



**Є.Г. Афтанділянц, О.В. Зазимко,
К.Г. Лопатько**

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Підручник

2-видання

Київ 2026

УДК – 669.01 (075)

П 38

*Рекомендовано до видання рішенням вченої ради
Національного університету біоресурсів і природокористування України
(Протокол № 13 від 21 травня 2026 року)*

Рецензенти:

Юлія КВАСНИЦЬКА – д.т.н., член-кореспондент НАН України, завідувач відділу спеціальних сталей і сплавів фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України;

Олег СИДОРЧУК – д.т.н., старший науковий співробітник інституту проблем матеріалознавства НАН України;

Юрій РОМАСЕВИЧ – д.т.н., професор кафедри конструювання машин і обладнання НУБіП України;

П 38 Матеріалознавство: підручник / Є.Г. Афтанділянц, О.В. Зазимко, К.Г. Лопатько. Київ : РВВ НУБіП України, 2026. 512 с.

ISBN 978-617-8928-41-4

Розглянуто кристалічну будову металів та сплавів, діаграми стану подвійних систем, процеси формування структури металів, сталей, чавунів, чорних та кольорових сплавів, теоретичні основи легування та технологія об'ємної та поверхневої термічної обробки матеріалів. Наведено класифікацію, властивості, маркування, призначення найбільш поширених іноземних матеріалів та надано інформацію про відповідність українській, європейській, американській та японській системам позначення матеріалів. Розглянуті корозійностійкі, жаростійкі та жароміцні сталі та сплави, сплави з високим електроопором та низьким коефіцієнтом лінійного розширення, високоміцні, зносостійкі, магнітні сталі та сплави, композиційні, біметалеві та аморфні матеріали, а також матеріали з пам'яттю форми. Приділено увагу основам комп'ютерного металознавства та вивченню структури металів та сплавів за допомогою комп'ютерних програм. Дано докладний опис структури, властивостей та застосування полімерів та пластмаси, гуми, деревини, клеїв, неорганічного скла, лакофарбових та електроізоляційних матеріалів.

Окремий розділ присвячено методам отримання, класифікації та будові наноматеріалів. Зміст підручника відповідає програмі навчальної дисципліни «Матеріалознавство». Підручник буде корисний здобувачам вищої освіти бакалаврського та магістерського рівнів, аспірантам, викладачам закладів вищої освіти, а також фахівцям у галузі матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів.

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ



Афтанділянц Євгеній Григорович

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології конструкційних матеріалів Національного університету біоресурсів і природокористування (2015-2023 рр).

Викладав дисципліни «Матеріалознавство», «Технологія конструкційних матеріалів», «Будівельне матеріалознавство», «Сучасні будівельні матеріали». Наукові інтереси пов'язані з дослідженням будови та властивостей металів і сплавів та розробкою моделей процесу формування структури та властивостей металевих матеріалів.

Автор 560 наукових праць, з яких 3 монографії, 6 підручників, 12 навчальних посібників, 85 авторських свідоцтв і патентів.

Електронна скринька: aftyev@yahoo.com



Зазимко Оксана Володимирівна

Кандидат технічних наук, доцент кафедри технології конструкційних матеріалів та матеріалознавства Національного університету біоресурсів і природокористування.

Викладає дисципліни Матеріалознавство», «Технологія конструкційних матеріалів». Заслужений працівник освіти України, Відмінник освіти України, Заслужений науково-педагогічний працівник НУБіП України.

Наукові інтереси пов'язані з дослідженням надійності та довговічності матеріалів деталей та робочих органів машин в умовах експлуатації. Науково-педагогічний стаж 40 років. Автор восьми підручників та посібників, понад 200 науково-методичних праць, 15 авторських свідоцтв та патентів на винаходи.

Електронна скринька: zazymko_oks@nubip.edu.ua



Лопатько Костянтин Георгійович

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології конструкційних матеріалів та матеріалознавства Національного університету біоресурсів і природокористування.

Викладає дисципліни Матеріалознавство», «Будівельне матеріалознавство», «Технологія конструкційних матеріалів». Наукові інтереси пов'язані з отриманням та використанням металевих наноматеріалів.

Науково-педагогічний стаж 35 років. Автор семи підручників та навчальних посібників, понад 200 наукових та навчально-методичних праць, 75 авторських свідоцтв та патентів на винаходи.

Електронна скринька: Lopatko_konst@hotmail.com

ЗМІСТ

Передмова	7
Вступ	9
Глава 1. Атомно-кристалічна будова металу	13
1.1. Короткий історичний огляд	13
1.2. Класифікація та будова металів	14
1.3. Плавлення, кристалізація та поліморфізм	19
1.4. Властивості металів	24
Глава 2. Теорія сплавів	29
2.1. Основні поняття	29
2.2. Діаграма стану сплавів	31
2.3. Зв'язок між типом діаграми стану і властивостями сплаву	39
2.4. Діаграма стану сплавів заліза з вуглецем	40
Глава 3. Вуглецеві сталі та чавуни	46
3.1. Класифікація, маркування та використання вуглецевих сталей	46
3.2. Класифікація, маркування та використання чавунів	52
3.3. Маркування сталей та чавунів в зарубіжних країнах	58
Глава 4. Основи термічної обробки	64
4.1. Загальні положення	64
4.2. Класифікація видів термічної обробки	65
4.3. Зв'язок між типом діаграми стану та термічною обробкою	65
Глава 5. Фазові перетворення при термічній обробці сталей	69
5.1. Перетворення при нагріванні	69
5.2. Ріст зерна при нагріванні	71
5.3. Перетворення при охолодженні і витримці при постійній температурі	73
5.4. Перетворення при безперервному охолодженні	79
5.5. Перетворення при відпуску та старінні	80
5.6. Відпускна крихкість сталі	83
Глава 6. Технологія термічної обробки сталей та чавунів	85
6.1. Відпал і нормалізація вуглецевих сталей	85
6.2. Гартування вуглецевих сталей	90
6.3. Відпуск вуглецевих сталей	100
6.4. Термомеханічна обробка сталі	102

6.5.	Термічна обробка чавунів	105
Глава 7. Поверхнєве зміцнення		108
7.1.	Поверхнєве гартування	108
7.2.	Хіміко-термічна обробка сталі та чавуну	113
7.3.	Зміцнення поверхні пластичним деформуванням	127
Глава 8. Теорія легування		130
8.1.	Теорія легування	130
8.2.	Класифікація та маркування легованих сталей та чавунів	139
8.3.	Особливості термічної обробки легованих сталей та сплавів	146
Глава 9. Кольорові метали та їх сплави		150
9.1.	Мідь та її сплави	150
9.2.	Алюміній та його сплави	155
9.3.	Магній та його сплави	168
9.4.	Титан та його сплави	171
9.5.	Цинк та його використання	175
9.6.	Свинець та його використання	176
9.7.	Припої	177
9.8.	Підшипникові (антифрикційні) сплави	179
Глава 10. Сплави з особливими властивостями		184
10.1.	Корозійностійкі сплави	184
10.2.	Жаростійкі та жароміцні сталі та сплави	189
10.3.	Сплави з високим електроопором і низьким коефіцієнтом лінійного розширення	194
10.4.	Високоміцні сталі	196
10.5.	Зносостійкі сплави	199
10.6.	Магнітні сталі та сплави	210
10.7.	Аморфні матеріали	214
10.8.	Матеріали з пам'яттю форми	221
10.9.	Композиційні та біметалеві матеріали	229
Глава 11. Комп'ютерне металознавство		245
11.1.	Основи комп'ютерного металознавства	245
11.2.	Вивчення структури металів і сплавів за допомогою комп'ютера	247
11.3.	Моделювання та вивчення властивостей металів за допомогою комп'ютера	249
Глава 12. Полімери та пластмаси		253
12.1.	Структура полімерів	253
12.2.	Класифікація полімерів	254
12.3.	Основні компоненти пластмас	257

12.4.	Класифікація та властивості пластмас	258
Глава 13. Гума		271
13.1.	Загальні положення	271
13.2.	Склад і класифікація гум	272
13.3.	Властивості гум	275
13.4.	Технологічні процеси виготовлення гумових виробів	278
Глава 14. Деревина		285
14.1.	Будова деревини	285
14.2.	Властивості деревини	286
14.3.	Застосування деревини	289
Глава 15. Клеєві матеріали		292
15.1.	Загальні положення	292
15.2.	Склад і класифікація клеїв	293
Глава 16. Неорганічне скло, лакофарбові та електроізоляційні матеріали		298
16.1.	Неорганічне скло	298
16.2.	Лакофарбові матеріали.	302
16.3	Електроізоляційні матеріали	304
Глава 17. Металеві наночастинки та їх будова		307
17.1.	Утворення нанооб'єктів у газі	307
17.2.	Зародження та ріст нанооб'єктів у рідині	315
17.3.	Кристалізація з розплаву.	348
17.4.	Формування нанооб'єктів у твердій фазі	354
17.5.	Пластична деформація та руйнування	370
Глава 18. Методи отримання наноматеріалів та їх зберігання		379
18.1.	Методи синтезу	379
18.2.	Зберігання наноматеріалів	413
Питання для самоконтролю		419
Література		420
Додатки		424

ПЕРЕДМОВА

Підручник підготовлено для забезпечення вивчення навчальної дисципліни «Матеріалознавство» здобувачами вищої освіти інженерних, технологічних, аграрно-технічних, будівельних, машинобудівних та інших неметалургійних спеціальностей. Його мета – сформувати цілісне уявлення про закономірності зв'язку між хімічним складом, внутрішньою будовою, технологією отримання й обробки матеріалів, їхніми властивостями та

ни, обладнання, будівельні конструкції та технологічні системи. працездатністю в реальних умовах експлуатації.

Сучасний інженер працює з широким спектром металевих, полімерних, керамічних, композиційних, деревинних, лакофарбових, електроізоляційних, біметалевих, аморфних і наноструктурованих матеріалів. Правильний вибір матеріалу визначає надійність, довговічність, безпеку, ремонтпридатність, енергоефективність і економічність технічних об'єктів. Тому матеріалознавча підготовка є необхідною складовою професійної компетентності фахівця, який проектує, виготовляє, експлуатує або відновлює маши

У підручнику послідовно розглянуто атомно-кристалічну будову металів, дефекти кристалічної ґратки, фазові рівноваги та діаграми стану, закономірності кристалізації, формування структури сталей, чавунів, кольорових металів і сплавів, основи легування, термічної, хіміко-термічної, термомеханічної та поверхневої обробки. Значну увагу приділено класифікації, маркуванню, властивостям і галузям застосування конструкційних, інструментальних, корозійностійких, жаростійких, жароміцних, зносостійких, магнітних та інших спеціальних матеріалів.

Окремі розділи присвячено неметалевим матеріалам: полімерам і пластмасам, гумам, деревині, клеям, неорганічному склу, лакофарбовим та електроізоляційним матеріалам. Розглянуто також композиційні, біметалеві, аморфні матеріали, матеріали з пам'яттю форми, металеві наночастинки, методи отримання й зберігання наноматеріалів, а також основи комп'ютерного металознавства як напряму, що поєднує експеримент, моделювання та цифровий аналіз структури матеріалів.

Матеріал викладено з урахуванням потреб практичної підготовки: у тексті наведено пояснення основних понять, типові приклади взаємозв'язку структури і властивостей, відомості про технологічні процеси обробки, питання для самоконтролю та довідкові додатки. Це дає змогу використовувати підручник як основне навчальне видання

під час аудиторної роботи, самостійного опрацювання тем, виконання лабораторних і практичних занять, курсового та дипломного проєктування.

Підручник призначений для здобувачів першого і другого рівнів вищої освіти, аспірантів, викладачів закладів вищої освіти, а також для інженерів, технологів, конструкторів, фахівців ремонтного виробництва й усіх, хто у професійній діяльності пов'язаний із вибором, обробкою, контролем якості та експлуатаційною оцінкою металевих сплавів та інших матеріалів.

Автори висловлюють щирі подяку рецензентам і колегам за фахові зауваження, поради та підтримку під час підготовки 2-го видання підручника.

ВСТУП

Матеріалознавство — міждисциплінарна наука про матеріали, яка вивчає зв'язок між їхнім хімічним складом, атомною та фазовою будовою, технологією отримання й обробки, структурою, властивостями та поведінкою металевих та неметалевих матеріалів в умовах їх експлуатації. У сучасному розумінні матеріал розглядають не лише як речовину з певним набором характеристик, а як інженерну систему, властивості якої можна цілеспрямовано формувати на всіх етапах життєвого циклу — від добору сировини та синтезу до виготовлення виробу, контролю якості, роботи під навантаженням, ремонту, повторного використання або утилізації.

Дисципліна матеріалознавство охоплює метали й сплави, полімери, кераміку, скло, деревину, композити, напівпровідникові, біоматеріали, функціональні, інтелектуальні та наноструктуровані матеріали. Для їх дослідження використовують методи фізики твердого тіла, хімії, термодинаміки, механіки деформованого тіла, кристалографії, електрохімії, трибології, комп'ютерного моделювання, машинного навчання та інженерного проєктування.

Ключовою ідеєю матеріалознавства є взаємозв'язок «склад — технологія — структура — властивості — працездатність». Зміна хімічного складу, режиму плавлення, кристалізації, деформування, термічної або поверхневої обробки змінює фазовий склад, розмір зерна, дислокаційну будову, стан границь зерен, наявність включень і залишкових напружень. У свою чергу ці структурні чинники визначають міцність, пластичність, твердість, ударну в'язкість, зносостійкість, корозійну тривкість, жароміцність, електро- й теплопровідність, магнітні та інші властивості.

Становлення матеріалознавства як науки було пов'язане з переходом від ремісничого досвіду до експериментального вивчення структури матеріалів. У другій половині XIX ст. Г. Сорбі застосував мікроскопічне дослідження полірованих і травлених металевих шліфів, започаткувавши металографію. А. Мартенс розвинув техніку мікроскопічного аналізу сталей, Ф. Осмонд і А. Ле-Шательє використали термічний аналіз для встановлення критичних точок у сталях, а В. Робертс-Остен зробив вагомий внесок у побудову діаграм стану сплавів. Відкриття Р. Гадфільдом високомарганцевої сталі та роботи Ф. Тейлора і М. Уайта зі швидкорізальних сталей показали, що легування і термічна обробка можуть радикально змінювати експлуатаційні властивості металів.

На початку XX ст. розвиток рентгеноструктурного аналізу, пов'язаний з працями М. Лауе та Бреггів, дав можливість визначати кристалічну будову металів, сплавів і неметалевих матеріалів. Подальше формування теорії фазових перетворень, термодинаміки й кінетики перетворень у твердому стані відбувалося завдяки роботам Е. Бейна, Р. Мейла, В. Г'юма-Розері, Дж. Кана, М. Коена та інших дослідників. Розвиток електронної мікроскопії, дифракційних і спектральних методів у другій половині XX ст. дав змогу перейти від опису мікроструктури до аналізу атомних дефектів, дислокацій, нанорозмірних виділень і міжфазних меж.

Важливим етапом стало створення теорії дислокацій і сучасних уявлень про пластичну деформацію та руйнування. Роботи М. Полані, Е. Орована, Дж. Тейлора, А. Гріффіта, Ф. Зенера та інших учених пояснили, чому реальна міцність кристалів відрізняється від теоретичної, як розвивається деформаційне зміцнення, зароджуються тріщини, відбуваються повзучість, втома й крихке руйнування. Ці положення є основою для вибору матеріалів відповідальних деталей машин, зварних конструкцій, елементів транспортних засобів, енергетичного й аграрного обладнання.

Паралельно розвивалося матеріалознавство неметалевих матеріалів. Г. Штаудінгер обґрунтував макромолекулярну природу полімерів, П. Флорі створив фундаментальні положення фізичної хімії полімерів, В. Карозерс розробив важливі синтетичні полімери, а К. Ціглер і Дж. Натта відкрили каталізатори, що дали змогу керувати просторовою будовою полімерних ланцюгів. Розвиток керамічних, скляних, полімерних і композиційних матеріалів істотно розширив можливості інженерії там, де традиційні метали є надто важкими, корозійно нестійкими, дорогими або технологічно недоцільними.

Поняття неметалеві матеріали включає великий асортимент таких матеріалів, як полімери, пластмаси, гумові матеріали, клеї, лакофарбові покриття, деревина, скла тощо. Неметалічні матеріали є не тільки заміниками металів та сплавів, але й застосовуються як самостійні матеріали. Застосування неметалевих матеріалів, наприклад, полімерів, пластмас та гуми забезпечує значну економічну ефективність.

Вагомий внесок у становлення української матеріалознавчої науки зробили наукові школи Національної академії наук України, закладів вищої освіти та галузевих наукових центрів. Особливе місце посідає школа Є. О. Патона і Б. Є. Патона, пов'язана з розвитком зварювання, спеціальної електрометалургії, металургії зварних з'єднань, наплавлення, електрошлакових, плазмових та електронно-

променевих процесів. Ці напрями мають безпосереднє значення для створення надійних конструкцій у машинобудуванні, мостобудуванні, транспорті, енергетиці, ремонтному виробництві та медицині.

Іншим потужним центром є матеріалознавча школа, сформована навколо Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. І. М. Францевич, Г. В. Самсонов, В. І. Трефілов, В. В. Скороход та їхні учні розвивали дослідження тугоплавких сполук, порошкової металургії, кераміки, карбідів, боридів, нітридів, композиційних і високотемпературних матеріалів, закономірностей спікання, міцності, пластичності та довговічності матеріалів. Праці цієї школи важливі для виробництва інструментальних, зносостійких, жароміцних, електротехнічних і захисних матеріалів.

Українські дослідники зробили значний внесок також у фізику металів, титанове матеріалознавство, радіаційну стійкість, корозію, водневе руйнування та фізико-хімічну механіку матеріалів. Серед них слід відзначити В. Н. Гріднєва, О. М. Івасишина, І. К. Походню, Ю. В. Мільмана, І. М. Неклюдова, Г. В. Карпенка та інших учених, чії наукові напрями пов'язані з металевими сплавами, зварними з'єднаннями, титановими матеріалами, надтвердими й композиційними системами, тріщиностійкістю, корозійною тривкістю та ресурсом конструкцій.

Для аграрно-технічного, будівельного й машинобудівного спрямування матеріалознавство має особливе практичне значення. Робочі органи машин, деталі трансмісій, різальні й ґрунтообробні елементи, зварні рами, корпусні деталі, підшипникові вузли, гідравлічні системи, будівельні та ремонтні конструкції працюють за умов абразивного й ударного зношування, змінних навантажень, корозії, підвищених або знижених температур, контакту з агресивними середовищами. Тому вибір матеріалу має ґрунтуватися не тільки на довідкових властивостях, а й на розумінні механізмів пошкодження, технології зміцнення та можливостей відновлення.

У сучасному матеріалознавстві зростає роль комп'ютерного моделювання, цифрової металографії, термодинамічних баз даних, CALPHAD-розрахунків, моделювання фазових перетворень, статистичної обробки результатів експериментів і штучного інтелекту. Ці інструменти прискорюють розроблення нових сталей, алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавів, високоентропійних систем, наноматеріалів, біосумісних матеріалів, полімерних композитів, покриттів і матеріалів для адитивних технологій.

Разом з тим основою інженерного мислення залишається здатність пояснювати спостережувані властивості через структуру

матеріалу. Знання діаграм стану, механізмів кристалізації, поліморфних перетворень, дифузії, термічної обробки, легування, пластичної деформації, зміцнення, корозії, старіння та втоми дає змогу не лише правильно вибрати матеріал, а й передбачити причини можливих відмов.

Матеріалознавство у зв'язку з безперервним зростанням рівня сучасної науки, техніки та вимог, що висуваються до властивостей та якості матеріалів, продовжує успішно розвиватися і в даний час.

Завдання цього підручника – надати здобувачам вищої освіти системні знання про основні класи матеріалів, методи керування їхньою структурою і властивостями, принципи маркування та раціонального застосування. Опанування матеріалу створює основу для подальшого вивчення технології конструкційних матеріалів, деталей машин, надійності та ремонту машин, зварювання, обробки тиском, обробки різанням, трибології, корозійного захисту й сучасних виробничих технологій.

Глава 1. АТОМНА – КРИСТАЛІЧНА БУДОВА МЕТАЛІВ

1.1. Короткий історичний огляд

Металознавство це наука, яка вивчає атомна – кристалічну будову та взаємозв'язок між хімічним складом, внутрішньою будовою та властивостями металів та сплавів. У металознавстві широко використовують хімічні, фізичні та структурні дослідження, а також випробовування для визначення властивостей на основі, яких визначають доцільність застосування металів в умовах експлуатації. Знання теоретичних засад металознавства дає змогу глибше зрозуміти процеси ливарного та зварювального виробництв, обробки металів тиском і різанням.

Одночасно з отриманням першого металевого виробу велись інтенсивні пошуки шляхів покращення властивостей металевих матеріалів.

Вперше сталь як сплав заліза та вуглецю досліджував у 1799 р. французький вчений Гютон де Морво. У 1802 р. Девід Мюшет дослідив, що сталь містить 0,8-2 % С, а чавун – 4-6 % С.

У 1824 р. німецький вчений Карл-Бернгард Карспієн (1782-1853) писав, що вуглець у залізовуглецевих сплавах може бути в трьох виглядах: у чистому (графіт), у хімічній сполуці (карбід) та у зв'язаному (за сучасними поняттями – у твердому розчині).

Перші спроби дослідити і сфотографувати травлені шліфи під мікроскопом зробили англійський вчений Генрі-Кліфтон Сорбі (1826-1908) у 1864 р. та німецький вчений А. Мартенс (1850-1914) у 1878 р.

Російський інженер Дмитро Чернов (1839-1921), з'ясовуючи причини частих руйнувань дул гармат, досліджував механічні властивості зразків із них, охолоджених з різних температур. У результаті досліджень в 1868 р. він відкрив критичні температури, але не встановив їх значень, через відсутність на той час необхідних вимірювальних приладів.

У 1882 р. Р. Гадфільд (1858-1923) запатентував високомарганцеву (12 % Mn) сталь. Сталь Гадфільда відзначалась великою зносостійкістю, незважаючи на те, що гартувати її не вдавалося.

У 1886 р. француз Ф. Осмонд (1849-1912) визначив значення критичних температур, відкритих Д. Черновим.

Р. Аустен (1843-1902) дослідив методом термічного аналізу 16 сплавів заліза з вуглецем і побудував у 1897 р. ще неповну, але вже близьку до сучасної діаграму залізовуглецевих сплавів.

У 1900 р. американські дослідники Ф. Тейлор (1856-1915) і М. Уайт на Всесвітній виставці в Парижі представили інструментальну

сталь, що містила 4 % хрому та 18 % вольфраму і цим започаткували широке впровадження у металообробку нової групи високопродуктивних інструментальних матеріалів, відомих тепер під назвою швидкорізальні сталі.

1.2. Класифікація та будова металів

Метали це хімічно прості речовини, які мають особливий металевий блиск, високу пластичність, електро- та теплопровідність.

За загальною і найбільш поширеною класифікацією метали поділяють на дві групи: чорні і кольорові.

Чорні метали мають темно-сірий колір, більш високі температури плавлення, значну твердість і щільність, здатні до поліморфних перетворень (крім Ni). За класифікацією О.П. Гуляєва серед них розрізняють:

- залізни - Fe, Co, Ni, Mn;
- тугоплавкі – температура плавлення яких вища за температуру плавлення заліза (понад 1539 °C) - W, Ta, Mo, Re, Nb, Ti, V, Cr;
- уранові (актиніди) – U, Th, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf та ін.;
- рідкісноземельні (РЗМ) – La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd та ін.;
- лужноземельні – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

Для *кольорових металів* характерні забарвлення (червоне, жовте, біле), висока пластичність, низька твердість, відносно низька температура плавлення. Серед кольорових металів розрізняють:

- легкі - Be, Mg, Al;
- благородні - Ag, Au, Pt та метали платинової групи - Pd, Ir, Os, Ru, Rh і напівблагородна мідь (Cu);
- легкоплавкі - Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Tl, Sb;
- елементи з послабленими металевими властивостями - Ga, Ge.

На відміну від неметалів, в яких зовнішні оболонки атомів містять значну кількість електронів (6-8), зовнішні електронні оболонки металів містять невелику (2–3) кількість електронів, які мають недостатній зв'язок із ядром. Тому атоми металів досить легко втрачають зовнішні електрони при хімічних реакціях з неметалами і перетворюються на позитивно заряджені іони. Вільні (валентні) електрони легко переміщуються в усіх напрямках між утвореними позитивно зарядженими іонами, нагадуючи рух частинок газу ("електронний газ").

Типи зв'язків у речовинах. Типи зв'язків між елементарними частинками в твердому тілі визначаються електронною будовою

атомів, які взаємодіють між собою, що істотно впливає на властивості матеріалів. Розрізняють іонний, ковалентний і металевий зв'язки.

Іонний зв'язок виникає між різнорідними атомами, наприклад натрію і хлору, один з яких віддає свій валентний електрон і перетворюється у позитивно заряджений іон (Na^+), а інший приймає електрон і стає негативно зарядженим іоном (Cl^-). Отже, іонний зв'язок обумовлюється електростатичною взаємодією протилежно заряджених іонів. Такий зв'язок типовий для неорганічних сполук.

Ковалентний зв'язок створюється за рахунок об'єднання валентних електронів сусідніх атомів у одному енергетичному рівні (зовнішній орбіті). Об'єднані електрони належать водночас обома атомам і перебувають на спільній орбіті. Ці електрони мають протилежно скеровані спіни (напрямки обертання навколо вісі електронів) і взаємодіють як два електромагніти. Ковалентний зв'язок утворюють як однорідні атоми (кремній, вуглець в кристалічній ґратці алмазу), так і різнорідні (залізо - вуглець у хімічній сполуці Fe_3C , алюміній - азот у хімічній сполуці AlN). Ковалентний зв'язок дуже міцний. Багато кристалів з таким зв'язком відзначаються високою температурою плавлення, значною твердістю (карбіди, нітриди) і суттєвою зносостійкістю.

Металевий зв'язок реалізується за рахунок електростатичної взаємодії між позитивно зарядженими іонами та негативно зарядженими вільними електронами. Якщо створити у металі різницю потенціалів, рух електронів набуде певного напрямку і виникне електричний струм. Наявністю вільних (колективізованих) електронів пояснюють існування спільних для всіх металів властивостей (пластичність, непрозорість, блиск, високі електро- і теплопровідність), а їх кількістю - різний ступінь "металевості" окремих металів.

Властивості металів зумовлює як атомна будова, так і структура. Під *структурою* розуміють взаємне розташування атомів (іонів) у речовині. Залежно від будови та упорядкованості розташування атомів тверді тіла поділяють на *аморфні* і *кристалічні*.

Аморфні матеріали характеризуються хаотичним розташуванням атомів у просторі. Тому, зберігаючи постійну форму, вони не мають певних температур плавлення та кристалізації. Залежно від зовнішніх умов їхні властивості змінюються поступово.

Кристалічна будова характеризується закономірним, геометрично правильним розташуванням атомів (іонів) у просторі. Атоми (іони) металу перебувають на такій регулярній відстані між собою, при якій енергія взаємодії позитивно і негативно заряджених частинок мінімальна. Якщо через центри атомів кристалу провести лінії, то

отримаємо просторову ґратку, а якщо через ряди атомів провести площини, то утвориться безліч однакових елементарних геометричних фігур. Найменший об'єм, що дає уявлення про будову всього кристалу називається *елементарною кристалічною ґраткою* (рис. II.1).

Типи кристалічних ґраток та їх основні параметри. Просторове розташування атомів у кристалічному тілі залежить від природи металу, характеру міжатомних зв'язків, температури, тиску. Прагнення атомів до найбільш щільного розміщення призводить до значної кількості комбінацій їхнього взаєморозташування. Серед промислових металів найпоширенішим є утворення трьох основних типів кристалічних ґраток: об'ємноцентрованої кубічної (ОЦК), гранецентрованої кубічної (ГЦК) і гексагональної щільного пакування (ГЦП) (рис. II.1).

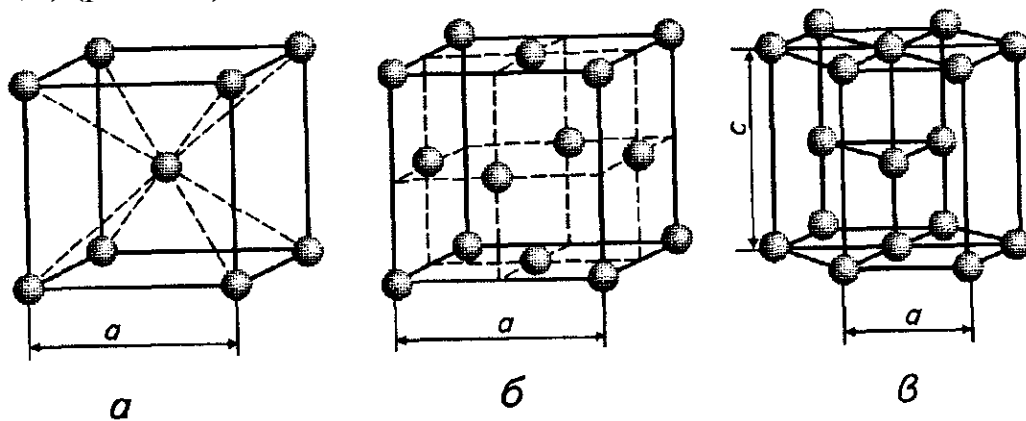


Рис. 1.1. Елементарні кристалічні ґратки металів:
 a - об'ємноцентрована кубічна (ОЦК); b - гранецентрована кубічна (ГЦК);
 c - гексагональна щільного пакування (ГЦП)

У *об'ємноцентрованій кубічній ґратці* (рис. 1.1, a) атоми розташовані у вершинах куба і один атом у центрі куба. Таку кристалічну ґратку мають Р, К, Na, Li, Ti_{β} , Zr_{β} , Ta, W, V, Fe_{α} , Cr, Nb, Ва та інші метали.

У *гранецентрованій кубічній ґратці* атоми розташовані у вершинах куба і в центрі кожної грані (рис. II.1, b). Кристалічну ґратку такого типу мають: Ca_{α} , Ce, Sr_{α} , Th, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Ir, Fe_{γ} , Cu та інші метали.

Гексагональну ґратку щільного пакування мають Mg, Ti_{α} , Cd, Re, Os, Ru, Zn, Co_{β} , Be, Ca_{β} та інші метали. Атоми у ГЦП-ґратці розташовані у вершинах і центрі шестигранних основ призми та три атоми - у середній площині призми (рис. 1.1, c).

Основні параметри кристалічних ґраток наступні:

- *період або параметр ґратки* дорівнює довжині ребра ґратки у напрямі головних осей кристалічної ґратки;
- *координаційне число (К)* характеризує щільність пакування ґратки, визначає кількість найближчих і рівновіддалених атомів у певній кристалічній ґратці;
- *базис* це кількість атомів (іонів), що належать до однієї ґратки;
- *атомний радіус* це половина відстані між центрами найближчих атомів у кристалічній ґратці певної кристалічної системи;
- *коефіцієнт компактності* це відношення об'єму, що займають атоми (іони), до всього об'єму ґратки даного типу.

Для характеристики просторової орієнтації кристалічної ґратки використовують також індекси площин та напрямків індекси Міллера (рис. 1.2).

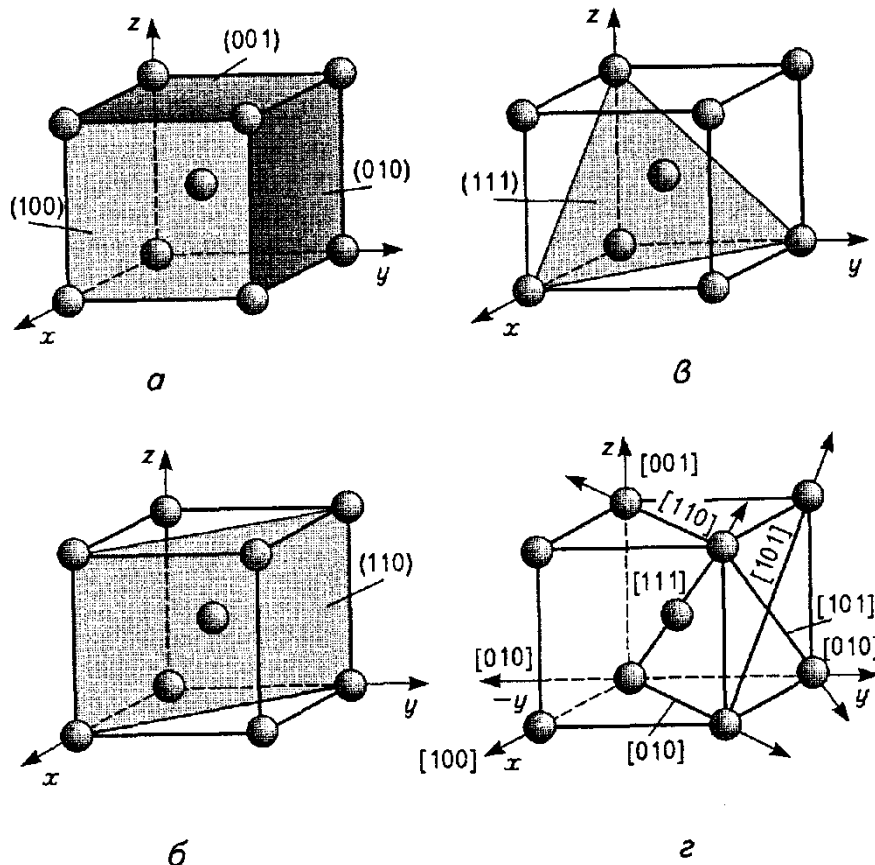


Рис. 1.2. Індеси кристалографічних площин (а - в) і напрямків (г) в об'ємноцентрованій кубічній ґратці (ОЦК)

Площини позначають цифрами у круглих дужках, наприклад (100). Сукупності аналогічних площин позначають цифрами у фігурних дужках, наприклад {100}. При позначенні напрямків використовують прямокутні дужки, наприклад [100].

Реальні полікристалічні метали завжди мають дефекти (недоскональності) кристалічної будови. Дефекти будови кристалічної ґратки за геометричними ознаками поділяють на: точкові (нульвимірні); лінійні (одновимірні); поверхневі (двовимірні); об'ємні дефекти.

До *точкових дефектів* (невеликі розміри у трьох вимірах) належать міжвузлові атоми та вакансії.

Міжвузлові атоми це атоми, що вийшли з вузлів кристалічної ґратки і зайняли місця у міжвузлах (рис. П.3, а).

Вакансія — це вузли кристалічної ґратки, в яких атоми відсутні (рис. П.3, б). На вільне місце у ґратці може переміщуватись інший атом, залишаючи нове вакантне місце, що сприяє перерозподілу атомів.

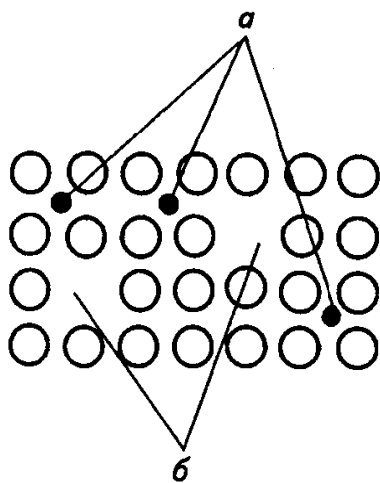


Рис. 1.3. Точкові дефекти у кристалічній ґратці:
а - міжвузлові атоми;
б - вакансії

Кількість вакансій при кімнатній температурі порівняно із загальною кількістю атомів незначна (приблизно одна вакансія на 10^{18} атомів), але дуже зростає при підвищенні температури. Так, при температурі, що майже дорівнює температурі плавлення, одна вакансія припадає вже на 10^4 атомів металу.

До *лінійних дефектів* належать такі, що мають невеликі розміри у двох вимірах і значну протяжність у третьому. Це може бути низка вакансій або міжвузлових атомів. Особливим і найважливішим видом лінійної недосконалості є *крайові і гвинтові дислокації* (рис. 1.4).

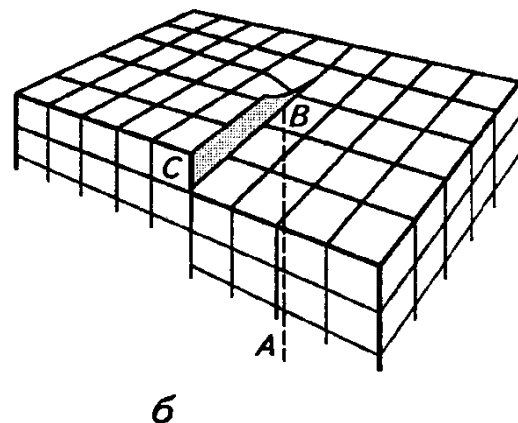
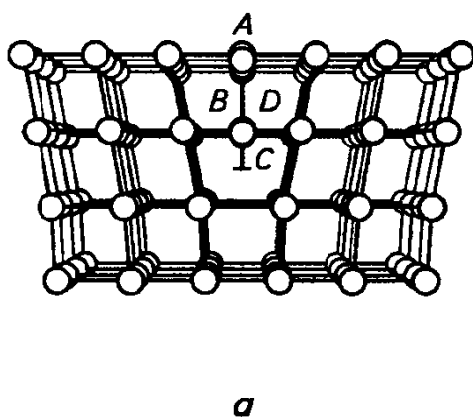


Рис. 1.4. Схеми крайової (а) та гвинтової (б) дислокацій у кристалічній ґратці металу

Крайова дислокація (рис. 1.4, а) це локалізоване викривлення кристалічної ґратки внаслідок присутності в ній "зайвої"

напівплощини (екстра-площини). Край цієї площини утворює дефект ґратки – лінійну (крайову) дислокацію, біля якої виникають пружні викривлення ґратки і відбувається зміщення атомів відносно їх нормальних положень при невеликому дотичному напруженні. У цьому випадку екстраплощина шляхом незначного зміщення при пластичній деформації у повну площину кристалу, а функції екстраплощини будуть передані сусідній площині.

Порушення порядку розташування атомів може призвести до утворення іншого виду дефекту - *гвинтової дислокації* (рис. 1.4, б). У цьому випадку кристал можна уявити як такий, що складається з однієї атомної площини, закрученої у вигляді гвинтової поверхні. Енергію викривлення ґратки характеризує так званий вектор Бюргерса, з величиною якого пов'язують здатність дислокації до переміщення.

Реальний металевий кристал містить не лише атомно-кристалічні дефекти (вакансії, дислокації), а й структурні недосконалості (блоки, фрагменти, субзерна).

Полікристал складається з великої кількості зерен, кристалічні ґратки яких розорієнтовані (за кристалографічними напрямками) на кути до кількох десятків градусів. Тому границі між зернами називають великокутовими. Кожне зерно складається з окремих фрагментів – субзерен, розорієнтованих один від одного на один або кілька градусів. Границі між ними називають малокутовими. Субзерна у свою чергу складаються немовби з мозаїки окремих блоків розміром 1000 - 100 000 Å, кристалографічні площини яких розорієнтовані на невеликий кут – менше 1° .

Поверхневі дефекти незначні за розмірами лише в одному вимірюванні - це поверхні розділу між окремими зернами або субзернами у полікристалічному металі.

До *об'ємних дефектів* належать скупчення точкових дефектів, що утворюють пори, а також вкраплення іншої фази.

1.3. Плавлення, кристалізація та поліморфізм

Перехід металу з твердого в рідкий стан називається *плавленням*. У рідкому металі упорядковане розташування атомів розповсюджується лише на невелику відстань і охоплює невелику кількість атомів. На відміну від твердого стану з дальнім порядком розташування атомів, зберігається так званий ближній порядок. Такі мікрооб'єми з регулярним розміщенням атомів можуть виникати, існувати деякий час, зникати і утворюватися вже в іншому елементарному об'ємі розплаву.

Перехід металу з рідкого в твердий стан відбувається виникненням центрів кристалізації певного типу кристалічних ґраток з утворенням кристалів називається *кристалізацією*. Процес кристалізації набуває розвитку за умов, коли вільна енергія (частина внутрішньої енергії, яка може бути перетворена в роботу) твердого металу стає меншою за вільну енергію рідкого, тобто коли система переходить у більш стійкий, за даних умов термодинаміки, стан.

Вільні енергії рідкого й твердого станів зі зменшенням температури збільшуються (рис. 1.5).

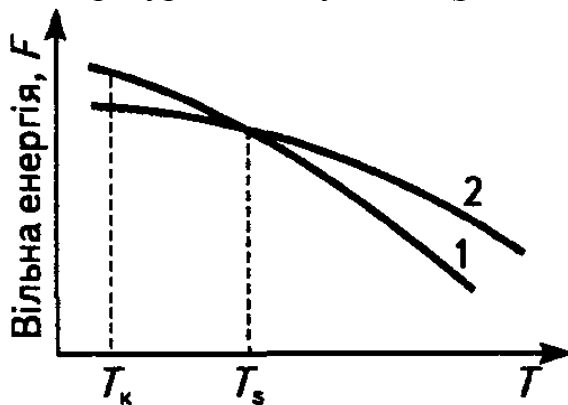


Рис. 1.5. Зміна вільної енергії металу у рідкому (1) і твердому (2) станах залежно від температури

При досягненні теоретичної температури кристалізації (T_s) вільні енергії рідкого та твердого металу стають однаковими. Кристалізація можлива лише тоді, коли рідкий метал охолодити нижче T_s до так званої *фактичної температури кристалізації* (T_k). Різницю температур $\Delta T = T_s - T_k$ називають *ступенем переохолодження*.

Процес кристалізації можна відобразити графічно в координатах температура - час за допомогою так званих кривих охолодження (рис. 1.6).

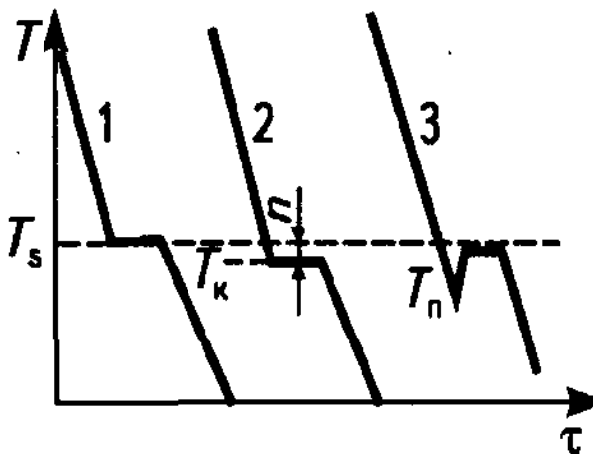


Рис. 1.6. Криві охолодження при кристалізації: 1 – теоретичний процес; 2- реальний процес; 3 - за умов значного переохолодження

При досягненні фактичної T_k на кривій охолодження з'являється горизонтальна ділянка, оскільки тепловідбір в оточуюче середовище компенсує виділення прихованої теплоти кристалізації. Після завершення кристалізації температура металу знову рівномірно знижується.

