |
| інертного газу | Д | Н | Н | Д | Д | З |
| продуктів згоряння | З | Н | З | Н | Н | Н |
| Нагрітим іструментом | Д | Д | Д | Д | Д | Д |
| Розплавом | Д | Д | Н | З | З | Н |
| Тертям | Н | Д | Д | Н | Н | Н |
| СВЧ | Н | Н | З | Д | Д | Н |
| Ультразвуком | Д | Н | Д | Д | Д | Н |
| Випромінюванням | Д | З | Д | Д | З | Н |

***Примітка.*** У таблиці використано такі позначення: Д – добра і З – задовільна зварюваність; Н – спосіб не застосовується.

Склеювання – поширений спосіб виготовлення нерознімних з'єднань як з термопластичних, так і з термореактивних пластмас. Пластмаси можна склеювати між собою, а також з іншими матеріалами: металами, деревиною, тканинами тощо. Для склеювання термопластів застосовують різні органічні розчинники, а для реактопластів більш складні речовини – клеї. До найбільш поширених належать клеї таких груп: феноло-формальдегідні, епоксидні, поліуретанові.

Пластмаси піддаються всім видам обробки різанням, які виконують на звичайних металорізальних або деревообробних верстатах. Однак особливості будови та фізико-механічні властивості пластмас обумовлюють вибір різального інструмента. Так, низька теплопровідність пластмас сприяє концентрації теплоти в зоні різання, що призводить до значного нагрівання інструмента, оплавлення термопластів або обвуглювання реактопластів, під дією теплоти пластмаси прилипають на робочі поверхні інструмента. При

обробці пластмас з абразивними наповнювачами інструмент має низьку стійкість до спрацьовування, тому для обробки таких видів застосовують інструмент із твердих сплавів або швидкорізальні сталі. При обробці реактопластів з волокнистими та шаруватими наповнювачами можливе їх вологонасичення та набухання, тому охолодження рідини при обробці з цих пластмас, як правило, не застосовується. Під час обробки пластмас утворюється багато пилу, виділяються шкідливі гази, тому верстати мають бути обладнані місцевою вентиляцією.

## 6.6. Застосування виробів із пластмас у техніці

Пластмаси широко застосовують як антикорозійні, вологозахисні, стійкі до спрацювання, удароміцні, декоративні покриття на металевих, паперових, дерев'яних, скляних та інших виробах.

Газонаповнені пластмаси використовують для звуко- та теплоізоляції, плавучих засобів, м'яких меблів, сотопласти застосовують як заповнювачі у тришарових панелях.

З поліетилену виготовляють деталі арматури та сантехніки, труби діаметром до 150 м, стержні, листи, плівку, посудини, його також використовують як електроізоляційний матеріал. З пропілену виготовляють плівки, листи, труби для гарячої води, ємності для зберігання агресивних речовин тощо. З пластифікованого полівінілхлориду виготовлюють плівки, штучну шкіру, прокладки, ізоляцію проводів та кабелю, з непластифікованого – труби і листовий матеріал, литі вироби. Поліформальдегід застосовують для виготовлення водопровідної арматури, деталей з різьбою, листів, труб, малих шестерень. З поліамідів виробляють волокна, корди, а також втулки, підшипники, шестерні та ін. На основі фторопластів виготовлюють антифрикційні композиційні матеріали з графітом, дисульфідом молібдену, порошком олов'янофосфористої бронзи. Фторопласти застосовують також для виробництва деталей антифрикційного призначення: підшипників, поршневих кілець, сепараторів підшипників, сальникових кілець ущільнень та інших деталей тертя. З фторопласту-3 виготовлюють деталі насосів, арматуру, клапани, мембрани, діафрагми та електроізоляційні деталі, а з фторпласту-4 – труби хімічної апаратури, крани, мембрани, плівки, прокладки, волокна.

Органічне скло (різновид поліакрилату) використовують для скління транспортних засобів, освітлення, в годинниковій промисловості, світлотехніці, з нього також виготовляють предмети побуту. Полістирол необхідний для одержання деталей засобів зв'язку, радіоапаратури, плівок, труб, побутових виробів.

Широке використання в техніці знайшли пластмасові покриття, які є більш стійкими в агресивному середовищі, ніж гальванічні. Вони міцніші та довговічніші від лакофарбових покриттів. Розглянемо основні різновиди пластмасових покриттів.

*Покриття з рідких компаундів та замазок.* Покривні компаунди готують на основі термореактивних смол з отверджувачем та наповнювачем. Для підвищення їхньої еластичності додають пластифікатор, а для збільшення плинності – розчинник. Замазка за складом є аналогічною компаунду, але містить у собі більше наповнювача; вона густіша, ніж компаунд, і тому наноситься шпателем.

*Покриття із суспензій* дістають методом спікання, частіше з фторопластів. На металеву поверхню за допомогою пульверизатора наносять шар диспергованого в етиловому спирті з ксилолом фторопласту, потім цей шар підсушують при температурі 50...60 °С і оплавляють при 320...340 °С протягом 10...20 хв. Товщина одного шару становить близько 10 мкм. Звичайні покриття складаються з 10 шарів.

*Покриття з порошків.* Для їх одержання використовують порошки термопластів з розміром частинок 100...250 мкм, які характеризуються доброю розчинністю при оплавленні на поверхні металу, задовільною термостабільністю та високою адгезією. Покриття з розплаву формують екструзійним і відцентровим способами. Процес включає в себе дві стадії: приготування розплаву і нанесення його на виріб. Таким способом одержують покриття на трубах, різного виду профілях.

*Покриття плитками, листами, плівками* виконують футеруванням (обкладанням) на клеях або замазках, плакуванням, намотуванням або накочуванням. Футерування полягає в обкладанні плитками або листами на клеях чи замазках хімічної апаратури, посудин, сховищ. Плакуванням покривають листову сталь з одного або двох боків полімерною плівкою за допомогою спеціального клею. Такий матеріал називають металопластом. Його можна гнути, штампувати, зварювати. Намотуванням або накочуванням за допомогою поліетиленової плівки захищають від корозії труби, посудини.

## 7. КЛЕЇ, ГУМИ, КАУЧУК

### 7.1. Загальна характеристика клейових матеріалів

*Клей* – це речовина, яка при визначених умовах унаслідок хімічних реакцій, нагрівання або охолодження характеризується властивостями тверднути та міцно з'єднувати один з одним однакові або різні матеріали: деревину, метали, пластмаси, резину, кераміку, шкіру, папір, скло, тканини тощо.

*Склеювання* – це процес з'єднання деталей клеючими речовинами за допомогою адгезійного або когезійного зв'язку без зміни їх структури і властивостей.

*Адгезія* проявляється в дії атомарних і молекулярних сил притягання на границі стискування поверхонь різних твердих або рідких матеріалів. Схематично адгезійне склеювання наведено на рис. 7.1,***а***.

*Когезія* проявляється в дії сил притягання між атомами і молекулами одного і того ж твердого або рідкого матеріалу (див. рис. 7.1,***б***).