Відповідно до рис. 1.6. процес кристалізації (теоретичний) зображує

крива 1, а реальний – крива 2. Розплав безперервно охолоджується до температури переохолодження T_p , яка розміщується нижче температури кристалізації T_k .

Кристалізація може відбуватися за *гомогенним* або *гетерогенним* механізмом. При *гомогенній кристалізації* зі зниженням температури розплаву ступінь утворення мікрооб'ємів ближнього порядку, їх розмір і стабільність зростають. При температурах, близьких до температури плавлення, стає можливим утворення невеликих атомних угруповань, в яких атоми розташовані так само, як і в кристалах. У чистому від домішок розплаві такі найбільш стабільні великі атомні угруповання перетворюються в зародки (центри кристалізації).

При кристалізації реальних металів осередком утворення зародків у розплавах слугують різноманітні тверді включення (оксиди, нітриди та ін.), які завжди присутні в розплаві. У випадках, коли такі включення мають однакову будову кристалічної ґратки з ґраткою твердіючого металу (ізоморфні домішки) і параметри спряжених ґраток домішок та металу приблизно однакові (різниця не перевищує 9 %), вони виконують роль центрів кристалізації. Таке утворення зародків відбувається при кристалізації за *гетерогенним механізмом*.

Саме у зародках виникають і ростуть первинні, або головні, осі кристалів. Слідом за головними, перпендикулярно до них, ростуть осі вищих порядків (рис. 1.7, а).

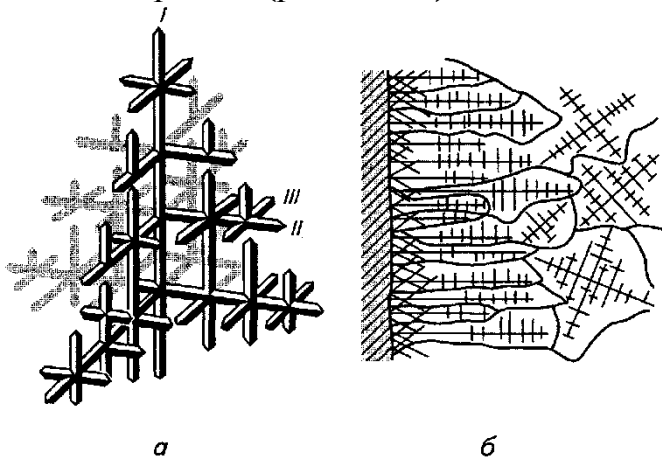


Рис. 1.7. Схема будови дендритного кристалу (а) та розташування дендритів за перерізом зливка (б):

I – III - порядок осей дендритів собою, перешкоджаючи росту кожного, випадкової зовнішньої форми (рис. 1.7б). Такі кристали називаються зернами.

Такі первинні кристали, які нагадують зовнішнім виглядом дерево, називаються дендритами. Подальший ріст дендритів і формування повнотілих кристалів відбувається за рахунок рідкого металу, що заповнює міжосьовий об'єм. Зростаючи, кристали ніби просуваються назустріч один одному і у певний момент стикаються між

Розміри і кількість зерен в одиниці об'єму на кінець кристалізації металу залежать від швидкостей зародження і росту кристалів. Під швидкістю зародження розуміють кількість кристалів, які сформувалися в одиниці об'єму за одиницю часу, а під швидкістю росту – збільшення лінійних розмірів кристалу за одиницю часу.

Швидкості зародження і росту кристалів залежать від ступеня переохолодження рідкого металу ΔT . При невеликому ступені ΔT_1 (рис. 1.8) зароджується мало кристалів, проте ростуть вони з великою швидкістю і на кінець кристалізації досягають великих розмірів.

Із збільшенням ступеня переохолодження до ΔT_2 і ΔT_3 кількість кристалів, що зароджуються за одиницю часу, зростає більше, ніж швидкість їх росту, тому розмір зерна в затверділому металі зменшується.

Дрібнозернистий метал має більш високі характеристики пластичності й в'язкості. У ливарному виробництві, у певних випадках, до рідкого металу спеціально вводять тугоплавкі частинки або елементи, які змінюють умови кристалізації, з метою подрібнення зерен. Такі добавки називають *модифікаторами*, а сам процес – *модифікуванням*.

Залежно від температури і тиску деякі метали можуть змінювати будову (тип) кристалічної ґратки у твердому стані, тобто існувати у різних кристалічних формах – поліморфних модифікаціях. Перехід від однієї модифікації до іншої називають *поліморфним (алотропічним) перетворенням*. Поліморфну модифікацію, стійку при найнижчій температурі, позначають літерою α , при більш високій – β , далі – γ , δ тощо.

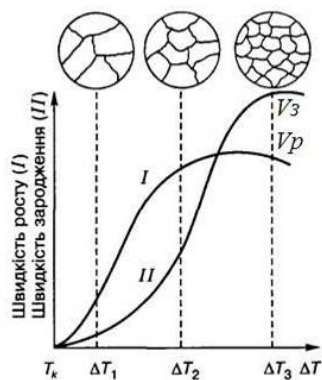


Рис. 1.8. Схема залежності (криві Г. Таммана) швидкості зародження центрів кристалізації (II) та росту кристалів (I) від ступеня переохолодження (ΔT): I – швидкість росту (V_p , мм/с); II – швидкість зародження центрів кристалізації (V_z , мм⁻³·с⁻¹)

Відомі поліморфні перетворення для таких металів: $Fe_\alpha \leftrightarrow Fe_\gamma \leftrightarrow Fe_\delta$; $Ti_\alpha \leftrightarrow Ti_\beta$; $Mn_\alpha \leftrightarrow Mn_\beta \leftrightarrow Mn_\gamma \leftrightarrow Mn_\delta$; $Sn_\alpha \leftrightarrow Sn_\beta$; Ca, Li, Te, Na, Cs, Sr, Zn, РЗМ – металів тощо.

На рис. 1.9 наведений приклад поліморфних перетворень заліза. При охолодженні розплаву чистого заліза перша температурна зупинка на графіку охолодження спостерігається при температурі 1539 °С, коли залізо з рідкого стану переходить у твердий. В результаті кристалізації утворюється δ -залізо з кристалічною ґраткою об'ємно-центрованого куба (ОЦК) з параметром $a = 2,93 \text{ \AA}$.

При температурі 1390 °С ця форма заліза переходить в γ -залізо і змінює кристалічну ґратку на кубічну ґранецентровану (ГЦК) з параметром $a = 3,64 \text{ \AA}$. При подальшому зниженні температури до 911 °С γ -залізо переходить у $\alpha(\beta)$ - залізо з об'ємноцентрованою кубічною ґраткою і параметром $a = 2,90 \text{ \AA}$. Подальше охолодження до 768 °С призводить до перетворення немагнітного $\alpha(\beta)$ - заліза у магнітне α залізо з ОЦК - ґраткою і параметром $a = 2,86 \text{ \AA}$.

Поліморфізм (*алотропія*) це здатність одного елемента існувати у вигляді різних простих речовин. Наприклад, вуглець у вигляді графіту або алмазу.

Зміна типу кристалічної будови у твердому стані відбувається шляхом зародження центрів нових кристалів і подальшого їх росту. Такий процес іноді називають вторинною кристалізацією або *перекристалізацією*. Під час вторинної кристалізації зародки нових кристалів найчастіше виникають на границях зерен вихідних кристалів.

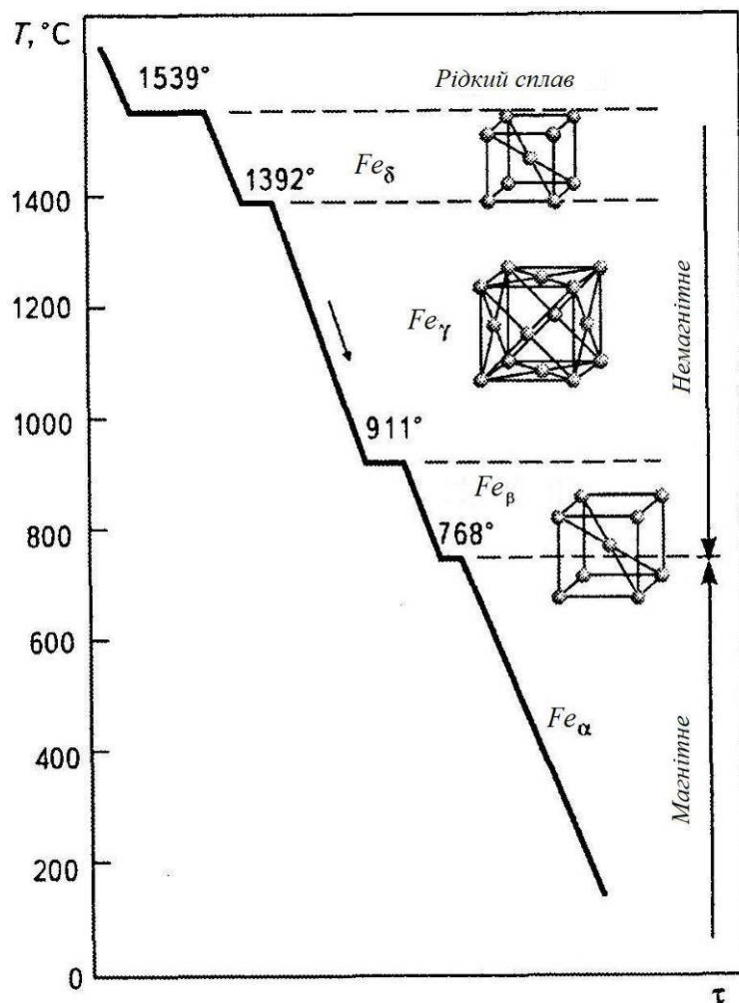


Рис. 1.9. Крива охолодження чистого заліза з температурною алотропією

1.4. Властивості металів

Метали та сплави характеризуються механічними, фізико-хімічними та технологічними властивостями.

Механічні властивості характеризують поведінку матеріалу під дією навантажень. До механічних властивостей належать міцність, пластичність, твердість, ударна в'язкість.

Міцність - це здатність матеріалу чинити опір пластичній деформації і руйнуванню під дією навантажень. До характеристик міцності відносяться границя *міцності* та *текучості*, які визначають у результаті руйнування зразків під час статичних випробовувань на спеціальних розривних машинах. Найчастіше випробовують на розтяг, рідше на стиск, згин або кручення. У випадку розтягу стандартний зразок круглого (рідше прямокутного) перетину навантажують двома однаковими й протилежно спрямованими силами вздовж його осі. Ці сили плавно зростають доки, поки зразок не зруйнується. Найчастіше використовують довгі зразки, в яких $l_0/d_0 = 10$, або $l_0 = 11,3(S_0)^{0.5}$, де l_0 - початкова розрахункова довжина; d_0 - початковий діаметр зразка; S_0 - початкова площа поперечного перетину зразка. Перед випробовуванням на зразок наносять позначки, якими позначають і потім вимірюють l_0 і d_0 .

Розривна машина має самопис, що рисує діаграму в координатах сила розтягу F - абсолютне видовження зразка Δl (рис. 1.10).

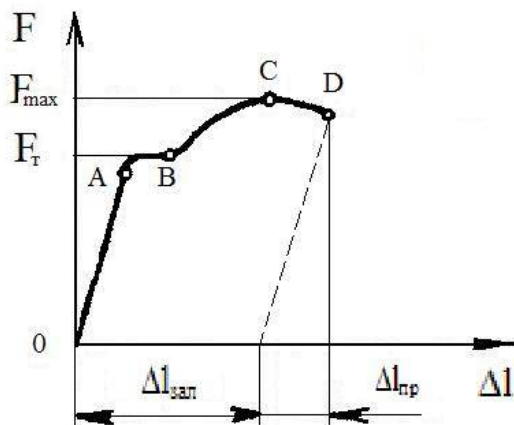


Рис. 1.10. Діаграма розтягу сталі: F - осьова сила розтягу; Δl - видовження зразка в момент руйнування; $\Delta l_{\text{пр}}$ - пружне; $\Delta l_{\text{зал}}$ - залишкове видовження зразка

Прямолінійна ділянка ОА діаграми відповідає пружній деформації зразка, яка зникає під час зняття сили F . Зростання сили до F_T спричиняє появу пластичних деформацій. Це проявляється на горизонтальній ділянці АВ діаграми, в межах якої деформація істотно збільшується без помітного зростання сили розтягу. За числовим значенням сили F_T , що відповідає горизонтальній ділянці діаграми, розраховують *фізичну границю текучості*

матеріалу σ_T , як відношення сили F_T , при якій зразок деформується без помітного зростання сили, до початкової площі поперечного перерізу S_0 зразка.

Більшість металів і сплавів не мають явно вираженої горизонтальної ділянки текучості. Для них визначають умовну *границю текучості* ($\sigma_{0.2}$) як відношення сили $F_{0.2}$, що відповідає залишковому видовженню зразка $\Delta l = 0,002 \cdot l_0$, до початкової його площі поперечного перетину S_0 .

$$\sigma_T = \frac{F_T}{S_0} = \frac{4F_T}{\pi d_0^2}, \quad \sigma_{0.2} = \frac{F_{0.2}}{S_0} = \frac{4F_{0.2}}{\pi d_0^2}.$$

Подальше збільшення сили F призводить до зміцнення металу внаслідок росту пластичної деформації (ділянка ВС). Таке явище називається *наклепом*. В точці С, що відповідає силі $F_{\max}$ починається локалізація пластичної деформації в найслабшому місці зразка. Це призводить до утворення шийки і початку руйнування зразка. Точка D діаграми відповідає руйнуванню зразка.

Границею міцності матеріалу на розтяг σ_m називається відношення найбільшої сили $F_{\max}$, яку витримує зразок перед руйнуванням, до початкової площі його поперечного перерізу S_0 . У зв'язку зі зменшенням діаметра в зоні шийки сила P поступово зменшується, починаючи з точки С:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{S_0} = \frac{4F_{\max}}{\pi d_0^2}.$$

Пластичністю називається здатність металу пластично деформуватися. Вона характеризується відносним видовженням і відносним звуженням.

Відносне видовження після розриву δ - це відношення залишкового видовження зразка після руйнування $\Delta l_{\text{зал}} = l_k - l_0$ до його початкової розрахункової довжини l_0 , виражене у відсотках:

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \times 100\%,$$

де l_k , – кінцева розрахункова довжина зразка, виміряна після руйнування.

Відносним звуженням зразка після розриву ψ називають відношення зменшення площі поперечного перерізу $\Delta S = S_0 - S_k$ зразка після руйнування до початкової площі поперечного перерізу зразка S_0 , виражене у відсотках:

$$y = \frac{S_0 - S_k}{S_0} \times 100\%,$$

де S_k - кінцева розрахункова площа поперечного перерізу зразка, виміряна після руйнування.

Відносне звуження точніше відображає пластичні властивості металу, ніж відносне видовження.

Твердість - це здатність металу чинити опір проникненню в нього іншого твердішого тіла, яке пластично не деформується.

Визначення твердості за Брінеллем. Суть методу зводиться до втискання у випробовуваний матеріал сталеві загартованої кульки діаметром D , на яку діє сила F протягом певного часу, достатнього для закінчення в металі пластичних деформацій. Кулька проникає у метал на деяку глибину, залишаючи на поверхні відбиток. Визначення твердості за Брінеллем передбачає вимірювання діаметра отриманого відбитка (d) та обчислення за наступною формулою:

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}.$$

Вимірювання твердості на твердомірі Роквелла є точнішим, ніж на твердомірі Бринеля, коли вдавнення індентора і вимірювання виконуються з одного встановлення зразка (деталі). Відбитки, що залишаються на поверхні, незначні і, як правило, не псують поверхні виробу.

Ударною в'язкістю KC називається відношення роботи удару A , яка витрачається на руйнування стандартного зразка, до початкової площі його поперечного перерізу S_0 у місці руйнування:

$$KC = A/S_0, \text{ МДж/м}^2.$$

Суть методу визначення ударної в'язкості зводиться до руйнування одним ударом надрізаного зразка 2 (рис. 1.11) призматичної форми, що вільно лежить на двох опорах 1 маятникового копра.

Посередині довжини зразка на одній його грані зроблено U-подібний надріз з радіусом заокруглення $R = 1$ мм. Глибина надрізу становить 2 мм. Окрім названого зразку використовують також зразки з V-подібним надрізом, а також з V-подібним надрізом, що закінчується тріщиною втомлюваності. Надрізи є концентраторами напружень в зоні руйнування зразків.

Зазначимо, що U-подібний надріз вибирають для матеріалів конструкцій підвищеної надійності, а V-подібний з тріщиною - для матеріалів особливо відповідальних конструкцій. Руйнівний удар наносять у напрямку стрілки A ножем маятника 3 по протилежній від надрізу грані зразка.

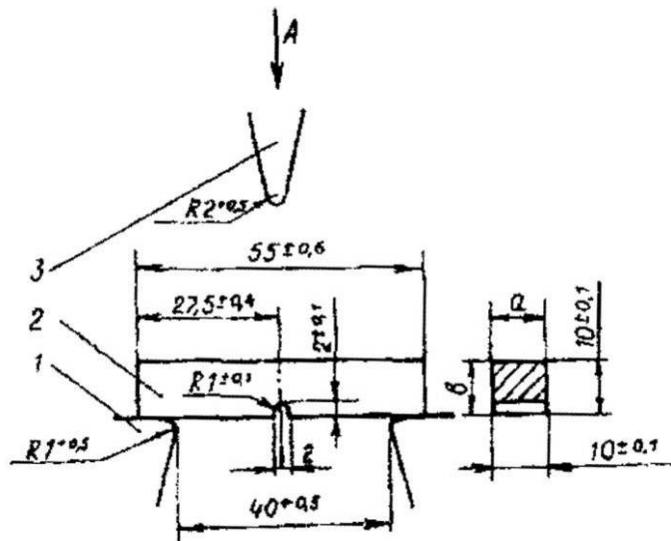


Рис. 1.11. Конструкція зразка з U-подібним надрізом та схема випробовування на ударну в'язкість: 1 - опора зразка; 2 - зразок; 3 - ніж маятника копра; А - напрям удару

До фізичних властивостей належать густина, плавкість, теплове розширення, тепло- і електропровідність, магнітність тощо.

Хімічні властивості характеризують здатність металів чинити опір окисленню, розчинятися в хімічно – активних середовищах (кислотах, лугах) і вступати у взаємодію з іншими елементами.

Технологічні властивості характеризують можливість проводити ті чи інші технологічні операції з певним металом або застосовувати метал в тих чи інших умовах. До технологічних властивостей належать: прогартуваність, рідкотекучість, ковкість, зварюваність, оброблюваність різанням.

Дефекти кристалічної ґратки (дислокації, вакансії та ін.) суттєво впливають на властивості металів і сплавів (рис. 1.12).

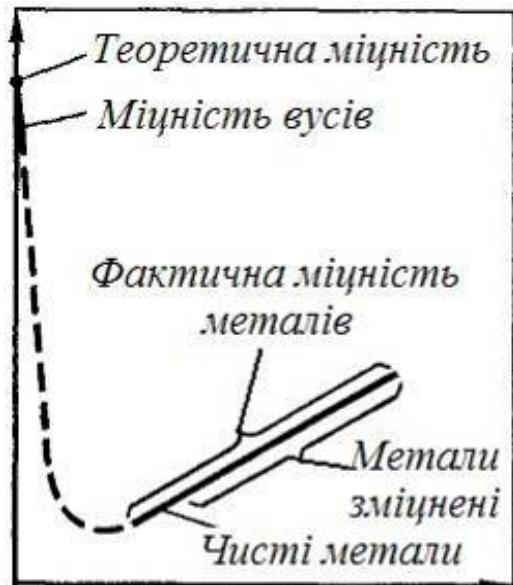


Рис. 1.12. Вплив дефектів кристалічних ґраток на міцність кристала (крива Одингса)

Ліва гілка кривої відповідає створенню досконалих бездислокаційних ниткоподібних кристалів (так званих «вусів»), міцність яких близька до теоретичної.

Із зростанням внутрішніх напружень зростає кількість джерел дислокацій у металі, і їх густина збільшується. З підвищенням густини дислокацій їх рух стає все більш утрудненим, що вимагає збільшення прикладеного навантаження для продовження деформації. У результаті метал зміцнюється, що відповідає правій гілці кривої (рис. 1.12).

Зміцненню сприяють й інші дефекти кристалічної будови, які також гальмують рух дислокацій. До них належать атоми розчинених в металі домішок і легуючих елементів, частинки виділень другої фази, границі зерен або блоків тощо. На практиці кількість і перешкода руху дислокацій, тобто зміцнення, створюється введенням інших елементів (легуванням), деформуванням, термічною або термомеханічною обробкою. Зниження температури також перешкоджає вільному переміщенню дислокацій.

Із спостережень за розташуванням атомів у різних площинах кристалічної ґратки видно, що насиченість цих площин атомами неоднакова. Це зумовлює різний рівень фізико-механічних властивостей окремих кристалів (монокристалів) у різних площинах і напрямках кристалічної ґратки – так звану *анізотропію*.

Анізотропія виявляється в неоднаковості характеристик властивостей. Наприклад, міцність зразків, вирізаних у різних напрямках з монокристала, може відрізнятися у кілька разів.

Реальні технічні метали є полікристалами, тобто складаються зі значної кількості по-різному орієнтованих у просторі анізотропних кристалів (зерен). Тому властивості таких полікристалів у всіх напрямках усереднюються і практично не відрізняються. Проте такі технологічні операції, як кування, прокатування, штампування, можуть створювати певну переважаючу орієнтацію зерен і призвести до анізотропії полікристалічного металу.

Так, міцність зразків, вирізаних з листа вздовж і впоперек напрямку прокатування, різна, температурний коефіцієнт лінійного розширення листа з цинку, залежно від напрямку прокатування, може відрізнятися в 1,5-2 рази.

Ізотропія - це явище протилежне анізотропії, яке позначає однаковість фізичних властивостей речовин (теплопровідність, електропровідність, пружність та ін.) в усіх напрямках. Ізотропія характерна для аморфних тіл (скло, рґуть та ін.).

Глава 2. ТЕОРІЯ СПЛАВІВ

2.1. Основні поняття

Сплав - це речовина, яку одержують поєднанням (сплавленням, спіканням, електролізом та інше) двох або більше елементів.

Система - це сукупність металів або металевих сплавів, обраних для спостереження впливу на них певних факторів (температури, тиску, концентрації). Систему називають рівноважною, якщо перетворення в ній при нагріванні та охолодженні відбуваються зворотно, а рівноважні умови досягаються за незначних ступенів перегрівання чи переохолодження.

Компонент - незалежна складова частина системи (сплаву). Компонентами можуть бути чисті метали (елементи) або хімічні сполуки, які утворюють сплав. Отже, чисті метали - це однокомпонентні системи, сплави з двох елементів - двокомпонентні системи і т. д.

Фаза - це хімічно однорідна частина системи, відокремлена від інших частин (фаз) поверхнею розділу. У сплавах фазами можуть бути чисті метали, рідкі або тверді розчини, хімічні сполуки. Фази відрізняються одна від одної за агрегатним станом, хімічним складом, типом кристалічної ґратки.

Структура і властивості сплавів значною мірою відрізняються від структури і властивостей елементів, що їх утворюють. Сплав, отриманий переважно з металів, який має металеві властивості, називають *металевим сплавом*. Порівняно з чистими металами сплави мають кращий комплекс механічних, фізичних і технологічних властивостей.

У розплаві всі компоненти сплаву знаходяться в атомарному стані, утворюючи рідкий однорідний розчин із статистично однаковим хімічним складом. Під час кристалізації атоми компонентів розташовуються у певному порядку, утворюючи кристалічну речовину – сплав. Можливо утворення *механічної суміші* компонентів, *хімічних сполук і твердих розчинів*.

У разі формування *механічної суміші* компонентів сплаву атоми кожного з компонентів утворюють власні кристалічні ґратки, тобто кожний елемент кристалізується самостійно. Механічну суміш, яку утворюють два компоненти, що нездатні взаєморозчинюватись або утворювати хімічну сполуку при кристалізації з рідкого стану, називають *евтектикою*. Структура сплавів такого типу (Sn - Zn, Sb - Pb) неоднорідна (гетерогенна). Властивості таких сплавів будуть

усередненими, виходячи з рівня властивостей компонентів та їхнього кількісного вмісту у сплаві.

Утворення хімічної сполуки при кристалізації зумовлено здатністю різнорідних атомів (які значною мірою відрізняються за будовою і властивостями) об'єднуватись у певній пропорції, утворюючи новий тип кристалічної ґратки, що відрізняється від ґраток компонентів сплаву. При цьому утворюється речовина з новими властивостями, для якої характерно: чітке співвідношення кількості атомів елементів, що її утворюють A_nB_m (наприклад, Fe_3C , Fe_2O_3); наявність власного типу кристалічної ґратки; певна (постійна) температура плавлення; суттєва відмінність у властивостях порівняно з вихідними елементами; стрибкоподібна зміна властивостей при зміні хімічного складу (сингулярність).

При утворенні *твердого розчину* один з елементів зберігає власну кристалічну ґратку (розчинник), а інший у вигляді окремих атомів розподіляється у його кристалічній ґратці. Залежно від характеру їх розміщення в ґратці розчинника розрізняють тверді розчини заміщення й тверді розчини втілення (рис. 2.13).

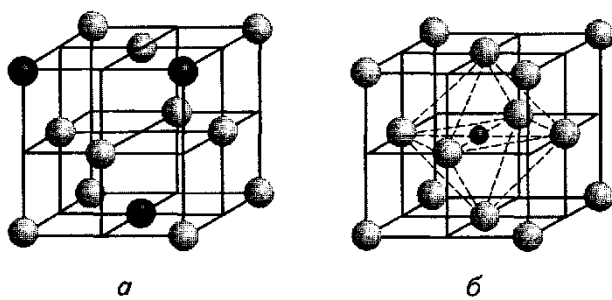


Рис. 2.13. Схема розташування атомів у твердих розчинах заміщення (а) та втілення (б). о - атоми розчинника; • - атоми розчинюваного елемента

Утворення відповідного виду твердого розчину пов'язане з типом кристалічної ґратки та співвідношенням атомних радіусів компонентів.

При утворенні *твердих розчинів заміщення* атоми компонента, що розчиняється, заміщують частину атомів розчинника у вузлах його кристалічної ґратки. Коли компоненти заміщують один одного у ґратках у будь-яких

кількісних співвідношеннях, то утворюється безперервна низка твердих розчинів. Таку необмежену розчинність (здатність утворювати тверді розчини при будь-яких пропорціях компонентів) мають лише метали з кристалічною ґраткою одного типу за умови, що параметри їх кристалічних ґраток відрізняються не більше як на 8-15 процентів.

Необмежену розчинність мають Cu і Ni; Fe і Ni; Fe і Cr; Fe і Co; Co і Ni; As і Sb; Au і Ag; Au і Cu; Bi і Sb.

Елементи з кристалічними ґратками різного типу, якщо їх атоми близькі за розмірами, можуть розчинюватись один в одному

обмежено. Чим більша різниця в розмірах атомів компонентів, тим менше вони розчинюються у твердому стані.

Обмежена розчинність компонентів характерна також при утворенні ними *твердих розчинів втілення*, тобто таких, коли атоми розчинених компонентів розташовуються (втілюються) у міжвузельних об'ємах метала-розчинника. При цьому атоми розміщуються не в будь-якому міжвузлі, а лише в тих, де для них достатньо вільного об'єму. Ці порожнини малі за розміром, у них можуть розміститись елементи, атоми яких мають відповідні невеликі розміри (водень, азот, вуглець, бор). Вміст їх у твердому розчині втілення не перевищує 1-2 %. Тобто такі сплави є твердими розчинами з обмеженою розчинністю компонентів.

Утворення твердих розчинів (заміщення, втілення) супроводжується зміною параметрів кристалічної ґратки метала-розчинника залежно від співвідношення розмірів атомів компонентів і відповідним зміцненням сплаву. Зміцнення пропорційне відносній зміні параметра ґратки, причому зменшення параметра призводить до більш суттєвого зміцнення, ніж його збільшення.

2.2. Діаграми стану сплавів

Діаграми стану сплавів це геометричне місце *критичних точок* (температур) нанесених на графіку в координатах температура - вміст компонентів. *Критичними точками* (температурами) називають температури при яких відбувається зміна або руйнування кристалічних ґраток. Наприклад, температури фазових перетворень, плавлення та кристалізації.

Діаграми графічно показують залежність стану сплавів від концентрації та температури і дозволяють визначити температури фазових перетворень в залежності від хімічного складу сплавів.

Для побудови діаграм стану необхідно знати критичні температури сплаву. Визначають їх на основі аналізу процесів охолодження або нагрівання сплаву, які графічно зображають у координатах "температура - час".

Закономірності фазових перетворень залежать від структури сплавів (рис. 2.14). Наприклад, при охолодженні аморфного тіла його температура безперервно знижується. Це означає, що при переході аморфного тіла з рідкого стану в твердий температура плавлення не фіксується (рис. 2.14, крива *а*).

Кристалічні речовини (метали, сплави) мають певну фіксовану температуру плавлення (при нагріванні) та кристалізації (при охолодженні). Кристалізація чистих металів (рис. 2.14, *б*) відбувається за

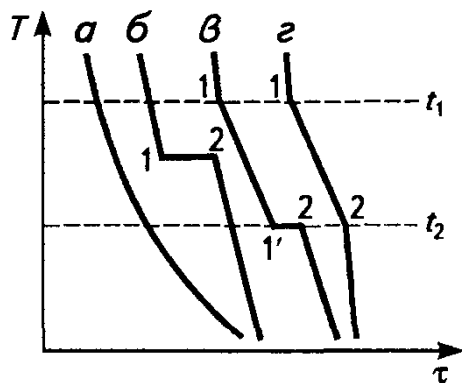


Рис. 2.14. Графіки охолодження при твердінні аморфного тіла (а), чистого металу (б), сплаву з евтектикою (в), сплаву з утворенням твердого розчину (г): t_1 і t_2 - температури початку і кінця кристалізації сплавів

постійної температури, а сплавів (рис. 2.14, в, г) - в інтервалі температур. Початок і кінець цього інтервалу температур визначають точки перегину на графіку охолодження, які характеризують зміну швидкості охолодження розплаву (початок і кінець перетворення) і відповідають критичним температурам (точкам) металу або сплаву.

Виділення внутрішньої теплоти кристалізації призводить до зменшення швидкості охолодження сплаву при утворенні твердого розчину (рис. 2.14, г) або тимчасової зупинки спаду температури при утворенні механічної суміші або хімічної сполуки (рис. 2.14, в).

Температуру початку кристалізації сплаву називають температурою (точкою) *ліквідус* (від лат. liquidus - рідкий), а закінчення кристалізації - *солідус* (від лат. solidus - твердий).

Побудова діаграм стану сплавів базується на експериментальному одержанні серії графіків охолодження або нагріву з різним співвідношенням компонентів системи та визначення за ними критичних температур фазових перетворень. Приклад побудови діаграми стану системи, яка складається з компонентів А і В наведено на рис. 2.15. На осі абсцис відкладають концентрацію (вміст) компонентів досліджуваних сплавів, а на осі ординат температуру. Крайня точка ліворуч по осі концентрації відповідає 100 % компонента А і 0 % В (початок осі абсцис), а крайня точка праворуч відповідає 100 % компонента В і 0% компонента А. У цих координатах будують графіки охолодження чистих компонентів та сплавів на їх основі. З'єднуючи всі точки початку кристалізації на кривих охолодження в одну лінію, а всі точки кінця кристалізації в іншу, одержують основні лінії (відповідно ліквідус і солідус) діаграми стану сплавів системи А -В. Вище лінії ліквідус сплави перебувають у рідкому стані, нижче лінії солідус - у твердому, а у межах між ними водночас існують рідка і тверда фази.

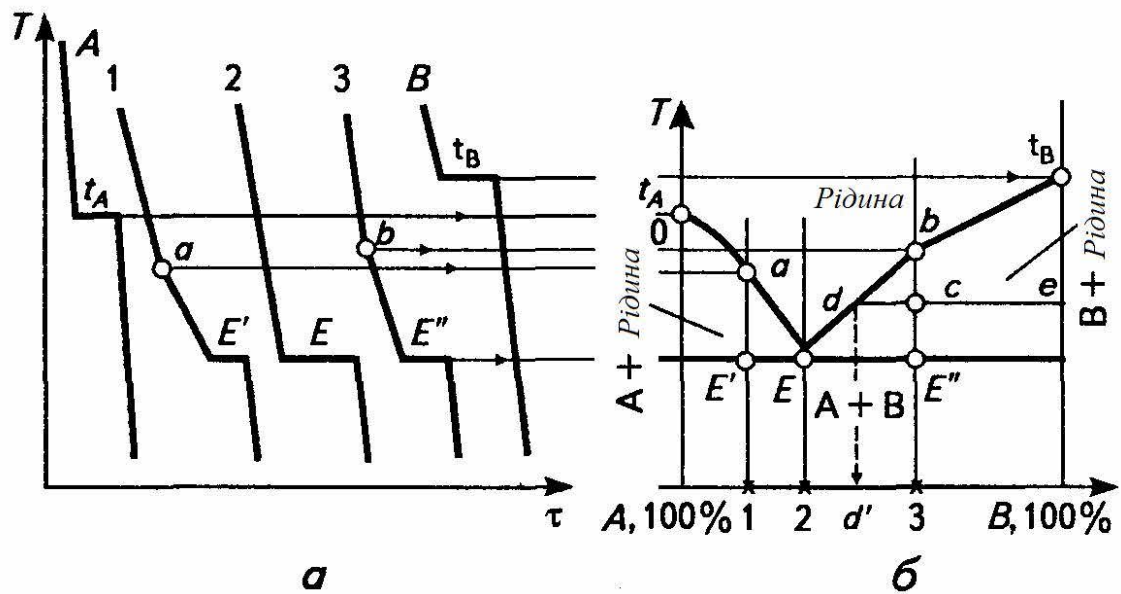


Рис. 2.15. Схема побудови діаграми стану двокомпонентної системи А - В з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані і нерозчинних у твердому:
 а - криві охолодження, одержані методом термічного аналізу;
 б - діаграма фазової рівноваги компонентів А і В

Закономірності змін системи, залежно від внутрішніх і зовнішніх умов, підпорядковані *правилу фаз Гіббса*, яке визначає залежність між кількістю фаз, компонентів і кількістю ступенів свободи системи.

Ступінь свободи визначає кількість незалежних перемінних (температура, концентрація, тиск), які, не порушуючи рівноваги системи, можна змінювати у певних межах. Рівноважним називають такий стан сплаву, що не змінюється у часі та зберігається кількість співіснуючих фаз. Якщо за таких умов можна змінювати лише температуру (одна змінна), то кількість ступенів свободи дорівнює одиниці; якщо температура і склад фази будуть постійними, кількість ступенів свободи дорівнюватиме нулю. Кількість ступенів свободи позначають літерою С.

$$C = K - \Phi + B,$$

де С - кількість ступенів свободи; К - кількість компонентів; В - зовнішні змінні фактори (температура, тиск); Φ - кількість фаз.

Якщо прийняти тиск постійним, то для металевих систем $B = 1$, тобто із зовнішніх змінних факторів слід враховувати лише температуру:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Для однокомпонентних систем

$$K = 1, \Phi = 1, C = 1+1-1=1$$

тобто система має один ступінь свободи. Це означає, що метал можна охолоджувати або нагрівати, зберігаючи його однофазним (рідким або твердим) лише за певного інтервалу температур.

У момент плавлення або кристалізації в однокомпонентній системі існують вже дві фази - наприклад рідкий і твердий метал.

$$\begin{array}{ll} \text{Тоді} & K = 1, \Phi = 2, \\ \text{тобто} & C = 1 + 1 - 2 = 0. \end{array}$$

У цьому випадку система не має жодного ступеня свободи і рівновага можлива тільки при постійній температурі. Тверднення та плавлення чистих металів відбувається за постійної температури і на кривій охолодження (нагрівання) їм відповідають горизонтальні ділянки.

У двокомпонентних системах сплав кристалізується за інших умов, оскільки $K = 2, \Phi = 2$, тобто

$$C = 2+1-2=1.$$

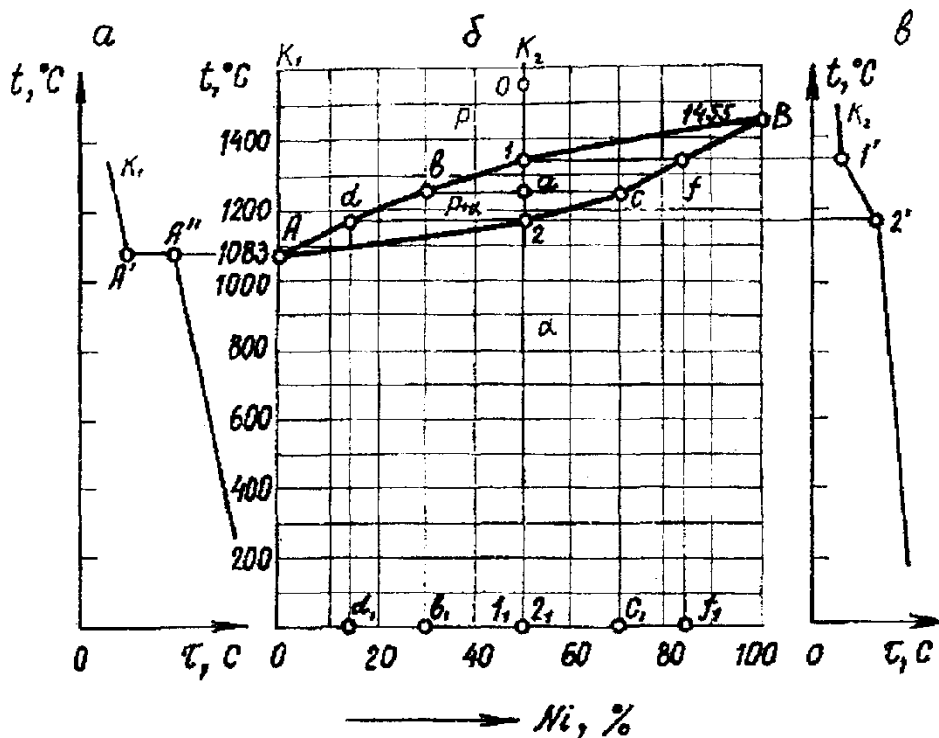
Система має одну змінну - один ступінь свободи і рівновага між рідкою та твердою фазами при кристалізації зберігається в *інтервалі температур*. На кривій охолодження з'являються точки (температури) початку та кінця кристалізації сплаву.

Іншим важливим інструментом при аналізі діаграм стану є *правило відрізків*, яке дозволяє визначити склад фаз і їх кількісне співвідношення при різних температурах у двофазовій області діаграми. Для знаходження складу рівноважних фаз у будь-якій точці через неї проводять коноду - пряму, паралельну до осі складу, яка перетинається з лініями, що обмежують дану двофазову область; проекція точки перетину з лінією ліквідус на вісь складу покаже концентрацію компонентів у рідкому розчині, а проекція точки перетину з лінією солідус - концентрацію компонентів у твердому розчині.

Масова частка одної фази у вибраній точці дорівнює відношенню довжини відрізка-коноди. Наприклад, виберемо на лінії концентрації K_2 точку *a* (рис. 2.16, б). У названій точці в рівновазі перебувають дві фази - рідкий розчин Р і твердий розчин α . Щоб

визначити склад фаз при температурі точки a проведемо через цю точку горизонтальну лінію до перетину з лініями ліквідус в точці b і солідус в точці c . Спроектувавши на вісь складу ці точки, отримаємо точки b_1 і c_1 , які показують склад рідкого й твердого розчинів відповідно. Аналогічно при температурі початку кристалізації склад рідкого розчину визначається точкою 1_1 , а при температурі кінця кристалізації - точкою d_1 . Відповідно склад твердого розчину при температурі початку кристалізації показує точка f_1 і при температурі кінця кристалізації - точка 2_1 .

Таким чином, склад рідкого розчину в процесі кристалізації змінюється по лінії ліквідус на відрізку $1d$, а склад твердого розчину - по лінії солідус на відрізку $f2$. Якщо кристалізація відбувається у рівноважних умовах, то вирівнюється хімічний склад твердого розчину завдяки дифузії, в результаті чого при температурі точки 2 весь твердий розчин матиме склад цієї точки. Масова частка Q рідкого розчину L для точки a становить - $Q_p = ac \cdot 100\% / bc$ і масова частка Q_T твердого розчину α - $Q_T = ba \cdot 100\% / bc$.



В залежності від компонентів, з яких складається система, існують чотири типу діаграм стану сплавів.

Діаграма стану сплавів I роду - це діаграма стану сплавів, компоненти яких необмежено розчинні в рідкому стані та практично нерозчинні у твердому (з евтектикою чистих компонентів) (рис. 2.17).

До таких сплавів належать системи Pb – Sb, Sn – Zn та інші. У твердому стані вони утворюють механічну суміш кристалів компонентів (*евтектику*). Сплави хімічного складу, при якому кристалізується лише евтектика, називають *евтектичними*. Сплави, що за складом розташовані на діаграмі ліворуч від евтектичного, називають *доевтектичними*, а праворуч – *заевтектичними*.

Якщо два компоненти у твердому стані не розчинні один в одному (утворюють механічну суміш), добавка одного компонента до іншого знижує температуру початку тверднення (лінія ліквідус на діаграмі). Температура ж закінчення твердіння (лінія солідус) не залежить від складу сплаву даної системи і однакова для всіх сплавів, утворених парою компонентів.