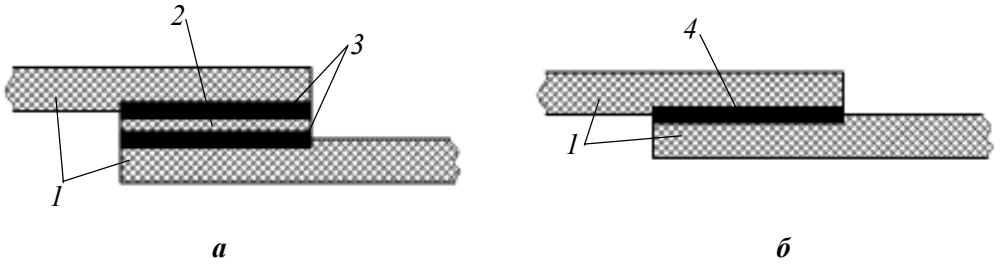



Рис. 7.1. Структура клейового шва:

*1* – з'єднувані деталі; *2* – клейова плівка; *3* – граничний шар – клейова плівка (адгезія); *4* – граничний шар, що утворюється через розчинення і випаровування розчинника (когезія)

До клейових з'єднань висуваються наступні вимоги:

клей повинен добре змочувати поверхню склеюваних деталей;

сили притягання між молекулами клею і поверхнею склеюваної деталі мають бути більшими, ніж між молекулами клею;

фізико-хімічні властивості, а також КТР затверділого клею і склеюваних деталей мають бути близькими за своїми значеннями;

клейова плівка повинна бути якомога тоншою; зі збільшенням її товщини збільшується кількість дефектів у неї;

клеї повинні бути вологостійкими.

## 7.2. Класифікація та перспективні види клеїв

У залежності від походження клеї підрозділяються на дві великих групи: природні та синтетичні.

***Природні клеї***. До цієї групи входять наступні види клеїв:

*тваринні* (кістяний, міздровий, рибний клеї, технічний желатин): глютинові, казеїнові, альбумінові;

*рослинні*, які виготовлюють на основі макухи масляних та бобових рослин, природних смол, натурального каучуку, крохмалю;

*мінеральні*: асфальтові, силікатні, бітумні.

*Кістяний клей* виготовлюють з кісток тварин: їх очищують, здрібнюють, знежирюють, обробляють слабким розчином сірчистої кислоти для видалення мінеральних солей, а потім варять у спеціальних апаратах, в яких вони піддаються багаторазовій дії пари та води. Унаслідок такої обробки колаген, який міститься у кістках, переходить у глютин, який і є клеючою речовиною.

*Міздровий клей* виготовлюють з міздри, яка є виворотом невиділеної шкіри, а також обрізків шкіри. Сировину оброблюють у вапняному молоці,

а потім розчином соляної або сірчаної кислоти. Для отримання з міздри високоякісного клею її варять при температурі 80...90 °С.

*Технічний желатин* використовують при виготовленні емульсійних ґрунтів, він являє собою чистий глютин. Технічний желатин отримують з відбірної сировини: рогового стрижня, тобто лобкової кістки.

*Рибний клей* відноситься також до колагенових, сировиною для його одержання є плавальні міхури осетрових порід, більш низькі сорти виготовляють з голів, луски, кісток риб. Його застосовують для закріплення крихкого живопису, який відшаровується.

До ***синтетичних клеїв*** належить більшість на основі синтетичних смол, які отримують у результаті складних хімічних процесів. Поряд з основою, у більшості випадків полімерною, до складу синтетичних клеїв входять різні додатки: наповнювачі, розріджувачі, прискорювачі, затверджувачі.

За агрегатним станом усі клеї класифікують на рідкі, пастові, порошкові.

Розрізняють клеї холодного і гарячого твердіння. Клеї холодного твердіння готують безпосередньо перед склеюванням, оскільки вони тверднуть при кімнатній температурі; клеї гарячого твердіння – при температурі 100...180 °С.

До найбільш поширених належать синтетичні клеї таких груп:

*феноло-формальдегідні*, модифіковані полівінілбутиролом, БФ2 і БФ4. Їх застосовують для склеювання пластмас, металів, скла, кераміки. Зберігаються вони у рідкому стані в герметично закритій тарі протягом шести місяців та являють собою клеї гарячого твердіння;

*епоксидні* – мають високу адгезію до пластмас, металів, кераміки, скла. Для клеєних епоксидних швів характерні достатня міцність, вологостійкість, вони не втрачають своїх властивостей при температурі –60…+40 °С. Термін придатності клеїв холодного твердіння (Л-4, ВК-9, ВК-16) при температурі 20 °С становить 20...30 хв, а гарячого (ВК-1, ВК-32-ЭМ, К-153) – 4...6 год;

*поліуретанові* (ПУ-2, ВК-5, ВК-11) – являють собою композиції з поліефірів, поліізоціанатів, стабілізаторів, у деяких випадках до них додають наповнювачі. Ці клеї стійкі до води, рідкого палива, масел, добре склеюють різні метали.

## 7.3. Природний каучук: склад і будова, основні властивості

*Природний каучук* – це високомолекулярна сполука вуглеводню елементарного складу $(C_5H_8)_n$, яка являє собою аморфне, здатне до кристалізації тверде тіло білого кольору або яке зовсім не має кольору. Він не набухає та не розчиняється у воді, спирті, ацетоні та ряді інших видів рідин, однак набухає та розчиняється у жирних і ароматичних вуглеводнях: бензині, ефірі тощо, при цьому він утворює колоїдні розчини, які потім широко застосовують у техніці. Каучук як аморфний матеріал може знаходиться у трьох фізичних станах: склоподібному, високоеластичному та в'язкоплинному. При охоло-

дженні або розтягуванні він переходить з аморфного у кристалічний стан, але цей процес є тривалим. При розтягуванні каучук нагрівається за рахунок виділення теплоти кристалізації. Кристали каучуку є дуже малими за розмірами, не мають чітких граней та визначеної геометричної форми. При температурі близько –70 °С каучук повністю втрачає еластичність та перетворюється на склоподібну масу.

Природний каучук отримують через коагуляцію молочного соку (латексу) каучуконосних рослин, основним компонентом є вуглеводень поліізопрен (91…96 %). Він зустрічається у багатьох рослинах, які не є складовими одної ботанічної родини. У залежності від того, в яких тканинах накопичується каучук, каучуконосні рослини підрозділяють на паренхімні (у корінних та стеблах), хлоренхімні (у листах та зелених тканинах молодих пагонів), латексні (у молочному соку). Промислове значення мають латексні дерева, наприклад гевея бразильська, яка дає 90…96 % світового виробництва природного каучуку. Сирий каучук з інших рослин звичайно забруднений домішками смол, які необхідно видаляти. Латекс складається з дрібніших часток рідини, твердих часток та інших домішок. Тільки близько 33 % латексу складає каучук, 66 % – вода та біля 1 % – інші речовини.