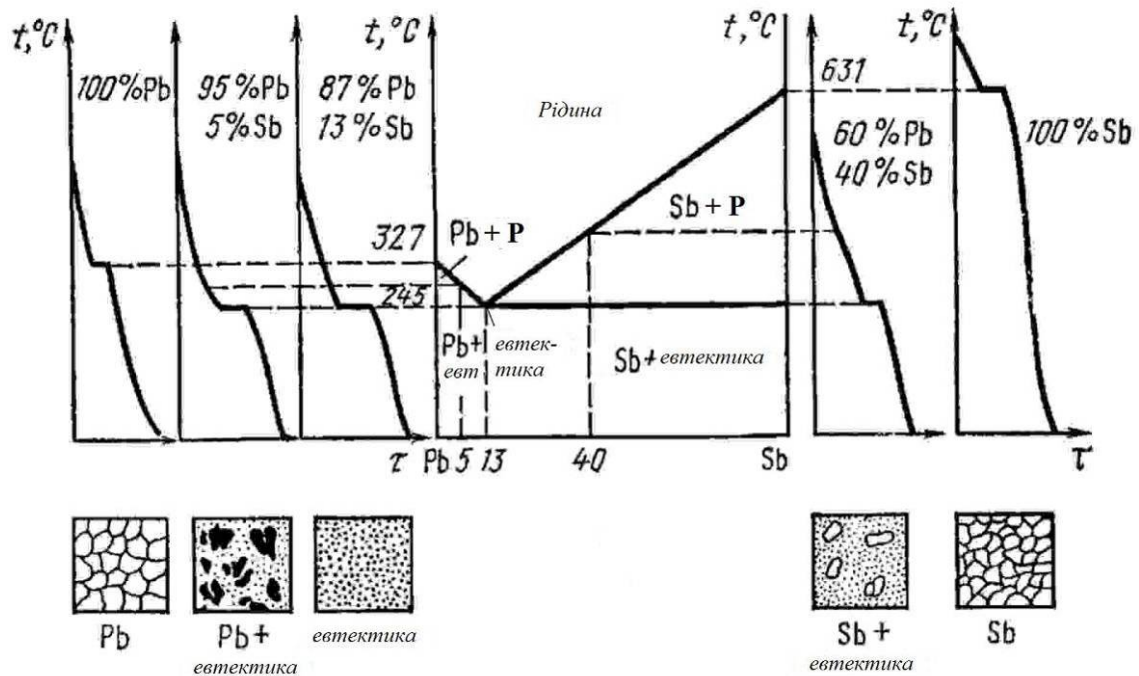


Рис. 2.17. Діаграма стану сплавів I роду (Pb-Sb), компоненти яких необмежено розчинні в рідкому стані та практично не розчинні у твердому

При температурах ліквідус при вмісті $Sb \leq 13\%$ утворюються кристали Pb, а при вмісті $Sb \geq 13\%$ - кристали Sb. Нижче температур ліквідус рідина пересичена відповідно компонентами Pb і Sb. При цьому їх вміст у рідині знижується. При охолодженні сплавів Pb - Sb до 245 °C утворюється механічна суміш Pb і Sb (евтектика). Евтектичне перетворення відбуватиметься для кожного із сплавів даної системи. Структура після затвердіння буде складатися для доевтектичного сплаву з Pb + евтектика (Pb + Sb), для евтектичного -

евтектика (Pb + Sb), для заевтектичного сплаву - Sb + евтектика (Pb + Sb).

Діаграма стану сплавів II роду - це діаграма стану сплавів, які утворюють у твердому стані кристалічні тверді розчини з необмеженою взаємною розчинністю компонентів. У процесі охолодження таких сплавів з розплаву випадають кристали твердого розчину з різним співвідношенням компонентів. До таких сплавів належать система Cu - Ni та інші.

Зміна кривих охолодження та структури сплавів діаграми стану II роду показані на рис. 2.18. Верхня крива $A - a^1 - B$ - ліквідус, нижня $A - b^1 - B$ - солідус.

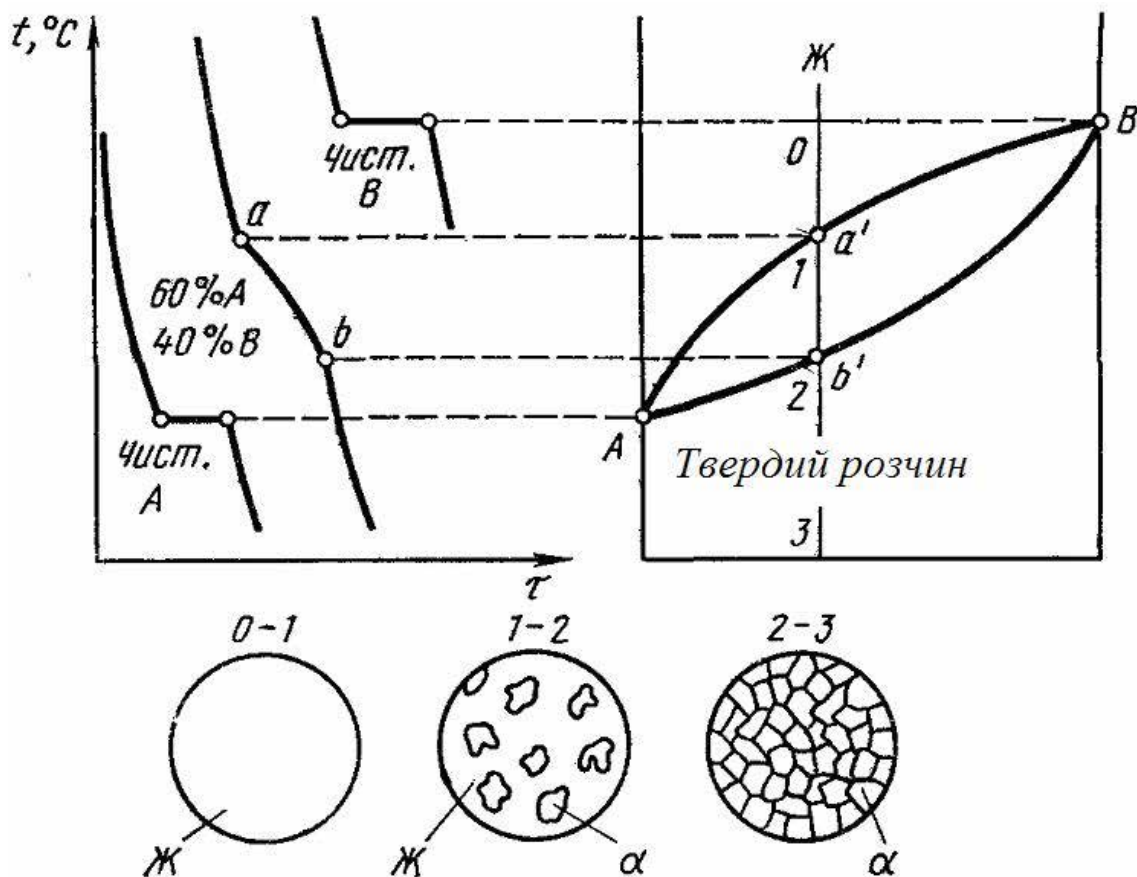


Рис. 2.18. Зміна кривих охолодження сплавів різного складу та структури залежно від стану сплавів

Діаграма стану сплавів III роду це діаграма сплавів, компоненти яких утворюють тверді розчини з обмеженою розчинністю (з евтектикою твердих розчинів). Така діаграма характерна для системи сплавів Cu - Ag та інших. На рис. 1.19 показані крива AEB - ліквідус, крива ADECB - солідус. Кристали твердого розчину втілення атомів

компонента В у кристалічній ґратці компонента А (α -твердий розчин) випадають при температурах відповідно лінії AD. При температурах і концентраціях компонентів, що відповідають лінії CB, кристалізуються тверді розчини втілення атомів компонента А у кристалічній ґратці компонента В (β -твердий розчин). Сплав, склад якого відповідає точці E на діаграмі, кристалізується з утворенням евтектики ($\alpha + \beta$). Сплави між точками D і C після кристалізації з розплаву складаються з кристалів α -твердого розчину і евтектики ($\alpha + \beta$), а між точками C і E - з кристалів β - твердого розчину і евтектики ($\alpha + \beta$). Сплави з вмістом компонента В, меншим ніж у точці D, закінчують кристалізацію по лінії AD і складаються з кристалів α . При зниженні температури (лінії DF) ці кристали стають пересиченими щодо компонента В, тому з твердого α -розчину утворюються кристали $\beta_{\text{вт}}$ -твердого розчину. Таку кристалізацію з твердого розчину називають *вторинною*, а з рідкого розчину - *первинною*. У сплавах з вмістом компонента В, більшим ніж у точці E, при температурах нижчих лінії EC, з кристалів твердого β -розчину утворюються кристали $\alpha_{\text{вт}}$.

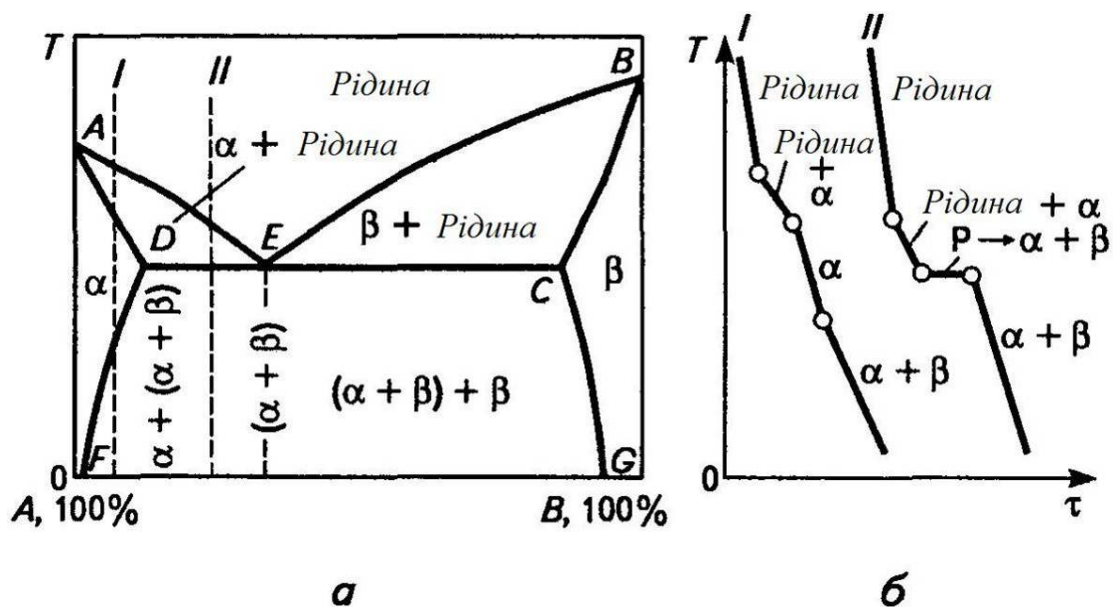


Рис. 2.19. Діаграма стану сплавів з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані (а) та криві охолодження (б)

Діаграма стану сплавів IV роду - це діаграма стану сплавів з утворенням хімічної сполуки. Такий тип діаграми (рис. 2.20) характерний, наприклад, для сплавів системи Mg-Ca. Хімічну сполуку A_nB_m (Mg_4Ca_3) можна розглядати як третій компонент, що поділяє діаграму стану системи А - В (Mg-Ca) на дві діаграми першого типу: системи А - A_nB_m (Mg - Mg_4Ca_3) та A_nB_m - В (Mg_4Ca_3 - Ca).

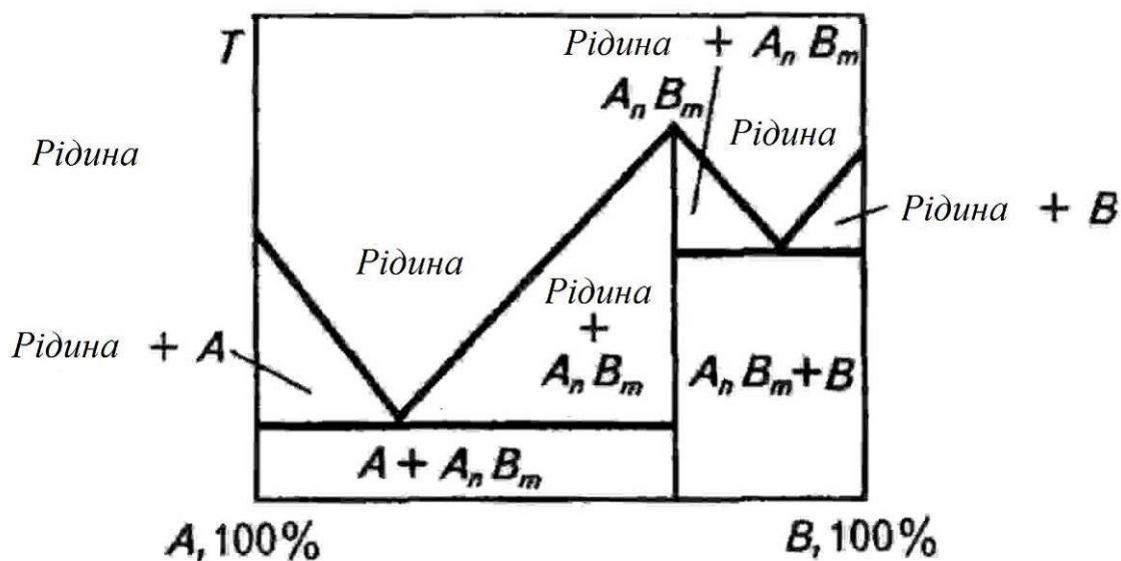


Рис. 2.20. Діаграма стану сплавів, компоненти яких утворюють хімічну сполуку

2.3. Зв'язок між типом діаграми стану і властивостями сплавів

Визначення зв'язку властивостей сплавів з типом діаграми стану є важливою передумовою для створення нових сплавів і прогнозування їх властивостей. Такий зв'язок вперше досліджено М. С. Курнаковим, який показав зміни властивостей залежно від типу діаграми стану двокомпонентних систем (рис. 2.21).

Властивості сплавів з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані, що утворюють механічні суміші у твердому, змінюються за прямолінійним законом (рис. 2.21, а). Тому створити сплав у цій системі, механічні і електричні властивості якого б перевищували властивості вихідних компонентів, неможливо.

У разі утворення компонентами необмежених твердих розчинів властивості сплавів змінюються нерівномірно за криволінійним законом (рис. 2.21, б) і можуть значно відрізнятись від властивостей вихідних компонентів.

У сплавах з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані властивості змінюються відповідно до належності сплаву до певної частини діаграми стану (рис. 2.21, в).

Утворення в системі хімічних сполук (рис. 2.21, г) супроводжується стрибкоподібною зміною властивостей сплавів. Точка перелому на діаграмі стану відповідає утворенню хімічної сполуки.

Видно, що між станом сплавів та їх властивостями існує певний зв'язок. Проте описані залежності зміни властивостей від типу

діаграми стану - це лише наближена схема, що не завжди підтверджується експериментом. У ній не враховується форма та розмір кристалів, їх взаєморозташування, температура та інші фактори, що значною мірою впливають на властивості сплавів будь-якої системи.

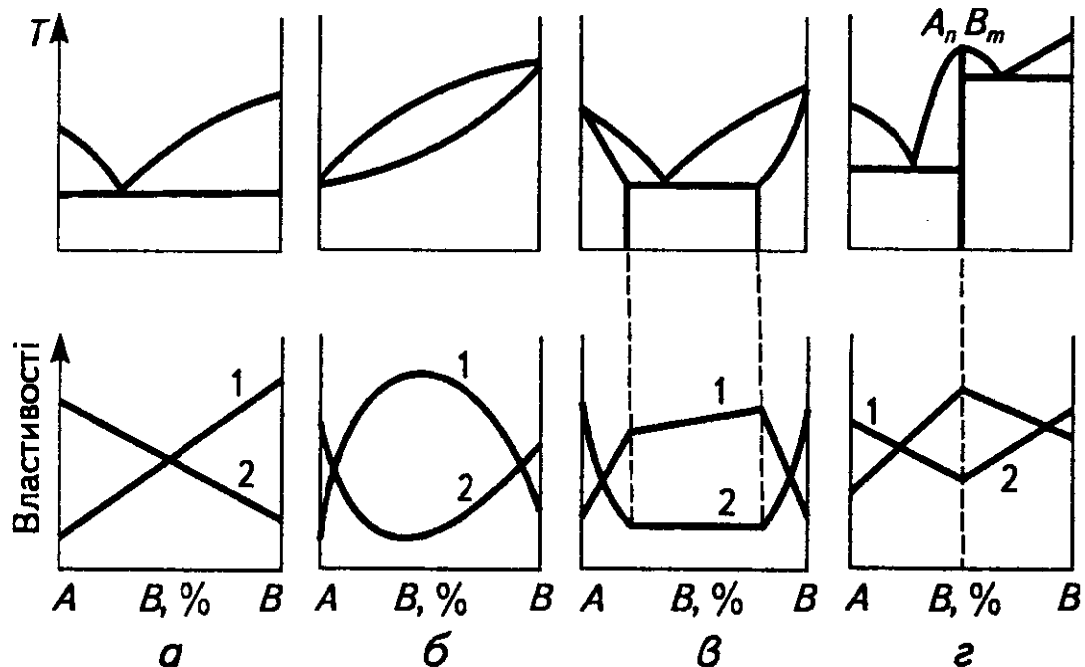


Рис. 2.21. Діаграми стану та властивостей сплавів (за М. С. Курнаковим):
1 - твердість; 2 - електропровідність: *а* – діаграма I роду; *б* - діаграма II роду;
в - діаграма III роду; *г* - діаграма IV роду.

2.4. Діаграма стану сплавів заліза з вуглецем

Залежно від вмісту вуглецю залізовуглецеві сплави поділяють на сталі (до 2.14 % C) і чавуни (більше 2.14 %). Діаграма стану системи Fe - C графічно зображує фазовий стан залізовуглецевих сплавів залежно від вмісту вуглецю та температури за умови дуже повільного їх охолодження або нагрівання. Основою для побудови такої діаграми (рис. 2.22) є дослідження Д. К. Чернова, пов'язані з відкриттям критичних температур (точок), що залежать від вмісту вуглецю у сплаві, а також уявлень щодо закономірності зміни при певних температурах структурного стану і властивостей залізовуглецевих сплавів.

По осі абсцис на діаграмі показано концентрацію вуглецю в масових частках (мас. %), а по осі ординат - температуру в градусах Цельсія ($T, ^\circ\text{C}$). Якщо розглядати Fe_3C як компонент, то для переведу концентрації вуглецю в концентрацію цементиту вміст вуглецю слід помножити на 15.

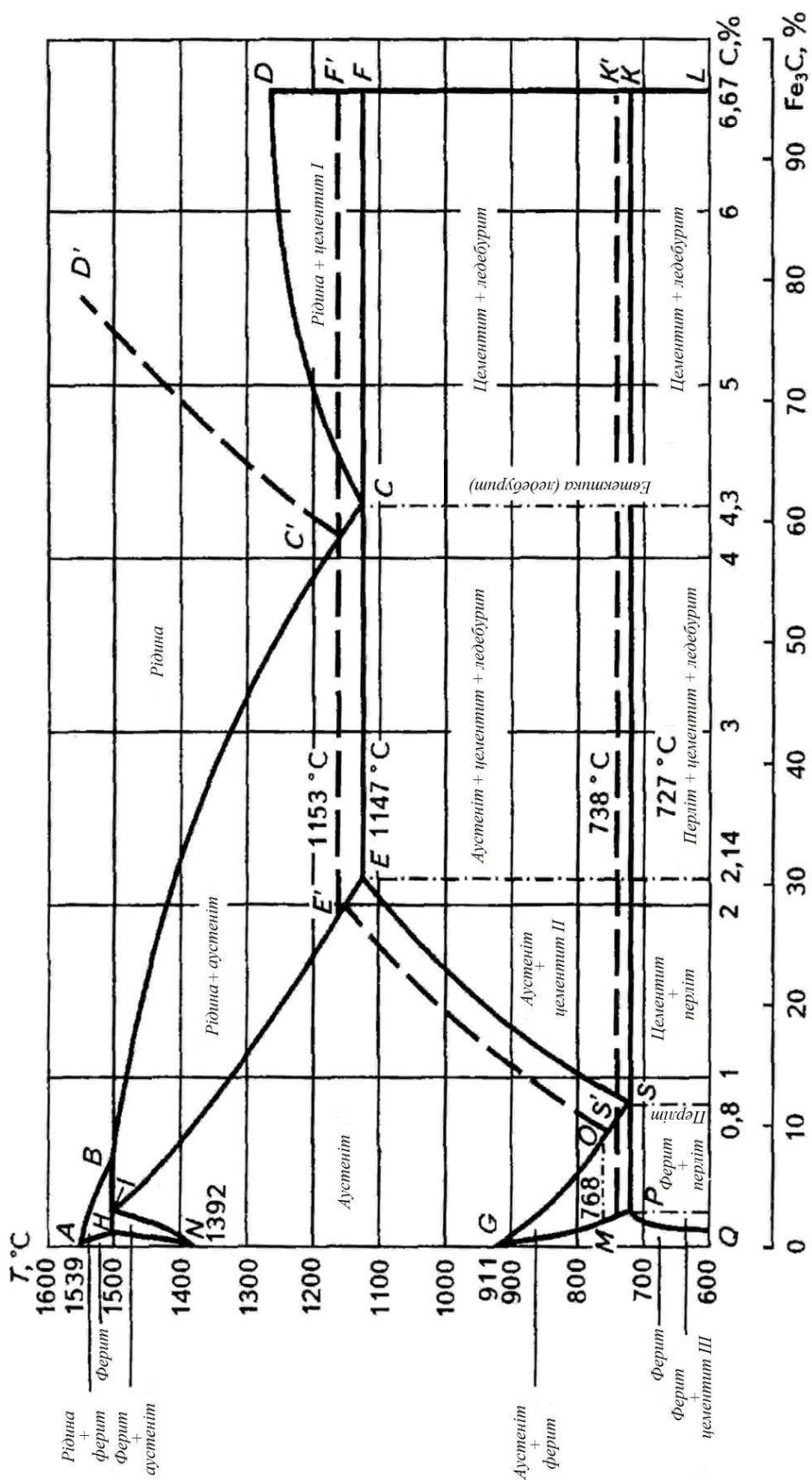


Рис. 2.22. Діаграма фазової рівноваги залізовуглецевих сплавів:
суцільні лінії - цементитна (метастабільна) система; штрихові лінії - графітна (стабільна) система

При охолодженні залізовуглецевих сплавів вуглець може не тільки хімічно взаємодіяти із залізом, утворюючи Fe_3C , але й виділятися у вільному стані у вигляді графіту. Тому розрізняють дві діаграми стану: залізо - цементит ($\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$) і залізо - графіт ($\text{Fe} - \text{C}$).

На діаграмі перша зображена суцільними лініями, друга - штриховими. Оскільки цементит за певних умов розпадається з утворенням вільного вуглецю (графіту), то діаграму в системі $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ називають нестабільною (метастабільною), а у системі $\text{Fe} - \text{C}$ - стабільною.

Всі лінії стабільної системи $\text{Fe} - \text{C}$ розташовані на діаграмі вище ліній метастабільної $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$. Основними фазами залізовуглецевих сплавів є рідкі та тверді розчини вуглецю у залізі, цементит та графіт. У розплаві заліза при температурі 1147°C розчиняється до 4,3 % вуглецю. У твердих розчинах заліза (ферит, аустеніт) розчинність вуглецю значно менша.

Твердий розчин вуглецю в об'ємноцентрованої кубічної ґратки (ОЦК) α - заліза називають *феритом* (Φ). Високотемпературний δ - ферит містить максимальну кількість вуглецю - 0,1 %. У низькотемпературному α - фериті максимальна розчинність вуглецю становить 0,025 % при 727°C , а при зниженні температури зменшується практично до 0,006 %. Ферит м'який (80-100 НВ), пластичний, нижче 768°C магнітний.

Твердий розчин втілення вуглецю в гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК) γ - заліза називають *аустенітом* (А). Розчинність вуглецю в γ -залізі при зростанні температури підвищується і досягає максимуму (2,14 % С) при 1147°C . Аустеніт пластичний, немагнітний, твердість його ≈ 170 НВ.

Хімічна сполука, яка утворюється в залізовуглецевих сплавах, карбід заліза Fe_3C , має назву *цементит* (Ц). Це найбільш тверда (780 НВ) і крихка фаза в системі залізо - вуглець, нижче 217°C магнітна. Цементит містить 6,68 % С, має складну орторомбічну кристалічну ґратку з дванадцятьма атомами заліза і чотирма вуглецю, температура плавлення становить близько 1252°C . У сплавах з вмістом вуглецю більше 4,3 % може випадати одразу при охолодженні розплав *первинний цементит*. *Вторинний* виділяється з аустеніту вздовж лінії ES діаграми, *третинний* - з фериту вздовж лінії PQ.

Евтектоїдна (механічна) суміш фериту та цементиту, яка утворюється при 727°C і вмісті вуглецю 0,8 %, має назву *перліт* (П). Залежно від будови перліту змінюються і його властивості. Так, пластинчастий перліт більш твердий, крихкий та міцніший за зернистий (160-230 НВ; $\sigma_{\text{в}} = 600 - 800$ МПа; $\delta = 15 - 20\%$).

Евтектичну суміш аустеніту і цементиту (вище 727 °С) або перліту і цементиту (нижче 727 °С) називають *ледебуритом* (Л). Він утворюється при вмісті вуглецю 4,3 % за температури 1147 °С, твердий (800 НВ) і крихкий. Це - структурна складова білих чавунів.

Евтектичне та евтектоїдне перетворення у стабільної системи Fe - C відбуваються за більш високих температур (відповідно 1153 і 738 °С). Точки **С**, **Е**, **S** зміщуються ліворуч ($C' = 4,26 \%$; $E' = 2,11 \%$; $S' = 0,70 \%$).

Лінія **E'**, **C'**, **F'** відповідає температурі утворення графітної евтектики (аустеніт + графіт), лінія **P'**, **S'**, **K'** - утворенню евтектоїда (ферит + графіт), по лінії **E'**, **S'** виділяється вторинний графіт.

Лінії діаграми стану системи Fe - Fe₃C (рис. 2.22) показують, за яких температур у залізовуглецевих сплавах відбуваються перетворення. Лінія ABCD показує початок кристалізації розплавів з різним вмістом вуглецю. Лінія ANIECF - закінчення кристалізації. Лінія GOS – верхню границю області рівноваги α - та γ -фаз. При охолодженні по цій лінії починається виділення α -фази (при нагріванні - γ -фази). SE - лінія початку перетворення аустеніту з утворенням цементиту при охолодженні (критичні точки **A_{cm}**), при нагріванні сплаву критичні точки **A_{cm}**. PQ - лінія початку виділення цементиту (третинного) при охолодженні або розчинення третинного цементиту при нагріванні.

Однофазні області δ -фериту, α -фериту та аустеніту обмежені відповідно лініями AHN, GPQ і NIESG. Деякі лінії діаграми відображають такі температурні і концентраційні умови, за яких у рівновазі перебувають три фази. Так, лінія HIB при перитектичній температурі 1499 °С характеризується наявністю трьох фаз: δ -фериту, аустеніту і рідини (розплаву). Сплави по лінії ECF, що відповідає евтектичній температурі 1147 °С, складаються з рідини, аустеніту і цементиту. Сплави на лінії PSK, яка відповідає евтектоїдній температурі 727 °С, складаються з аустеніту, фериту і цементиту. При температурах 768 °С (лінія МО для сталі) і 210 °С (для чавуну) спостерігається магнітне перетворення відповідно фериту і цементиту.

Характерні точки на діаграмі відповідають певним температурам і концентраціям вуглецю (мас. %).

Точка **A** відповідає температурі плавлення (або кристалізації) чистого заліза (1539 °С). Точка **B** вказує на вміст вуглецю (0,5 %) у рідкій фазі при перитектичній температурі (1499 °С). Точка **H** відповідає граничній кількості вуглецю (0,1 %) у δ -фазі при перитектичній температурі. Точка **I** вказує на вміст вуглецю (0,16 %) в аустеніті, який перебуває в рівновазі з δ -фазою і рідиною при перитектичній

температурі. Точка **С** вказує на вміст вуглецю (4,3 %) у рідкій фазі в стані рівноваги з аустенітом при евтектичній температурі (1147 °С). Точка **Е** відповідає 2,14 % С в аустеніті, що перебуває в рівновазі з цементитом при евтектичній температурі. Точка **С** відповідає 0,8 % С в аустеніті, який перебуває в рівновазі з перлітом (ферит + цементит) при евтектоїдній температурі (727 °С). Точка **Р** відповідає 0,02 % С - граничній кількості вуглецю, розчиненого у фериті, що перебуває у рівновазі з аустенітом і цементитом при евтектоїдній температурі.

Структурні складові залізовуглецевих сплавів показані на рис. 2.23.

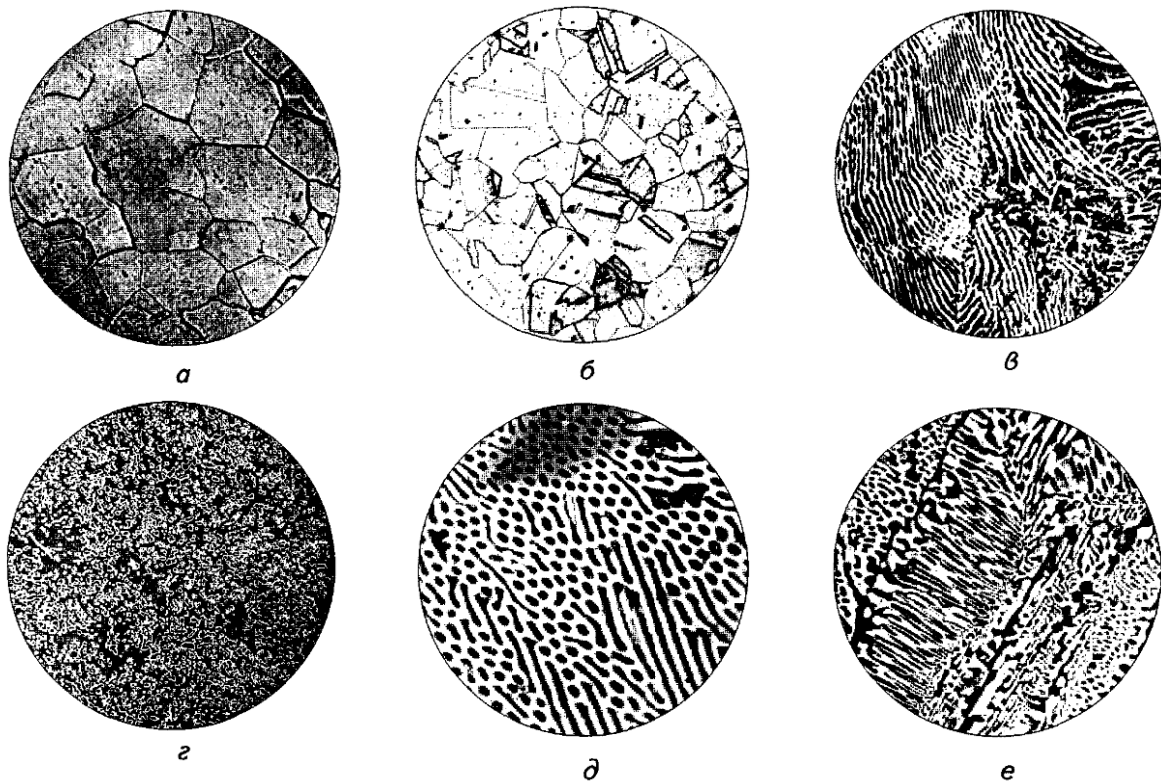


Рис. 2.23. Мікроструктури залізовуглецевих сплавів:
a - ферит, $\times 200$; *б* - аустеніт, $\times 100$; *в* - перліт пластинчастий, $\times 200$;
г - перліт зернистий, $\times 200$; *д, е* - ледебурит, $\times 350$

У промислових чавунах основною структурною складовою є графіт. Це одна з поліморфних модифікацій (різновидів) структурно - вільного вуглецю з гексагональною кристалічною ґраткою. Твердість і міцність графіту низькі. У сірих чавунах він має вигляд пластин різної форми і розмірів, у ковкому - форму пластівців, у високоміцному - кулясту форму (рис. 2.24).

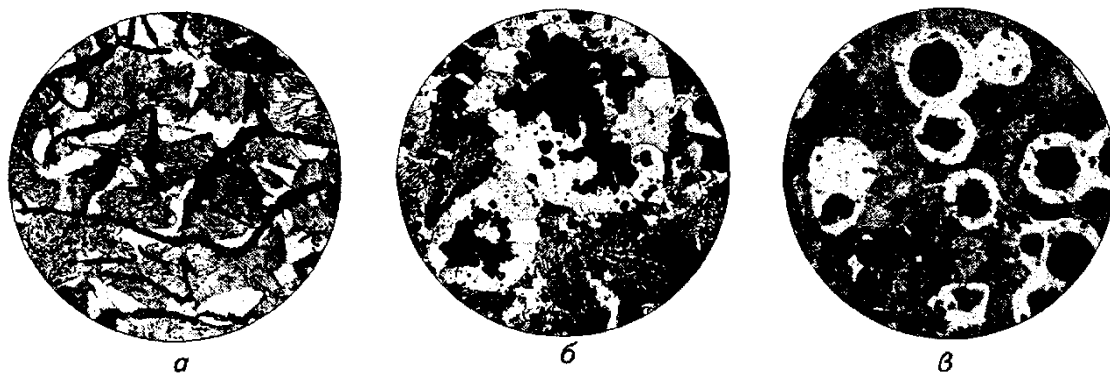


Рис. 2.24. Морфологічні форми графіту
в сірому (а), ковкому (б) і високоміцному чавунах (в), х200

Глава 3. ВУГЛЕЦЕВІ СТАЛІ ТА ЧАВУНИ

3.1. Класифікація, маркування та використання вуглецевих сталей

Сталлю називається залізовуглецевий сплав, який містить вуглець від 0,025 до 2,14%, постійні технологічні ($Mn \leq 0,9\%$; $Si \leq 0,35\%$; S та P до 0,05%), приховані (N, O, H) та випадкові (Cu, Al, W, Ni) домішки.

Основним компонентом, який визначає будову та властивості вуглецевих сталей, є вуглець. Із збільшенням його вмісту в сталі утворюється більше твердої складової - цементиту, тому сталь стає міцнішою і твердішою, проте менш пластичною (рис. П.25).

Марганець і кремній у названих кількостях є корисними домішками. Розчиняючись у фериті, вони зміцнюють його, підвищуючи міцність сталі.

Сірка та фосфор містяться в сталі, як наслідок доменного виробництва і є шкідливими домішками. Сірка розчиняється в залізі до 0,06% і утворює із залізом легкоплавку (988°C) евтектику (Fe – FeS), яка надає сталі червоноламкості - підвищує її крихкість при температурах гарячої обробки. Оскільки сірка в сталі знаходиться у вигляді евтектики FeS на границях зерен, то при обробці тиском при температурі від 800 до $1100-1200^\circ\text{C}$ у цих місцях відбувається крихке руйнування сталі.

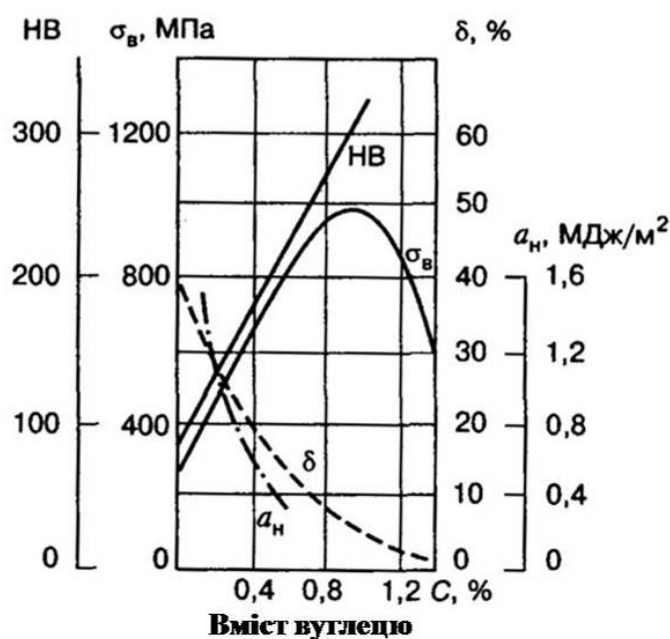


Рис. 3.25. Вплив вуглецю на механічні властивості сталі

Фосфор частково до 1,2% розчиняється у фериті, а інша частина утворює хімічну сполуку - фосфід заліза Fe_3P . Фосфор надає сталі холодоломкості, тобто підвищує її крихкість при нормальній і, особливо, при пониженій температурі. У зв'язку з цим вміст сірки та фосфору в сталі суворо обмежують. Вміст S та P є одним з показників якості сталі.

Залежно від способу виробництва вміст кисню, азоту та водню в сталі може бути в межах від 0,0001 до 0,1 % (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Вміст водню, азоту та кисню (%) у сталі при різних способах виробництва.

Газ	Спосіб виробництва сталі			
	електросталь	мартенівський основний	киснево - конверторний	бесемерівський
Водень	0,0002-0,0006	0,0002-0,0006	0,0001-0,0003	0,0004- 0,0007
Азот	0,008 - 0,010	0,004 - 0,006	0,001 - 0,003	0,010 - 0,014
Кисень	0,01-0,02	0,02-0,04	0,02-0,04	0,04-0,10

Кисень і азот знаходяться в сталі у вигляді оксидів і нітридів, які в більшості випадків знаходяться на границях зерен і надають крихкості сталі, тобто зменшують її пластичність. Водень не розчиняється у фериті і не утворює хімічних сполук. Але при швидкому охолодженні після гарячої обробки в інтервалі температур 200-20 °С у масивних деталях (товщина стінки більше 30 мм) він виходить на поверхню і утворює надриви (флокени).

За способом виробництва сталі поділяються на конвертерні (бесемерівські, томасівські, кисневі), мартенівські і електропідні;

За вмістом вуглецю - на низьковуглецеві ($C \leq 0,25\%$); середньовуглецеві ($C = 0,25-0,7\%$) і високовуглецеві ($C \geq 0,7\%$).

За структурою у стані рівноваги сталі поділяються на доєвтектоїдні (менше 0,8%С), евтектоїдні (0,8%С) та заєвтектоїдні (від 0,8 до 2,14%С) (рис. 3.26).

Доевтектоїдні сталі мають структуру фериту (світлі зерна) і перліту (темні зерна) (рис. П.26, а-в). Із збільшенням вмісту вуглецю кількість перліту зростає, а фериту зменшується. У доєвтектоїдній сталі перліт у більшості випадків має пластинчасту форму, тобто складається з пластин фериту і цементиту, що чергуються. Щоб розрізнити цементит і ферит, сталь травлять розчином пікрату натрію, який зафарбовує цементит у темний колір. За структурою у доєвтектоїдній сталі визначають вміст вуглецю за формулою:

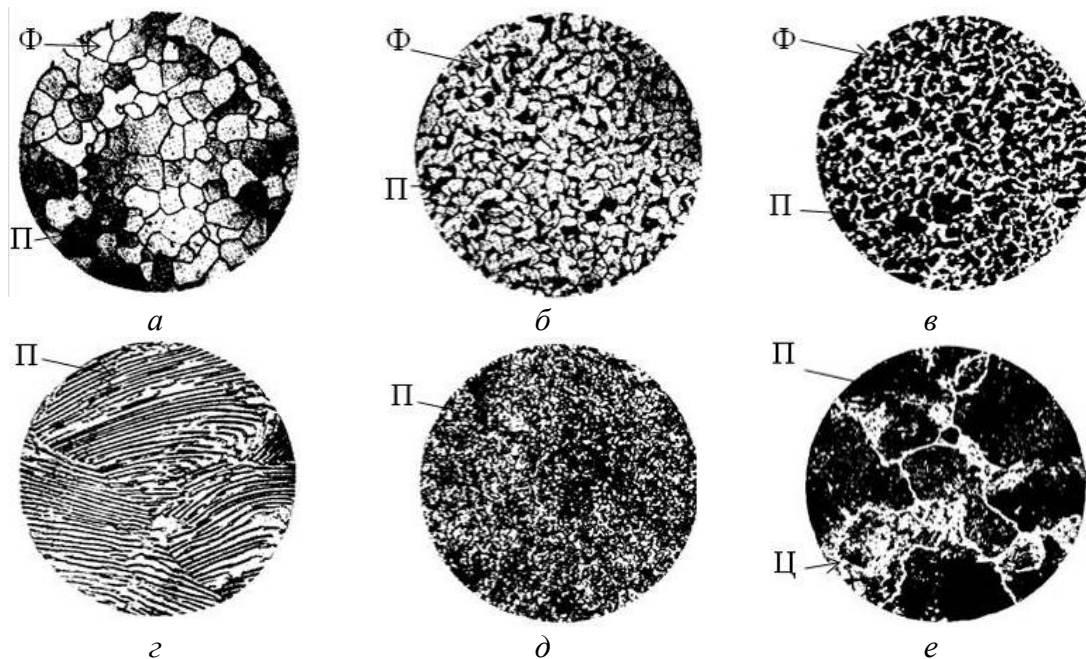


Рис. 3.26. Мікроструктура сталей залежно від вмісту вуглецю:
a – в - доевтектоїдні ($C < 0,8\%$); *з, д* - евтектоїдні ($C = 0,8\%$);
е - заевтектоїдні (C від $0,8$ до $2,14\%$); *а* – вміст $C = 0,02\%$; *б* – $C = 0,2\%$;
в – $C = 0,45\%$; *з, д* – $C = 0,8\%$; *е* – $C = 0,2\%$; П – перліт; Ф – ферит; Ц – цементит

$C = (F_{\text{П}} \cdot 0,8) / 100, \%$ де $F_{\text{П}}$ - площа (%), зайнята зернами перліту.

Структура евтектоїдної сталі - перліт (рис. 3.26, *з, д*). Розрізняють окрім перліту пластинчастого (рис. 3.26, *з*) і зернистий, у якому цементит має форму дрібних зерен, розміщених у фериті (рис. 3.26, *д*). Зернистий перліт більш пластичний і має меншу твердість (120-150 НВ) ніж пластинчастий – (160-220 НВ). Він утворюється у результаті часткового розчинення пластин цементиту та виділення на них кульок, наприклад, під час кування при температурі виділення вторинного цементиту, або при дуже повільному охолодженні або при дуже великій тривалості процесу охолодження (50-100 год при 650°C). Із зменшенням розміру цементитних пластин або кульок твердість і міцність перліту зростають.

Заевтектоїдна сталь має структуру перліту і вторинного цементиту. Цементит може бути у вигляді зерен або світлої сітки на границях зерен перліту (рис. 3.26, *е*). Кількість вуглецю у заевтектоїдній сталі можна визначити за формулою:

$$C = (F_{\text{П}} \cdot C_{\text{П}} + F_{\text{Ц}} \cdot C_{\text{Ц}}) / 100,$$

де: $F_{\text{П}}$, $F_{\text{Ц}}$ – відповідно площа, зайнята перлітом та цементитом, %;

$C_{\text{п}}$, $C_{\text{ц}}$ - відповідно вміст вуглецю у перліті ($C=0,8\%$) та цементиті ($C=6,67\%$).

Як правило, максимальний вміст вуглецю в заевтектоїдній сталі обмежується 1,5%, оскільки при більшому вмісті вуглецю сталь стає дуже крихкою.