Природний каучук є однорідним за своєю структурою, відрізняється високими фізичними властивостями, а також технологічними, тобто здатністю оброблятися на підприємстві. Його особливістю є висока еластичність – здатність відновлювати первинну форму після навантаження у широких температурних діапазонах, але при тривалому зберіганні природний каучук твердіє. Так, при температурі –195 °С він є жорстким та прозорим, у діапазоні 0…10 °С – крихким та вже непрозорим, при 20 °С – м'яким, пружним та напівпрозорим. При нагріванні вище 50 °С він стає пластичним та липким, при температурі 80 °С природний каучук втрачає свою еластичність, а при 120 °С перетворюється на склоподібну рідину, після застигання якої вже неможливо одержати первинний продукт. При підвищенні температури до 200…250 °С каучук розкладається з утворенням газоподібних та рідких продуктів.

Каучук є діелектриком, який має високу газо- та водонепроникність, він також не розчиняється у воді, лугах та слабких кислотах, у етиловому спирті має невелику розчинність, але легко окиснюється хімічними речовинами, тривало – киснем повітря. Теплопровідність каучуку в 100 разів менше, ніж теплопровідність сталі.

## 7.4. Синтетичний каучук: основні технологічні напрямки отримання. Різновиди синтетичного каучуку

Необхідність одержання синтетичного каучуку була викликана обмеженістю природних ресурсів рослин бразильської гевеї. Заміна у більшості галузей природного каучуку на синтетичний сприяла значній економії праці.

Уперше синтетичний каучук був отриманий у 1910 р. професором Медико-хірургічної академії С.В. Лебедєвим, при цьому як сировину було використано етиловий спирт, у 1925 р. він висунув практичну задачу створення промислового способу синтезу каучуку, яка була вирішена у 1927 р.

Сьогодні хімічна промисловість виробляє багато видів синтетичного каучуку, властивості яких перевищують свій природний аналог. Це полібутадієнові, сополімерні, бутадієн-стирольні, бутадієн-нітрильні, вінілпірідонові, поліізопренові, кремнієорганічні, поліуретанові, хлоропренові, а також каучуки, які містять у собі фтор. Існує також і неорганічний синтетичний каучук – поліфосфонітрилхлорид.

Різноманітні й галузі застосування синтетичних каучуків. Так, бутадієновий каучук – продукт полімеризації бутадієну ($CH_2$=CH=$CH_2$) в присутності натрію – використовують для виготовлення шин автомобілів. Бутадієн-стирольний – продукт полімеризації бутадієну і стиролу $C_6P_5$–CP–C – відрізняється підвищеною зносостійкістю та використовується у виробництві автомобільних шин, конвеєрних стрічок, гумового взуття. На основі бутадієн-нітрильного каучуку – продукту полімеризації бутадієну і нітрилу акрилової кислоти $CH_2$=CH–C – одержують гуму для виготовлення бензиностійких виробів, прокладок, а також деталей з робочою температурою до 140 °С. Ізопреновий каучук – продукт полімеризації ізопрену $CH_2$=CH–C–$CH_2$ у присутності літію – за своїми властивостями близький до натурального каучуку, гума з нього відрізняється високою механічною міцністю та еластичністю, замінює природний каучук у виробництві шин, конвеєрних стрічок, взуття, медичних та спортивних виробів. Кремнієорганічні каучуки застосовують у виробництві оболонок проводів, кабелів, трубок для переливання крові, протезів; рідкі кремнієорганічні каучуки є герметиками. Поліуретановий каучук використовується як основа для зносостійкої гуми. Каучуки, які містять у собі фтор, характеризуються підвищеною термостійкістю, тому їх використовують у виробництві ущільнюючих матеріалів, що експлуатуються при температурі вище 200 °С.

## 7.5. Характеристика компонентів гумових сумішей. Виготовлення виробів з гуми

Природні та синтетичні каучуки використовують в основному у вигляді гуми, саме вона володіє значно вищою міцністю, еластичністю та рядом інших цінних властивостей. У Росії перше велике підприємство гумової промисловості було основане в Петербурзі у 1860 р.

Гуму використовують для виготовлення шин різних видів транспорту, труб для перекачування рідких та газоподібних речовин, ущільнюючих елементів, медичних виробів, електроізоляційних елементів, водоплавних засобів.

Каучук (натуральний або синтетичний) є основою гуми. Крім нього, до

складу гумових сумішей за необхідністю додають наступні компоненти:

*вулканізаційні речовини* (сірка, напівхлориста сірка, натрій), які надають гумі потрібної твердості, міцності, пружності та інших властивостей;

*прискорювачі вулканізації*, які зв'язують сірку, що не ввійшла в сполуку з каучуком;

*наповнювачі* (сажа, оксиди силіцію або титану, крейда, тальк), які зменшують витрати каучуку та надають потрібних фізико-механічних властивостей;

*пластифікатори* (стеаринова та олеїнова кислоти, парафін), які підвищують пластичність, еластичність та морозостійкість гуми;

*органічні сполуки, які запобігають старінню гуми* (рос. – *противостарители*);

*барвники* (титанові або цинкові білила, вохра, ультрамарин);

*регенерат* – перероблена вже використана гума, яку додають у суміш для виготовлення важливих виробів.

До основних параметрів гуми, які характеризують її фізико-механічні властивості, належать такі:

границя міцності при температурі 20 °С;

відносне подовження у момент розриву;

твердість, за якою гуму підрозділяють на м'яку – М, середньої твердості – С та підвищеної твердості – П;

коефіцієнт старіння – відношення відносного подовження після нагрівання при температурі 70 °С протягом 144 год до його початкового подовження;

коефіцієнт морозостійкості – відношення подовження зразка при заморожуванні до подовження при нормальній температурі;

стійкість гуми до різних рідин.

Теплостійка гума стійка на повітрі до температури 90 °С, а в середовищі водяної пари до 140 °С. Морозостійка гума зберігає свої властивості до –45 °С. Не будь-яка гума має бути термостійкою при температурах від –30 до 50 °С.

Процес виготовлення виробів з гуми складається з приготування гумової суміші, виготовлення з неї напівфабрикатів або готових виробів, вулканізації.

*Приготування суміші* в свою чергу складається з наступних операцій: каучук розрізають на шматки, пропускають між валками у нагрітому до температури 40...50 °С стані. Потім у спеціальних змішувачах або на вальцях змішують з порошкоподібними компонентами та одержують однорідну пластичну масу – *сиру гуму*. Якість гумових виробів залежить від рівномірного розподілу компонентів у каучуку та дотримання оптимальних режимів змішування. Під час введення сірки температура суміші не повинна перевищувати температуру плавлення сірки, тобто 115 °С.

*Виготовлення виробів з гуми* полягає у тому, що листову гуму наносять на тканинну основу (*каландрування*), далі готові вироби отримують через видавлювання, пресування, лиття під тиском.

Каландруванням дістають листову гуму, а також наносять гуму на тканинну основу. Видавлювання застосовують для виготовлення гумових профілів: труб, стрічок, профілів іншої форми. Пресування полягає у формуванні виробів складної форми із сирої гуми або прогумованої тканини, іноді з арматурними елементами, в підігрітій формі під тиском 2…10 МПа. Таким чином дістають з гуми клинуваті паси, муфти, манжети тощо. Лиття під тиском застосовують для виготовлення складних за конфігурацією і великих розмірів виробів та здійснюють у нагрітих до 80…100 °С прес-формах під тиском до 120 МПа аналогічно литтю пластмас.

*Вулканізація* – це процес обробки відформованого із сирої гуми виробу з метою підвищення його міцності, твердості та інших властивостей. Вулканізацію здійснюють в автоклавах або котлах при температурі 130...150 °С і тиску 0,1...0,4 МПа. При цьому сірка та інші речовини взаємодіють з лінійними молекулами каучуку, відбувається їх укрупнення та утворення сітчастої структури. Унаслідок цього зменшується пластичність каучуку, виріб стає міцнішим, підвищується його стійкість до теплоти та хімічного впливу.

У сучасній промисловості ступінь насиченості гумовими виробами є одним з основних ознак досконалості, надійності та комфортабельності масових видів машинобудівної та хімічної промисловості.

## 8. ЛАКОФАРБОВІ МАТЕРІАЛИ

### 8.1. Загальні відомості. Технологічні напрямки нанесення

*Лакофарбовими матеріалами* називають рідкі або пастоподібні речовини, які застосовують для отримання лакофарбових покриттів, основним призначенням яких є захист виробів і конструкцій від руйнування від дії навколишнього середовища та надання їм необхідного декоративного вигляду. Вони можуть бути безкольоровими або пофарбованими, а також прозорими або непрозорими. До прозорих лакофарбових матеріалів відносять оліфи та лаки, до непрозорих – ґрунтовки, шпаклівки, фарби.

*Лаками* називають розчини плівкоутворювальних речовин у розчинниках, які після висихання утворюють прозорі плівки.

*Фарби* – це композиції, до складу яких входять плівкоутворювальні речовини та тонкодисперсні неорганічні або органічні компоненти. Якщо плівкоутворювачем є оліфа, то їх називають масляними фарбами, якщо лак – то емалями. Зокрема до складу фарб можуть входити розчинники та різновиди наповнювачів.

*Ґрунтовки* або *шпаклівки* – це емалі або фарби з великою кількістю пігментних наповнювачів, які введені для одержання густої консистенції.

*Лакофарбові покриття* являють собою речовини, що здатні після засихання залишати тонкі плівки, які міцно зчеплені з поверхнею. У свою чергу вони можуть бути одно-, дво- або багатошаровими. У багатошарових покриттях першим наносять ґрунт, потім шпаклівку, та насамкінець – покривний шар, який складається з фарби та за необхідністю лаків. Ґрунтовки наносять безпосередньо на підкладку для її антикорозійного захисту та забезпечення адгезії лакофарбових покриттів. Потім при необхідності заповнення пор, дрібних тріщин та усунення дефектів поверх шару ґрунтовки наносять шпаклівку. Фарби надають поверхні необхідні декоративні властивості та забезпечують стійкість лакофарбових покриттів до зовнішньої дії. Лаки наносять поверх фарби для підвищення блиску лакофарбових покриттів, при отриманні прозорих покриттів лак наносять безпосередньо на поверхню конструкції. Загальна товщина багатошарових лакофарбових покриттів зазвичай складає 40…300 мкм.

Важливими вимогами, які висувають до лакофарбових покриттів, є міцне зчеплення (адгезія) окремих шарів один з одним та з підкладкою, твердість, міцність при згинанні й ударі, вологонепроникність, атмосферостійкість і комплекс декоративних властивостей, до яких у свою чергу належать: прозорість або покривність (у залежності прозоре покриття чи ні), кольори, ступінь блиску, візерунок та ін.

Для одержання якісних лакофарбових покриттів необхідно відповідним чином здійснити підготовку поверхні, підібрати спосіб нанесення. Також важливим технологічним етапом є процес сушіння лакофарбового покриття.

*Підготовка поверхні під нанесення покриттів* включає в себе методи очищення від забруднення, продуктів корозії, старого покриття. Підготувати поверхню можна механічним, хімічним або термічним способом. До *механічних* способів належать піскоструминне та гідропіскоструминне очищення, очищення наждачними шкурками і щітками. Ці способи можуть суміщати також знежирення поверхні додатками водного розчину лугів. *Хімічні* методи передбачають знежирення поверхні органічними розчинниками і травлення водними розчинами кислот для видалення іржі та окалини. *Термічним* способом видаляють іржу, окалину, сліди старого покриття, нагріваючи поверхню полум'ям ацетиленокисневого пальника.

Найпростішим способом *нанесення лакофарбових покриттів* є ручний за допомогою щіток або шпателю, однак він малопродуктивний. До більш продуктивних належать пневматичне та рідке розпилення, нанесення в електричному полі високої напруги. *Пневматичне розпилення* здійснюють пульверизатором під дією стисненого повітря. При *рідкому розпиленні* лакофарбовий матеріал витісняється крізь отвори під дією гідравлічного тиску. Цей спосіб економічніший, ніж пневматичний, не супроводжується утворенням туману, дає змогу використовувати матеріали з більшою в'язкістю. При нанесенні лакофарбових матеріалів у *електричному полі* частинки цих матеріалів

заряджаються та осідають на виріб з протилежним зарядом. Розпилення може здійснюватися будь-яким способом.

*Сушіння покриттів*. При висиханні лакофарбових покриттів відбуваються складні фізико-хімічні процеси. У термопластичних матеріалах випаровуються розчинники, а в термореактивних – відбувається полімеризація або поліконденсація. Тому метод і режими сушіння покриттів установлюють з урахуванням властивостей лакофарбового матеріалу й виробу. Сушіння може бути природним при температурі повітря або штучним – при підвищених температурах. Підвищення температури збільшує адгезію, твердість, паливо- та водостійкість покриття. При штучному сушінні теплота може передаватися конвекцією або терморадіацією. *Конвективне сушіння* ґрунтується на обтіканні пофарбованого виробу гарячим газом або продуктами згоряння в спеціальних сушильних установках з паром, електричним або газовим обігріванням. *Терморадіаційне сушіння* засноване на поглинанні пофарбованою поверхнею теплової енергії, випромінюваної видимою і невидимою частинами інфрачервоних променів. Досить часто лакофарбові покриття сушать одночасно конвективним і терморадіаційним методами.

## 8.2. Компоненти лакофарбових матеріалів

Лакофарбові покриття складаються з плівкоутворювальних речовин, розчинників, пігментів, наповнювачів, пластифікаторів, сикативів та інших додатків. Саме від правильного вибору компонентів залежать властивості покриттів.

*Плівкоутворювальні речовини* – основні компоненти лакофарбових матеріалів. Ними можуть бути рослинна олія (оліфа), природні та синтетичні смоли, ефіри целюлози. Вони утворюють на поверхні виробу плівку, а також є зв'язуючими інших компонентів лакофарбових матеріалів. Більшість з них належать до високомолекулярних сполук або стають ними в процесі плівкоутворення.