Величина та форма зерен у сталі - фактори, які впливають на її властивості. При подрібненні зерен збільшується міцність і пластичність сталі. Величина зерен сталі характеризується номером за стандартною шкалою (рис. 3.27). Сталь із зерном номерів 1-4 ($0,222 \div 0,0788$ мм) вважається крупнозернистою, а 5-8 ($0,0553 \div 0,0196$ мм) - дрібнозернистою.

Властивості вуглецевої сталі залежать від вмісту вуглецю, дисперсності, форми та розташування структурних складових. Крім того, наявність і кількість домішок має суттєве значення. Наприклад, вміст сірки та фосфору визначає якість вуглецевої сталі.

За якістю сталі розподіляються на сталі звичайної якості, якісні та високоякісні.

Сталі звичайної якості містять до 0,06% S і до 0,05% P і маркуються літерами Ст цифрами від 0 до 6 (умовний номер марки сталі). Поруч з номером марки вказують ступінь розкислення сталі: кп - кипляча сталь, пс - напівспокійна сталь, сп - спокійна сталь.

Сталі звичайної якості діляться на три групи: А, Б, В.

Сталі групи А - постачаються з гарантованими механічними властивостями та використовуються в такому стані, в якому їх виготовив металургійний завод. Марки - від Ст.0 до Ст.6. Літера А в марках групи не ставиться. МСтЗ- мартенівська, КСт.6 – конвертерна, тощо. Із зростанням цифри збільшуються її механічні властивості. Елементи конструкцій із таких сталей з'єднуються механічним кріпленням. Такі сталі не піддаються гарячій обробці тиском, термічно не зміцнюються і не зварюються.

Група Б - сталі постачаються з гарантованим хімічним складом, піддаються термічній і гарячій обробки тиском (кованням, штампуванням). Марки - БСт1кп; БСтЗпс до БСт6сп.

Група В - сталі постачаються з гарантованими механічними властивостями та хімічним складом.

Марки від ВСт.1 до ВСт.6. Сталі групи В можна піддавати термічній та гарячій обробці та зварювати.

Якісні сталі містять $S < 0,040\%$ і $P < 0,040\%$ і маркуються цифрами від 05, 08, 10, 15 30 - до 65, тощо. Цифри в марках сталей визначають вміст вуглецю в сотих долях відсотка. Наприклад, сталь 45 містить $C \approx 0,45\%$.

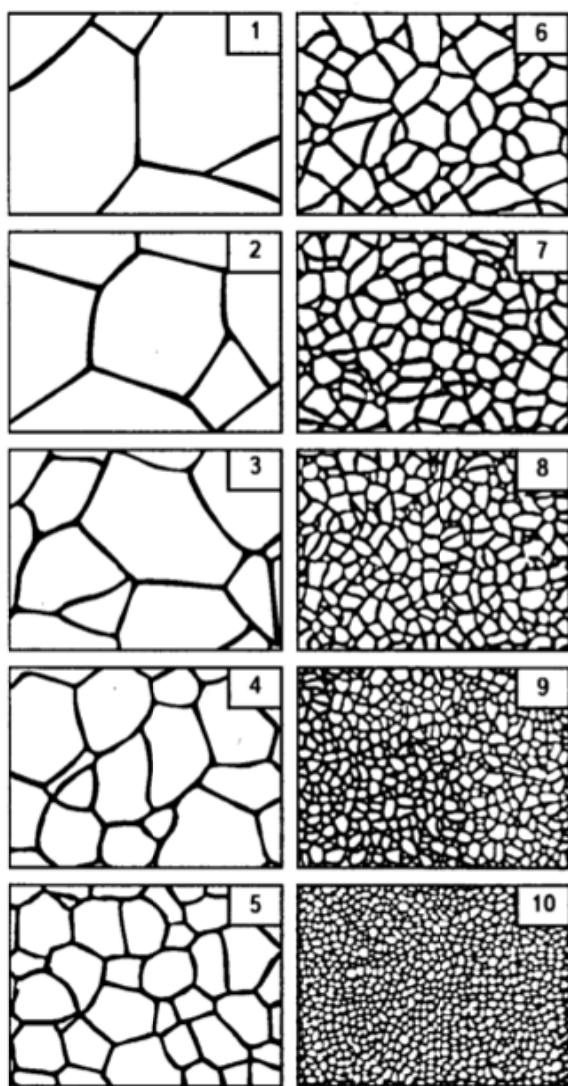


Рис. 3.27. Шкала для визначення розміру зерна:
1-10 – номери зерен при збільшенні, $\times 100$

Наприклад, сталь 20А – $C = 0,17 - 0,24\%$, $Mn = 0,35 - 0,65\%$, $Si = 0,17 - 0,37\%$, $S < 0,030\%$, $P < 0,030\%$. Використовують після нормалізації для виготовлення гаків кранів та муфт, після хіміко-термічної обробки - шестерні, пальці, вали тощо.

За методом придання форми та розмірів сталі можуть бути:

Литі – стальне фасонне литво (після цифр у марці сталі ставиться літера Л). Наприклад, Сталь 15Л - 55Л.

Ковані – поковки вільного кування та штампування.

Прокатані – прокат різного профілю (пруток, стрічка, лист, дріт, спеціальні профілі).

За призначенням сталі розподіляються на *конструкційні* (до 0,7 % C), *інструментальні* (0,7- 1,35 % C), *автоматні* та *котельні*.

Якісні вуглецеві сталі використовують для виготовлення:

Сталі 05; 08; 10 – каністр, діжок, цистерн, кузовів автомобілів, дроту, стрічок.

Сталі 15; 20; 25 – деталей, які піддають хіміко – термічній обробці (цементация, ітроцементация, тощо). Із них виготовляють шестерні, пальці, вали, осі, кулачки.

Сталі 40, 45, 50, 55 – шатунів, валів, осей та інших деталей, які працюють в умовах складних схем навантаження.

Сталі 60; 65 – пружин, ресор, робочих органів ґрунтообробних машин (борона, плуг, лапа культиватора, лопата, сапка тощо).

Високоякісні сталі містять S і $P < 0,030\%$ та мають літеру А у кінці марки.

Конструкційні сталі поділяються на будівельні та машинобудівельні.

Конструкційні будівельні сталі, це як правило, сталі звичайної якості.

Конструкційні машинобудівельні сталі, це як правило, якісні та високоякісні сталі.

Вуглецеві інструментальні сталі містять від 0,7 до 1,35 % С. Інструментальні сталі маркують У7, У7А, У8, У8А до У13, У13А.

Буква У - вуглецева. Число після У- середній вміст вуглецю в десятих частинах відсотка, буква А – сталь високоякісна. Наприклад:

Сталь У7 - С = 0,65 - 0,73%; Мп = 0,17 - 0,28%; Si = 0,17 - 0,33%; S < 0,028%; P < 0,030%;

Сталь У7А – вміст С, Мп, Si як у попередньої, а S<0,018%, P<0,025%.

Інструментальні сталі використовують для виготовлення:

Сталь У7, У8 - ударного слюсарного інструменту (молотків, зубил, крейцмесера, вороткі, пробійники, накувальні, а також інструмент для обробки деревини (стамески, рубанка).

Зі сталей У9, У10 виготовляють різці, свердла по дереву, плашки, мітчики.

Зі сталей У12, У13 виготовляють ножовочні полотна, граверний інструмент, напилки, ножиці.

Автоматні сталі - це сталі, з яких виготовляють деталі на верстатах-автоматах. Основна вимога для сталей які обробляють на верстатах – автоматах, це отримання крихкої стружки. Для цього сталі спеціально легують сіркою (0,15-0,30%) та фосфором (0,05-0,15%). Крім того, ці сталі можуть бути леговані свинцем і селеном. Їх маркують буквою А, що стоїть на початку марки та цифрами, що вказують на вміст вуглецю в сотих частинах відсотка.

Наприклад: сталі А11; А12; А20; А30Г; АС30; А35Е.

Де Г- марганець; С – свинець; Е – селен.

Котельні сталі - це сталі для котлів, посудин високого тиску, парових котлів, камер горіння, судових топків, газових турбін тощо, які повинні працювати при високому тиску і температурі від -40 до 450 °С та добре зварюватись. Для забезпечення таких властивостей до їх складу додають титан і додатково розкислюють алюмінієм. Вуглецеві котельні сталі маркують цифрою, яка вказує на вміст вуглецю в сотих частинах відсотка та буквою К.

Наприклад: сталь 12К; 15К; 16К; 18К; 20К і 22К з вмістом вуглецю від 0,08 до 0,26%, Si – 0,17 - 0,40%, Мп-0,35 - 1,0%, S <

0,04%, P < 0,04%. Постачають котельні сталі у вигляді листа завтовшки до 200 мм.

3.2. Класифікація, маркування та використання чавунів

Залізовуглецеві сплави з вмістом вуглецю від 2,14 до 6,67 % називаються чавунами. Чавуни порівняно із сталями мають більш високий вміст вуглецю та постійних домішок (S, P, Si, Mn) і більш низькі механічні властивості. Завдяки добрим технологічним властивостям (рідкотекучість, оброблюваність різанням, стійкість проти зношування, тощо) чавуни широко використовують для виготовлення різних деталей.

Залежно від термодинамічних і кінетичних умов кристалізації у чавунах формується графіт або цементит. В системі Fe-C при повільному охолодженні з рідкого стану вільна енергія суміші аустеніт і цементит вища, ніж суміші аустеніт і графіт, тобто утворення графіту більш знижує вільну енергію системи ніж виділення цементиту. При цих умовах охолодження, температура початку виділення графіту із аустеніту більше ніж цементиту і тому реалізуються умови виділення вуглецю у вигляді графіту.

При зміні вільних енергій аустеніту, цементиту та графіту, наприклад, внаслідок збільшення в рідкому чавуні кількості вуглецю та кремнію, можливе таке їх співвідношення, що вуглець буде виділятися у вигляді цементиту (Fe_3C).

Суттєве значення на умови виділення вуглецю у вигляді цементиту або графіту мають швидкість охолодження та вміст вуглецю і кремнію, при збільшенні яких графітизація посилюється. Щоб спрогнозувати фазовий склад чавуну, користуються структурною діаграмою (рис. 3.28), яка показує залежність типу структурних складових від сумарної масової частки вуглецю й кремнію та швидкості охолодження (товщиною стінки відливки). Масова частка марганцю, фосфору й сірки в досліджуваних чавунах залишається незмінною.

За умов, які відповідають ділянці I швидкість охолодження найменша, що сприяє повній графітизації та утворенню чавуну з феритною металевою основою, де практично весь вуглець знаходиться у вигляді графіту.

За умов ділянки II формуються чавуни зі структурою ферит + перліт + графіт. Тут кількість зв'язаного вуглецю менша за 0,8%.

За умов ділянки III існують чавуни з перлітною основою й графітом. У цих чавунах кількість зв'язаного вуглецю становить ~ 0,8 %.

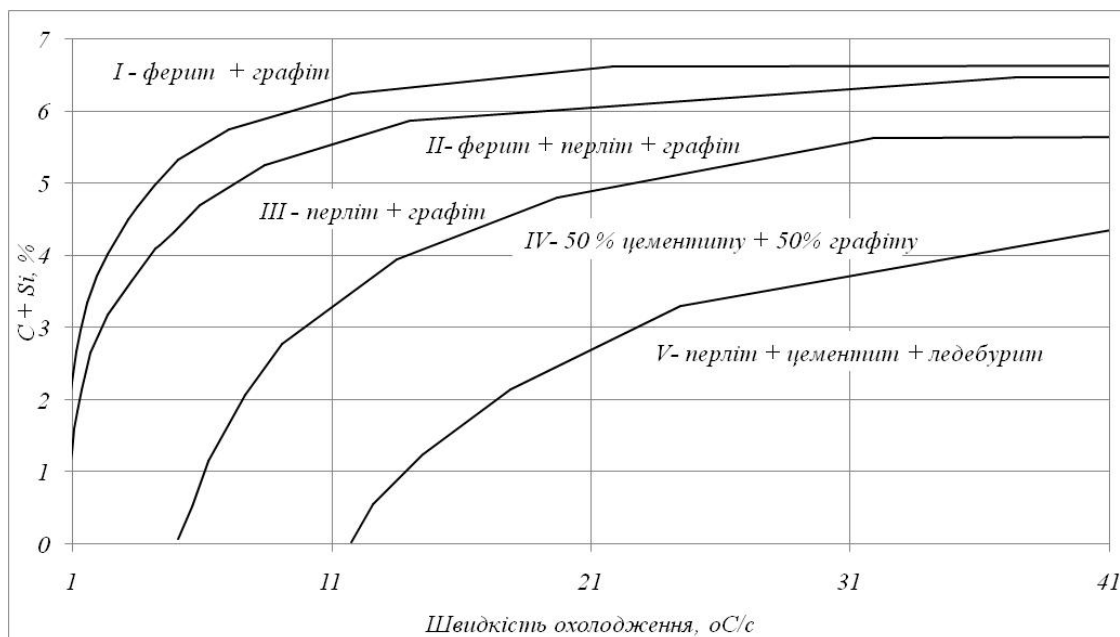


Рис. 3.28. Структурна діаграма чавунів.

За умов ділянки IV формуються чавуни, які містять 50 % перліту та 50% графіту та мають назву половинчасті чавуни. Кількість зв'язаного вуглецю в половинчастому чавуні перевищує 0,8 %.

Ділянка V відповідає найбільшій швидкості охолодження, при якій створено умови для повного з'єднання вуглецю в цементит і формування чавунів зі структурою перліт + цементит + ледебурит, які мають назву *білі* чавуни.

Таким чином, регулюючи сумарну частку вуглецю і кремнію та швидкість охолодження, можна досягти бажаної структури чавуну.

За станом вуглецю у чавунах вони поділяються на *білі*, в яких вуглець знаходиться у хімічно - зв'язаному стані (у вигляді цементиту – Fe_3C) та *машинобудівні* (сірі, ковкі та високоміцні), в яких весь вуглець чи більша його частина знаходиться у вигляді графіту, а частково може бути у вигляді цементиту.

Білі чавуни дуже тверді та крихкі і мають білий блискучий злам. Вони кристалізуються за метастабільною (цементитною) діаграмою $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$.

За структурою білі чавуни поділяються на доевтектичні, евтектичні та заевтектичні. *Доевтектичні* чавуни (вміст С від 2,14 до 4,3 %) мають структуру перліту, ледебуриту і вторинного цементиту (рис. 3.29, а). Перліт під мікроскопом видно у вигляді темних ділянок, а ледебурит - у вигляді ділянок з рівномірно розміщеними темними (заокругленими чи витягнутими) зернами перліту у білій цементитній основі. Цементит - білі кристали.

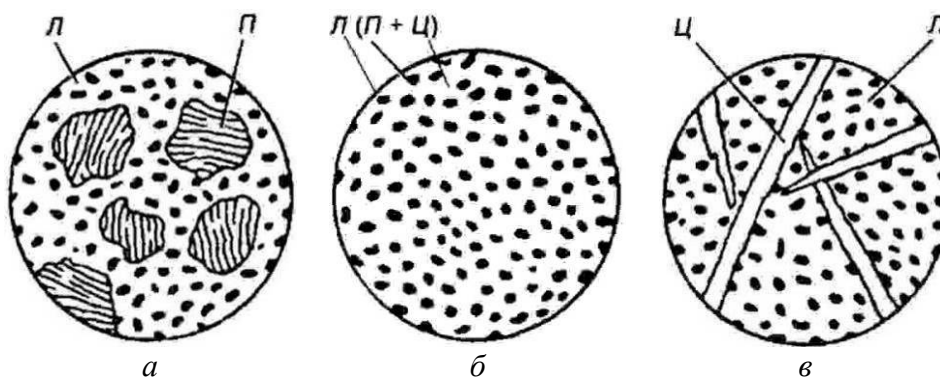


Рис. 3.29. Мікроструктура білих чавунів:
 а - доевтектичного; б - евтектичного; в - заевтектичного (х 500);
 П – перліт; Ц – цементит; Л – ледебурит

Евтектичний чавун (вміст С - 4,3 %) має структуру ледебуриду у вигляді рівномірно розміщених темних зерен перліту на білому фоні цементиту (рис. П.29, б).

Заевтектичний чавун (вміст С від 4,3 до 6,67 %) має дві структурні складові - ледебурит і цементит у формі витягнутих пластин (рис. 3.29, в).

Оскільки цементит і ледебурит дуже тверді та малопластичні структурні складові, то білі чавуни тверді, крихкі і погано обробляються різанням. Білі чавуни рідко застосовуються у машинобудуванні. Вони переважно йдуть на переробку в сталь, отримання ковкого чавуну та зносостійких виливків.

Сірі, ковкі та високоміцні чавуни за структурою відрізняються лише формою графітових включень. У сірих чавунів графіт має пластинчасту форму, у ковких - пластівцеву, у високоміцних - кулясту (рис. П.30). Структура металевої основи цих чавунів може бути: феритна, перлітна, феритно-перлітна та інші. Від структури металевої основи залежать міцність, твердість та стійкість проти зношування. Пластичність, опір розтягу і стійкість проти зношування залежать, головним чином, від форми, розмірів, кількості та характеру розміщення графітових включень (рис. П.30).

Графіт має дуже малу міцність порівняно з металевою основою тому його можливо розглядати як тріщини (надрізи), які створюють концентрацію напружень у металевій основі чавунів. Чим більше заокруглені дрібні і рівномірно розміщені графітові включення, тим міцніший та пластичний чавун. Наявність графіту у чавунах підвищує їх стійкість проти зношування і здатність поглинати вібрації.

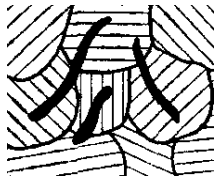
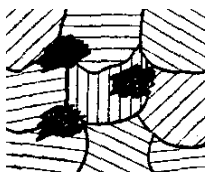
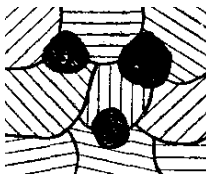
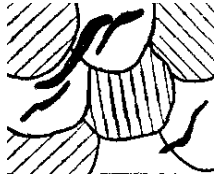
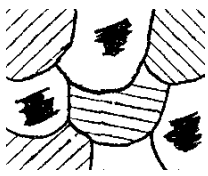
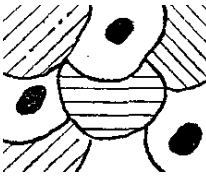
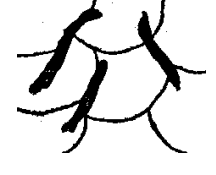
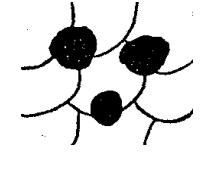
Основа	пластинчастий	Форма графіту пластівчастий	кулястий	НВ	З*
Перліт					
Перліт+ферит				↑	↓
Ферит					
Марка чавуну Позначення	сірий СЧ	ковкий КЧ	високоміцний ВЧ		
Збільшення міцності та пластичності →					
З*- зносостійкість та обробка різанням					

Рис. 3.30. Вплив структури основи та форми графітових включень на властивості чавунів.

Сірі чавуни (чавуни з пластинчастою формою графіту) виплавляють із спеціально підготовленої шихти у різних плавильних агрегатах (вагранках, електропечах). Особливостями будови сірого чавуну зумовлюються його низькі механічні властивості. Сірі чавуни дуже крихкі та менш міцні, ніж ковкі та високоміцні чавуни завдяки пластинам графіту. Отриманню сірого чавуну сприяє підвищення кількості вуглецю та кремнію, сповільнене охолодження та зменшений вміст марганцю.

Підвищення механічних властивостей сірих чавунів досягається модифікуванням їх силікокальцієм, феросиліцієм, вторинним алюмінієм. Модифікатори вводяться в сірий чавун перед його розливанням, що сприяє подрібненню графіту.

Сірий чавун використовують для виготовлення корпусів та кришок редукторів, блоків та головок циліндрів двигунів, зірочок транспортерів та елеваторів, інших деталей сільськогосподарських машин.

Марки сірого чавуну - СЧ15, СЧ20, СЧ25, СЧ30, СЧ35, СЧ40. Числа, помножені на 10, означають межу міцності на розтяг в МПа. Сірі чавуни, основа яких складається з фериту, називають *ферит-*

ними, з фериту і перліту - *феритно-перлітними*, а з перліту - *перлітними*. Типовий склад сірих чавунів такий: 3,2-3,5 % С; 1,4-3,0 % Si; 0,4-0,6 % Mn; 0,10-0,125 % S, 0,3-0,8 % P; решта - залізо. Границя міцності чавуну на розтяг становить 100-350 МПа, твердість 145-270 НВ, відносне видовження $\delta = 0,2-0,8 \%$, а ударна в'язкість не перевищує 0,1 МДж/м² (для порівняння, ударна в'язкість фериту досягає 2 МДж/м²).

Ковкі чавуни (чавуни з пластівчастою формою графіту) одержують шляхом тривалого відпалювання білих доєвтектичних чавунів з вмістом 2,2-3,2% С, 0,7-1,5% Si, 0,2-0,6% Mn. Відпал полягає у нагріванні до температур 930-1050°C, витримуванню від 3 до 15 годин та повільному охолодженні в інтервалі температур 760-700 °C протягом 20-30 годин (рис. 3.31).

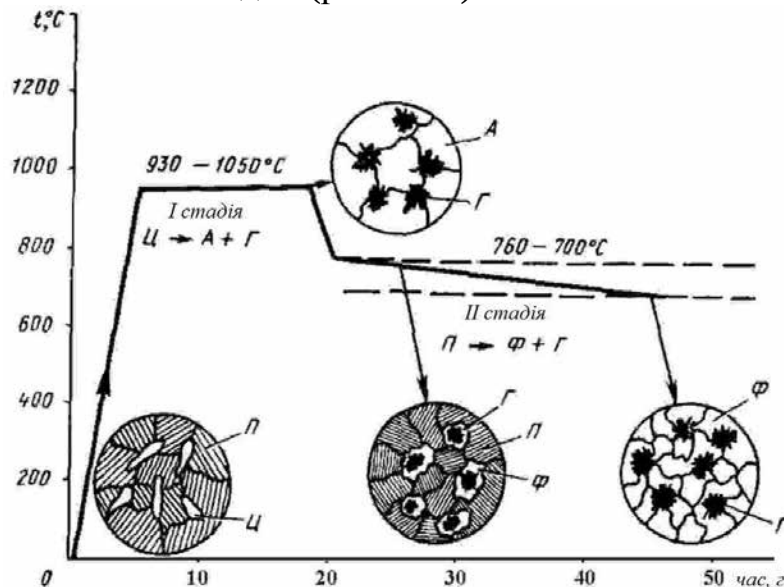


Рис. 3.31. Схема отримання ковкого чавуну

Графіт утворюється внаслідок розчинення цементиту в аустеніті при 930-1050°C та розпаду перліту при 700 – 760 °C. Залежно від режиму відпалювання ковкі чавуни мають феритну, феритно-перлітну і перлітну металеві основи з вкрапленнями пластівцевого графіту. Ковкі чавуни мають підвищену міцність та високу в'язкість. З них виготовляють корпуси трансмісій тракторів та автомобілів, пальці сінокосарок, картери редукторів, корпуси ведучих мостів зернозбиральних комбайнів, маточини коліс тощо.

Марки ковкого чавуну - КЧ30-6, КЧ35-10, КЧ37-12 (феритні), КЧ45-6, КЧ50-4, КЧ60-3 (феритно - перлітні) тощо. Розшифрування КЧ30-6: К - ковкий, Ч - чавун, 30 - межа міцності на розтяг 300 МПа (30 кг/мм²), 6 - відносне видовження 6%.

Високоміцні чавуни (чавуни з кулястим графітом) отримують подвійним модифікуванням сірого чавуну. Для цього у рідкий чавун перед заливанням у ливарні форми додають модифікатори - феросиліцій для створення великої кількості центрів графітизації та магній або церій для отримання кулястої форми графіту. Структура високоміцного чавуну складається з феритної, феритно - перлітної чи перлітної металевої основи (рис. 3.30). За механічними властивостями високоміцний чавун переважає сірий і ковкий. Використовується для виготовлення колінчастих валів двигунів, зубчастих коліс відповідальних деталей машин.

Марки високоміцного чавуну: ВЧ45, ВЧ50, ВЧ60. Розшифровується ВЧ45 так: В - високоміцний, Ч- чавун, 45 - межа міцності на розтяг 450 МПа (45 кг/мм^2).

Вплив елементів на структуру і властивості чавуну.

Кремній – графітоутворювальний елемент, який сприяє розпаду цементиту в чавуні і виділенню графіту. З підвищенням його вмісту кількість цементиту в чавуні зменшується, а графіту відповідно збільшується. При цьому твердість і міцність чавуну знижуються. У сірих чавунах його міститься 0,75-3,75%. Підвищуючи вміст кремнію можна отримати чавун з феритною основою. Зменшуючи частку кремнію, можна сформувати структуру чавуну з перлітною основою.

Марганець, навпаки, перешкоджає розпаду цементиту та сприяє вибілюванню чавуну. Марганець протидіє графітизації, сприяючи утворенню цементиту. Водночас він дещо поліпшує механічні властивості виливків. У сірих чавунах масова частка марганцю становить до 1,2%. У такій кількості він корисний, бо підвищує міцність чавуну.

Сірка - шкідлива домішка, вона надає чавуну крихкості, перешкоджає розпаду цементиту. Масова частка сірки в чавуні має бути не більше, як 0,1%. Сірка погіршує механічні й ливарні властивості чавуну. Вона сильніше від марганцю протидіє графітизації й сприяє виділенню цементиту. Крім цього, сірка знижує рідкотекучість чавуну, збільшує усадку, підвищує схильність до утворення газових бульбашок і тріщин. З цієї причини вміст сірки в чавунах дуже обмежують.

Фосфор утворює в чавуні тверду і крихку евтектику, тому вміст його має бути не більше як 0,3%. Фосфор практично не впливає на графітизацію. Його використовують у чавунах для підвищення рідкотекучості, твердості та зносостійкості. Фосфор розчиняється у фериті до граничної концентрації 0,3 %. Коли концентрація вища, фосфор крім твердого розчину утворює з вуглецем і залізом потрібну

легкоплавку евтектику. Залежно від кількісного співвідношення компонентів температура плавлення евтектики коливається від 950 до 980°C. Структура фосфідної евтектики відзначається підвищеною твердістю. Чавуни з високою концентрацією фосфору широко використовують для художнього литва.

Дрібні тверді частинки, зрівноважені в рідкому розчині, являються центрами графітизації і сприяють виділенню графіту.

3.3. Маркування сталей і чавунів в зарубіжних країнах

На відміну від країн СНД, де діють єдині державні стандарти на металургійну продукцію, в капіталістичних країнах існує інше маркування сталей і чавунів.

Основні принципи класифікації та маркування сталей у Сполучених Штатах Америки

Технічні суспільства, асоціації та інститути, члени яких розробляють, виготовляють або купують сталеві вироби, видають стандартні специфікації, які мають наступні позначення:

1. Товариство автомобільних інженерів - SAE;
2. Американський інститут заліза та сталі – AISI;
3. Специфікація космічних матеріалів – AMS;
4. Асоціація американських залізниць - AAR;
5. Американське бюро суднобудування - ABS;
6. Американський нафтовий інститут - API;
7. Американська асоціація розробників залізниць - AREA;
8. Американське товариство інженерів - механіків - ASME;
9. Американське товариство з випробувань і матеріалів - ASTM.

Уніфікована номерна система (UNS) класифікації матеріалів була розроблена Американським товариством з випробувань і матеріалів і товариством автомобільних інженерів. Номер UNS означає хімічний склад матеріалу і призначений для кожного хімічного складу металевих сплавів. Позначення сплаву за системою UNS складається з букви і п'яти цифр. Букви вказують на клас сплавів, а цифри визначають хімічний склад сплавів у межах цього класу.

SAE - AISI система розроблена товариством автомобільних інженерів і американським інститутом заліза та сталі та найпоширено використовується. Вуглецеві сталі містять $Mn < 1,65 \%$, $Si < 0,60 \%$ і $Cu < 0,60 \%$. Вони включені в 1xxx групи в SAE-AISI системі та розділені на чотири серії за властивостями. Приклади хімічних складів і призначення вуглецевих сталей за класифікацією SAE – AISI та UNS наведені в табл. 3.2 і 3.3.

Таблиця 3.2. Основні групи вуглецевих сталей за класифікацією SAE – AISI

Позначення	Вміст легуючих елементів, %	Примітка
10xx*	Прості ($Mn < 1,00$)	*Останні дві цифри вказують на середній вміст вуглецю (у сотих частках %).
11xx	Леговані сіркою 0,1 - 0,2	
12xx	Леговані сіркою та фосфором	
15xx	Прості ($Mn = 1,00 - 1,65$)	

Таблиця 3.3. Хімічний склад та призначення вуглецевих сталей США

Номер UNS	Номер SAE- AISI	Хімічний склад ¹ , %				Призначення
		C	Mn	P max	S max	
G10100	1010	0,08-0,13	0,3-0,6	0,04	0,05	Деталі машин, механізмів, верстатів і конструкцій низької міцності
G10200	1020	0,18-0,23	0,3-0,6	0,04	0,05	Деталі конструкцій, що працюють при невисоких напругах
G10300	1030	0,28-0,34	0,6-0,9	0,04	0,05	Автомобільні і транспортні пристрої, машинобудування
G10400	1040	0,37-0,44	0,6-0,9	0,04	0,05	
G10500	1050	0,48-0,55	0,6-0,9	0,04	0,05	Вали, осі, шпинделі, штифти, штирі болти, гвинти, шурупи
G10600	1060	0,55-0,65	0,6-0,9	0,04	0,05	
G10700	1070	0,65-0,75	0,6-0,9	0,04	0,05	Холоднокатана смуга для пружин і ресор високої розмірної точності і низької шорсткості

Примітки: 1. Вміст кремнію визначається вимогами замовника і може знаходитися у межах менше 0,10 до 0,60%.

2. Сталі, можуть вироблятися з добавкою свинцю у кількості від 0,15 до 0,35%, що позначається буквою L у середині номеру, наприклад 10L45.

3. Сталі можуть вироблятися з добавкою бору у кількості від 0,0005 до 0,003%, що позначається буквою B у середині номеру, наприклад 10B46.

Німецька класифікація (DIN). Розроблена інститутом Deutsches Institut für Normung. Використовують чисельні або чисельні та буквенні ознаки. Приклади сталей надано в табл. ДЗ.1.

Японська класифікація (JIS) розроблена комітетом японських промислових стандартів міністерства міжнародної торгівлі та промисловості. JIS класифікація починається з заголовних букв JIS з наступною буквою, що позначає вид виробу (наприклад, буква G позначає вуглецеві та низьколеговані сталі). JIS позначення даються в табл. ДІІ.1. Наприклад, JIS G3445 STKM11A – низьковуглецева

трубна сталь з наступним хімічним складом: C = 0,12 %; Si = 0,35 %; Mn = 0,60 %; P = 0,040 %; S = 0,040 %.

Класифікація сталей та сплавів у Великій Британії (BS) розроблена британським інститутом стандартів (табл. ДІІ.1). Кожне позначення цієї класифікації включає вид виробу та код сплаву. Наприклад, BS 979 708A37 – низьколегована сталь з таким хімічним складом: C=0,35-0,40%; Si=0,10-0,35%; Mn=0,70-1,00%; P<0,040%; S<0,050%; Cr=0,90-1,20%; Mn=0,15-0,25%.

Класифікація сталей та сплавів, прийнята у Франції (AFNOR) розроблена Association Francaise de Normalisation. У марці сталі прописні букви NF розміщені ліворуч від буквено-цифрового коду. Код складається з заголовної букви з наступним рядом цифр і букв (табл. ДІІ.1). Наприклад, NF A35-562 35MF6 – легована сіркою сталь (легко обробляється різанням) з таким складом: C=0,33-0,39%; Si=0,10- 0,40%; Mn = 1,10 - 1,70%; P < 0,040%; S < 0,09 - 0,13%.

Італійська класифікація (UNI) розроблена Ente Nazionale Italiano di Unificazione. Італійським стандартом передбачено такий порядок маркування сталей та сплавів: на початку марки - заголовні букви UNI, за якими слідує цифровий код продукції та алфавітно-цифрова ідентифікація сплаву (табл. ДІІ.1). Наприклад, UNI 5598 3CD5 – низьковуглецева сталь для катанки з наступним складом: C < 0,06%; Mn = 0,25 - 0,50%; P < 0,035%; S < 0,035%; N < 0,007%.

Шведська класифікація (SS14) розроблена шведським інститутом стандартів. Позначення починаються з букв SS, за якими слідує чотиризначне число (табл. ДІІ.1).

Відповідність ознак вітчизняних (ДСТ, ГОСТ) та іноземних сталей показано в табл. ДІІ.1.

Маркування, хімічні склади та застосування іноземних чавунів

Сірі чавуни. Відповідно до класифікації ASTM (США) сірі чавуни позначають цифрами 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, які вказують на мінімальну межу міцності на розтяг у «ksi» (1 ksi = 1000 фунт-сила/дюйм² = 6,8948 МПа).

Класифікація сірих чавунів за SAE (США) складається з літери “G” та цифри розподіл якої на 100 дає мінімальну межу міцності на розтяг у «ksi», а за UNS (США) – з літери “F” та цифри. Співвідношення між марками сірого чавуну за класифікацією SAE та UNS, в залежності від форми графіту, наступне: G1800 ↔ F10004, G2500 ↔ F10005, G3000 ↔ F10006, G3500 ↔ F10007, G4000 ↔ F10011.

Хімічний склад сірих чавунів змінюється у наступних межах (мас. час. %): C = 3.0-3.7, Si = 1.8 – 2.8, Mn = 0.5 – 1.0, S ≤ 0.15, P ≤ 0.25.

В залежності від марки сірі чавуни мають наступне застосування:

G1800 – невідповідальні дрібні виливки;

G2500 – гальмові барабани, диски зчеплення;

G3000 - автомобільні та дизельні блоки та головки блоків циліндрів, поршні;

G3500 - дизельні блоки, гальмові барабани для важких умов роботи, диски зчеплення;

G4000 – виливки дизельних двигунів, циліндри, поршні, гільзи, розподільчі вали.

Ковкі чавуни за класифікацією ASTM (США) позначаються такими п'яти значними цифрами: 32510, 35018, 40010, 45008, 45006, 50005, 60004, 70003, 80002, 90001. Перші три цифри, як що їх розподіліть на 10, вказують на мінімальну межу текучості в «ksi», а дві останні - відносне видовження (δ) у %. Наприклад, позначення 50005 вказує на те, що ковкій чавун має межу текучості не менше 50 ksi (345 МПа) та $\delta \geq 5\%$.

Чавуни марок 32510, 35018, 40010, 45008, 45006, 50005, 60004, 70003, 80002, 90001 застосовують для виготовлення деталей, які працюють в умовах ударних навантажень при нормальних і підвищених температурах.

За системою SAE (США) ковкий чавун позначають, як M3210, M4504, M5003, M5503, M7002, M8501, де перші дві цифри вказують на мінімальну межу текучості в «ksi», а дві останні - відносне видовження (δ) у %. Наприклад, позначення M5503 вказує на те, що ковкій чавун має межу текучості не менше 55 ksi (379 МПа) та $\delta \geq 3\%$.

Чавун марки M3210 застосовують для виготовлення низько навантажених деталей, які добро обробляються.

M4504 – компресорні розподільчі вали та маточини.

M5003 - деталі редукторів і коробок передач.

M5503 – деталі з поліпшеної чутливістю до індукційного гартування.

M7002 – важко навантажені деталі, тяги, шатуни, шарніри, хомути.

M8501 - важконавантажені зносостійкі деталі, шестерні.

В *Німеччині*, стандартом DIN 1692, ковкі чавуни маркуються наступним чином: GTS 35, GTS 45, GTS 55, GTS 65, GTS 70, де цифри вказують на мінімальну межу міцності на розтяг в кГ/мм^2 .

Французький стандарт AP-A38811 передбачає наступне маркування: MN 35-10, MN 38-18, MP 50-5, MP 60-3, MP 70-2. Перші дві цифри вказують на мінімальну межу міцності на розтяг в кГ/мм^2 , а дві останні - відносне видовження в %.

Подібне маркування Британського стандарту BS 6681, у якому, в залежності від структури основи, наведені наступні марки чавунів:

- феритна основа: В 30-06, В 32-10, В 35-12;
- перлітна основа: Р 45-06, Р 50-05, Р 55-04, Р 60-03, Р 65-02.

Високоміцні чавуни. Марки високоміцних чавунів за класифікацією UNC, ASTM і SAE (США) та їх співвідношення наведено в табл. 3.4 і 3.5.

Таблиця 3.4. Позначення та співвідношення між марками високоміцних чавунів відповідно систем маркування ASTM і UNC

ASTM	60-40-18	65-45-12	80-55-06	80-60-03	100-70-03	120-90-02
UNC	F32800	F33100	F33800	F34100	F34800	F36200

Таблиця 3.5. Позначення та співвідношення між марками високоміцних чавунів відповідно систем маркування SAE і UNC

SAE	D4018	D4512	D5506	D7003
UNC	F32800	F33100	F33800	F34800

За класифікацією ASTM перших дві пари цифр позначають, відповідно, мінімальну межу міцності та текучості в «ksi», а дві останніх - відносне видовження в %. За класифікацію SAE - перші дві цифри вказують на мінімальну межу текучості в «ksi», а дві останні - відносне видовження (δ) у %.

В залежності від марки високоміцні чавуни застосовують для наступного виробництва:

- 60-40-18 – деталі, які працюють при постійному тиску при підвищених температурах;
- 65-45-12 та 80-55-06 - загальне призначення;
- 80-60-03 - валки для сушіння паперу, які працюють при 230 °C;
- 100-70-03 – найкраще співвідношення між міцністю та зносостійкістю;
- 120-90-02 – зносостійкі деталі, які працюють при високих навантаженнях;
- D4018 – середні навантажені деталі з хорошою пластичністю;
- D4512 – середні навантажені деталі, які потребують середній обробляємості;

- D5506 - високо навантажені деталі, які потребують хорошої ударної в'язкості;
- D7003 - високо навантажені деталі, які потребують дуже хорошої зносостійкості.

В інших, крім США, іноземних країнах маркування високоміцних чавунів наступне.

В *Німеччині*, за стандартом DIN 1693, високоміцні чавуни маркуються наступним чином: чавуни з феритної основою - GGG40; з фериту – перлітною основою - GGG50, GGG60; з перлітною основою - GGG70, GGG80. Цифри вказують на мінімальну межу міцності на розтяг в кГ/мм^2 .

Французький стандарт NF A32-201 передбачає наступне маркування: чавуни з феритної основою маркуються, як FGS 38-15, FGS 42-12; з фериту – перлітною основою - FGS 50-7; з перлітною основою - FGS 60-2, FGS 70-2. Перші дві цифри вказують на мінімальну межу міцності на розтяг в кГ/мм^2 , а дві останні - відносне видовження в %.

У *Британському* стандарту BS 2789, в залежності від структури основи, наведені наступні марки чавунів:

- феритна основа: 400/18, 420/12;
- фериту – перлітна основа: 450/10, 500/7;
- перлітна основа: 600/3, 700/2, 800/2;
- мартенситна основа: 900/2.

Цифри в чисельнику вказують на мінімальну межу міцності на розтяг в МПа, в знаменнику - відносне видовження в %.

В *Японії* високоміцні чавуни маркують за стандартом JIS G5502 наступним чином: FCD 40, FCD 45, FCD 50, FCD 60, FCD 70, де цифри вказують на мінімальну межу міцності на розтяг в кГ/мм^2 .

Глава 4. ОСНОВИ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

4.1. Загальні положення

Термічною обробкою називається сукупність операцій нагрівання, витримування й наступного охолодження заготовок або готових виробів за певними режимами з метою зміни їх структури і надання їм потрібних механічних, фізичних або хімічних властивостей. Процеси термічної обробки характеризуються температурою і швидкістю нагрівання, тривалістю витримки після нагрівання і швидкістю охолодження. В основі термічної обробки металів лежать фазові перетворення, що відбуваються в них під час нагрівання й охолодження.

Термічно обробляють виливки, поковки, напівфабрикати (отримані вальцюванням, волочінням або пресуванням), зварні вироби, деталі машин та інструменти різного призначення. Термічну обробку застосовують або, як проміжну операцію для поліпшення технологічних властивостей (оброблюваності тиском чи різанням), або як прикінцеву операцію технологічного процесу для досягнення певних експлуатаційних властивостей матеріалу.

Наукові основи термічної обробки були закладені Д. К. Черновим у 1868 р. відкриттям критичних температур (точок A_1 і A_3), за яких відбуваються фазові перетворення при нагріванні і охолодженні сталі, та побудовою на їх основі діаграми стану системи залізо - вуглець. Користуючись діаграмою стану, визначають області структурних перетворень і лінії (температури) їх рівноваги.

Термічна обробка може бути простою (рис. 4.32, а) або складною (рис. 4.32, б).

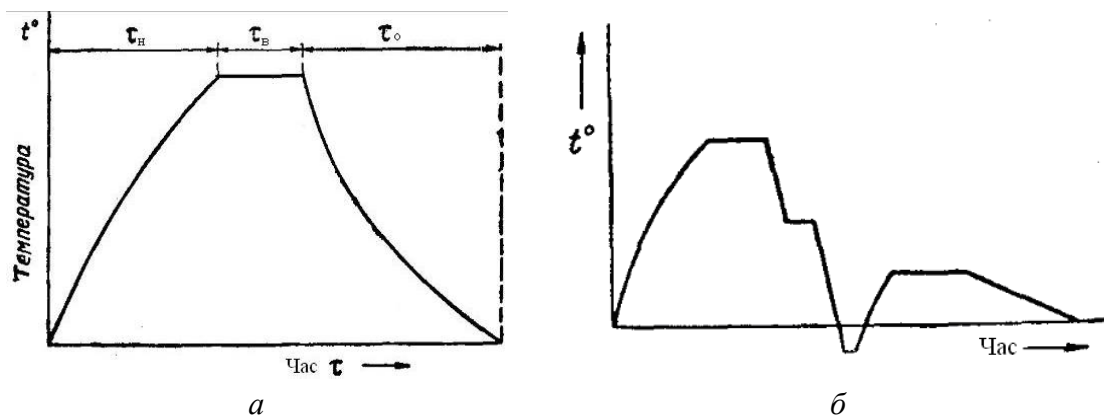


Рис. 4.32. Проста (а) і складна (б) термічна обробка:

τ_n , τ_b , τ_o – відповідно, час нагріву, витримки та охолодження

4.2. Класифікація видів термічної обробки

Вид термічної обробки визначається температурою фазових перетворень у металі. О. Бочвар розробив класифікацію, яка охоплює численні різновиди термічної обробки чорних і кольорових металів і сплавів і передбачає 5 груп.