*Розчинники* – леткі органічні речовини для розчину плівкоутворювальних компонентів. Вони також впливають на швидкість плівкоутворювання і фізико-механічні властивості плівки, не змінюючи їх хімічних властивостей. До них належать вуглеводні (уайт-спірит, толуол), ефіри (етилацетат, бутилацетат), спирти (бутиловий, етиловий), кетони (ацетон, метилетилкетон, циклогексанон).

*Пігменти* – порошкові речовини, які надають лакофарбовим покриттям певного кольору, а також підвищують захисні властивості плівки: хімічну, термо- і водостійкість. До них належать білі пігменти – білила цинкові, свинцеві, титанові; жовті – свинцевий крон, вохра; червоні – сурик свинцевий і залізний; зелені – оксид хрому та ін.

*Наповнювачі* – порошкові речовини, які надають лакофарбовому покрит-

тю необхідні фізико-механічні властивості, а також зменшують вартість покриття, у ряді випадків одночасно можуть бути і пігментами.

*Пластифікатори* – органічні речовини, які протягом тривалого часу зберігають еластичність покриття та гнучкість плівки при низьких температурах. Для одержання лакофарбових матеріалів використовують дибутилфталат, трикрезилфталат та ін.

*Сикативи* – солі деяких органічних кислот, які діють як каталізатори в процесі полімеризації плівкоутворювача і підвищують у 7–8 разів швидкість висихання масляних матеріалів при кімнатній температурі. Як сикативи в технологіях одержання лакофарбових матеріалів застосовують резинати і нафтенати кобальту, цинку, свинцю.

Лакофарбові матеріали можуть містити у собі також інші додатки, такі, як стабілізатори, антистатики тощо.

## 8.3. Перспективні види лакофарбових матеріалів

Лакофарбові матеріали та покриття застосовують у всіх галузях промисловості та народного господарства. Вони повинні захищати метали від корозії, дерево – від гноїння, без них не здійснюється декоративне оздоблення виробів. Існують також лакофарбові покриття спеціального призначення: електроізоляційні, флуоресцентні, термоіндикаторні, термостійкі, бензино- та маслостійкі й багато інших.

*Електроізоляційні* лакофарбові матеріали призначені для застосування у приладобудуванні, їх використовують при розробці радіоелектронної апаратури, оптико-механічних та інших приладів.

*Флуоресцентні* служать для надання максимальної яскравості при денному та ультрафіолетовому освітленні. Вони застосовуються для зовнішніх робіт на фасадах будівель, рекламних щитів, а також у технологіях фарбування військової, авіаційної техніки, у приладобудуванні та дорожньому будівництві.

*Термоіндикаторні* лакофарбові матеріали та покриття змінюють свій колір або яскравість свічення при визначеній температурі. Діапазон температур, в якому змінюється колір, є достатньо широким (від 45 до 450 °С і більше) та залежить від складу покриття. Різноманітний також і спектр кольорів. До складу цих лакофарбових покриттів вводять термочутливі пігменти, колір яких також змінюється при досягненні відповідної критичної температури.

Термостійкі сприяють підвищенню температури експлуатацій деталей. Верхні шари термостійких кремнієорганічних покриттів отримують на основі кремнієорганічних полімерів. Підвищення термостійкості можливе через введення до складу пігментів.

*Масло- та бензиностійкі* лакофарбові матеріали знайшли широке вико-

ристання в авіаційній, автомобільній промисловості, а також у будівництві та меблевих технологіях.

Найбільш поширеними та перспективними є *захисні лакофарбові покриття.* Їх наносять на поверхні металевих виробів та конструкцій з метою захисту від корозії та для декоративного оздоблення. Захисні лакофарбові покриття не змінюють принципово електрохімічну природу процесів, які здійснюються на поверхні металів, що підлягають корозії, а лише зменшують їх швидкість. Цей вид відіграє роль дифузійного бар'єру, що ефективно гальмує доступ агресивних компонентів зовнішнього середовища до поверхні металу, а в більшості випадків змінюють також потенціал металу. Ґрунтовки цих покриттів повинні надійно зчіплюватися з металом та мати добрі антикорозійні властивості. Вони містять у собі пігменти та плівкоутворювальні речовини, якими є алкідні та епоксидні смоли, рослинні масла. Як пігменти використовують залізний і свинцевий сурик для ґрунтовок по чорним металам та цинковий крон – для ґрунтовок по кольоровим металам. Крім того, для електрохімічного захисту застосовують так звані протекторні ґрунти, які складаються зі зв'язуючого (біля 5 %) та цинкового пилу (до 95 %).

Верхні шари захисних лакофарбових покриттів повинні бути малопроникними для вологи, парів, газів, іонів електролітів; не повинні набухати та розтріскуватися у робочому середовищі. Для цього найбільш розповсюдженими плівкоутворювальними речовинами є алкідні смоли та їх композиції з меламіно-формальдегідними смолами. Достатньою хімічною стійкістю характеризуються покриття на основі феноло-формальдегідних та епоксидних смол, а також полівінілхлориду.

При виконанні вимог правильної експлуатації термін служби лакофарбових покриттів різного призначення може досягати декількох років, вони мають також невелику вартість, просто наносяться та ремонтуються, надають поверхні гарний зовнішній вигляд.

## 8.4. Використання лакофарбових матеріалів у суднобудуванні

Використання лакофарбових матеріалів є основним заходом захисту суден від корозійного руйнування та обростання морськими організмами, а також надання судновим конструкціям декоративного вигляду.

При виборі лакофарбових покриттів у суднобудуванні враховують їх декоративні, антикорозійні властивості, стійкість до обростання мікроорганізмами. Крім того, вони також повинні легко відмиватися відповідними розчинами без погіршення зовнішнього вигляду судна. Для правильного вибору фарби необхідно мати уявлення про її технологічні та експлуатаційні властивості.

Розрізняють наступні групи лакофарбових покриттів, які застосовують у суднобудуванні:

*антикорозійні* – для внутрішніх поверхонь танків, цистерн, відсіків, ємностей;

*декоративні* – для внутрішніх житлових приміщень на суднах;

*антикорозійно-декоративні* – для надводної частини судна, надбудов;

*антикорозійно-протиобростаючі* – для підводної частини корпусу судна.

Термін служби лакофарбових покриттів і надійність захисту від корозії безпосередньо залежать від дотримання технології фарбувальних робіт та якості підготовки поверхні під фарбування. До порушень технологій фарбування у суднобудуванні належать недостатнє очищення поверхні від іржі та старого покриття; скорочення кількості необхідних шарів фарби; довільне зменшення термінів сушіння фарби та спуск судна на воду з невисохлим покриттям на підводній частині корпусу; проведення фарбувальних робіт у несприятливих метеорологічних умовах (дощ, снігопад); використання недоброякісних матеріалів.

Особливість суднобудівних та судноремонтних технологій безпосередньо залежить від вимог пожежонебезпечності лакофарбових матеріалів і покриттів. На суднах здійснюється велика кількість робіт, які пов'язані з використанням легкозаймистих та горючих розчинників. При цьому в суднобудуванні застосовується велика кількість деревних, пластмасових, клейових, шпаклювальних матеріалів, вогнезахисні властивості яких не завжди контролюються.

До останніх років фарбування суден здійснювалося переважно масляними лакофарбовими матеріалами. Однак досвід показав, що тривалий захист суден від корозійного руйнування та обростання морськими організмами, а також зберігання декоративних властивостей не можуть бути забезпечені в результаті застосування масляних лаків і фарб. Ця задача успішно вирішується через впровадження у практику фарбування морських і річкових суден лакофарбових матеріалів, які мають високі захисні та декоративні властивості й швидко висихають при нормальній температурі та містять у собі велику кількість дорогих речовин, таких, як льняна оліфа, свинцевий сурик тощо. Для нанесення на металеві конструкції, що занурені у воду, використовують саме епоксидні матеріали з малою часткою розчинників або які зовсім не містять їх. Достатньо часто до складу таких лакофарбових покриттів вводять алюмінієві пігменти. Одним зі способів захисту від обростання підводної частини суден є впровадження лакофарбових покриттів, до складу яких входять спеціальні додатки – біоциди, які є токсичними для гідробіонтів (альгіцидів, молюскоцидів). Саме ці компоненти поступово вимиваються морською водою з покриття та уражають гідробіонтів у помежовому з корпусом судна шаром, запобігаючи процесу обростання.

## 8.5. Ґрунтовки, шпаклівки, фарби, лаки, емалі

*Ґрунтовки* являють собою матеріали, які утворюють нижні шари лакофарбових покриттів. Їх виготовлюють на основі природних або синтетичних, рідких або твердих плівкоутворювальних речовин – оліф, алкідних, епоксидних та сечовино-формальдегідних смол тощо. Тверді плівкоутворювальні матеріали використовують у вигляді концентрованих розчинів або дисперсій у органічних розчинниках або воді. Здебільшого ґрунтовки містять у собі пігменти, наприклад залізний або свинцевий сурик, цинковий крон, а іноді наповнювачі, наприклад тальк, слюду, крейду. На підкладку ґрунтовку наносять за допомогою шпателя, пензля, розпилення, товщина шару складає 10...100 мкм.

*Шпаклівки* наносять поверх ґрунтовки, товщина шару досягає до 300 мкм. Для нанесення використовують шпатель або кусок гуми, можливе нанесення за допомогою пневматичного розпилення. При необхідності замазування стиків або заклепочних зварних швів наносять декілька шарів шпаклівки загальною товщиною до 1 мм. Після висихання шар шпаклівки повинен добре шліфуватися абразивною шкуркою.

Розрізняють лакові, масляні та клейові шпаклівки, основою яких є відповідно лаки, оліфи, природні клеї. Оскільки шпаклівки містять у собі в 5–12 разів менше плівкоутворювальних речовин, вони не можуть забезпечити надійного зчеплення криючих шарів покриття з підкладкою. Саме тому шпаклівки наносять поверх ґрунту. Крім плівкоутворювальних речовин, шпаклівки містять у собі наповнювачі, до яких належать крейда, тальк, барит тощо, та пігменти, наприклад цинкові білила, вохра. У галузях машинобудування головним чином використовують лакові шпаклівки, а в суднобудуванні – переважно клейові та масляні.

У промисловості *фарби* випускають у вигляді концентрованих або розбавлених суспензій. Концентровані суспензії виготовлюють змішуванням пігментів зі зв'язуючим та подальшим тонким диспергуванням часток пігменту в суміші. Для одержання суспензій, які розбавлені до відповідної в'язкості, густотерті фарби розводять розчинниками або оліфою. Фарбові суспензії наносять на металеві, дерев'яні, бетонні, оштукатурені поверхні валиком, пензлем, розпиленням, занурюванням та іншими способами. Також фарби виготовлюють у вигляді пресованих плиток, наприклад акварельні фарби, або порошкоподібних сумішей пігменту, плівкоутворювача та інших додатків. Такі порошкові фарби наносять на поверхні методом напилення з одночасним або подальшим оплавленням.

У промисловості використовують різноманітні фарби спеціального призначення: фарби з люмінесцентним світінням; термочутливі, які дозволяють контролювати температуру на поверхні пофарбованого виробу; необростаючі, що запобігають обростанню підводних частин суден тощо.

Основним призначенням *лаків* поряд з декоративним оздобленням поверхні є захист виробів від руйнівної дії атмосферних агентів і агресивного середовища. У більшості випадків їх використовують як основу для виготовлення пігментованих лакофарбових матеріалів – емалевих фарб, ґрунтовок, шпаклівок. Існують різновиди лаків спеціального призначення, наприклад, електроізоляційного, для захисту поверхонь з високою температурою експлуатації.

Лаки виготовлюють розчиненням плівкоутворювачів у органічних розчинниках: спирті, уайт-спіриті, етилацетані, ксилолі. У залежності від виду плівкоутворювальних речовин розрізняють масляні, алкідні, поліуретанові, епоксидні лаки тощо. Більшість різновидів є прозорими, за необхідністю одержання пофарбованих лаків до їх складу вводять розчинні органічні барвники, які дозволяють зберігати прозорість плівки. Так, наприклад, лаки чорного кольору можуть бути виготовлені на основі бітуму. Для підвищення еластичності до складу вводять пластифікатори, наприклад дибутилфталат або невисихаючі рослинні масла. У деяких випадках для отримання незворотних плівок до складу вводять отверджувач. Введення сикативів призводить до прискорення висихання. Наносять лаки розпиленням, занурюванням, обливанням та іншими способами, товщина шару залежить від складу лаку й належить діапазону 10...300 мкм. Здебільшого процес висихання являє собою звітрювання розчинника з утворюванням плівки, що супроводжується полімеризацією або поліконденсацією плівкоутворювача. Прискорити процес сушіння в основному можна через застосування підвищених температур.

Властивості лаків характеризуються показниками в'язкості, вмістом сухого залишку, розтіканням по поверхні, швидкості висихання. Важливими показниками лакових плівок є адгезія до підкладки, твердість, міцність при згинанні та ударі, атмосферо- і світлостійкість, стійкість до дії води, бензину, мінеральних масел, електроізоляційні властивості.

*Емаль* являє собою лакофарбовий матеріал, подібний до фарби. Різниця між ними полягає у тому, що емаль – це суспензія наповнювачів та пігментів у розчинах синтетичного полімеру. Широке використання знайшли емалі на алкідній основі. Покриття, яке утворюється з емалі, є блискучим та більш твердим, ніж з фарби. Саме емалі використовують для фарбування поверхонь різних інженерних споруд, які підлягають атмосферній дії, також їх застосовують для внутрішніх поверхонь та для нанесення на частини обладнання. Емалі повітряного сушіння можуть бути використані для нанесення на різні поверхні: металеві, пластмасові, скляні, дерев'яні, а також на бетонні, цеглові та поштукатурені. Головним споживачем емалей є автомобільна промисловість та інші дорожні засоби.

# 9. ПРОБЛЕМИ ВИБОРУ І ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ

## 9.1. Загальні принципи вибору матеріалу

Правильний вибір матеріалу для конкретного виробу є винятково важливою задачею та здійснюється з урахуванням цілого ряду критеріїв.