Перша група. Термічна обробка, що відповідає I групі полягає в нагріванні сплаву, який має нестійкий стан, отриманий попередніми видами обробки, до температур фазових перетворень (для сталі нижче температури початку утворення аустеніту - t_{ac1}) і повільному охолодженні, що приводить його у більш стійкий стан. Така термічна обробка має назву *в і д н а л першого роду*.

Друга група. До другої групи відноситься термічна обробка, що складається з нагрівання вище температури фазових перетворень (для сталі $> t_{ac1}$) з наступним досить повільним охолодженням для одержання структурно-стійкого стану сплаву і має назву *в і д н а л другого роду*.

Третя група включає термічну обробку, що полягає в нагріванні вище температури фазових перетворень з наступним швидким охолодженням для фіксації стану сплаву, характерного для температур нагрівання. Така термічна обробка називається *з а г а р т у в а н н я*.

Четверта група. До четвертої групи відноситься термічна обробка, що полягає в нагріванні загартованого сплаву нижче температури фазових перетворень для одержання більш стійкого структурного стану сплаву і називається *в і д п у с к і с т а р і н н я*.

П'ята група. Термічна обробка, що відповідає V групі полягає в нагріванні сплаву у відповідних хімічних реагентах для зміни складу поверхневих шарів і має назву *хіміко - термічна обробка*. Хіміко-термічна обробка поєднує в собі операції термічного і хімічного впливу з метою зміни хімічного складу, структури та властивостей поверхневого шару металу або сплаву. Різновидами хіміко-термічної обробки є цементація, азотування, нітроцементація, борування, дифузійна металізація тощо.

Приклади реалізації вищенаведеної класифікації видів термічної обробки показані на рис. 4.33

4.3. Зв'язок між типом діаграми стану та термічної обробкою

Діаграма стану показує, яким видам термічної обробки може бути підданий сплав і в яких температурних інтервалах їх варто проводити. Для обробок за II (відпал II роду), III (гартування) та IV (відпуск та старіння) групами в сплаві повинні відбуватися фазові

перетворення у твердому стані, тобто при нагріванні повинні відбуватися або значні зміни розчинності, або алотропічні перетворення.

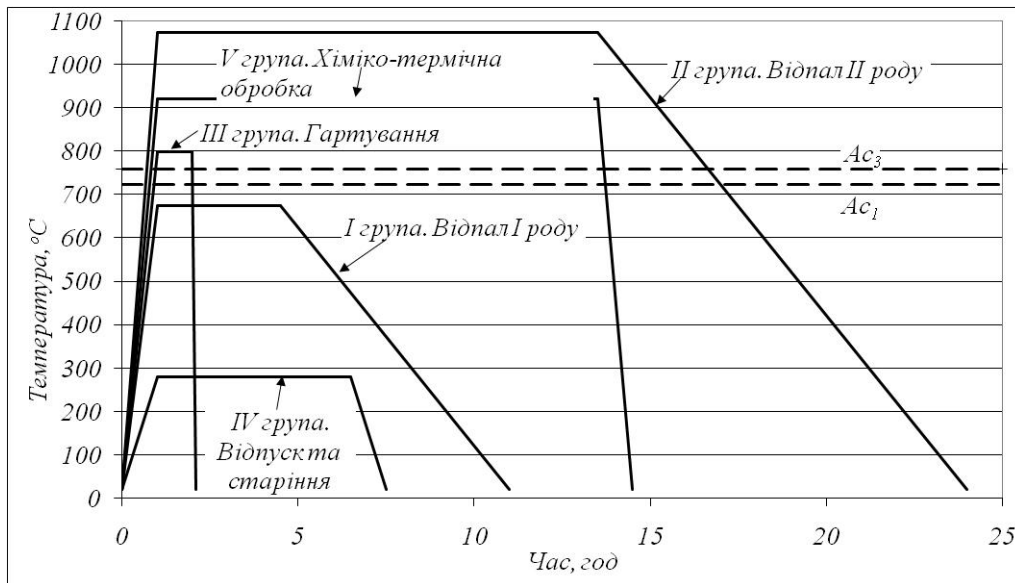


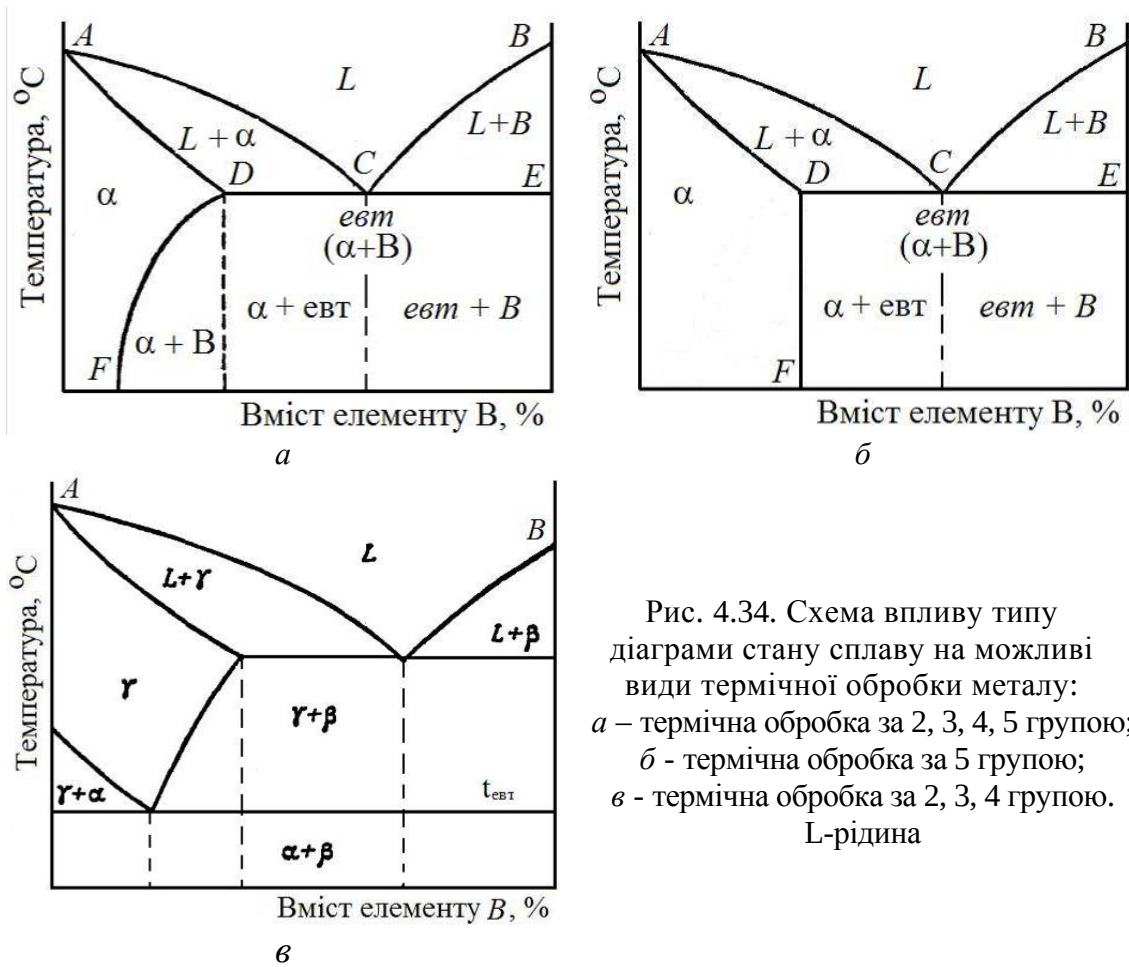
Рис. 4.33. Класифікація видів термічної обробки

У випадку діаграми стану, наведеної на рис. 4.34, *а*, всі сплави, що лежать ліворуч точки *F* (рис. 4.34, *а*), не мають перетворень у твердому стані, і для них неможлива термічна обробка за другою (відпал другого роду), третьою (загартування) або четвертою (відпуск) групою. У будь-якому сплаві, що лежить праворуч точки *F*, при нагріванні відбувається розчинення надлишкової фази (у даному випадку фази *B* у α -твердому розчині) і загартування може привести до фіксації пересиченого твердого розчину (третя група термічної обробки), а подальше нагрівання може викликати виділення надмірної фази (4 група термічної обробки - відпуск).

Слід зазначити, що у всіх сплавах, що лежать між точками *F* і *D*, нагрівання може викликати повне розчинення надлишкової *B*-фази й одержання при високих температурах однорідного α -розчину. Для сплавів, що лежать праворуч точки *D*, частина *B*-фази залишається нерозчиненою і ця частина структури не бере участі у процесах термічної обробки. Найбільш ефективно термічна обробка впливає на сплав, що відповідає по концентрації точці *D*.

Незважаючи на подібність за зовнішнім виглядом діаграми на рис. 4.34, *б* з попередньою діаграмою (рис. 4.34, *а*), жоден зі сплавів цієї діаграми не може бути підданий відпалюванню другого роду, загартуванню або відпуску. Вертикальна лінія *DF* показує відсутність

зміни розчинності при зміні температури і тому фазові перетворення у всіх сплавів відсутні.



Усі сплави, що кристалізуються за діаграмою стану, зображеною на рис. 4.34, в, можуть бути піддані термічній обробці за другою (відпал *другого роду*), третьою (загартування) або четвертою (відпуск) групами.

При кімнатній температурі всі сплави складаються з $\alpha + \beta$ -фаз. При евтектоїдній температурі ($t_{\text{евт}}$) α та β фази перетворюються в γ -фазу. Наступне охолодження визначає вид термічної обробки – відпал (повільне охолодження) або загартування (швидке охолодження). Термічна обробка за другою (відпал 2 роду) і третьою (гартування) групами можлива лише за умови нагрівання вище температури фазової перекристалізації ($t_{\text{евт}}$) та утворення γ -твердого розчину.

Для п'ятої групи термічної обробки (ХТО) необхідно, щоб була розчинність елемента, що дифундує, у сплаві, тобто щоб насичуючий компонент В міг би утворювати з металом А, що насичується, сплави з областю розчинності В в А. Сплави, що мають діаграму стану,

зображену на рис. 4.34, *а* і *б*, і область твердого розчину поблизу компонента *A* (тому можлива обробка за п'ятою групою ХТО з насиченням металу *A* компонентом *B*). Для сплавів, що мають діаграму стану, зображену на рис. П.34, *в*, дифузія *B* в *A* можлива, але лише при температурах вище $t_{\text{евт}}$, коли в даній системі існує компонент *A* у високотемпературній модифікації γ . Нижче $t_{\text{евт}}$ компонент *A* знаходиться у формі α , що не розчиняє *B*, і насичення при температурах нижче $t_{\text{евт}}$ поверхні шляхом дифузії *B* у *A* неможливе.

Наведена вище інформація дозволяє визначать оптимальні режими термічної обробки сплавів за допомогою їх діаграм стану.

Історичний експурс. Застосовуючи холодне кування, первісна людина зіткнулася з явищем *наклепу*, яке дозволило одержувати більш тверді металеві знаряддя праці і зброю. Разом з тим наклеп утрудняв виготовлення виробів з тонкими лезами і гострими наконечниками. Для відновлення пластичності стародавній коваль повинен був нагрівати холодноковану мідь у вогнищі. Без такого нагрівання не можна було обійтися і при виготовленні методом кування тонких мідних, а пізніше і бронзових, листів, що йшли на виготовлення посуду. Таким чином, *відпал 1 роду* за часом появи був *першою операцією* термічної обробки металу і використовувався вже в III і II тисячоліттях до н.е.

У ранній період використання заліза гартування з'явилося одночасно з цементацією. Нагріваючи заготовку для гарячого кування в деревно-вугільному горні, тобто проводячи насичення вуглецем і потім охолоджуючи її у воді, коваль зіткнувся з різким поліпшенням якості зброї і знарядь праці, виготовлених із заліза. Таким чином, цементація і гартування з'явилися в кінці II тисячоліття до н. е., а починаючи з першої половини I тисячоліття до н. е., вони використовувалися уже вельми широко.

У Київській Русі основна маса сталевих виробів піддавалася термообробці. Мікроскопічний та рентгенівський аналіз і вивчення твердості близько 750 археологічних знахідок з шарів VIII-XV ст. показали, що 90% досліджених сталевих знарядь праці та зброї знаходилися в термічно-обробленому стані, із них 30% були загартовані, а інші - загартовані та відпущені. Цементація в деревному вугіллі або органічній речовині застосовувалася до ножів, мечів, списів, напилків, різців та інших інструментів.

Глава 5. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ СТАЛЕЙ

5.1. Перетворення при нагріванні

Фазові перетворення в металах і сплавах відбуваються внаслідок зміни умов (наприклад, температури), коли один стан системи стає більш стабільним, внаслідок зменшення вільної енергії (ΔG_1), за іншим, який має більшу вільну енергію (ΔG_2), тобто $\Delta G_1 < \Delta G_2$.

При нагріванні сталі вище за температуру критичної точки A_1 (727 °С, лінія PSK) (рис.5.35) відбувається *перетворення перліту в аустеніт* ($\Pi \rightarrow A$). В інтервалі температур 740-800 °С, на межі фериту і цементиту, починається перетворення фериту в аустеніт з утворенням низьковуглецевого аустеніту, в якому розчинюється цементит (рис. 5.36, а, б, в).

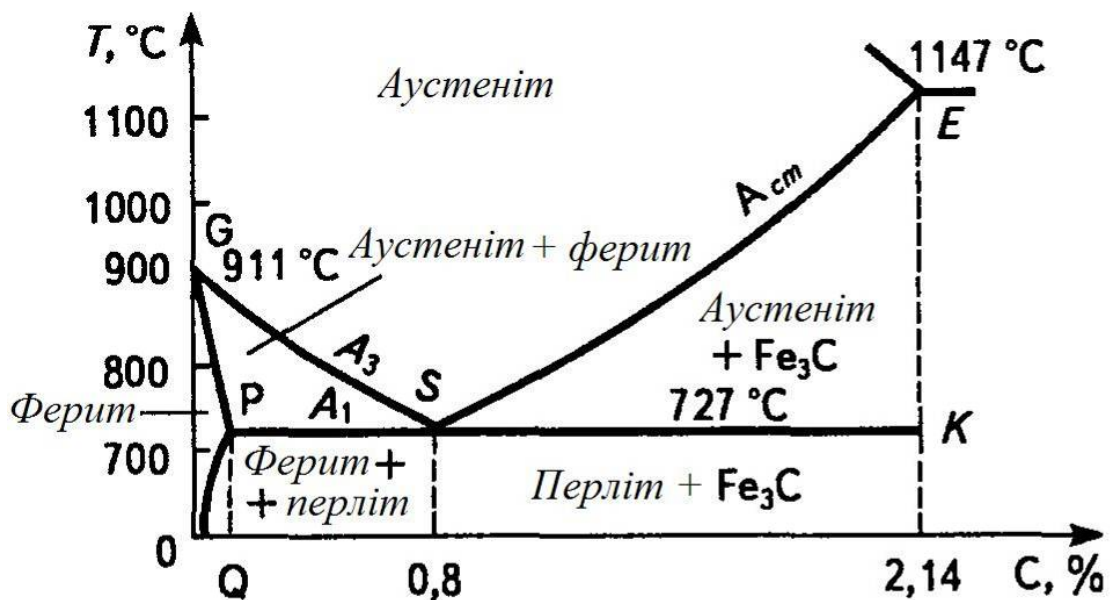


Рис. 5.35. Сталева ділянка діаграми стану Fe – Fe₃C

Перетворення $\alpha \rightarrow \gamma$ відбувається швидше, ніж розчинення цементиту. Тому, коли вся α -фаза (ферит) перетвориться на γ -фазу (аустеніт), частина цементиту залишиться нерозчиненою (рис. 5.36, д), і лише після розчинення всього цементиту перетворення закінчується (рис. 5.36, е). Проте аустеніт, що утворився, має досить нерівномірну концентрацію вуглецю, яка зменшується від центру до периферії зерна. Лише після тривалого нагрівання або підвищення температури внаслідок дифузії (перерозподілу) вуглецю аустеніт стає однорідним.

Доевтектоїдні сталі за температур вище температури A_1 мають структуру аустеніт + ферит і лише вище за температури A_3 (лінія GS діаграми) набувають однорідної структури аустеніту.

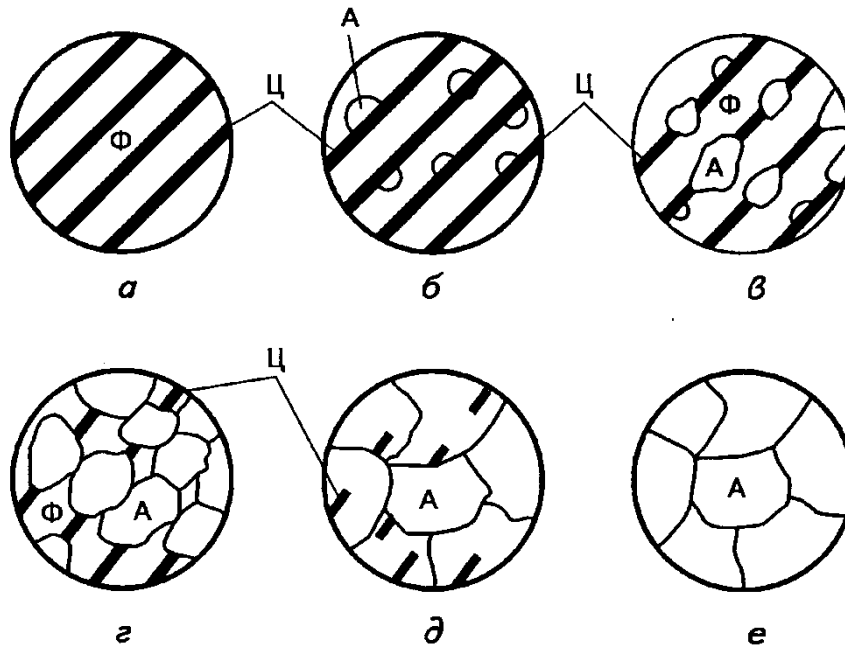


Рис. 5.36. Схема утворення зерен аустеніту під час перетворення перліту при нагріванні сталі

У разі нагрівання заевтектоїдних сталей вище A_1 (подібно доевтектоїдних) перліт спочатку перетворюватиметься на аустеніт, а з підвищенням температури вторинний цементит розчинюватиметься в аустеніті. Вище температури A_{cm} (крива SE діаграми) розчинення цементиту закінчується і утворюється однорідний аустеніт.

У нерівноважних (виробничих) умовах нагрівання (на відміну від розглянутих рівноважних) температура перетворення перліту в аустеніт перевищує A_1 , про що засвідчує діаграма ізотермічного перетворення (рис. II.37), яка побудована в координатах температура t - час τ .

Температури та час початку перетворення перліту в аустеніт позначаються лінією I, а закінчення - лінією II. Лівише лінії I існує перліт, правіше лінії II - аустеніт, а між цими лініями - перліт + аустеніт.

При найменшій швидкості нагрівання v_1 відбувається незначне перегрівання перліту відносно A_1 і спостерігається велика тривалість до початку перетворення перліту в аустеніт (відрізок часу між віссю ординат і точкою 1). Закінчується перетворення в точці 2.

Зі збільшенням швидкості нагрівання до v_2 , а згодом і до v_3 температура перетворення істотно зростає, а тривалість процесу зменшується. Криві I і II з часом наближаються до критичної

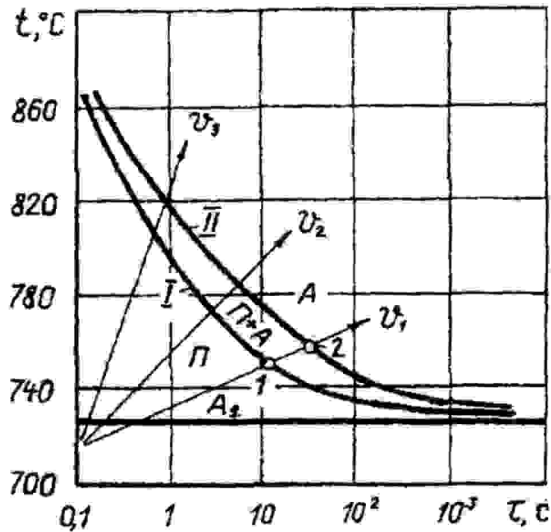


Рис. 5.37. Діаграма ізотермічного перетворення (при постійній температурі) перліту в аустеніт (сталь евтектоїдна):
I і II відповідно початок і кінець перетворення перліту (П) в аустеніт (А);
1,2 - точка початку й кінця перетворення перліту в аустеніт; v_1 , v_2 , v_3 - швидкість нагрівання

температури A_1 . Збіжність кривих початку й кінця перетворення з критичною температурою A_1 , відповідає рівноважному перетворенню перліту. Після повного розпаду перліту вуглець нерівномірно розподілений в зернах аустеніту. Його більше там, де перед тим були пластинки (зерна) цементиту. Дифузія (рух та перерозподіл) вуглецю поступово вирівнює склад аустеніту.

5.2. Ріст зерен при нагріванні

Зародки майбутніх зерен аустеніту виникають у перлітних колоніях на границях між феритом й цементитом. Оскільки в кожній колонії зароджується декілька центрів нових кристалів, то розпад перліту супроводжується подрібненням зерен аустеніту. Їх розмір наприкінці перетворення перліту в аустеніт визначає величину початкового зерна аустеніту d_A (рис. П.38). Подальше підвищення температури нагрівання й тривалості витримки в однофазовій аустенітній області обумовлює ріст зерен аустеніту. Залежно від схильності зерен аустеніту до росту під час нагрівання сталі поділяють на спадково *дрібнозернисті* та спадково *крупнозернисті*.

У спадково дрібнозернистих сталях при нагріванні до 950 - 1000 °С зерна незначно ростуть (крива I), а подальше підвищення температури інтенсифікує цей ріст. Швидкість росту зерен аустеніту залежить від способу розкислення та наявності в сталі легувальних елементів. Сталі, розкислені алюмінієм, мало схильні до росту зерна при нагріванні до температур 950-1000°С. Це спричиняють дисперсні

частинки нітриду алюмінію AlN , які розташовані по границях зерен аустеніту. При температурі понад $1000\text{ }^{\circ}C$ після розчинення нітридів алюмінію зникають перешкоди для росту зерна. Такі елементи, як V , Ti , Mo , W утворюють карбіди та нітриди і також гальмують ріст зерна. Чим більш дисперсні карбіди та нітриди, тим більш дисперсні утворюються зерна аустеніту.

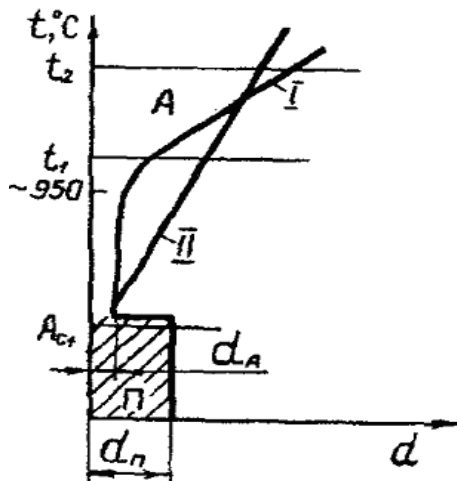


Рис. 5.38. Вплив температури нагрівання t на величину зерна d аустеніту спадково дрібно - (I) і крупнозернистої (II) сталі: d_A - розмір початкового зерна аустеніту (A); d_n - розмір вихідного зерна перліту (П)

У спадково - крупнозернистих сталях зерна ростуть навіть після незначного перегрівання (крива II). Марганець і фосфор сприяють росту зерен. Сталі, розкислені лише феромарганцем, або феромарганцем й аеросиліцієм, належать до спадково - крупнозернистих.

На практиці розміри зерен аустеніту визначають цементацією (насиченням вуглецем), окисленням або протравлюванням границь зерен спеціальними травниками і співставленням одержаних структур зі стандартними шкалами бальності (рис. 5.27).

Величина зерна аустеніту помітно впливає на властивості сталі. Із великого зерна аустеніту утворюється крупнозерниста структура продуктів розпаду під час охолодження. Дрібнозернисті сталі дещо міцніші і пластичніші, а крупнозерниста структура спричинює помітне зниження ударної в'язкості.

Необґрунтовано вибраний режим нагрівання може призвести до надмірного росту зерна, що називають *перегріванням*. Перегріта сталь характеризується наявністю великих зерен фериту і перліту. Іноді феритні виділення мають вигляд голок - така структура називається відманштеттовою. Нагрівання сталі до температур, близьких до лінії солідус, супроводжується оплавленням і окисленням границь зерен, що називається *перепалюванням*.

5.3. Перетворення при охолодженні і витримці при постійній температурі

В процесі охолодження сталі від температур аустенітного стану до кімнатної відбувається *перетворення (розпад) аустеніту*, який може відбуватися лише за температур, нижчих від критичної точки A_1 (для вуглецевих сталей та чавунів $t_{A1} = 727^\circ\text{C}$), за умови, що вільна енергія аустеніту вища за вільну енергію продуктів його перетворення. Тобто аустеніт має бути переохолодженим. Від ступеня переохолодження та температури при якій відбувається витримка, залежать швидкість перетворення та структурний стан продуктів розпаду аустеніту.

Процес перетворення аустеніту при швидкому переохолодженні до певної температури та витримки при ній (ізотермічний процес) можна охарактеризувати так званими кінетичними кривими для різних ступенів переохолодження (рис. 5.39, а).

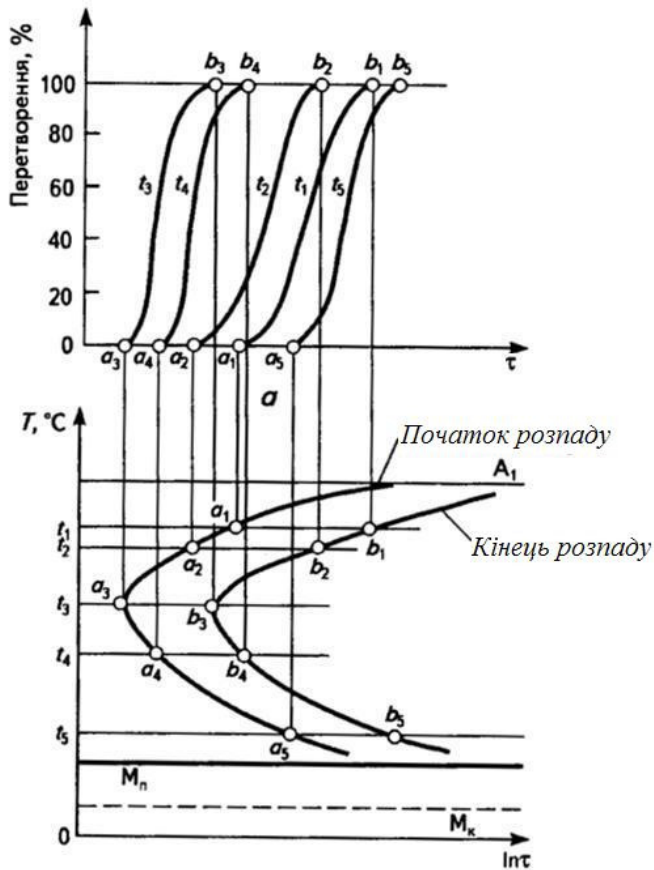


Рис. 5.39. Схема побудови кінетичних кривих (а) і діаграми ізотермічного перетворення аустеніту (б)

За умов невеликого переохолодження різниця вільних енергій аустеніту і продуктів розпаду незначна. Тому перетворення відбувається з певним періодом інертності. Тобто існує інкубаційний період до початку перетворення, що дорівнює відстані від точки 0 до точки a на осі часу (рис. 5.39, а). Точка a кінетичної кривої відповідає початку перетворення (1 % продуктів розпаду), а точка b – закінченню перетворення. Від ступеня переохолодження залежить тривалість інкубаційного періоду та швидкість перетворення. За малого ступеня переохолодження (t_1) перетворення

йде повільно внаслідок малої різниці вільних енергій аустеніту і продуктів розпаду. У разі зростання ступеня переохолодження швидкість стає оптимальною (при t_3), а потім, за значного переохолодження (при t_4 і t_5), швидкість знову зменшується у зв'язку з малою дифузійною рухливістю атомів. Це й демонструють кінетичні криві (рис. 5.39, а), за якими можна побудувати діаграму ізотермічного перетворення аустеніту (рис. 5.39, б). Для цього в координатах час (вісь абсцис) і температура розпаду аустеніту (вісь ординат) наносять точки a і b кінетичних кривих у міру зниження температури (ступеня переохолодження). Поєднуючи точки a_1, a_2 і т. п., одержують криву початку ізотермічного перетворення аустеніту (ліва крива діаграми), а, поєднуючи точки $b_1, b_2, \dots, b_5$, - праву криву закінчення перетворення. Одержані криві нагадують літеру С, тому їх називають С-кривими. У англійськомовних виданнях їх називають ТТТ-діаграми (time - temperature - transformation).

В області між вертикальною віссю і кривою початку перетворення аустеніт перебуває в переохоложеному стійкому стані (інкубаційний період). Мінімальний час існування переохоложеного аустеніту до початку його перетворення на продукти розпаду називають *стійкістю аустеніту* (час від 0 до a_3 на рис. 5.39, б). Залежить вона головним чином від вмісту вуглецю та легуючих елементів і є важливою характеристикою при термічній обробці сталей. Оскільки розпад аустеніту може здійснюватися від кількох секунд до кількох годин, то для зручності побудови діаграми використовують логарифмічну шкалу часу ($\ln \tau$).

На рис. 5.40 показані перетворення аустеніту евтектоїдної сталі (0,8 % С) при швидкому переохолодженні та витримці при певних температурах. Видно, що залежно від ступеня переохолодження аустеніту, існують три температурні області перетворення: перліту - від точки A_1 до приблизно 550 °С; бейніту - від 550 °С до точки M_n ; мартенситу - нижче точки M_n .

Перетворення аустеніту на перліт ($A \rightarrow P$) відбувається дифузійним механізмом при незначному переохолодженні і складається з трьох основних етапів: перетворення $Fe\gamma \rightarrow Fe\alpha$ (ГЦК $\rightarrow$ ОЦК-гратка); зародження центрів кристалізації цементиту (Fe_3C); зростання зерен цементиту. Внаслідок цих процесів відбувається утворення і зростання пластинчастих кристалів фериту і цементиту, що утворюють перлітні колонії (рис. 5.41).

При збільшенні ступеню переохолодження аустеніт внаслідок дифузійного розпаду перетворюється на *сорбіт*, а при ще більшому –

на троостит (рис. 5.40). Сорбіт і троостит є сумішами фериту та пластин цементиту, більш дисперсними ніж перліт.

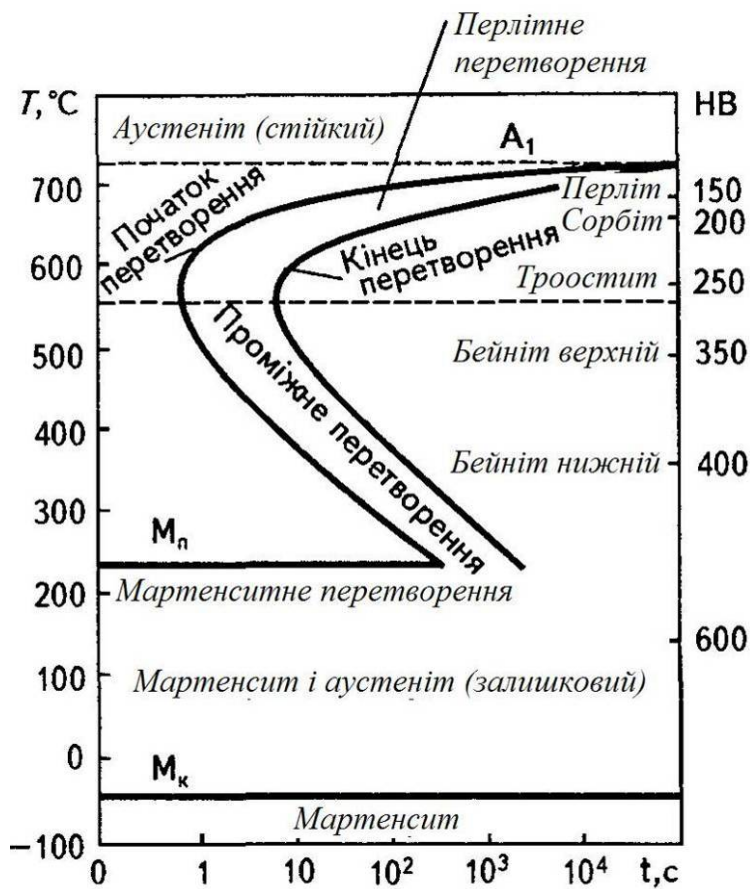


Рис. 5.40. Діаграма ізотермічного перетворення аустеніту евтектоїдної сталі (0,8 % С)

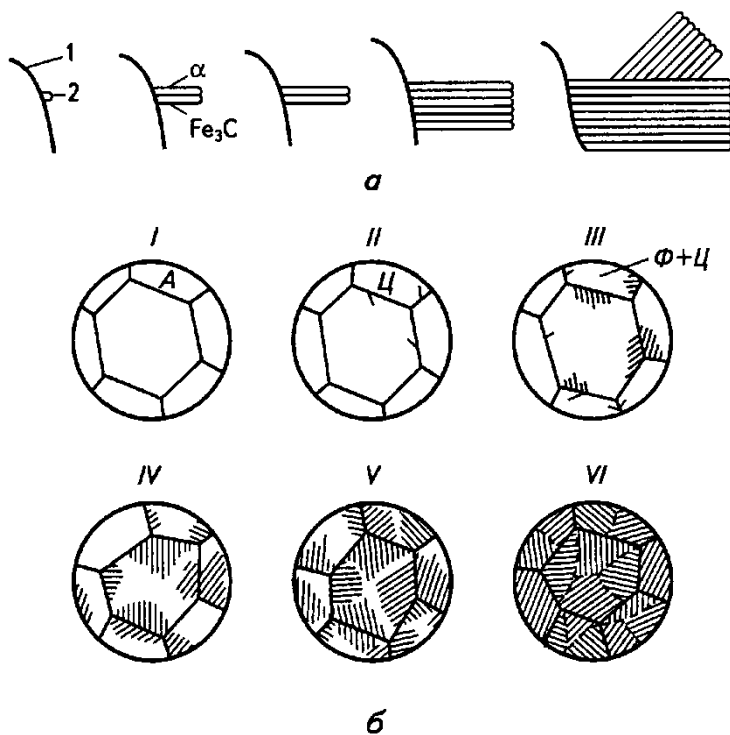


Рис. 5.41. Схема зародження та росту перлітної колонії (а) та утворення перлітного зерна (б):
1 – границя зерна аустеніту;
2 – зародок цементиту;
I - VI – етапи перетворення

Бейнітне перетворення у вуглецевих сталях відбувається в інтервалі температур нижчих дифузійного розпаду аустеніту (перлітного, сорбітного, трооститного). Іноді бейнітне перетворення часто називають проміжним. Під час нього утворюється *бейніт* – двофазова суміш, що складається з пересиченого вуглецем фериту та карбідів заліза.

При температурах бейнітного перетворення (рис. 5.40) дифузія заліза практично неможлива. Дифузія вуглецю ще досить інтенсивна, завдяки чому в переохолодженому аустеніті локально перерозподіляється вуглець, утворюючи зони з низькою та високою його концентрацією. Зони аустеніту з низькою концентрацією вуглецю зазнають $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення за бездифузійним механізмом, хоча таке перетворення було підготовлено попередніми дифузійними процесами. В зонах збагаченого вуглецем аустеніту під час ізотермічної витримки виділяються карбіди у вигляді дуже дрібних і коротких палочок. Внаслідок виділення цієї високовуглецевої фази (карбідів) суміжні зони аустеніту збіднюються вуглецем. В збіднених зонах знову проходить бездифузійне $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення.

Залежно від температури утворення бейніт поділяють на верхній і нижній. Умовна межа між ними – температура 350 °С. *Верхній бейніт* утворюється ближче до зони перлітного (сорбітного, трооститного) перетворення. Він складається з коротких не завжди паралельних пластинок фериту й цементиту. *Нижній бейніт* утворюється при більш низьких температурах. Він має голчасту форму. Голки складаються з дрібних пластинок фериту й цементиту. Твердість бейніту близька до 500 НВ. Верхній бейніт недостатньо міцний і малопластичний, а нижній бейніт – високоміцний і має задовільну пластичність та ударну в'язкість.

При швидкому переохолодженні нижче 240 °С та витримці відбувається бездифузійне *мартенситне перетворення*. Лінії M_s і M_f на рис. 5.40 показують температури початку та закінчення мартенситного перетворення.

Особливістю перетворення аустеніту в мартенсит ($A \rightarrow M$) є його бездифузійність. *Мартенсит* - це перенасичений твердий розчин вуглецю в α -залізі. При значному переохолодженні вуглець не встигає виділитися з аустеніту у вигляді цементиту, як це відбувається при утворенні перліту, сорбіту і трооститу. Він залишається у кристалічній ґратці α -заліза, утворюючи перенасичений твердий розчин і викликає внаслідок цього зміну ОЦК-ґратки на тетрагональну у вигляді прямокутного паралелепіпеда (рис. 5.42).

Перетворення аустеніту в мартенсит відбувається за механізмом зсуву, коли атоми заліза зсуваються в просторі на незначні (менші міжатомних) відстані відносно сусідніх атомів без обміну місцями.

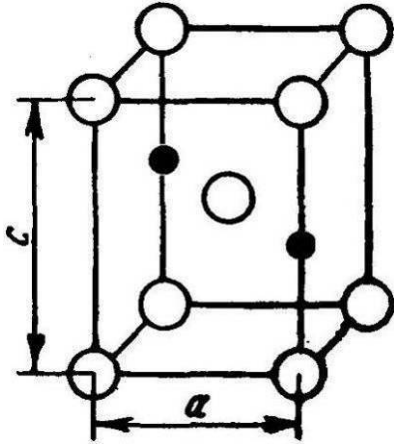


Рис. 5.42. Елементарна кристалічна гратка мартенситу:

a, c - параметри гратки;
 О - атом заліза;
 • - атом вуглецю

У результаті такого зсуву відбувається миттєве $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення з величезною швидкістю (~ 1000 м/с) росту кожної пластини мартенситу.

Аустеніт починає перетворюватися в мартенсит з певної початкової температури M_n (рис. П.40), яка не залежить від швидкості охолодження, протилежно до перлітного перетворення. Якщо припинити охолодження, то мартенситне перетворення зупиниться. Закінчується мартенситне перетворення при кінцевій температурі M_k (рис. 5.40). Якщо в рівноважному стані концентрація вуглецю у фериті не перевищує 0,02 %, то концентрація вуглецю в мартенситі така сама, як у вихідному аустеніті й може досягати 2,14 %.

Атоми вуглецю мартенситу перебувають в порах елементарної гратки α -заліза й сильно деформують її. В результаті елементарна гратка мартенситу замість кубічної стає тетрагональною (рис. 5.42), в якій параметр c більший від a . З підвищенням вмісту вуглецю параметр c тетрагональної гратки збільшується. Водночас збільшується й ступінь тетрагональності (співвідношення c/a). Наприклад, при вмісті у сталі 1,7 % С ступінь тетрагональності становить 1,08.

Кристали (голки) мартенситу в площині шліфа виглядають, як паралельні або розташовані під кутом 60 і 120 ° пластини (рис. 5.43), що пов'язано з утворенням мартенситу лише в певних кристалографічних площинах. По цих площинах кристал мартенситу, що росте, й кристал вихідного аустеніту спряжені (когерентні).

Оскільки мартенсит та аустеніт мають різні питомі об'єми, то в площинах спряження виникають напруження, що перевищують границю текучості. Ці напруження спричиняють порушення когерентності й утворення міжфазової границі з невпорядкованим розташуванням атомів. Характерно також подрібнення блочної структури та підвищення густоти дислокацій.

Все це, разом з утворенням твердого розчину втілення з тетрагональною кристалічною ґраткою, зумовлює високу міцність ($\sigma_v \approx 1000-1500$ МПа), твердість (60-65 HRC) і крихкість (ударна в'язкість знижується до $0,1$ МДж/м²) мартенситу.

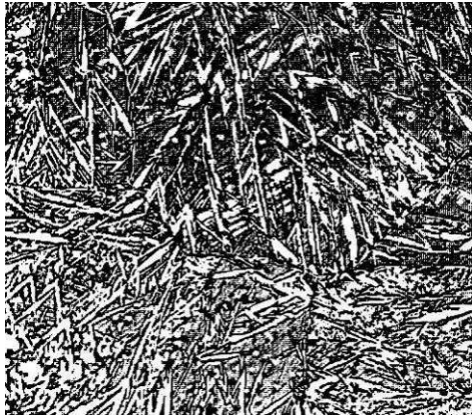


Рис. 5.43. Структура мартенситу, x 1000

Кінетику мартенситного перетворення в інтервалі температур $M_n - M_k$ часто відображають кривою, побудованою в координатах частка мартенситу – температура t (рис. 5.44). Як видно з рисунка, зі зниженням температури сталі частка утвореного мартенситу збільшується. При цьому частка мартенситу збільшується не внаслідок росту кристалів, а через утворення нових. При кінцевій температурі мартенситного перетворення M_k

ще залишається певна кількість не перетвореного аустеніту (А), який називають *залишковим аустенітом*. Чим нижча температура M_k , тим більше його в загартованій сталі. Залишковий аустеніт є причиною неоднорідності властивостей загартованої сталі.

На числові значення температур M_n і M_k істотно впливає хімічний склад аустеніту. Чим більша концентрація вуглецю, тим нижчий інтервал температур мартенситного перетворення (рис. 5.45). Всі елементи, за винятком кобальту й алюмінію, знижують положення точок M_n і M_k , збільшують стійкість переохолодженого аустеніту, тобто змішують С-подібні криві на діаграмі вправо і, таким чином, зменшують швидкість охолодження, потрібну для утворення мартенситної структури.

Мартенситне перетворення на відміну від перлітного не має інкубаційного періоду. При концентрації вуглецю понад 0,5 % мартенситне перетворення зсувається в область від'ємних температур.

Температура мартенситного перетворення M_n не залежить від швидкості охолодження. Для евтектоїдної вуглецевої сталі вона становить 240°C .

Мінімальна швидкість охолодження, при якій у сталі відбувається мартенситне перетворення, називається *критичною швидкістю охолодження*.

Для вуглецевої евтектоїдної сталі точка M_k відповідає температурі мінус 50°C , тому при охолодженні до кімнатної температури перетворення аустеніту в мартенсит в цій сталі повністю не

завершується і в її структурі поряд із мартенситом є аустеніт, що не розпався. Такий аустеніт називають *залишковим*. У вуглецевих сталях масова частка залишкового аустеніту становить 3-10%, а в легованих досягає десятків процентів. Оскільки залишковий аустеніт значно м'якший за мартенсит, то він зменшує твердість загартованої сталі. Тому для досягнення більш повного мартенситного перетворення сталь з великим вмістом залишкового аустеніту після гартування додатково обробляють холодом, тобто охолоджують до температури, нижчої за точку M_K .

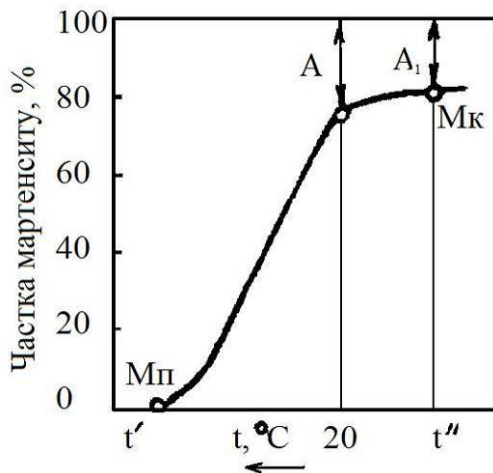


Рис. 5.44. Мартенситна крива:
 t – температура

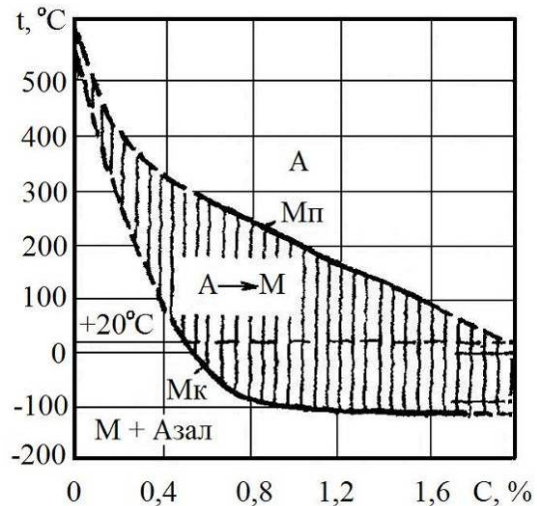


Рис. 5.45. Вплив C на температури початку M_{Π} й кінця M_K мартенситного перетворення

5.4. Перетворення при безперервному охолодженні

Практичне значення при визначенні режимів конкретних марок сталей має перетворення аустеніту в умовах безперервного охолодження. Залежно від швидкості безперервного охолодження утворюються структури перліту (Π), сорбіту (C), трооститу (T), бейніту (B), мартенситу (M) та залишкового аустеніту ($A_{\text{зал}}$), що відображається термкінетичною діаграмою розпаду аустеніту (рис. П.46).

При швидкості охолодження $V_{\text{ох}} \leq 30^\circ\text{C}/\text{с}$ аустеніт розпадається з перетворенням гратки заліза з ГЦК (γ_{Fe}) в ОЦК (α_{Fe}), зародженням центрів виділення цементиту (Fe_3C) і їх росту. Як наслідок формується структура *пластинчастого перліту* з міжпластинчастою відстанню $\Delta_0 = 0,6 - 1,0$ мкм і твердістю 180 - 250 НВ.

Збільшення швидкості охолодження до $50^\circ\text{C}/\text{с}$ прискорює перетворення $\gamma_{\text{Fe}} \rightarrow \alpha_{\text{Fe}}$, та зародження центрів виділення цементиту, але зменшує швидкість росту цементиту, що приводить до утворення

дисперсної ферито – цементитної суміші – *сорбіту* ($\Delta_0 = 0,25 - 0,3$ мкм, 250 - 300 НВ).

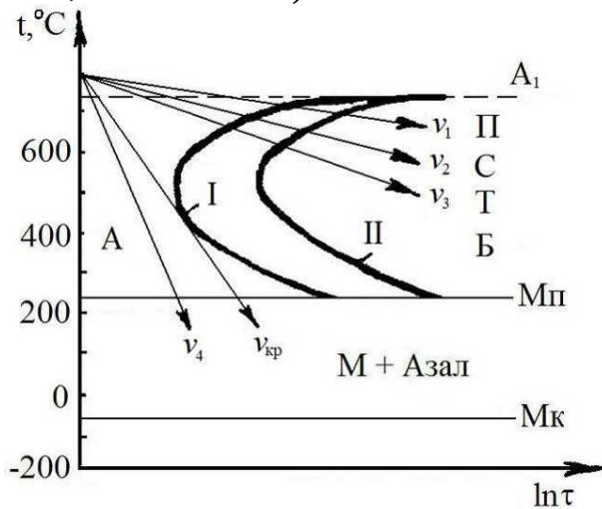


Рис. 5.46. Термокінетична діаграма розпаду переохолодженого аустеніту при безперевному охолодженні сталі:

І, ІІ – лінії, відповідно, початку і кінця розпаду переохолодженого аустеніту;

Мп, Мк – лінії, відповідно, початку і кінця мартенситного перетворення; v_1, v_2, v_3, v_4 – швидкості охолодження; $v_{кр}$ – критична швидкість охолодження.

При швидкості охолодження від 50 до 100 °C/с повністю реалізується лише перетворення $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha_{Fe}$, зародження центрів виділення цементиту – тільки частково, а ріст цементиту зупиняється відразу ж на початку перетворення. Тому утворюється дуже дрібна структура ферито-цементитної суміші – *троостит* ($\Delta_0 = 0,1 - 0,15$ мкм, 350 - 450 НВ), будову якого можна спостерігати лише при великих збільшеннях ($\times 7000 - 8000$).

При швидкості охолодження від 100 до 125 °C/с формується *верхній бейніт* з довжиною голок від 0,5 до 0,6 мкм, а при $V_{ох} = 125 - 150$ °C/с – *нижній бейніт* з міжпластинчастою відстанню $\Delta_0 = 0,08 - 0,09$ мкм.

Швидкість охолодження $V_{ох} > 150$ °C/с дає змогу реалізувати лише бездифузійне перетворення $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha_{Fe}$ з утворенням структури *мартенситу*.

5.5. Перетворення при відпуску та старінні

Структура загартованої сталі є термодинамічно нестабільною, оскільки має підвищений рівень вільної енергії та дефектів кристалічної будови. Тому при нагріванні загартованої сталі до температур, нижчих за критичну A_1 (727°C), з наступним охолодженням (*відпуск*) вона намагатиметься перейти до більш стабільного стану, тобто до перетворення мартенситу і залишкового аустеніту на ферито-цементитну суміш. Такі перетворення супроводжує зміна об'єму (довжини зразка). Враховуючи, що мартенсит має найбільший об'єм, а аустеніт – найменший та фіксуючи, дилатометричним методом, зміну довжини сталюого зразка при нагріванні, можна визначити ступінь та етапи перетворення загартованої сталі при відпуску (рис. 5.47).

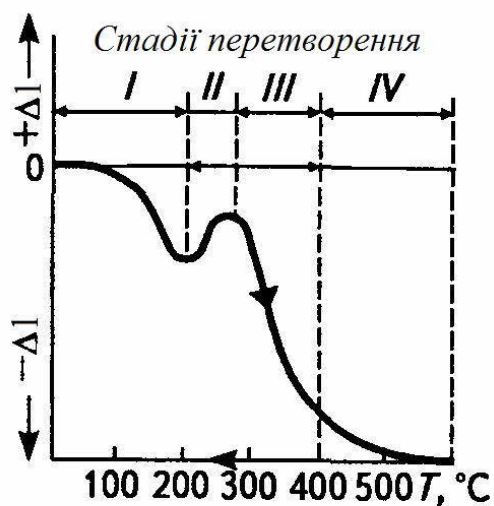


Рис.5.47. Дилатометрична крива відпуску вуглецевої (1,2 % C) сталі

Так, в інтервалі температур 80-200 °C на I стадії відпуску спостерігається скорочення довжини зразка, що відповідає так званому першому перетворенню при відпуску. Це пов'язується з поступовим зменшенням параметра c ґратки (ступінь тетрагональності наближується до одиниці, коли утворюється відпущений мартенсит з майже кубічною ґраткою. Це пояснюється виділенням вуглецю з твердого розчину та утворенням метастабільного ε - карбїду (Fe_2C).

Тобто на першій стадії відпуску утворюється відпущений мартенсит - гетерогенна суміш пересиченого α -розчину неоднорідної концентрації і частинок ще не відокремленого від матриці ε -карбїду.

За подальшого нагрівання в інтервалі температур 200-300 °C на другій стадії відпуску залишковий аустеніт перетворюється в гетерогенну суміш з пересиченого α -розчину і карбїду, яка має назву відпущений мартенсит. Ці перетворення супроводжуються збільшенням довжини дилатометричного зразка.

На третій стадії відпуску в інтервалі 300-400 °C спостерігається зменшення об'єму сталі, що зумовлюється повним виділенням вуглецю з твердого розчину, обособленням і перетворенням ε -карбїду на цементит (Fe_3C), зняттям внутрішніх напружень. При 400 °C третє перетворення завершується, і сталь складається з фериту і цементиту (троостит відпуску).

На четвертій стадії при температурі вище 400 °C відбувається активний процес коагуляції карбїдних часток, який почався ще при температурі 150°C. Пластинчастий цементит переходить у глобулярну (зернисту) форму, утворюючи суміш фериту й цементиту.

Після відпуску при 350-500°C загартована сталь має структуру *трооститу відпуску* (розмір часток цементиту $\leq 0,1$ мкм), при 550-600°C - *сорбіту відпуску* (цементит у вигляді зерен розміром від 0,1 до 0,2 мкм), а при 650-700°C - *перлїту відпуску* (розмір глобулярних часток цементиту від 0,3 до 0,4 мкм). Різний розмір та форма частинок цементиту, одержаного в процесі відпуску загартованої сталі, зумовлює відмінності у її властивостях.

Старіння. Термін відпуск прийнято застосовувати тільки до тих сплавів, що були піддані загартуванню з поліморфним перетворенням, а термін старіння - у випадку загартування без поліморфного перетворення (після такого загартування фіксується перенасичений твердий розчин). Головним процесом при старінні є розпад перенасиченого твердого розчину, отриманого в результаті загартування.

Основне призначення старіння – підвищення міцності та стабілізація властивостей. Розрізняють наступні види старіння:

1. *Природне старіння* - самовільне підвищення міцності (зменшення пластичності) загартованого сплаву, що відбувається в процесі його витримки при нормальній температурі;

2. *Штучне старіння* - підвищення міцності, що відбувається в процесі витримки при підвищених температурах. Штучне старіння застосовується для вимірювальних інструментів - калібрів, скоб і подібних деталей точного машинобудування. Температура штучного старіння 150-180°C, тривалість 5-20 год;

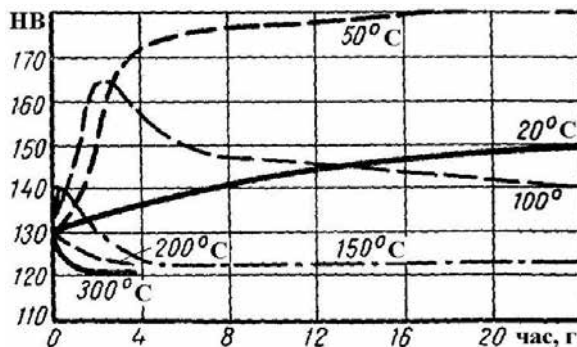
3. *Деформаційне старіння* - підвищення міцності внаслідок пластичної деформації;

4. *Термічне старіння* - старіння після термічної обробки.

Старіння є основним способом зміцнення алюмінієвих сплавів, деяких сплавів міді, а також багатьох жароміцних і інших сплавів. В даний час усе більш широко використовують мартенситостаріючі сплави.

Якщо при старінні відбуваються процеси виділення, то таке явище називають *дисперсійним твердінням*.

Зміна механічних властивостей заліза після дисперсійного твердіння показано на рис. 5.48 і в табл. 5.6.



Видно, що при нагріванні до 100°C збільшення часу старіння приводить до монотонного зростання твердості (рис. 5.48). При 100 °C спостерігається екстремальна залежність, а при більших температурах зниження твердості.

Рис.5.48. Вплив тривалості старіння на твердість сталі (0,07% C), загартованої з 680°C

Таблиця 5.6. Вплив термічної обробки на механічні властивості заліза (0,044% С) після дисперсійного твердіння при кімнатній температурі

Температура гартування, °С	Стан	Твердість, НВ	Межа міцності на розтяг, МПа	Відносне видовження, %
600	Після гартування	119	40	25
	Після дисперсійного твердіння протягом 28 діб	172	55	13
700	Після гартування	121	40,3	27,5
	Після дисперсійного твердіння протягом 33 діб	185	57,5	14

Після природного дисперсійного твердіння протягом 28 діб відносне подовження заліза зменшується на 50 %, тоді як твердість і межа міцності при розтягуванні підвищуються порівняно мало. Твердість заліза з 119 НВ після витримки протягом 28 діб підвищилася до 172 НВ, а протягом 33 діб – до 185 НВ, при цьому межа міцності на розтяг збільшується на 38 і 43%, відповідно.

5.6. Відпускна крихкість сталі

Відпускною крихкістю називають окрихчення сталей в певних діапазонах температур відпуску. Схильність відпущених сталей, особливо легованих, до крихкого руйнування виявляють за зміною ударної в'язкості (КСУ) в залежності від температури відпуску (t_v) (рис. 5.49).

Незворотня відпускна крихкість (I роду) спостерігається у відпущених в інтервалі температур 250-400 °С легованих, а також вуглецевих сталях. Окрихчення сталей пов'язують з неоднотимчасним розпадом мартенситу всередині зерна та на його переферії. Розпад мартенситу в пограничних зонах починається з виділення й подальшого відокремлення цементиту. У місцях розпаду виникають концентрації напружень і тому ударна в'язкість сталі після відпуску в інтервалі температур 250-400 °С є менша, ніж після відпуску при температурах нижчих за 250 °С. Підвищення температури відпуску понад 400 °С або тривалості нагрівання спричиняють вирівнюванню структури в усьому зерні, внаслідок чого відпускна крихкість сталі зникає. Повторне (після відпуску понад 400 °С) нагрівання сталі в інтервалі температур окрихчення не спричиняє зниження ударної в'язкості, тобто сталь уже не повертається до крихкого стану.

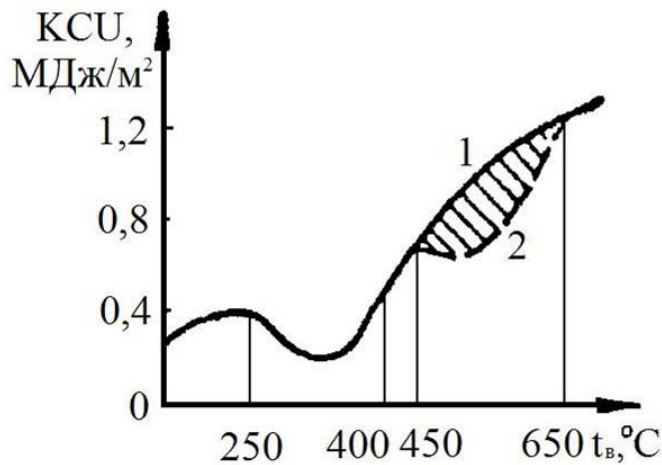


Рис. 5.49. Вплив температури відпуску t_b на ударну в'язкість KCU сталі, чутливої до відпускну крихкості: 1 - швидке охолодження у воді або мінеральній оліві; 2 - повільне охолодження з піччю або на повітрі

Зворотню відпускну крихкість (II роду) мають леговані сталі, відпущені в інтервалі температур 450-600 °C і охолоджені повільно. Швидке охолодження у воді від температури високого відпуску зменшує спад ударної в'язкості аж до повного його зникнення. Зворотня відпускну крихкість не спостерігається у вуглецевих сталях. Зворотню відпускну крихкість найчастіше пов'язують із виділенням на границях колишніх зерен аустеніту шкідливих домішок, особливо фосфору, під час повільного охолодження після високотемпературного відпуску. Цьому сприяють такі широко використовувані легуючі елементи як хром, марганець і нікель, які також мігрують до границь зерен, де хром і марганець утворюють леговані та спеціальні карбіди.

Підвищена концентрація шкідливих домішок поблизу границь зерен істотно послаблює міжзеренний зв'язок і є однією з причин крихкості. Додавання до легованих сталей в обмеженій кількості молібдену (0,2-0,3 %) або вольфраму (0,5-0,7 %), послаблює відпускну крихкість. Нагрівання попередньо окрихченої сталі до температур понад 600 °C і подальше швидке охолодження можуть обмежити, або й зовсім зняти відпускну крихкість. Під час цього розподіл фосфору по зерну вирівнюється, а швидке охолодження стримує його дифузію. Проте повторний відпуск при температурах 450-600°C знову призводить до відпускну крихкості (зворотня відпускну крихкість).

Звичайно, підвищення температури відпуску збільшує ударну в'язкість. Однак в інтервалах температур відпуску 250-400°C і при повільному охолодженні, 450-600°C спостерігається істотний спад величин ударної в'язкості, визначених при кімнатній температурі.

Розрізняють два види відпускну крихкості - незворотня (I роду) й зворотня (II роду).

Глава 6. ТЕХНОЛОГІЯ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ СТАЛЕЙ І ЧАВУНІВ

6.1. Відпал і нормалізація вуглецевих сталей

Відпал частково або повністю усуває відхилення від рівноважного стану сплаву, які виникли внаслідок його попередньої обробки (лиття, обробка тиском, зварювання, термообробка). Залежно від того, які відхилення від рівноважного стану усуваються, розрізняють наступні різновиди відпалювання:

1. *Рекристалізаційний відпал* використовують для зменшення твердості наклепаної холоднодеформованої сталі, підвищення її в'язкості, одержання певного розміру зерна. Сталь для цього нагрівають до температури початку рекристалізації (росту зерен), нижче критичної точки A_1 , витримують 3-6 год і повільно охолоджують до 500 °C і далі на повітрі. У результаті замість структури деформованого металу утворюється рівноважна дрібнозерниста, вільна від залишкових напружень структура.

2. *Гомогенізуючий (дифузійний) відпал* застосовують для вирівнювання хімічного складу та підвищення однорідності структури литої легованої сталі або для зниження схильності прокату до утворення дефектів (флокенів і шиферності). Сталь для цього нагрівають вище температури точок A_3 і A_{cm} (1000 - 1150 °C) з витримкою протягом 10-15 год і повільно охолоджують. Внаслідок цього утворюється однорідна структура з великим зерном, яке подрібнюють під час наступної термічної обробки або при прокатуванні.

3. *Відпал на велике зерно* застосовують для поліпшення оброблюваності сталі різанням. Оскільки структури з більшим зерном обробляються легше, штучно розмір зерна маловуглецевої сталі збільшують нагріванням до 950-1100 °C і повільним охолодженням її разом з піччю.

Залежно від змін, що відбуваються у фазово-структурному стані сплаву, відпал може бути повним, неповним, сфероїдизуючим та ізотермічним.

П о в н и й в і д п а л застосовують для зменшення твердості, внутрішніх напружень, структурної неоднорідності, подрібнення зерна, підвищення в'язкості й пластичності, поліпшення оброблюваності сталі. За повного відпалювання відбувається фазова перекристалізація феритної та перлітної складових структури при температурі на 30-50 °C вище температури точки A_3 і охолодженні зі швидкістю 20-200 °C/год. Швидкість охолодження залежить від складу сталі, маси і форми виробів.

Неповний відпал використовують для зменшення твердості та поліпшення оброблюваності сталей різанням. При цьому відбувається перекристалізація лише перлітної складової структури. Після нагрівання до температури на $40 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище точки A_1 , витримування і повільного охолодження утворюються перліт і ферит у доєвтектоїдних сталях та перліт і цементит у заєвтектоїдних. Для заєвтектоїдних сталей неповний відпал використовують замість повного.

Сфероїдируючий відпал (відпал для надання карбідам кулястої форми) застосовують для зниження твердості, підвищення оброблюваності різанням високовуглецевих та інструментальних сталей, підвищення пластичності мало- та середньовуглецевих сталей перед холодним штампуванням і волочінням внаслідок сфероїдизації карбідів. Режим такого відпалювання включає нагрівання до температури, трохи вищої від температури A_1 , повільне охолодження ($30 - 40\text{ }^{\circ}\text{C/год}$) до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ і далі на повітрі або циклічне багаторазове нагрівання вище температури точки A_1 і охолодження нижче цієї температури. За цих умов відбувається усунення пластинчастого і змішаного перліту та цементитної сітки, утворюється кінцева структура фериту та зернистого цементиту.

Ізотермічний відпал використовують для скорочення тривалості відпалювання прокату або заготовок після кування з легованих сталей. Здійснюють його нагріванням на $30 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище температури точок A_1 або A_{cm} (для заєвтектоїдних сталей) і витримуванням при цих температурах. Далі прискорено охолоджують до температури найменшої стабільності аустеніту ($650 - 680\text{ }^{\circ}\text{C}$) та витримують ізотермічно до повного розпаду аустеніту з подальшим охолодженням на повітрі. При цьому спочатку утворюється аустеніт, а потім відбувається його ізотермічний розпад на ферито-карбідну суміш. Кінцева структура після ізотермічного відпалювання – пластинчастий перліт і ферит, а в заєвтектоїдних сталях – перліт і цементит.

Для відпалювання потрібна дуже мала швидкість охолодження (до $0,1\text{ }^{\circ}\text{C/с}$). Таку швидкість забезпечує охолодження нагрітих деталей разом з піччю протягом $6 - 12$ і більше годин. Така мала швидкість охолодження потрібна лише при охолодженні деталі до температури 550°C .

Нормалізація є ефективним засобом усунення грубозернистої структури після лиття та кування. Для низьковуглецевих сталей використовується замість повного відпалювання. Виливки середньовуглецевих сталей нормалізують замість гартування для

зменшення короблення та тріщиноутворення. Нормалізацію з високим відпуском замість повного відпалювання використовують для виправлення структури легованих сталей.

Нормалізацію здійснюють при температурах $A_{C3} + 30 - 50$ °C (для доєвтектоїдних сталей) або $A_{cm} + 30 - 50$ °C (для заєвтектоїдних) з наступним охолодженням на спокійному повітрі ($V_{ox} \approx 30$ °C/хв). При цьому отримують дрібне зерно і досягають рівномірного розподілу структурних складових сталей. Порівняно з відпалюванням, нормалізація є більш дешевою термічною операцією, оскільки у цьому випадку термічні печі використовують лише для нагрівання та витримання сталі при температурі нормалізації.

Зміна температур нормалізації та відпалювання сталей в залежності від вмісту вуглецю показана на рис. 6.50.

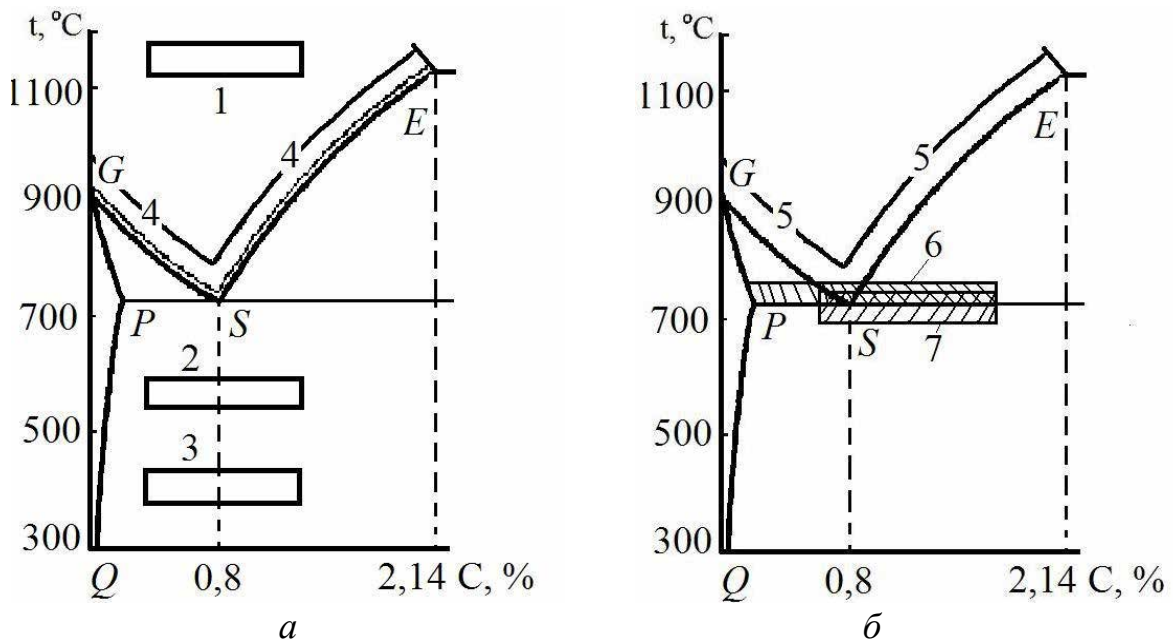


Рис. 6.50. Вплив вмісту вуглецю на температури нормалізації та відпалювання сталей: а - 1 - дифузійний; 2 - рекристалізаційний; 3 - для зняття напруг; 4 - нормалізація; б - 5 - повний; 6 - неповний; 7 - сфероїдизуючий

Нормалізація підвищує міцність і пластичність сталі порівняно з відпалом. Різниця між твердістю сталі після нормалізації та відпалювання показана на рис. 6.51.

Дефекти і брак при відпалі та нормалізації. У процесі відпалювання та нормалізації може виникати непоправний і поправний брак (дефект). Найбільш розповсюдженими видами дефектів і браку є перегрів, перепал, окислювання та знеуглецювання сталі.

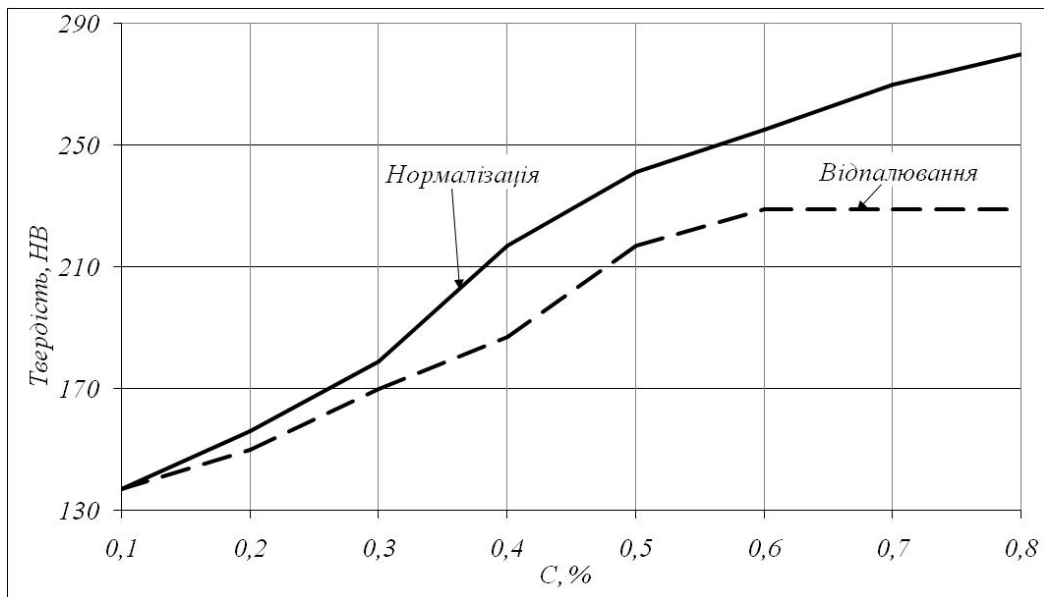


Рис. 6.51. Вплив вуглецю на твердість сталі після нормалізації та відпалюванні

При *перегріванні* сталі відбувається не тільки ріст зерен, але й окислення їх границь, що веде до зниження пластичних властивостей сталі.

Перегріта сталь при гартуванні дає підвищений брак по тріщинах. Перегрівання металу може бути виправлене наступною термічною обробкою – відпалом або нормалізацією. *Перепалений* метал є непоправним браком, коли окислюються границі зерен.

При нагріванні в полумєневих або електричних печах поверхня сталі стикається з пічними газами. У результаті метал *окислюється* та *зневуглецьовується*. На поверхні деталі утворюється окалина, на основі FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 та шар з низьким вмістом вуглецю.

Зі збільшенням температури і часу витримки швидкість цих процесів різко зростає. Утворення окалини не тільки викликає вигар (втрату) металу, але і змінює геометричну форму деталей. Поверхня сталі під окалиною виходить роз'їденою і нерівною, що утрудняє обробку металу різальним інструментом. Зневуглецьовування різко знижує властивості міцності конструкційної сталі. Крім того, зневуглецьовування поверхні може викликати утворення тріщин і короблення. Особливо велике зневуглецьовування спостерігається при нагріванні металу в електричних печах.

Окалину з поверхні деталей видаляють травленням у сірчаній кислоті або очищенням у шротоструйних установках, а для запобігання окислювання та зневуглецьовування в процесі термічної обробки безокисні (N_2 , Ar_2 , He_2 та інші), або захисні (H_2 , CO та інші)

атмосфери. Однак такі способи вимагають спеціального дорогого устаткування у вигляді кислотних ванн, великих виробничих площ і є шкідливим виробництвом, що забруднює навколишнє середовище. Крім того операції термічної обробки і видалення окалини здійснюються послідовно, що приводить до збільшення терміну виробництва.

Сучасні методи термічної обробки дозволяють не тільки уникнути проблем окислювання та знеуглецювання деталей, але і швидко відновлювати попередньо отриману окалину як на всій поверхні виробу, так і в його локальних місцях і суміщати це з відпалом або нормалізацією.

Для локального відновлення окалини в певних місцях поверхні виробу застосовують спосіб, який включає розташування поверхні деталі з окалиною у відновлюючій атмосфері полум'я ацетиленового пальника, з витримкою достатньою для відновлення окалини та охолодження місця відновлення в нейтральній атмосфері.

Відновлювання попередньо отриманої окалини на всій поверхні виробу відбувається в процесі нагріву та витримки виробу при потрібній температурі, у відновній атмосфері, на протязі часу достатнього для відновлення окалини внаслідок відновлюваних реакцій:



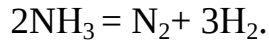
та охолодженні в нейтральній атмосфері.

Іншим ефективним методом - є покриття поверхні виробу, з окалиною, розчином речовини, яка при нагріванні і витримці у термічній печі, створює на поверхні деталі атмосферу, що взаємодіє з окалиною, порушуючи її взаємозв'язок з поверхнею та захищає поверхню виробу від взаємодії з окислювачами, що перебувають в атмосфері термічної печі, та вібрація виробу в процесі витримки у термічній печі для видалення окалини з поверхні заготовки.

У якості речовини для захисту поверхні від окислення, або руйнування можливо використання розчину нашатирного спирту (NH_4Cl), який при нагріванні дисоціює на аміак (NH_3) і пари соляної кислоти (HCl), за реакцією:



з наступною дисоціацією аміаку (NH_3) на азот і водень:



У даному випадку пари соляної кислоти (HCl) руйнують зв'язок окалини з поверхнею, а азот і водень захищають поверхню сталевих виробів від окислення.

Застосування вищенаведених способів дозволяє суміщати відновлення, або видалення окалини з відпалом, або нормалізацією, що забезпечує скорочення часу виробництва в 1,5 – 3,0 рази і поліпшення якості поверхні виробів з покращенням екологічних умов виробництва.

6.2. Гартування вуглецевих сталей

Мета гартування - підвищення міцності та твердості сталі за рахунок одержання нерівноважної структури.

Існує гартування без і з поліморфним перетворенням. *Гартування без поліморфного перетворення* - це термічна обробка, яка фіксує стан сплаву, властивий йому при високих температур. Гартування зводиться до нагрівання сталі або іншого сплаву до температури розчинення надлишкових фаз, витримування і швидкого охолодження для запобігання виділень надлишкових фаз з пересиченого твердого розчину. Таку обробку здійснюють для одержання гомогенної структури.

Гартування з поліморфним перетворенням - це термічна обробка, де головним процесом є мартенситне перетворення високо-температурної фази. Тому таку термічну обробку називають *гартуванням на мартенсит* і вона може бути застосована практично до будь-яких металів і сплавів, здатних при охолодженні перебудувати кристалічну ґратку.

Основними факторами, які визначають властивості сталі після гартування є температура та тривалість нагрівання і швидкість охолодження.

Залежно від температури нагрівання розрізняють повне та неповне гартування. *Повне гартування* включає нагрів сталі до температур на 30-60 °C вище точки A_3 (вище лінії GS на діаграмі стану) для отримання вихідної аустенітної структури і швидке охолодження. Застосовують для термічної обробки доєвтектоїдних сталей.

Неповне гартування - нагрів сталі в інтервалі температур A_1 - A_3 (на 30 - 50°C вище A_1 , тобто до 760 - 780 °C) для отримання вихідної структури аустеніту та цементиту і швидке охолодження, при якому аустеніт перетворюється в мартенсит, а цементит зберігається у

загартованій структурі сталі. Внаслідок такої обробки отримують сталь з більш високою міцністю, ніж чисто мартенситна структура, оскільки цементит має вищу твердість порівняно з мартенситом. Таке гартування застосовують для термічної обробки заевтектійних сталей.

Залежно від способу охолодження існують наступні методи гартування:

1. *Безперервне гартування*, це гартування, при якому після нагрівання виріб охолоджується в одному середовищі (рис. 6.52, лінія 1). Залежно від вмісту вуглецю, структура сталі після безперервного гартування являє мартенсит і залишковий аустеніт або мартенсит, карбіди і залишковий аустеніт. Використовують для деталей простої форми.

2. *Переривчасте гартування* здійснюють у двох охолоджувальних середовищах: спочатку деталь швидко охолоджують у воді до температури дещо вище температури початку мартенситного перетворення (лінія M_n), а потім швидко переносять до менш інтенсивного охолоджувача (олива, повітря), де охолоджують до 20 °С (рис. 6.52, лінія 2). У результаті використання другого охолоджуючого середовища зменшуються внутрішні напруження, які б мали місце за умов швидкого охолодження в одному середовищі (воді), в тому числі й в області температур мартенситного перетворення.

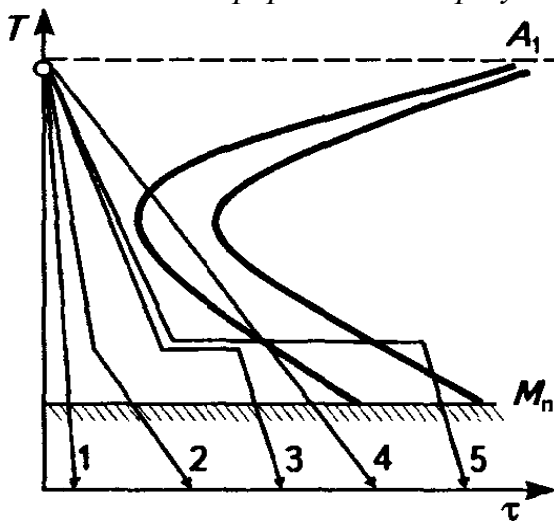


Рис. 6.52. Криві охолодження для деяких способів гартування, нанесені на діаграму ізоермічного розпаду аустеніту:

1 - безперервне; 2 - переривчасте; 3 – сходинокве (ступінчатє); 4 - неповне; 5 – ізоермічне

3. *Сходинокве гартування* використовують для зменшення напружень, деформації та запобігання утворенню тріщин в інструменті з вуглецевих і легованих сталей. Сталь, нагріту до температури гартування, охолоджують у середовищі з температурою, дещо вищою M_n (180 - 250 °С), і витримують порівняно короткий термін. Далі сталь охолоджують на повітрі до нормальної температури (рис. 6.52, лінія 3). Внаслідок витримки у середовищі гартування досягають вирівнювання температури за перерізом виробу, проте перетворення аустеніту з утворенням бейніту не відбувається. Мартенситне

перетворення відбувається під час охолодження на повітрі (але значно повніше), внаслідок чого сталь зберігає більше залишкового аустеніту порівняно з режимом безперервного гартування.

4. *Ізотермічне гартування* здійснюють охолодженням сталі у середовищі з температурою вище M_n (у розплавах солей), з ізотермічним витримуванням у ньому до повного або неповного перетворення аустеніту з наступним охолодженням на повітрі (рис. 6.52, лінія 5). Кінцева структура – бейніт або бейніт і карбіди, іноді також мартенсит і залишковий аустеніт. Таке гартування використовують для зменшення теплових і структурних напружень, запобігання тріщин і деформації, підвищення конструктивної міцності.

5. *Гартування з самовідпуском* здійснюють охолодженням лише частини або поверхні виробу у воді або оливі, далі виріб охолоджується на повітрі. Загартована зона при цьому відпускається за рахунок тепла серцевини або тієї частини, що не була занурена в охолоджуючу рідину. Таке гартування застосовують для зменшення залишкових напружень і як заміну наступного низького відпуску, а в окремих випадках – для місцевого гартування при індукційному поверхневому гартуванні.

6. *Гартування з обробкою холодом* застосовують для усунення залишкового аустеніту, підвищення твердості й зносостійкості, стабілізації розмірів виробів. Обробку холодом виконують одразу після гартування, щоб уникнути стабілізації аустеніту при витримці за нормальних температур. Охолодження виробів здійснюють до температури нижче $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (мінус 30 - мінус 70°C), але в інтервалі $M_n - M_k$, для додаткового перетворення аустеніту на мартенсит. Це підвищує твердість сталей з 0,8-1,1 % С на 1-3 HRC. Проте зростають напруження, тому після обробки холодом вироби піддають відпуску. Таку обробку використовують, в основному, для вимірювального інструменту, пружин і деталей з цементованих високолегованих сталей, що після гартування зберігають значну кількість залишкового аустеніту.

Тривалість нагрівання складається з тривалості нагрівання деталі до заданої температури і тривалості витримки при цій температурі та визначається вимогами досягнення максимальної однорідності (гомогенізації) і мінімального розміру зерен твердого розчину, який отриманий при температурі нагріву (як правило аустеніту). Тривалість нагрівання залежить від температури та середовища нагрівання і форми виробу (табл. 6.7). З табл. 6.7 видно, що чим вище температура, тим менше повинна бути витримка для одержання однакових властивостей.

Швидкість охолодження є одним з основних факторів, який суттєво впливає на структуру та властивості матеріалу при гартуванні. Необхідну для проведення гартування швидкість охолодження забезпечують використанням певних середовищ з високою охолоджувальною здатністю (вода, олива, розчини солей тощо). Гартівна дія води та інших охолоджувальних середовищ наведена в табл. 6.8.

Вода є найдешевшим та інтенсивним охолоджувальним середовищем. Для забезпечення великої швидкості охолодження, необхідної під час гартування, нагріту деталь з вуглецевої сталі занурюють у холодну воду, а для забезпечення ще більшої швидкості охолодження і підвищення гартівної дії води до неї додають їдкого натрію або кухонної солі.

Таблиця 6.7. Вплив температури та середовища нагрівання і форми виробу на тривалість нагрівання

Середовище нагрівання	Температура, °C	Тривалість нагрівання в секундах на 1 мм поперечного перерізу виробу		
		Круг	Квадрат	Прямокутник
Полуменева піч	800-900	40...45	55...80	80...90
Соляна ванна	800-950	12...15	15...18	18...22
	1300	6...8	8...10	10...12
Електрична піч	600	120	180	240
	700	90	132	180
	800	60	90	120
	900	48	72	96
	1000	24	36	48

Як видно з табл. 6.8, гартівна дія води при підвищенні її температури різко знижується, тому велику кількість деталей потрібно гартувати в баку з проточною водою, щоб підтримувалася необхідна температура. Для зниження швидкості охолодження у воді до неї додають рідке мило, масляну емульсію або вапняне молоко. Щоб забезпечити високу швидкість охолодження і запобігти утворенню на поверхні охолоджуваної деталі парових бульбашок, деталь треба різко і безперервно переміщувати у воді або додати солі NaCl.

При гартуванні слід розрізняти і розуміти два важливих поняття: загартованість і прогартованість сталі.

Загартованість – це здатність сталі набувати максимальної твердості внаслідок гартування. Загартованість визначає вміст вуглецю у сталі. Так, низьковуглецеві сталі (до 0,20 % C) практично не загартовуються, їхня твердість внаслідок гартування майже не підвищується.

Прогартованість – це глибина загартованої зони. Відомо, що швидкість охолодження найбільша на поверхні виробу, а в його середині – найменша.

Таблиця 6.8. Швидкість охолодження в різних охолодних середовищах

Охолодне середовище	Швидкість охолодження, °C/с в інтервалі температур	
	550-650°C	200-300°C
10 % - ний розчин їдкого натру у воді	1200	300
10 % - ний розчин кухонної солі у воді	1100	300
Вода чиста при температурі:		
18°C	600	270
25°C	500	270
50°C	100	270
75°C	30	200
Мінеральна олива	150	30
Емульсія оливи у воді	70	200
Мильна вода	30	200
Спокійне повітря	≈ 8	
Охолодження з піччю	0,05–1,00	

Якщо швидкість гартування в середині виробу рівна або більша виріб не прогартується наскрізь, коли швидкість охолодження (V_{ox}) в середині виробу менше від критичної швидкості гартування ($V_{кр}$) сталі, з якою виготовлено виріб (рис. 6.53, а, б). Зі зменшенням $V_{кр}$ даного матеріалу глибина загартованої зони зростає (рис. 6.53, а, б) ніж $V_{кр}$, то виріб прогартується наскрізь і всюди буде мартенситна структура (рис. 6.53, в). Якщо перетин охолоджуваного виробу настільки великий, що неможливо досягти критичної швидкості навіть на його поверхні, то такий виріб не гартується зовсім.

Критична швидкість гартування пов'язана з положенням кривої початку перетворення аустеніту й може бути визначена за діаграмою перетворення аустеніту при охолодженні. До основних факторів, що впливають на стійкість переохолодженого аустеніту, а, отже, і на $V_{кр}$, належать: співвідношення розчинених і не розчинених елементів і фаз в аустеніті та розмір його зерна.