*Функціональне призначення* визначає вибір матеріалу для конкретних цілей, наприклад тепло- чи електроізоляція, хімічна стійкість, поглинання вібрації та ін. З функціональним призначенням безпосередньо пов'язані *експлуатаційні властивості* матеріалів, які сумісно з ним відносяться до технічних критеріїв.

*Технічні критерії* визначаються умовами експлуатації матеріалу та характеризують комплекс механічних властивостей: міцність, твердість, пластичність, в'язкість тощо, а у ряді випадків й вимоги до спеціальних властивостей (наприклад, жаростійкість, жароміцність, зносостійкість, радіаційна стійкість та ін.).

*Спосіб виготовлення* виробів визначає вимоги до технологічних властивостей матеріалу, таких, як ковкість, ливарні властивості, оброблюваність різанням, зварюваність. Якщо виріб повинний піддаватися термічній обробці, варто також враховувати прогартовуваність та загартовуваність.

*Економічні критерії* визначають принцип застосування найдешевшого матеріалу, який би задовольняв усім іншим вимогам. Вихідними даними для цього служить вартість матеріалу, однак вибір найбільш дешевого матеріалу далеко не завжди буде оптимальним.

## 9.2. Економічно обґрунтований вибір матеріалу

Економічна ефективність від застосування будь-якого матеріалу буде досягнута за рахунок певних факторів, до яких належать такі: використання більш цінного або технологічного матеріалу; застосування матеріалу з більш тривалим терміном служби, що приводить до підвищення довговічності готового виробу; використання матеріалів, здатних працювати в більш складних умовах (при більш високих навантаженнях, температурах або у більш агресивному середовищі).

Перераховані фактори пов'язані, насамперед, з підвищенням якості використовуваного матеріалу. Однак якісніший матеріал, як правило, є дорожчим, оскільки поліпшення якості супроводжується збільшенням витрат на його виробництво. Тому при правильному виборі повинно враховуватися як економічний ефект від підвищення якості, так і збільшення вартості ма-

теріалу. Для цього здійснюється порівняльний розрахунок економічної ефективності від застосування різних матеріалів, за результатами якого й робиться остаточний вибір. Тільки якщо збільшення ціни перекривається отриманим економічним ефектом, застосування більш дорогого матеріалу є доцільним.

## 9.3. Приклади вибору матеріалу

Методика визначення економічної ефективності не є метою цього підрозділу підручника, оскільки є предметом спеціальних курсів. Однак наведемо деякі приклади.

Для будівельних конструкцій можуть бути застосовані як вуглецеві, так і низьколеговані сталі. При цьому низьколеговані сталі забезпечують підвищення границі плинності приблизно у 1,5 рази порівняно з вуглецевими. Завдяки цьому маса конструкцій знижується на 20…50 %. При чому собівартість прокату з низьколегованих сталей на 10…15 % вище, ніж з вуглецевих. З такого прикладу видно, що собівартість низьколегованих сталей зростає в меншому ступені, чим досягається економія через збільшення міцності. Але не тільки цим обумовлена ефективність застосування низьколегованих сталей. На відміну від вуглецевих сталей вони не схильні до крихких руйнувань при температурі нижче – 40 °С. Це забезпечує високу надійність і довговічність конструкцій. Таким чином, застосування низьколегованих будівельних сталей є більш економічно вигідним.

У хромонікелевих корозійних сталях при експлуатації при температурі 450…850 °С розвивається міжкристалічна корозія. Для зменшення схильності до корозії сталі додатково легуються титаном або у них знижують вміст вуглецю, що робить сталь більш дорогою. Однак подорожчання призводить до значно більш тривалого терміну служби таких сталей. У тому випадку, коли робоча температура не перевищує 400 °С, використання більш дорогих сталей стає економічно невиправданим.

Доцільність застосування пластмас обґрунтовується через технічні показники. Властивості пластмас, з одного боку, роблять їх незамінними, а з іншого, часто не дозволяють їм конкурувати з металевими матеріалами. Якщо ж застосування пластмас з технічних міркувань можливо, воно звичайно є економічно ефективним. Завдяки низькій щільності пластмаси в 4 рази знижується матеріалоємність виробів. При цьому витрати на виробництво пластмасових виробів є значно меншими, ніж на виробництво металевих, що досягається через високі показники технологічності пластмас. Унаслідок цього собівартість пластмасових виробів у 2–3 рази нижче собівартості аналогічних металевих.

## 9.4. Основні напрямки економії матеріалів

Вартість матеріалів складає 40…70 % усіх витрат на виготовлення виробів, а для деталей, виробництво яких є достатньо автоматизованим та механізованим, ця частка доходить до 80 %. Не менш важливим є той факт, що запаси сировини для виробництва матеріалів (різні руди, нафта, газ тощо) є обмеженими. Тому економія матеріалів є одним з найважливіших резервів зниження собівартості готової продукції.

Втрати матеріалів у процесах виробництва характеризує *коефіцієнт використання матеріалу* (КВМ), який являє собою відношення маси готового виробу до маси заготовки. Для профільного прокату він складає 0,7, прутків – 0,35, заготівок, що одержані гарячим штампуванням – 0,45 і вільним куванням – 0,3. Більш високий КВМ характерний для ливарного виробництва: для лиття в піщані форми цей показник складає 0,7, лиття в кокіль – 0,75, в оболонкові форми – 0,8, лиття по витоплювальних моделях – 0,9, лиття під тиском – 0,95. Найвищим цей показник є для виготовлення виробів з металевих порошкових матеріалів. Через особливі технологічні властивості пластмас КВМ для них є вище, ніж для металів та сплавів: при пресуванні він дорівнює 0,9, при литті та видавлюванні – 0,95. З наведених даних видно, що основним шляхом економії матеріалу у виробничих умовах є використання сучасних маловідхідних та безвідхідних технологій, таких, як безупинне розливання сталі, маловідхідні методи штампування, спеціальні способи лиття, технології порошкової металургії тощо.

Іншим напрямком економії металів є максимальне використання вторинних ресурсів. Це є також й екологічною задачею та одночасно проблемою переробки відходів виробництва. Однак вважається, що переробка відходів не завжди є технічно здійсненною або економічно рентабельним процесом. Так, використання металобрухту у виробництві металів і сплавів не викликає технічних труднощів та є економічно вигідним. Виробництво сталі з металобрухту обходиться в кілька разів дешевше, ніж із чавуна. Крім того, кожна тонна металобрухту заощаджує 1,5 т залізної руди. Виробництво кольорових металів із вторинної сировини також є високоефективним. Так, на виробництві тонни алюмінію з металобрухту витрачається приблизно у 20 разів менше електроенергії та й у 7 разів менше паливних ресурсів. Крім того, використовуються відходи й інших кольорових металів. Велика частина металобрухту – це промислові відходи, які використовують у перспективних технологіях одержання композиційних матеріалів.