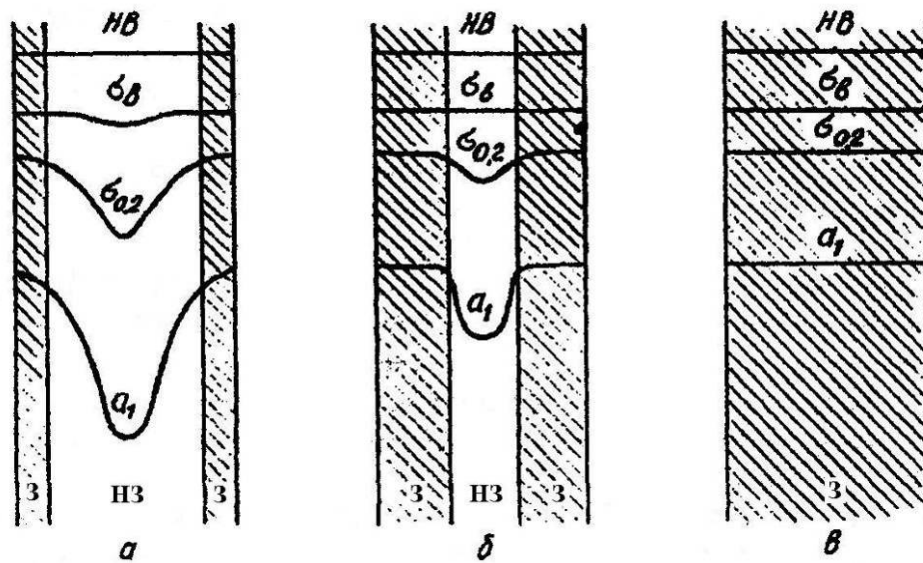


Рис. 6.53. Вплив глибини гартування на механічні властивості загартованих і відпущених сталей різної прогартуваності: а, б - ненаскрізна прогартуваність сталі; в - наскрізна прогартуваність сталі. З - загартований шар; НЗ- не загартований шар.

Розчинення елементів і фаз в аустеніті та збільшення розміру його зерен зменшує $V_{кр}$. Нерозчинені в аустеніті карбіди, нітриди або інші фази зменшують стійкість аустеніту, бо вони стають додатковими центрами перекристалізації, а відповідно збільшують $V_{кр}$.

Для деталей, які працюють в умовах підвищених напружень і значних динамічних навантажень, необхідно підбирати сталі з високою прогартуваністю. З рис. 6.53, а, б видно, що у випадку неповної прогартуваності механічні властивості зовнішніх і внутрішніх шарів виробів суттєво відрізняються, що знижує надійність експлуатації виробів. Для сталей із наскрізною прогартуваністю механічні властивості практично однакові (рис. 6.53, в).

Мірою прогартуваності матеріалу слугує *критичний діаметр* ($D_{кр}$), який визначається, як максимальний діаметр циліндричного зразка, що наскрізь прогартувався у даному охолоджувальному середовищі (рис. 6.54).

Критичний діаметр враховують під час вибору сталі для виготовлення конкретного виробу. У випадку коли потрібні механічні властивості забезпечуються напівмартенситною структурою, яка складається з 50% мартенситу та 50% троститу, наприклад для конструкційних сталей, $D_{кр}$ визначають, як D_{50} .

Твердість напівмартенситної зони залежить від концентрації вуглецю у сталі й визначається за таблицями або за еталонними графіками, побудованими в координатах твердість HRC

напівмартенситної зони – концентрація вуглецю в % (рис. 6.55). Наприклад, з рис. 6.55 видно, що твердість напівмартенситної зони вуглецевої сталі з 0,6% С дорівнює 47 HRC

Для інструментальних заєвтектоїдних сталей у загартованому стані твердість напівмартенситного шару не може бути визначена вмістом вуглецю в зв'язку з наявністю в структурі м'якої складової - залишкового аустеніту. Тому прогартовуваність інструментальних сталей визначають за товщиною загартованого шару з мартенситною структурою, твердість якої становить HRC 60.

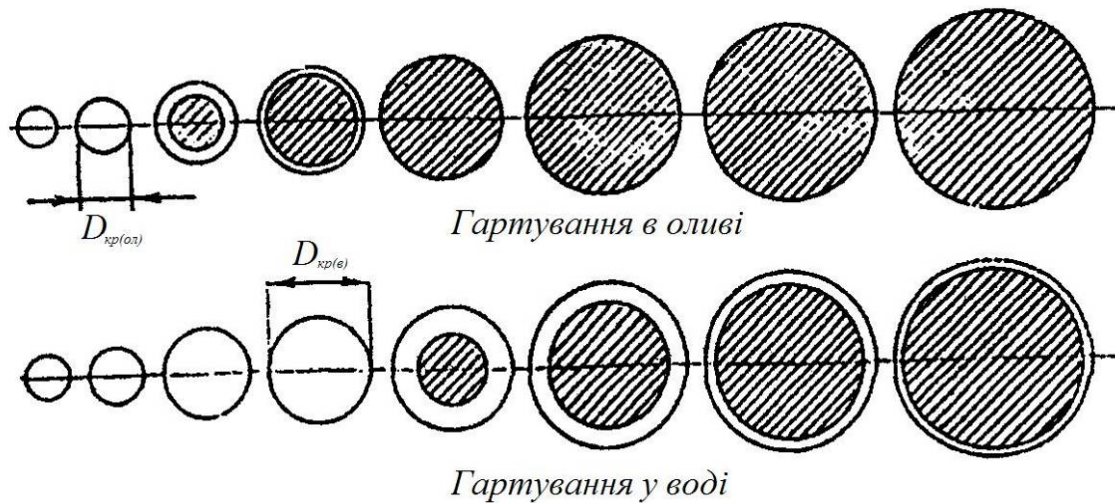


Рис. 6.54. Прогартовуваність зразків різного діаметру при охолодженні у воді та оливі: заштрихована зона незагартована.

При таких вимогах потрібно отримати в центрі виробу від 95 % до 99,9 % мартенситу, тому критичний діаметр позначають як D_{95} або $D_{99,9}$ відповідно. Перехід від напівмартенситної структури до мартенситної зменшує величину $D_{кр}$. Зменшується $D_{кр}$ також внаслідок заміни охолоджувального середовища, наприклад води на мінеральну оливу (рис. 6.54).

Щоб не ставити критичний діаметр у залежність від охолоджуючого середовища, вводять поняття ідеального критичного діаметра D^∞ . Він відповідає максимальному перерізу виробу, який прогартується наскрізь в ідеальному охолоджуючому середовищі з безкінечно великою швидкістю.

Користуючись відомими номограмами для визначення швидкості охолодження та прогартовуваності, можливо визначити прогартовуваність для виробів простої геометричної форми (циліндр, куля, квадрат, паралелепіпед), якщо відомий один із критичних діаметрів залежно від охолоджуючого середовища.

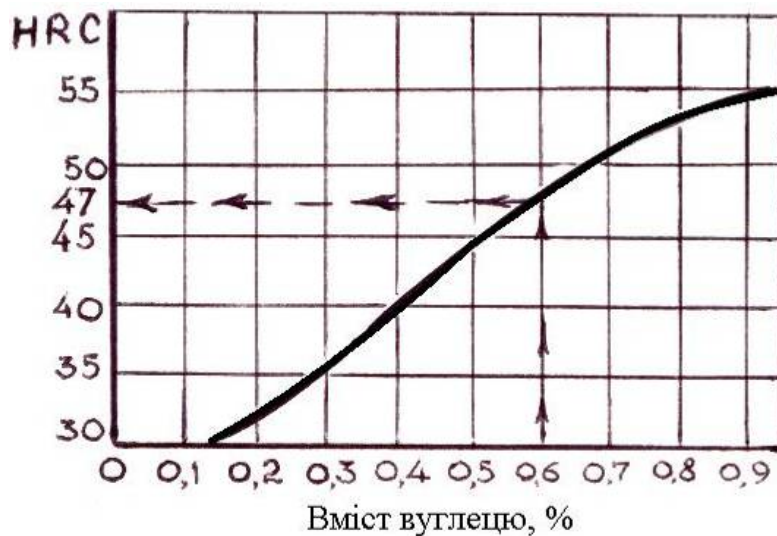


Рис. 6.55. Вплив вуглецю на твердість HRC напівмартенситної зони вуглецевої сталі.

Глибину загартованої зони можна визначити на зламі, на макрошліфі або за розподілом твердості в перерізі виробу. У зламі крихка загартована зона має гладеньку блискучу дрібнозернисту поверхню, натомість незагартована пластична зона – нерівну волокнисту з матовим відтінком поверхню. Межу між ними добре видно на поверхні злому. На *протравленому макрошліфі* так само добре видно границю між загартованою і незагартованою зонами. Істотна зміна твердості в перетині виробу відповідає границі між загартованою і незагартованою зонами.

Прогартуваність сталі за зміною твердості в перерізі виробу визначають експериментально методом торцевого гартування за стандартною методикою. На рис. 6.56 наведено розміри та схему торцевого охолодження зразка для визначення прогартуваності сталі. Попередньо нормалізовані зразки вуглецевих сталей (рис. 6.56) нагрівають у соляній ванні або муфельній печі, в залежності від вмісту вуглецю, до 820-900 °С. Якщо нагрівання виконують у печі без захисної атмосфери, то зразок поміщають у стальний циліндричний стакан, в якому він упирається нижнім торцем на графітову або вугільну пластину, і закривають кришкою. Час витримання зразка при досягненні температури аустенітизації становить 30 хв.

Гартування зразків проводять у спеціальній установці, розміщеній на такій відстані від печі (ванни), щоб час їх перенесення до початку охолодження не перевищував 5с.

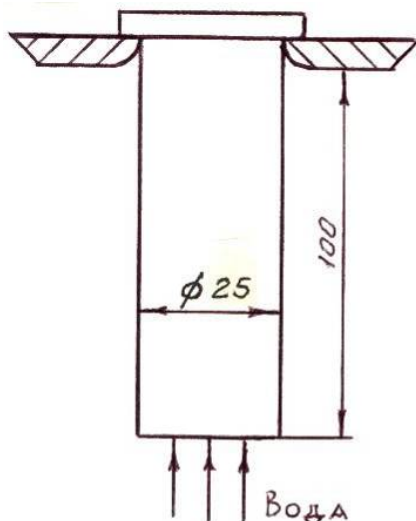


Рис. 6.56. Зразок та схема торцевого гартування

Схема торцевого гартування наведена на рис. 6.56. З рисунку видно, що після встановлення нагрітого зразка в пристрій та подання струменя води на торець відбувається його гартування та нормалізація протилежного торця.

Після охолодження всього зразка до кімнатної температури, він шліфується з двох боків, по довжині 100 мм, на глибину 0,5 мм, для утворення двох паралельних площин на яких вимірюється твердість від загартованого до нормалізованого торця.

Після чого на графіку в координатах твердість (HRC) – відстань від загартованого торця будується крива прогартуваності конкретної сталі, яка досліджується (рис. 6.57). Для визначення прогартуваності марки сталі будують криві прогартуваності декількох плавків цієї сталі на основі, яких визначається смуга прогартуваності (рис. 6.57).

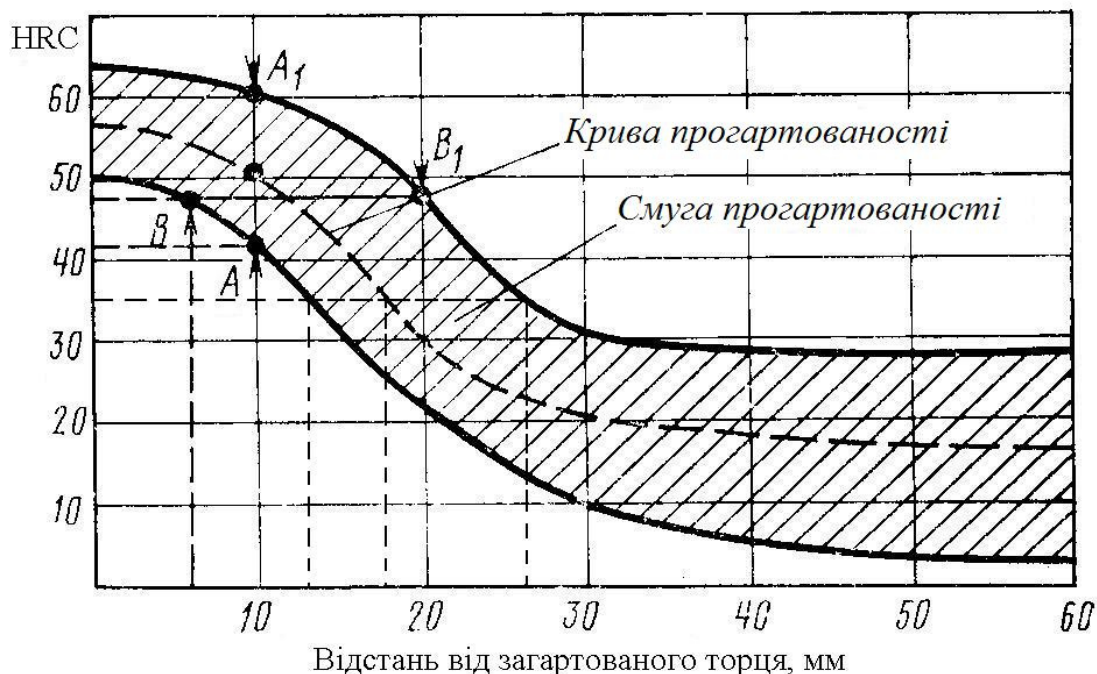


Рис. 6.57. Крива та смуга прогартуваності сталі 30

Показником прогартуваності конструкційних вуглецевих сталей, як правило, приймають відстань від загартованого торця до твердості напівмартенситної зони. Наприклад, на рис. 6.57 побудовані крива та смуга прогартуваності сталі 30. За графіком наведеним на рис. 6.55. визначаємо, що твердість напівмартенситної зони сталі 30 дорівнює 35 HRC, а за графіком наведеним на рис. 6.57 визначаємо, що прогартуваність конкретної сталі 30 (яка досліджується) дорівнює 18 мм. Для марки сталі 30 мінімальна прогартуваність дорівнює 12 мм, максимальна – 27 мм.

Крім вищенаведеного показника, існують інші індекси (цифрові показники) прогартуваності.

Індекси прогартуваності (П) виражаються твердістю (HRC) на певній відстані від охолодженого торця (l, мм) за наступними варіантами:

1. Максимальна твердість на певній відстані (точка A₁) -
П HRC/l = 60/10;
2. Мінімальна твердість на певній відстані (точка A) - П 42/10;
3. Мінімальна та максимальна твердість на певній відстані (точки A і A₁) - П (42:60)/10;
4. Мінімальна та максимальна відстань до певної твердості (точки B і B₁) - П 48/(6:20);
5. Максимальна твердість на певній відстані (точка A₁) -
П HRC/l = 60/10;
6. Максимальна твердість на різній відстані (точки B, A, A₁, B₁) -
П 48/6; П 42/10; П 60/10; П 48/20, відповідно.

Вуглецеві сталі при гартуванні з нагріванням до звичайно прийнятих температур і при охолодженні у воді прогартовуються наскрізь в деталях перерізом до 12 - 15 мм.

У процесі гартування при охолодженні сталі можливі наступні дефекти:

1. *Деформація і короблення* деталей, які відбуваються у результаті нерівномірного нагрівання та охолодження і зв'язаних з ними структурних та об'ємних перетворень, і виникнення внутрішніх напружень. Якщо, наприклад, деталь невеликого перерізу і великої довжини нагрівати тільки з одного боку, то вона згинається. Нагріта сторона деталі при цьому видовжується завдяки тепловому розширенню і стає опуклою, а протилежна – увігнутою.

2. *Гартівні тріщини* виникають при перегріві і великій швидкості охолодження через складну конструкцію деталей, наприклад, різкі переходи розмірів поверхонь, грубі риски, що залишилися після механічної обробки, гострі кути, тонкі стінки тощо. Перегрівання при

загартуванні робить структуру грубозернистою з блискучим зломом і погіршує механічні властивості сталі. Гартівні тріщини звичайно розташовуються в кутах деталей або інструмента і мають дугоподібний або звивистий вид. Тріщини, це непоправний брак.

3. *Зневуглецювання* відбувається, в основному, при нагріванні в електричних печах і рідких середовищах (соляних ваннах). Зневуглецювання інструмента у кілька разів знижує його стійкість.

4. *Низька твердість* найчастіше спостерігається при загартуванні інструмента. Причинами низької твердості є недогрівання, недостатня витримка та швидкість охолодження. Недогрівання виходить у тому випадку, якщо температура загартування була нижче критичної точки A_{C3} – для доевтектоїдних сталей і A_{C1} – заевтектоїдних сталей. При недогріві структура загартованої сталі складається з мартенситу та зерен фериту, що, як відомо, знижує твердість. Недогрів можна виправити відпалом, або високим відпуском при температурі 600–625°C з наступним гартуванням з оптимальної температури.

5. *М'які плями* – це ділянки на поверхні деталі або інструмента зі зниженою твердістю. Виникають при утворенні парової сорочки на поверхні деталі, що гартується, при охолодженні у воді. Парова сорочка має погану теплопровідність, у результаті чого швидкість охолодження на поверхні деталі є меншою критичної і як наслідок з'являються «м'які плями», тобто місця зі зниженою твердістю. М'які плями цілком усуваються при повторному гартуванні у підсоленій воді.

Для уникнення вищенаведених дефектів гартування потрібно нагрівати до відповідних температур та охолоджувати деталі рівномірно. При зануренні деталей та інструмента в гартівне середовище треба враховувати їх форму та розміри. Деталі, що мають товсті та тонкі частини, занурюють спочатку товстою частиною, довгі осьові (штоки, протяжки, свердла, мітчики тощо) – у вертикальному положенні, а тонкі плоскі (диски, відрізи фрези, пластинки тощо) – ребром. Щоб уникнути деформацій диски, плити, ножи, тощо гартують у спеціальних штампах за допомогою гідравлічного преса.

6.3. Відпуск вуглецевих сталей

Відпуск загартованої сталі є завершальною операцією її термічної обробки, яка здійснюється для зниження напружень, які виникають під час гартування, та твердості і підвищення в'язкості та пластичності, тобто для надання сталі потрібних механічних властивостей.

Основний вплив на властивості сталі після відпуску має температура та термін відпуску. Залежно від температури розрізняють три види відпуску.

Низькотемпературний (низький) *відпуск* здійснюють при нагріванні сталі до 150-250 °С протягом 1,5-3 годин. Під час низького відпуску тетрагональний мартенсит гартування перетворюється на мартенсит відпуску (кубічний), при цьому незначно зменшуються внутрішні напруження гартування, твердість і крихкість та зростає пластичність. Низькотемпературний відпуск застосовують як кінцеву термообробку для різальних і вимірювальних інструментів, а також для цементованих і поверхнево-загартованих виробів, умови роботи яких вимагають значної поверхневої твердості й високої зносостійкості.

Середньотемпературний (середній) *відпуск* здійснюють при температурі 300-450 °С для обробки деталей, що працюють в умовах тертя і динамічних навантажень (штампи, пружини, ресори). Структура сталі після середнього відпуску – троостит відпуску або троостито-мартенсит, твердість сталі 40-50 HRC. Це забезпечує високий поріг пружності, в'язкості та опір руйнуванню сталі.

Високотемпературний (високий) *відпуск* проводять при температурі 500-680°С протягом, як правило 1-2 год. Залежно від габаритів виробу тривалість високого відпуску може складати 1- 6 годин. При цьому відбувається збільшення розміру і сфероїдизація дисперсних карбідних включень, зростає феритне зерно і утворюється сорбіт відпуску. Така зміна структури приводить до зняття залишкових напружень, що виникають при гартуванні, збільшення пластичності та ударної в'язкості при збереженні задовільної міцності. При цьому створюється найкраще співвідношення міцності й в'язкості сталі. Тому термічну обробку, яка складається з гартування та високого відпуску, називають *поліпшенням або покращенням*.

Високий відпуск застосовують для обробки деталей з середньовуглецевих (0,3-0,5 %С) і спеціальних сталей, що працюють при підвищених і знакозмінних динамічних навантаженнях (вали, осі, елементи кріплення).

Технологія проведення відпуску складається з визначення температури та терміну відпуску, які вибирають виходячи з необхідних для деталей механічних властивостей, використовуючи діаграми залежності механічних властивостей сталей від температури та терміну відпуску, які отримують з літературних джерел або будують експериментально. Ці діаграми містять мінімальні та максимальні значення механічних властивостей після різних температур та часу витримки (рис. 6.58). Використовуючи дані наведені на діаграмах визначають час витримки та потрібну температуру відпуску для отримання певних механічних властивостей відповідно до вимогам.

У випадку коли діаграма залежності механічних властивостей певної сталі від температури та часу відпуску невідома параметри відпуску вибираються залежно від заданої твердості. У цьому випадку виріб гартується на максимальну твердість (температура гартування визначається відповідно до п. 6.2), а температура та термін відпуску змінюються таким чином, щоб твердість дорівнювала заданій. Приклад зміни твердості при відпуску загартованої вуглецевої сталі, що містить 0,8%С, наведено на рис. 6.59.

6.4. Термомеханічна обробка сталі

Термомеханічна обробка (ТМО) - це деформаційно-термічна обробка, що включає пластичну деформацію, яка завдяки створенню підвищеної щільності дефектів впливає на формування структури під час фазових перетворень.

Сутність ТМО зводиться до того, що перед або впродовж фазового перетворення здійснюють пластичну деформацію. Внаслідок цього під час гартування фазове перетворення відбувається в наклепаному або частково рекристалізованому стані. Підвищення міцності після ТМО пояснюють подрібненням зерен і блоків структури внаслідок його деформації та підвищенням щільності дислокацій у 3-4 рази порівняно зі звичайним гартуванням. Наступне гартування такої деформованої структури зумовлює утворення дрібних пластин мартенситу та зменшення напружень другого роду. Це позитивно впливає на пластичність і в'язкість сталей.

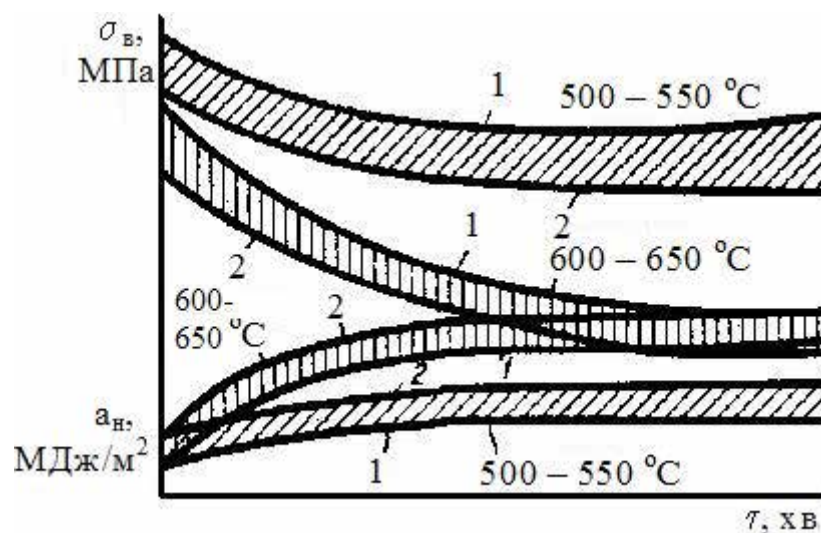


Рис. 6.58. Залежність механічних властивостей сталі від температури і витримки при відпуску: 1 - верхня межа; 2 - нижня межа за хімічним складом

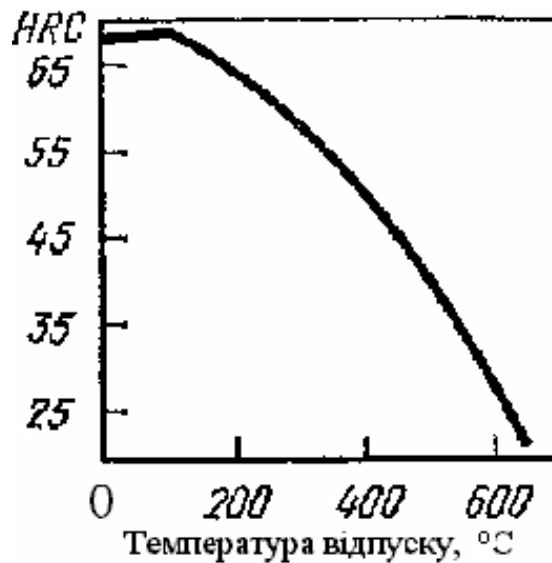


Рис. 6.59. Вплив температури відпуску на твердість загартованої вуглецевої сталі з 0,8 % С

Залежно від температури деформації розрізняють: високо- (ВТМО) і низькотемпературну (НТМО) термомеханічну обробку, а також ізоформінг.

Високотемпературна термомеханічна обробка (ВТМО) полягає у нагріванні сталі до температури, вище точки A_3 , витримуванні при цій температурі, пластичному деформуванні при температурах вище температури рекристалізації (T_p) та охолодженні зі швидкістю, що перевищує критичну $V_{кр}$ (рис. 6.60, а). Суть ВТМО полягає в тому, що після гарячої деформації та гартування одержують твердий розчин з перекристалізованою структурою та підвищеною кількістю дефектів внутрішньої будови (вільних дислокацій, границь зерен, субзерен).

При проведенні ВТМО потрібно: одержувати по завершенню деформації перекристалізовану структуру; запобігати можливій рекристалізації по закінченню гарячої деформації; досягати необхідного для старіння ступеня пересичення твердого розчину. Підвищення властивостей сталі після ВТМО відбувається внаслідок того, що мартенситне перетворення відбувається в сталі з певною субструктурою внаслідок деформації. Це дає можливість, наприклад, на сталі, яка вмістить 0,5 % С; 1% Cr; 4% Ni; 0.5% Мо, після нагрівання до 1050-1100 °С, деформації на 25-30 % при температурі 900-950 °С, гартування та низького відпуску досягти $\sigma_B = 2600 - 2700$ МПа, $\delta = 8 - 10$ %, КСЧ = 56 Дж/см².

Низькотемпературна термомеханічна обробка (НТМО) складається з нагрівання сталі до температури, вище точки A_3 (1100-

1150 °C); охолодження до температур нижче порога рекристалізації (T_p - температури стабільності аустеніту, яка нижче A_1 і вище M_p - 450-550 °C); пластичної деформації при цій температурі на 75-95%; охолодження (гартування) зі швидкістю, що забезпечує утворення мартенситу та низького відпуску при 150-200 °C (рис. 6.60, б).

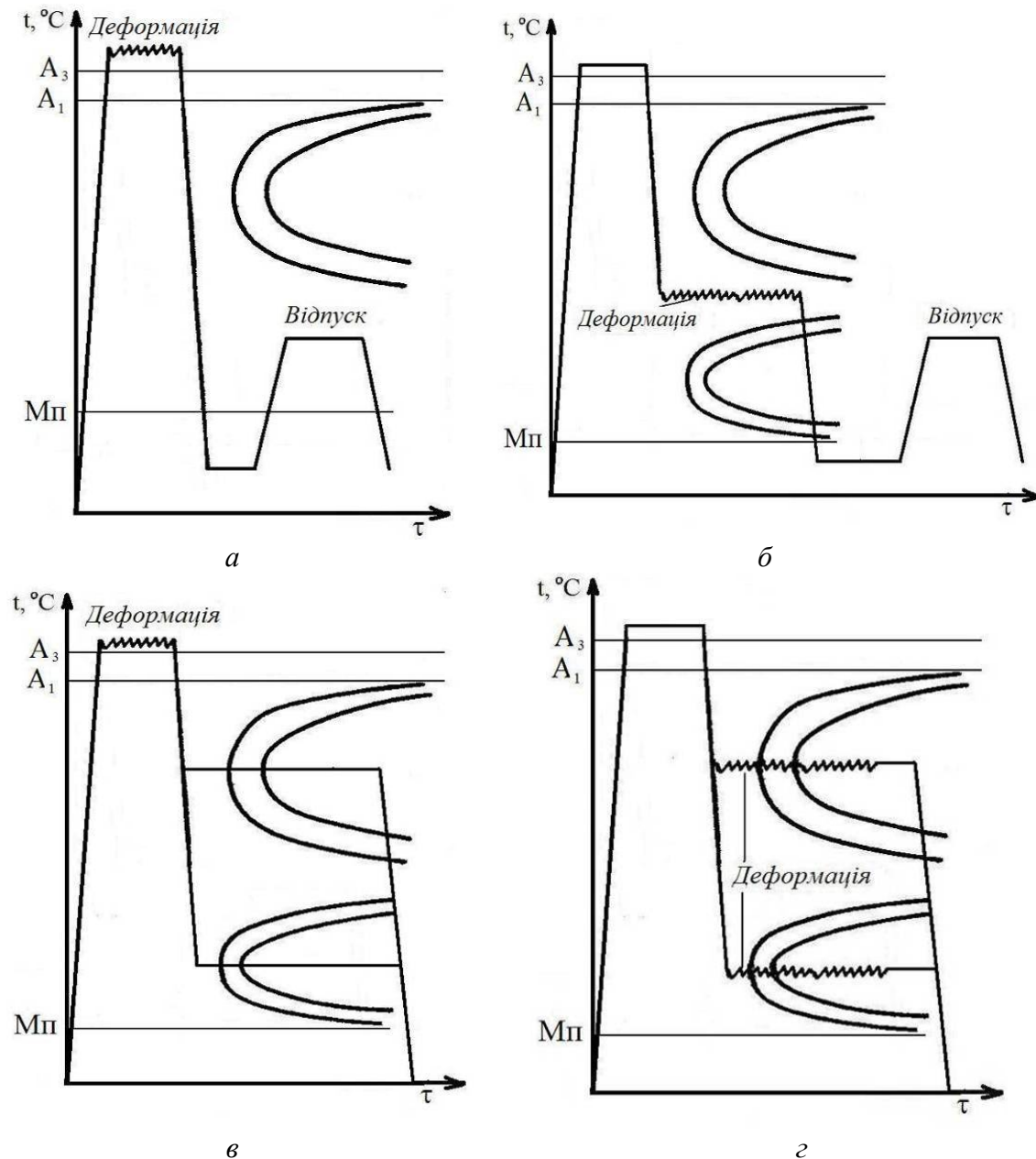


Рис. 6.60. Температурно-часові схеми режимів термомеханічної обробки:
а - ВТМО; б - НТМО; в – високотемпературний ізоформінг; г – низькотемпературний ізоформінг M_p - температура початку мартенситного перетворення.

Внаслідок такої обробки міцність σ_b підвищується до 2800-3000 МПа, пластичність δ - на 6-8 %, ударна в'язкість - у 1,5-2 рази порівняно зі звичайною термічною обробкою. Оскільки аустеніт піддають деформації у метастабільному стані, то у такий спосіб обробляють сталі зі значною стабільністю аустеніту в інтервалі температур деформування (у надмартенситній зоні). Іноді таку обробку за режимом НТМО називають *аусформінгом*.

Ізоформінг це термомеханічна обробка, за якої сталь нагрівають вище точки A_3 , охолоджують до температури максимуму на кривій ізотермічного розпаду аустеніту (рис. 6.60, в, г) та деформують не тільки перед початком розпаду, але й під час усього процесу перетворення метастабільного аустеніту на перліт.

ТМО відкриває можливості значного підвищення міцності й ударної в'язкості (у 1,5-2 рази) при незначному зниженні пластичності порівняно з властивостями аналогічної сталі після гартування та низького відпуску.

6.5. Термічна обробка чавунів.

Особливістю термічної обробки чавунів на відміну від сталі є необхідність врахування структурного стану та властивостей вихідного чавуну.

Основними видами термічної обробки сірого чавуну є: відпал; нормалізація; гартування (об'ємне, поверхневе) та відпуск.

Низькотемпературний відпал (500-600°C), або штучне старіння, протягом 1-8 год, здійснюють повільним нагріванням (70-100 °C/год), витримка з повільним охолодженням разом з піччю (20-50 °C/год) до 250 °C і далі – на повітрі. Застосовують його для зняття напружень, запобігання деформації й тріщиноутворення під час механічної обробки та експлуатації.

Термічну обробку високоміцного чавуну проводять для того, щоб зняти внутрішні напруження (на 80-90 %) виливків складної форми. Для цього їх повільно нагрівають до 500 °C, витримують за цієї температури 2-3 год і охолоджують з піччю до 200 °C, а далі - на повітрі.

Середньотемпературний відпал (680-750°C) застосовують для зменшення твердості, підвищення пластичності та ударної в'язкості, поліпшення оброблюваності. Залежно від потрібної структури тривалість відпалювання змінюють у межах 1-4 год.

Високотемпературний відпал (850-950 °C), протягом від 0,5 до 5,0 год, використовують для зменшення твердості та поліпшення

оброблюваності. Проводять шляхом повільного нагрівання і охолодження з піччю до 250 °С, далі - на повітрі.

Графітизуючий відпал. Під час графітизуючого відпалювання цементит у чавуні розпадається з утворенням фериту і графіту або перліту і графіту. Феритний ковкий чавун на зломі має темний колір, тому його іноді називають чорносердечним. Злом перлітного чавуну сірий і його іноді називають білосердечним.

Виливки чавуну зі структурновільним цементитом, для полегшення обробки їх різанням, піддають графітизуючому відпалюванню при 900-950 °С протягом 2-5 год з наступним охолодженням у печі.

Процес графітизуючого відпалювання складається з двох стадій, які наведені на рис. II.30. Перша стадія - рівномірне нагрівання до 930 - 1050 °С. За цієї температури відбувається графітизація надлишкового цементиту 10-15 год), потім чавун охолоджують з піччю до 700 – 760 °С зі швидкістю 70-100 °С/год.

Друга стадія - ізотермічна витримка у цьому інтервалі температур (протягом майже 30 год), після чого чавун охолоджують на повітрі. На цій стадії графітується цементит перліту. Остаточна структура після графітизуючого відпалювання складається з фериту та графіту у формі пластівців.

Перлітний ковкий чавун отримують у результаті неповного відпалювання: після першої стадії графітизації при 930 - 1050 °С чавун охолоджується з піччю, друга стадія графітизації не проводиться. Для підвищення в'язкості перлітний чавун піддають сфероїдизації при 700 – 760 °С, за якої отримують структури зернистого перліту.

Нормалізацію від 850 до 950°С застосовують для підвищення твердості та зносостійкості. Нормалізацію ковкого чавуну здійснюють нагріванням до 850-900°С з витриманням 1-1,5 год і наступним охолодженням на повітрі. Якщо нормалізовані вироби мають підвищену твердість, їх після цього піддають високому відпуску при 650-680°С протягом 1-2 год.

Нормалізацію від 900-950°С (витримання 2-3 год) застосовують для підвищення порога міцності й зносостійкості виливків відповідального призначення (колінчастих валів, коліс). Далі здійснюють відпуск при 550-600°С і охолодження з піччю.

Гартування у воді або оліві від 850 до 930 °С, з витриманням при нагріванні 0,5-3,0 год. використовують для підвищення твердості до 500 НВ, міцності та зносостійкості. Гартування ковкого чавуну здійснюють від 850 - 900 °С з охолодженням у оліві або воді, відпуск - залежно від потрібної твердості (у більшості випадків при 650-680

°C). Гартування можна здійснювати також після першої стадії графітизації при температурі 850-880 °C з наступним високим відпуском. Застосовують також режим поверхневого гартування.

Ізотермічне гартування чавуну, з утворенням переважно структури бейніту, складається з аустенітизації від 820 до 900 °C та витримуванням при цих температурах від 0,2 до 1,5 год і переохолодження аустеніту з наступним розпадом його в ізотермічних умовах в інтервалі температур від 250-300 до 450-500 °C.

Значне підвищення твердості та стійкості проти спрацювання забезпечується після нагрівання до 850-880 °C, витримування 30-45 хвилин, перенесення до ванни з температурою 300-350°C, витримування 60 хвилин і охолодження на повітрі.

Відпуск виробів із сірих чавунів застосовують для усунення термічних напружень, підвищення в'язкості та пластичності. При цьому температура відпуску становить від 250 до 600 °C, тривалість – від 1 до 3 годин залежно від потрібної твердості.

Глава 7. ПОВЕРХНЕВЕ ЗМІЦНЕННЯ

Головною метою поверхневого зміцнення деталей машин є отримання високої міцності та твердості на поверхні виробу в поєднанні з достатньо в'язкою серцевиною. Цього неможливо досягти при застосуванні об'ємного гартування деталі (зміцнення по всьому об'єму). При об'ємному гартуванні сталених деталей при високій твердості та міцності завжди буде ймовірність крихкого руйнування сталі. Підвищення температури відпуску загартованої деталі забезпечить збільшення в'язкості, але при цьому твердість та міцність помітно зменшаться.

Для ряду виробів у машинобудуванні (вали, осі, шестерні тощо) використовують різні методи поверхневого зміцнення, такі як поверхневе термічне гартування, хіміко-термічна обробка та зміцнення поверхні пластичним деформуванням, що забезпечують високу твердість та зносостійкість робочих поверхонь, зберігаючи при цьому в'язку серцевину виробу.

7.1. Поверхневе гартування

Поверхневе термічне гартування є сучасним та перспективним способом зміцнення деталей машин і здійснюється шляхом нагрівання та швидкого охолодження поверхневих шарів деталей. При цьому серцевина виробу після охолодження лишається незагартованою. Нагрівання поверхневих шарів деталей відбувається значно потужнішими джерелами теплової енергії, ніж при об'ємному гартуванні

Існують наступні методи нагрівання поверхні:

1. У розплавах металів, солей та в електролітах застосовують під час гартування невеликих заготовок простої геометричної форми;

2. Лазерним променем. Нагрівання лазерним променем до високих температур триває всього 10^{-2} - 10^{-3} с, після чого від нагрітої поверхневої ділянки малого об'єму дуже швидко відводиться тепло холодним металом і відбувається гартування. Лазерне випромінювання особливо ефективно для виробів зі складною поверхнею. Товщина зміцненого шару не перевищує 0,1-0,15 мм.

3. Полум'ям киснево-ацетиленового або газового пальника. Нагрівання поверхні під гартування відбувається газокисневими пальниками ацетиленом або природним газом (рис. 7.61). Услід за пальником пересувається пристрій з охолодною рідиною для швидкого охолодження поверхневого шару. Товщина загартованої зони становить 2-4 мм. Нагрівання полум'ям застосовують, як

правило, для габаритних виробів переважно у важкому машинобудуванні. Недолік методу – складність регулювання температури нагрівання.

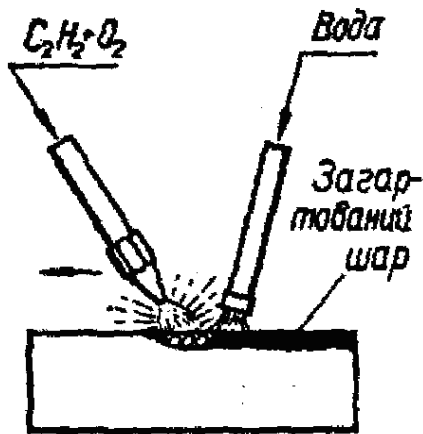


Рис. 7.61. Поверхнєве гартування за допомогою полум'я киснево-ацетиленового або газового палника

Поверхнєве термічне гартування сталей вигідно відрізняється від інших видів зміцнення деталей машин значно меншою тривалістю обробки. Із зростанням швидкості нагрівання температурний інтервал оптимального нагрівання зростає. Час нагрівання деталі при поверхневому гартуванні становить від часток до десятків секунд. Найбільш поширене використання в машинобудуванні, серед методів поверхневого

термічного гартування, отримала *обробка струмами високої частоти (СВЧ)*.

Поверхнєве гартування деталей струмами високої частоти (частота більш 60 Гц) проводять на спеціальних установках (рис. П.62). Струм високої частоти для індукційного нагрівання металу отримують за допомогою спеціальних високочастотних генераторів (лампових - 10^6 Гц, машинних від 500 до 15000 Гц).

Деталь розміщують у замкнутому контурі, який має назву індуктор (інша назва соленоїд) (рис. 7.62). Індуктор виготовляють з мідних трубок круглого або прямокутного перерізу, всередині яких безперервно циркулює вода, завдяки чому вони не нагріваються. Форма індуктора відповідає зовнішній формі виробу, при цьому необхідно дотримуватись постійної відстані між індуктором і поверхнею деталі.

При проходженні струму високої частоти по індуктору створюється магнітний потік, який наводить на поверхні деталі вихрові струми (струми Фуко). Оскільки вихрові струми концентруються у поверхневих шарах, то при їх проходженні відбувається нагрівання тільки поверхні деталі. В результаті цього, поверхня деталі нагрівається до температури, необхідної для гартування, а температура серцевини виробу практично не змінюється.

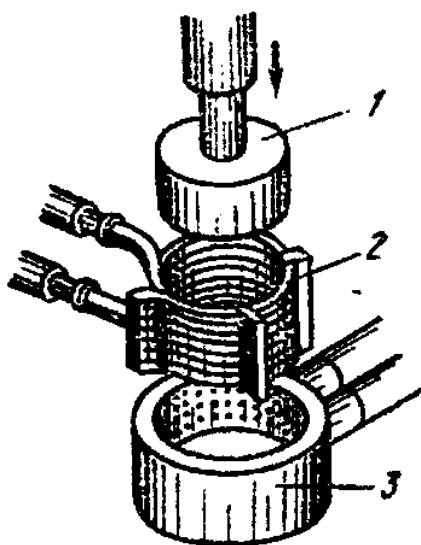


Рис. 7.62. Поверхнєве гартування струмами високої частоти: 1 - заготовка; 2 - індуктор; 3 - пристрій для охолодження (спрейер)

Кількість тепла, що утворюється на поверхні виробу, визначається за формулою:

$$Q = 0.24 \cdot I^2 \cdot R \cdot \tau,$$

де: I – сила струму, А; R – електроопір провідника, Ом; τ - термін нагрівання, секунд.

Особливістю індукційного нагрівання є те, що із збільшенням швидкості нагрівання підвищується інтервал температур гартування. Наприклад, якщо при об'ємному гартуванні вуглецевої сталі температурний інтервал становить 800-840°C, то при індукційному нагріванні він підвищується до 900 – 940 °C (рис. II.63).

Глибину прогрівання металу залежно від частоти струму визначають наступною залежністю:

$$\delta = 5030 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu \cdot f}},$$

де: ρ - питомий електроопір металу, Ом·см; μ - магнітна проникність середовища, Гс/Е; f - частота струму, Гц.

Тривалість нагрівання деталі СВЧ залежить від форми та розміру поперечного перерізу заготовки (табл. 7.9).

Таблиця 7.9. Тривалість нагрівання заготовок СВЧ

Форма виробу	Круг	Квадрат	Прямокутник
Тривалість нагрівання, с/мм поперечного перерізу	0,5...0,8	0,6...0,9	0,6...1,0

Потрібних глибини і температури нагрівання поверхнього шару досягають зміною частоти струму і швидкості переміщення індуктора або виробу (рис. 7.62).