Більш складною проблемою є повторна переробка пластмас. Екологічна проблема полягає в тому, що полімерні відходи розкладаються дуже повільно або зовсім не розкладаються. Деякі види пластмас, наприклад термореактивні, взагалі не піддаються вторинній обробці: їх спалення викликає значне забруднення атмосфери. Звичайно відпрацьовану пластмасу сортують за типом та хімічним складом, але це значно ускладнює процес: на око розпі-

знати тип пластмаси дуже важко, а точний аналіз вельми дорогий. Використання здрібнених пластмас як наповнювачів є можливим при виробництві композиційних матеріалів будівельного призначення та дорожніх покриттів. До неметалевих матеріалів, вторинна переробка яких не викликає серйозних труднощів, належить скло. Крім того, скляний посуд може збиратися і використовуватися повторно. Також гумова сировина переробляється і додається в гуму при її виробництві.

Значні втрати матеріалів викликають знос та корозія. Щорічно від корозії втрачається певна частка металу, кількість якої відповідає 10 % від виплавлюваного. Вихід з ладу елементів машин, що працюють в умовах тертя, викликає додаткові матеріальні втрати, які безпосередньо пов'язані з ремонтом техніки. Тому правильний захист від корозії та боротьба зі зносом є доцільними шляхами економії матеріалів. Радикальними методами при цьому є застосування корозійностійких сталей, зносостійких і антифрикційних матеріалів як металевих, так і неметалевих, правильне застосування мастильних матеріалів, підвищення зносостійкості через термічну та хіміко-термічну обробку, поверхневе деформування, наплавлення на поверхню виробу, нанесення покриттів тощо.

Значну економію матеріалів може також принести зниження матеріалоємності виробів. Так, питома матеріалоємність багатьох видів вітчизняних машин і устаткування на 15…25 % вище, ніж у кращих світових зразків. Із цієї причини допускається значна перевитрата матеріалу. До способів зниження матеріалоємності варто віднести раціональне конструювання і розрахунок виробів з використанням сучасних комп'ютерних технологій, правильний вибір матеріалу, використання перспективних технологій у виробництві. Важливим шляхом зниження матеріалоємності є збільшення одиничної потужності машин і устаткування.

Однак радикальне зниження матеріалоємності є можливим через використання досягнень науково-технічного прогресу, тобто при впровадженні принципово нових технічних рішень.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ


1. *Андриевский Р.А.*, *Рагуля А.В.* Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студ. вузов. – М.: Изд. центр "Академия", 2005. – 192 с.

2. *Атаманюк В.В.* Технологія конструкційних матеріалів: Навч. посіб. – К.: Кондор, 2006. – 528 с.

3. *Григорьев М.А.* Материаловедение для столяров и плотников. – М.: Высшая школа, 1987. – 176 с.

4. *Дубовий О.М.* Матеріалознавство для суднобудівників: У 2 ч. – Ч. 1. Закономірності формування структури і властивостей матеріалів: Навч. посіб. – Миколаїв: УДМТУ, 1997. – 86 с.

5. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита от окисления / *Б.Е. Патон*, *Г.Б. Строганов*, *С.Т. Кишкин* и др. – К.: Наук. думка, 1987. – 256 с.

6. *Коллингз Е.В.* Физическое металловедение титановых сплавов: Пер. с англ. / Под ред. *Б.И. Веркина*, *В.А. Москаленко*. – М.: Металлургия, 1988. – 224 с.

7. Конструкционное материаловедение: Учебник / *В.К. Борисевич*, *А.Ф. Виноградский*, *Я.С. Карпов* и др. – В 2 кн. – Кн. 1. Металлы и сплавы. – Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т "Харьковский авиационный институт", 2001. – 456 с.

8. *Кузін О.А.*, *Яцюк Р.А.* Металознавство та термічна обробка металів: Підручник. – Львів: Афіша, 2002. – 302 с.

9. *Лахтин Ю.М.*, *Леонтьева В.П.* Материаловедение: Учеб. для втузов. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.

10. *Лившиц Л.С.* Металловедение для сварщиков. – М.: Машиностроение, 1979. – 253 с.

11. Материаловедение: Учебник / *Б.Н. Арзамасов*, *В.И. Макарова*, *Г.Г. Мухин* и др.; Под общ. ред. *Б.Н. Арзамасова*, *Г.Г. Мухина*. – 5-е изд., стер. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 648 с.

12. Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов / *Г.М. Грязнов*, *В.А. Евтихин*, *Л.П. Завяльский* и др. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 240 с.

13. Материаловедение и технология металлов: Учеб. для вузов /*Г.П. Фетисов*, *М.Г. Картман*, *В.М. Матюши*н и др. – М.: Высшая школа, 2000. – 638 с.

14. Металознавство: Підручник / *О.М. Бялік*, *В.С. Черненко*, *В.М. Писаренко*, *Ю.Н. Москаленко*. – К.: ІВЦ "Політехніка", 2001. – 375 с.

15. *Нациевский Ю.Д.* Справочник по строительным материалам и изделиям: Керамика. Стекло. Древесина. Пластмасса. Краски. – К.: Будівельник, 1990. – 144 с.

16. *Пахолюк А.П.*, *Пахолюк О.А.* Основи матеріалознавства і конструкційні матеріали: Посібник. – Львів: Світ, 2005. – 172 с.

17. *Попович В.В.* Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство: Навч. посіб.: У двох кн. – Кн. І. – Львів, 2002. – 264 с.

18. *Смит Г.* Драгоценные камни: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 558 с.

19. *Солонина О.П.*, *Глазунов С.Г.* Жаропрочные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1976. – 442 с.

20. Спеціальне матеріалознавство: Підручник / *Т.А. Манько*, *Л.Д. Кучма*, *С.І. Голубенко* та ін. – Дніпропетровськ: Арт-Прес, 2004. – 216 с.

21. Технология судостроительных материалов: Учеб. пособие / *В.И. Васильев*, *А.Д. Гармашев*, *А.Д. Озерский* и др. – Л.: Судостроение, 1990. – 312 с.

22. Тугоплавкие металлы и сплавы / *Е.М. Савицкий*, *Г.С. Бурханов*, *К.Б. Поварова* и др. – М.: Металлургия, 1986. – 325 с.

23. *Химушин Ф.Ф.* Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 752 с.

*Навчальне видання*

**ДУБОВИЙ Олександр Миколайович**
**КАЗИМИРЕНКО Юлія Олексіївна**
**ЛЕБЕДЄВА Наталія Юріївна**
**САМОХІН Сергій Михайлович**

# ІНЖЕНЕРНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

*Підручник*
(*українською мовою*)

Редактор *М.Д. Бєлікчі*, *Ю.О. Вірьовка*
Комп'ютерна правка та верстка *А.Й. Лихіна*
Коректор *М.О. Паненко*

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 2506 від 25.05.2006 р.

Підписано до друку 29.04.09. Папір офсетний. Формат 70×100/16.
Друк офсетний. Гарнітура "Таймс". Ум. друк. арк. 36,0. Обл.-вид. арк. 27,7.
Тираж 200 прим.Вид. № 17. Зам. № 186. Ціна договірна.

Видавець і виготівник Національний університет кораблебудування,
54002, м. Миколаїв, вул. Скороходова, 5