Після нагрівання в індукторі деталь швидко переміщується в спеціальний пристрій (спрейер) 3 (рис. 7.62), де охолоджується водою, яка подається крізь внутрішні отвори, тобто на нагріту поверхню деталі розбризкується гартувальна рідина, найчастіше вода, або виріб скидається в гартівну ванну.

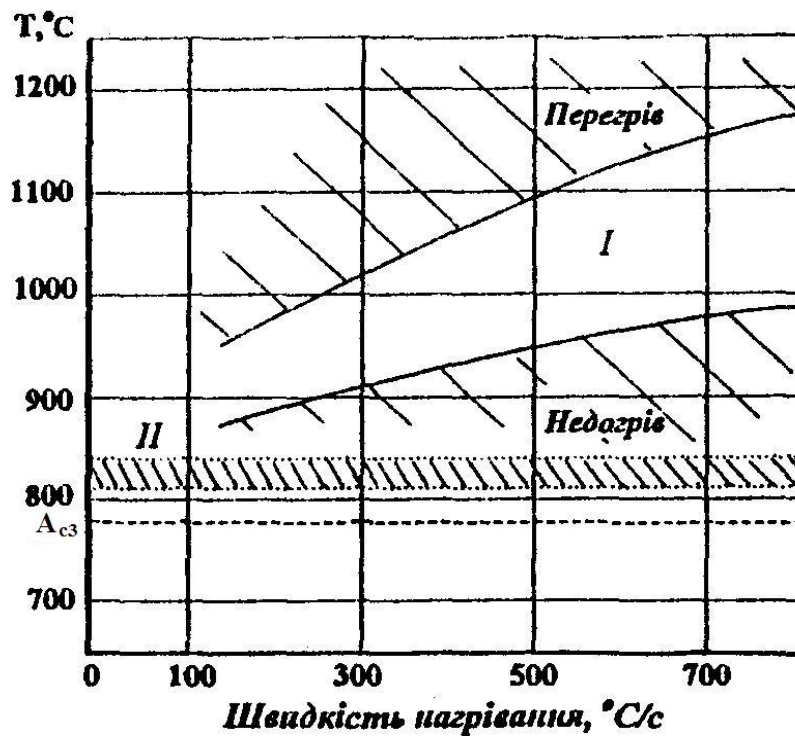


Рис. 7.63. Вплив швидкості нагрівання на вибір температури нагрівання сталі при гартуванні (I - нагрівання СВЧ, II - пічне нагрівання)

Зміна твердості по перерізу заготовки після гартування СВЧ приведена на рис. II.64.

Із збільшенням частоти струму глибина його проникнення в поверхню металу зменшується. Отже, змінюючи частоту струму (використовуючи той чи інший тип генератора), можна достатньо точно регулювати глибину загартованого шару сталюї деталі.

Найбільш доцільно застосовувати цей спосіб зміцнення для сталей з вмістом вуглецю не менше 0,4%.

При поверхневому гартуванні чавуну струмами високої частоти температуру нагрівання вибирають залежно від структури вихідного чавуну та умов роботи. Наприклад, для підвищення твердості до 55 HRC та стійкості проти спрацювання поверхню чавуну нагрівають до 840-950 °C. Для збільшення втомної міцності важконавантажених виробів використовують поверхневе гартування струмами високої частоти – 900-1100°C. Гартування ковкого чавуну застосовують після першої стадії графітизації при температурі 850-880 °C.

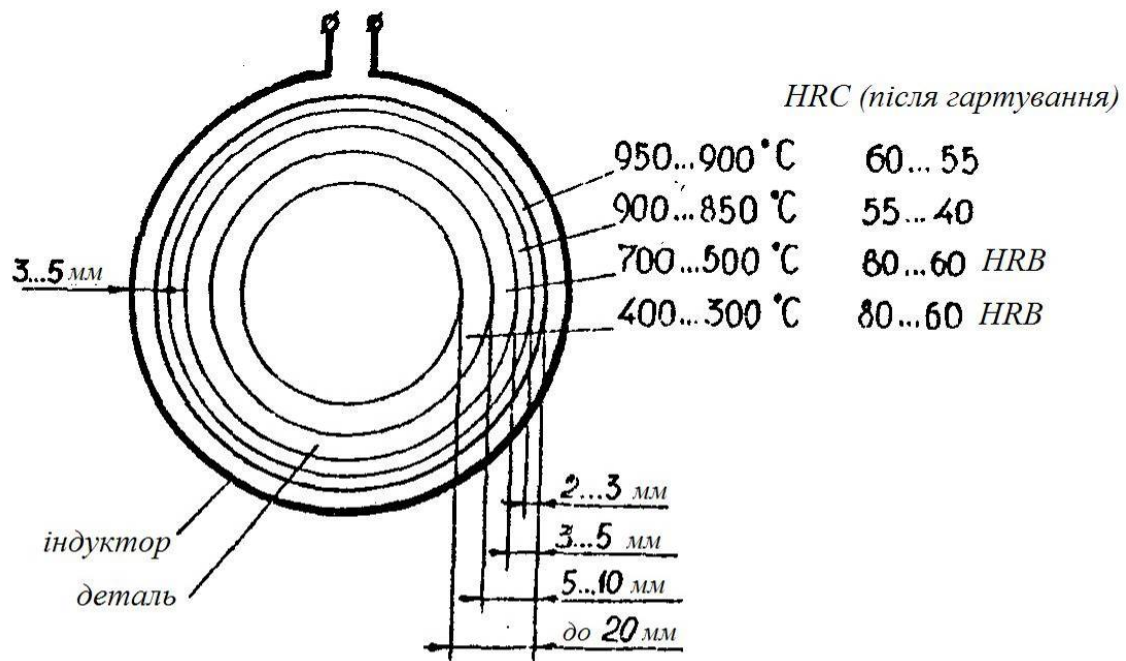


Рис. 7.64. Розподіл твердості по перерізу заготовки після гартування СВЧ

Перевагами методу поверхневого гартування СВЧ є висока продуктивність процесу, можливість регулювати та контролювати режими термічної обробки. Висока швидкість нагрівання забезпечує дрібнозернисту будову металу, що значно підвищує ударну в'язкість сплаву. Твердість поверхні деталі загартованої нагріванням СВЧ на декілька одиниць HRC вища, ніж при нагріванні іншими методами. Крім того, при прискореному нагріванні деталі не утворюється шар окалини і зберігається вихідна якість поверхні. Нагрівання СВЧ дозволяє проводити гартування окремих ділянок деталей - шийки колінчастих валів, кулачки розподільних валів, головки рейок, стінки циліндрів гільз тощо.

Недоліком поверхневого гартування сталей з нагріванням СВЧ є висока вартість індукційних установок та індукторів (для кожної деталі виготовляється свій індуктор), тому цей метод економічно доцільно використовувати тільки при масовому виробництві однотипних деталей простої форми. Можливі *дефекти обробки* струмами високої частоти або газовим полум'ям утворюються на поверхні деталей у вигляді дрібної сітки гартівних тріщин внаслідок охолодження занадто холодною водою або при перегріві.

7.2. Хіміко – термічна обробка сталі та чавуну

Хіміко-термічна обробка (ХТО), як і поверхнєве термічне гартування, є методом поверхневого зміцнення деталей машин. При нагріванні, витримці та охолодженні виробів у певному середовищі, в результаті взаємодії поверхні з оточуючою речовиною відбувається зміна хімічного та фазового складу і структури поверхневих шарів деталей.

У якості насичуючої речовини використовують твердий матеріал (твердофазне насичення в контейнері), газ (газофазне насичення в реторті) або рідину (рідкофазне насичення розплавами солей у ванні).

Зміцнення поверхонь деталей машин зумовлене утворенням в поверхневому шарі дуже твердих та міцних хімічних сполук, таких як карбіди, нітриди та ін. Ці сполуки мають високу корозійну-, жаро- та зносостійкість, що дозволяє використовувати таку обробку для підвищення роботоздатності виробів, які працюють в умовах корозії, окислення при високих температурах, зношування та ін.

На відміну від поверхневого гартування СВЧ, всі методи хіміко-термічної обробки є тривалими в часі та енергоємними процесами. Тривалість обробки пов'язана з перерозподілом (дифузією) насичуючих елементів (C, N, B, Si, Cr, Al та ін.) в поверхню металу, в якому дифузія не може проходити миттєво. Тому для активізації процесу насичення застосовують обробку при високих температурах.

Основними параметрами хіміко-термічної обробки є оточуюче виріб середовище, температура нагрівання та тривалість витримки при цій температурі. Незалежно від методу та матеріалу насичення, при хіміко-термічній обробці відбуваються три елементарні процеси:

1. *Дисоціація* - розпад молекул насичувального середовища та утворення активних атомів дифундуючого елемента. Ступінь розпаду молекул речовини (%) називається ступінню дисоціації.

2. *Адсорбція* - поглинання поверхнею металу активних атомів дифундуючого елемента. Цей процес протікає на границі розділу "середовище - поверхня деталі".

3. *Дифузія* - проникнення насичувального елемента всередину металу. Цей процес характеризується коефіцієнтом дифузії.

Коефіцієнт дифузії (D) чисельно дорівнює кількості речовини, що продифундувала через поверхню площею 1 см^2 за 1 с при перепаді концентрацій по обидва боки поверхні, рівній одиниці та має розмірність $\text{см}^2/\text{с}$.

Залежність D від температури виражено рівнянням Ареніуса:

$$D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}},$$

де A - коефіцієнт, що залежить від типу кристалічної ґратки; e - основа натурального логарифму; Q – енергія активації атомів елементу; R - газова стала; T - абсолютна температура.

Хіміко-термічна обробка за своєю фізичною природою є дифузійним процесом. Прискорити цей процес (скоротити тривалість обробки) можна за рахунок підвищення температури. Однак при цьому міцність і в'язкість поверхневих шарів значно знижуються.

Дифузія атомів насичувального елементу в металі-розчиннику не відбувається суцільним фронтом. Структура металу завжди впливає на дифузійні процеси при хіміко-термічній обробці, оскільки в реальних металах є ділянки для прискореної дифузії атомів, і перш за все це - границі зерен. Сучасні технології обробки передбачають використання структурного фактору. Наприклад, попередня термічна або механічна обробка сталі на дрібне зерно або поєднання процесу дифузії і спеціальної термообробки (термоциклювання) дозволяють скоротити тривалість насичення та підвищити експлуатаційні властивості сталі.

Основними видами хіміко-термічної обробки є *цементация, азотування, нітроцементация, ціанування та дифузійна металізація*.

Цементациєю називається процес насичення поверхні металу атомарним вуглецем при нагріванні, витримці та охолодженні у вуглецевому середовищі. Вміст вуглецю у цементованому шарі визначає межа його розчинності в аустеніті за даної температури (рис. 4.21. Лінія SE діаграми Fe – Fe₃C), але не повинен перевищувати 1,1 - 1,2%, щоб запобігти підвищеної крихкості цементованого шару.

Оскільки для цементації використовують низьковуглецеві сталі з вмістом вуглецю від 0,10 до 0,20 %, що дозволяє зберегти в'язку серцевину виробу, то при повільному охолодженні, у поверхневому (дифузійному) шарі заготовки формуються три грубозернисті структурні зони: зовнішня заевтектоїдна ($C > 0,8 \%$) з перліто-цементитною структурою, середня евтектоїдна ($C = 0,8 \%$) з перлітною і внутрішня, що межує із серцевиною – доевтектоїдна ($C < 0,8 \%$) з ферито-перлітною структурою (рис. 7.65).

Глибина цементованого шару звичайно досягає 1-3 мм, але може бути і більшою. Контрольним параметром якості цементації є ефективна товщина цементованого шару, яку вважають як відстань від поверхні деталі до половини зони, де структура складається з 50% перліту та 50% фериту.

Цементацию сталі проводять в газовому або в твердому вуглецевому середовищах, які мають назву карбюризатори. При призначенні режимів цементації (температура, час) враховують хімічний склад сталі, а також умови роботи деталі.

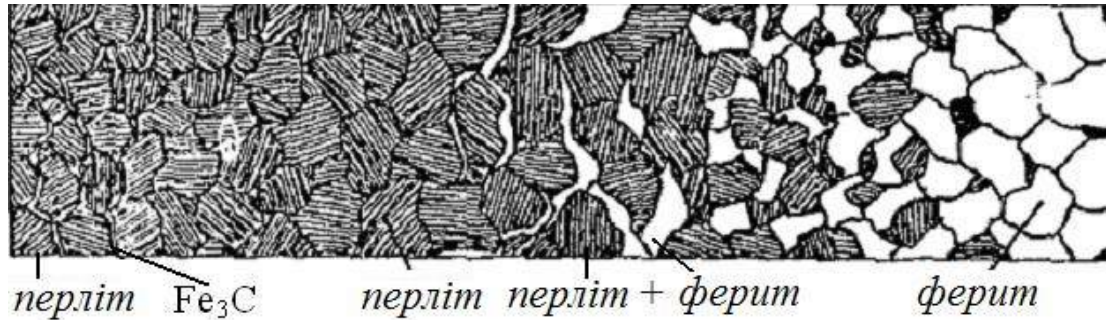
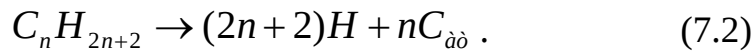
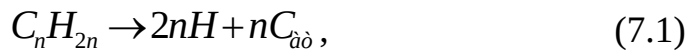


Рис. 7.65. Будова цементованого шару низьковуглецевої сталі.

При газовій цементації насичувальним середовищем є вуглеводи (CH_{2n+2}) – метан (CH_4), етан, пропан (C_3H_8), бутан тощо або оксид вуглецю (CO). Під дією високих температур ($900 - 950^\circ\text{C}$) відбувається дисоціація цих з'єднань та утворення активного атомарного вуглецю ($\text{C}_{\text{ат}}$):



Найпоширеніший спосіб *газової цементації* – з використанням метану та оксиду вуглецю, зводиться переважно до двох реакцій:

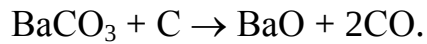


Атомарний вуглець, отриманий за реакціями 7.1-7.4, адсорбується на поверхні та дифундує вглиб виробу.

У серійному виробництві газову цементацію проводять в шахтних муфельних печах серії Ц (Ц-35Б, Ц-60Б, Ц-75Б, Ц-105Б) з робочою температурою до 950°C . Швидкість газової цементації становить $0,12 - 0,15$ мм/год.

При твердій цементації насичення проводять у закритих контейнерах, наповнених деревним вугіллям. Для підвищення активності

карбюризатора додають вуглекислі солі: BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 (поташ) в кількості 10 - 30% від маси вугілля. При температурі процесу насичення 900-950°C утворюється окис вуглецю, який дисоціює за відповідною реакцією. Додатки вуглекислих солей активізують карбюризатор, завдяки чому відбувається збагачення атмосфери оксидами вуглецю в цементацийному ящику:



Швидкість твердої цементації при температурі 950°C становить 0,1мм/год. Попередньо тривалість цементації визначають за необхідною товщиною цементованого (дифузійного) шару, використовуючи графіки (рис. 7.66).

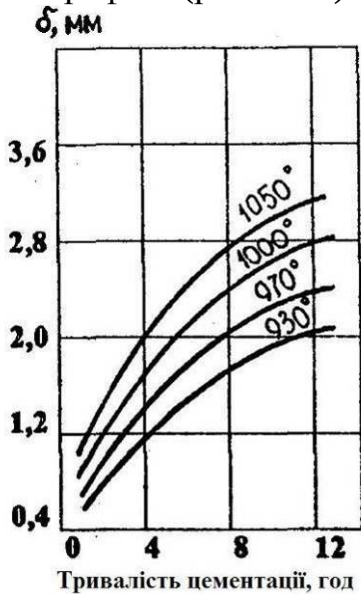


Рис. 7.66. Вплив температури та тривалості обробки на глибину цементації сталі

Більш надійним методом визначення глибини цементованого шару є проміжний контроль зразка-свідка, який обробляється разом з деталлю. Це дозволяє коректувати режими цементації в процесі обробки деталі.

У результаті цементації структура поверхневого шару різко відрізняється від серцевини виробу (рис. 7.65). Ця різниця викликана різним вмістом вуглецю по поперечному перерізу деталі (0,9 - 1,1% на поверхні та 0,18 - 0,25% у серцевині деталі - "вихідна концентрація").

У перехідній зоні вміст вуглецю змінюється від 0,35 до 0,8%. Підвищення вмісту вуглецю в поверхневому шарі, порівняно з серцевиною, викликає зміни твердості за перерізом деталі. Однак, для забезпечення поверхневого зміцнення виробів недостатньо однієї цементації. Суттєве підвищення твердості цементованого шару до HRC 60-62, а також міцності та зносостійкості поверхонь досягається наступним гартуванням з низьким відпуском при температурі 160 - 180°C (рис. 7.67). Цементацію вважають якісною, якщо ефективна глибина цементації становить від 0,5 до 2,0 мм при твердості не нижче HRC 50.

Кінцеві властивості цементованих виробів досягаються у результаті термічної обробки після цементації (рис. 7.68).

Метою термообробки цементованого сплаву є зміцнення поверхні з одночасним подрібненням зерна й одержанням в'язкої серцевини.

Залежно від призначення деталі застосовують різні варіанти термічної обробки після цементації (рис. 7.68).

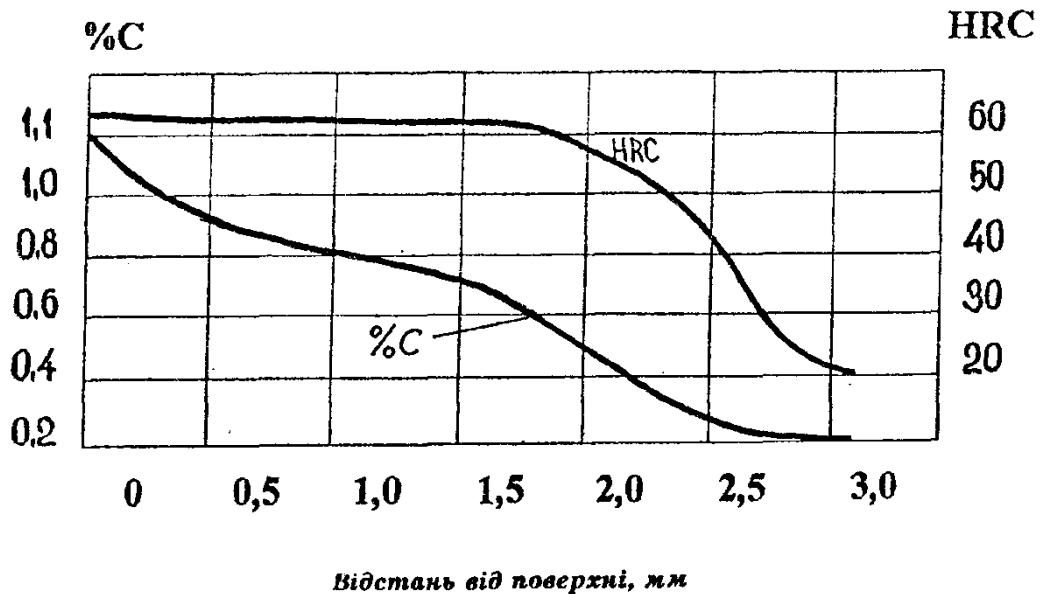


Рис. 7.67. Зміна твердості та вмісту вуглецю по глибині цементованого шару

Менш відповідальні деталі піддають загартуванню безпосередньо з цементаційним нагріванням і наступним низьким відпуском (рис. 7.68, а). Велике зерно аустеніту, що виросло в результаті тривалої цементації, дає грубокристалічний мартенсит відпуску в поверхневому шарі та грубозернисту ферито-перлітну структуру у серцевині деталі. Ці недоліки усуваються при використанні спадководрібнозернистих сталей, застосуванні газової цементації, що скорочує час перебування сталі при високій температурі. Використання підстужування при загартуванні до 750–800 °С знижує внутрішні напруження, а обробка холодом зменшує кількість залишкового аустеніту в цементованому шарі.

При більш високих вимогах до структури деталей після цементації їх піддають охолодженню на повітрі, однократному загартуванню з нагріванням вище A_{c3} і низькому відпуску (рис. 7.68, б). При цьому в серцевині та на поверхні деталі відбувається перекристалізація та подрібнення зерна, а у поверхневому високовуглецевому

шарі - деяке перегрівання, тому що оптимальне гартівне нагрівання заевтектоїдних сталей – це нагрівання вище A_{c1} , але нижче A_{cm} .

Особливо відповідальні деталі після цементації піддають подвійному гартуванню з низьким відпуском (рис. П.68, в). При першому гартуванні при температурі на $30-50^{\circ}\text{C}$ вищій A_{c3} відбувається перекристалізація серцевини деталі з утворенням дрібного аустенітного зерна, що забезпечує дрібнозернистість продуктів розпаду. Одночасно при цьому сітка цементиту в поверхневому шарі розчиняється.

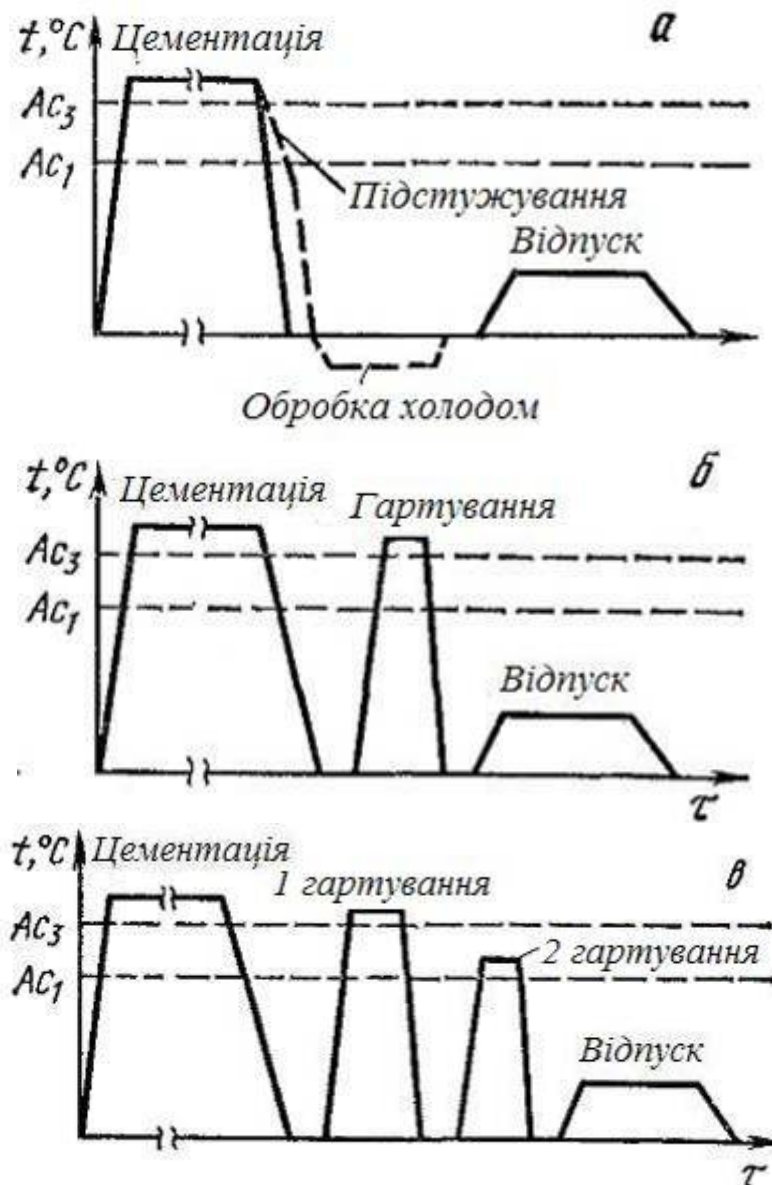


Рис. 7.68. Режими термічної обробки після цементації сталі

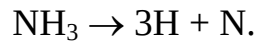
При нагріванні до $760-800^{\circ}\text{C}$ під друге гартування мартенсит, отриманий після першого гартування, відпускають, і при цьому утворюються глобулярні карбіди, що збільшують твердість

поверхневого заевтектоїдного шару. Крім того, при другому загартуванні при температурі вище A_{c1} на 30–50 °C забезпечується дрібне зерно в поверхневому шарі.

Після такої термообробки поверхневий заевтектоїдний шар матиме структуру відпущеного мартенситу з включеннями глобул ярних карбідів. Структура серцевини визначається хімічним складом сталі. При цементації вуглецевої сталі через низьку прогартованість серцевина має ферито-перлітну структуру.

Твердість серцевини після гартування різних цементованих сталей становить HRC 20 - 40.

Азотуванням називається процес дифузійного насичення поверхонь деталей атомарним азотом у середовищі аміаку. При нагріванні відбувається дисоціація молекули аміаку з утворенням атомарного азоту:

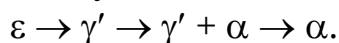


Відповідно до діаграми стану Fe-N розчинність азоту в залізі невелика і становить 0,1% при 590°C та 0,004% при кімнатній температурі. При температурі менш 590°C формується α - фаза, тобто розчин азоту в альфа - залізі, при температурі більш 590°C формується γ - фаза, тобто розчин азоту в гамма - залізі. Максимальна розчинність азоту в γ - фазі складає 2,8%.

Підвищення вмісту азоту в поверхневому шарі призводить до утворення γ' - фази, тобто твердого розчину азоту на базі сполуки Fe_4N , який містить азоту від 5,7 до 6,7%. При подальшому збільшенні азоту, відповідно, більш 6,1% при 680°C і 8,15% при 300°C, формується ε - фаза, тобто твердий розчин азоту на базі сполуки Fe_2N , який містить азоту від 4,6 до 11,0%.

При температурі 590°C відбувається евтектоїдне перетворення γ - фази на γ' та α - фази.

Якщо насичення азотом проводити при температурі вище евтектоїдної (590° C), то після повільного охолодження послідовність структур поверхневого азотованого шару, при збільшенні відстані від поверхні, буде змінюватися у наступній послідовності (рис. 7.69):



У результаті азотування досягається висока твердість (1100-1200 HV) (при цементації 900 HV), а також зносостійкість та корозійна стійкість поверхонь сталених деталей. Азотування звичайно проводять при температурах 500 - 600°C на глибину від 0,3 до 0,8 мм.

Швидкість росту нітридних фаз складає від 0,01 до 0,017 мм/год, тому тривалість процесу азотування становить від 18 до 80 год.

При температурах насичення нижче евтектоїдної, азотований шар складається з ε -, γ' - та α - фаз (рис. 7.70).

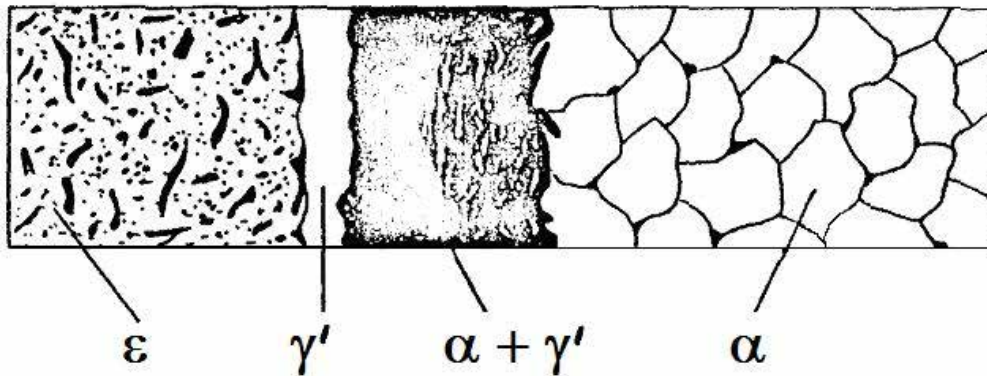


Рис. 7.69. Будова шару заліза азотованого при температурі більше 590° С

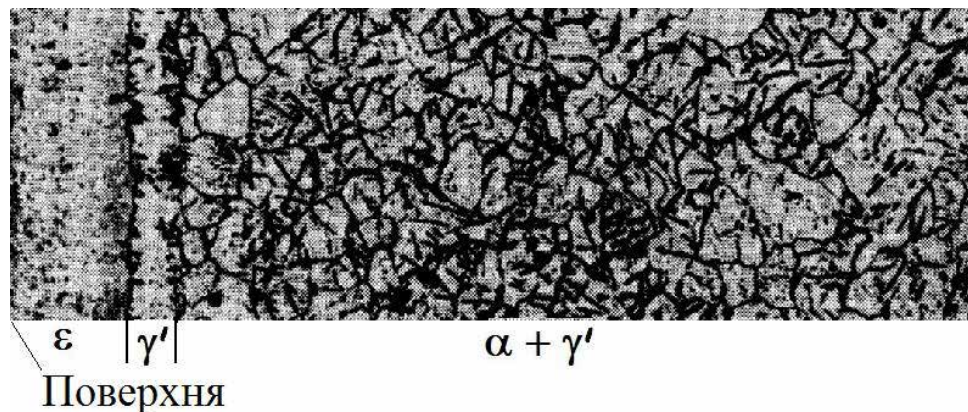


Рис. 7.70. Будова шару заліза азотованого при температурі 550° С

Існує два різновиди азотування – для підвищення поверхневої твердості й зносостійкості та для підвищення корозійної стійкості.

Щоб підвищити поверхневу твердість й зносостійкість, процес ведуть одноступінчасто при температурі 500-520°С, а для прискорення процесу інколи проводять двоступінчасте азотування – спочатку при температурі 500-520 °С, а згодом при 560-600 °С.

Серцевина азотованих деталей повинно мати підвищену міцність і пластичність, для чого їх попередньо гартують і відпускають при температурі, вищій за температуру азотування, як правило при 600-675 °С. Тому структура сорбіту, що утворилась в процесі термообробки, не змінюється під час азотування. Підвищена міцність

серцевини запобігає проламуванню тонкого й крихкого азотованого шару під дією високого тиску, а високі залишкові стискаючі напруження в азотованому шарі підвищують границю витривалості, як гладених, так і надрізаних деталей.

Азотування для підвищення поверхневої твердості й зносостійкості застосовують при виготовленні таких відповідальних виробів, як вимірний інструмент, гільзи циліндрів двигунів і насосів, зубчасті колеса, колінчасті вали, пресформи для лиття під тиском і штампи.

Для підвищення корозійної стійкості вуглецеві сталі азотують при температурі 650-700°C. Висока температура дозволяє скоротити процес до кількох годин. Тут не потрібна велика глибина азотування, а твердість не має істотного значення, тому тривалість азотування становить від 15 хв до 10 год. На поверхні виробів утворюється тонкий шар (0,01-0,03 мм) ϵ -фази високої корозійної стійкості.

Враховуючи те, що температура насичення поверхні сталі азотом нижче температури евтектоїдного перетворення (727°C), азотування проводять після гартування та високого відпуску, температура якого, для уникнення короблення, повинна бути на 20-40°C вище температури азотування.

Для азотування чавунів використовують переважно сірі чавуни з хромом, нікелем, молібденом та іншими нітридоутворюючими елементами, а також високоміцний чавун. Перед азотуванням сірі чавуни відпалюють при 950 - 1000 °C протягом 4-12 годин для розпаду цементиту. Для надання металевій основі після відпалу високих механічних властивостей чавун гартують від 800-850 °C у оливі з короткочасним відпуском при 600 °C.

Азотування чавунів роблять при нагріванні виробів до температур 550 - 580 °C, витримки від 50 до 70 годин і охолодженні з піччю. При цьому відбувається підвищення твердості (до 600-1000 НВ), зносостійкості та корозійної стійкості в газовому середовищі.

Для деяких деталей азотування використовується як фінішна операція. Для прецизійних деталей після азотування додатково використовують шліфування або доводку.

Переваги азотування порівняно з цементацією наступні:

- вища твердість і зносостійкість поверхневого шару;
- властивості зберігаються до температур 450-500 °C проти 200-225 °C після цементації.

Головний недолік азотування - велика тривалість процесу.

Нітроцементацією називається процес одночасного дифузійного насичення поверхневих шарів сталі атомарним вуглецем та

азотом в газовому середовищі. Нітроцементацию здійснюють у суміші науглецьовувального газу й аміаку при температурах від 700 до 860 °С протягом від 2 до 15 год. Одночасне насичення сталі вуглецем та азотом дозволяє скоротити тривалість дифузійної обробки, порівняно з цементациєю та азотуванням, внаслідок прискорення дифузії вуглецю.

При низькотемпературній нітроцементациї в інтервалі від 700 до 750 °С та високому азотному потенціалі атмосфери на поверхні виробу утворюється ϵ - фаза, за формулою $\text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$, під нею розташовується аустеніт, збагачений азотом, який при гартуванні часткове перетворюється в мартенсит. Такий процес застосовують для отримання тонких зміцнених шарів товщиною від 0,1 до 0,15 мм при виготовленні виробів, схильних до короблення.

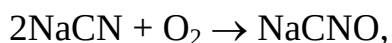
Найбільш частіше процес нітроцементациї проводять в інтервалі температур від 840 до 860 °С. У цьому випадку шар нітридів відсутній.

Після нітроцементациї деталі гартують в оливі та, для зменшення деформацій, піддають низькотемпературному відпуску в оливі, при 180-200 °С. В разі наявності великої кількості залишкового аустеніту деталі після гартування обробляють холодом.

Порівняно з цементациєю нітроцементация має такі переваги: низька температура процесу та скорочений на 50-60% виробничий цикл; менші деформації і короблення виробів, а також зерна сталей; підвищені корозійна та зносостійкість деталей, окрім того нітроцементация дешевша й безпечніша.

Нітроцементацию широко застосовують в автомобільній промисловості для поверхневого зміцнення зубчастих коліс і валів.

Ціанування є одночасне насичення поверхневих шарів металів атомарним вуглецем та азотом в розплавах, що містять ціаністі солі NaCN або KCN , або в газовому середовищі, що складається із суміші CH_4 і NH_3 . Назва процесу пов'язана з використанням ціаністих солей, тобто таких, що містять групу "CN". Ціаністі солі, наприклад NaCN при нагріванні окислюються киснем повітря, в результаті чого проходять наступні реакції:



Таким чином, в результаті окислення та дисоціації, утворюються атомарний вуглець та азот, які одночасно дифундують в поверхню деталей і, в залежності від температури та часу, можуть розповсюджуватися на глибину від 0,1 до 1,0 мм (рис. 7.71). Особливістю ціанування є те, що при збільшенні температури обробки вміст вуглецю в поверхневому шарі зростає, а азоту зменшується (рис. 7.72).

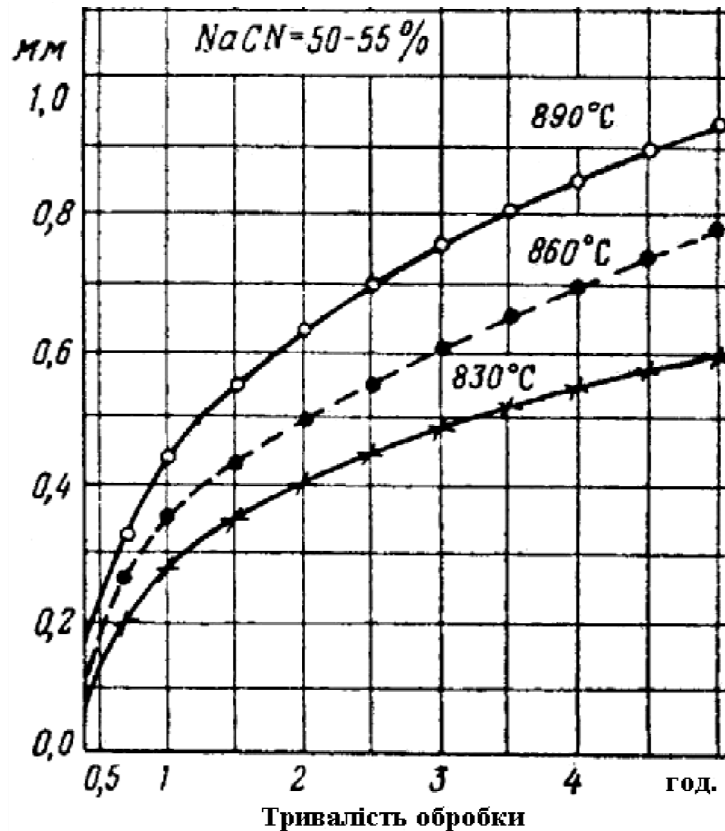


Рис. 7.71. Вплив температури ціанування на вміст вуглецю та азоту в поверхневому шарі

У результаті ціанування поверхневий шар деталі складається з карбонітридів $\text{Fe}_2(\text{N},\text{C})$ або $\text{Fe}_3(\text{N},\text{C})$, а під ним розташовується аустеніт, збагачений азотом, який при наступному гартуванні частково перетворюється у мартенсит.

В залежності від температури розрізняють низькотемпературне, середньотемпературне та високотемпературне ціанування.

Низькотемпературне ціанування відбувається при температурах 500–600°C, тривалістю від 10 до 30 хв. У результаті цього утворюється тонкий поверхневий шар товщиною від 0,01 до 0,04 мм з твердістю HV 1000 - 1100. Після низькотемпературного ціанування термічна обробка не проводиться. Низькотемпературному ціануванню

звичайно піддають остаточно виготовлений і заточений різальний інструмент з метою підвищення його зносостійкості.

Середньотемпературне ціанування відбувається при температурах 820 - 860°C, тривалістю від 30 до 60 хв. з охолодженням у ціанистій ванні. Після гартування виконується низький відпуск в інтервалі температур від 180 до 200°C. Твердість після термічної обробки 58-62 HRC.

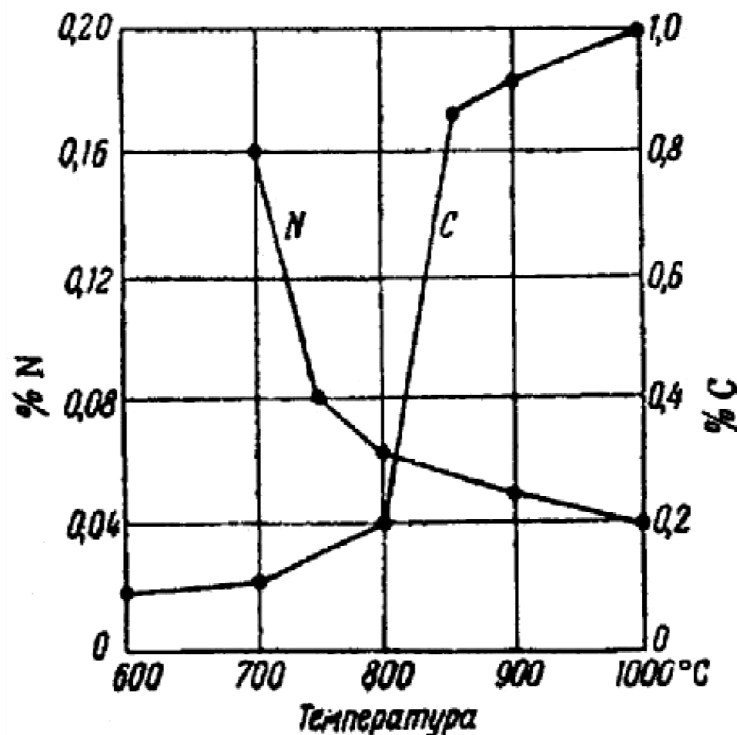


Рис. 7.72. Вплив температури ціанування на вміст вуглецю та азоту в поверхневому шарі

Високотемпературне ціанування відбувається при температурах 920-960°C на глибину 0,5–2,0 мм протягом 1,5-10 год. і низькому відпуску. Застосовується для виробів з конструкційної сталі з метою підвищення їх поверхневої твердості, зносостійкості та межі витривалості. Після високотемпературного ціанування деталі піддають загартуванню, з повторного нагріву, та низькому відпуску при температурах 180 – 200 °C. Твердість після термообробки становить HRC 59–62.

Перевагами ціанування є те, що після цієї обробки поверхневий шар деталі володіє більш високими зносостійкістю, корозійною стійкістю та підвищеною втомлюваною міцністю, ніж після цементації. У ваннах можна піддавати ціануванню дрібні деталі, наприклад деталі

годинникових механізмів, для яких достатнє одержання шару невеликої товщини.

Недоліками ціанування є висока вартість процесу та токсичність ціаністих солей, тому ціанування проводять у спеціально виділених гарно вентильованих приміщеннях, у яких строго дотримуються правил техніки безпеки.

Дифузійна металізація це процес, під час якого відбувається насичення поверхні виробів різними металами (алюмінієм, кремнієм, хромом тощо) у твердих, рідких або газоподібних середовищах з метою підвищення міцності, стійкості проти окислення, корозії та зношування звичайних вуглецевих сталей.

Відповідно середовища металізацію розрізняють, як твердофазну, рідкофазну та газофазну. Середовищами, за допомогою яких відбувається металізація, при твердофазній металізації є сплави заліза з високим вмістом хрому, алюмінію, кремнію та ін., феросплави з добавками хлористого амонію (NH_4Cl); при рідкофазній металізації - розчини металів або їх солей; при газофазній металізації - хлориди металів.

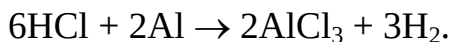
При твердофазній металізації вироби упаковують у контейнер, куди додають порошок металу або його феросплав, нейтральний порошок (глинозем, шамот), що запобігає спіканню, і хлористий амоній NH_4Cl . Під час нагрівання в контейнері відбувається реакція



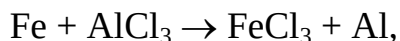
Внаслідок реакції металу з HCl утворюються летючі сполуки хлору з металом (AlCl_3 , CrCl_2 , SiCl_4 тощо), які дисоціюють з утворенням вільних атомів насичувального елемента та їх подальшою адсорбцією на поверхню виробів і дифузією вглиб.

Основними видами дифузійної металізації є:

1. *Алітування* це насичення виробів алюмінієм з метою підвищення жаростійкості. Алітують сталі з 0,1-0,2 % С найчастіше в порошковій суміші з фєроалюмінієм, хлористого амонію й оксиду алюмінію при температурі 950-1150 °С протягом 3-12 год. У контейнері відбувається реакція:



На поверхні виробу газоподібний хлорид алюмінію AlCl_3 , взаємодіючи з залізом, виділяє вільні атоми алюмінію



які адсорбуються поверхнею виробу й дифундують у його глибину, утворюючи твердий розчин алюмінію в залізі. У результаті утворюється дифузійний шар завтовшки 0,2-0,5 мм. У присутності кисню на поверхні алітованого виробу формується щільна плівка оксиду алюмінію Al_2O_3 , яка захищає виріб від взаємодії з середовищем до температури 900 °С.

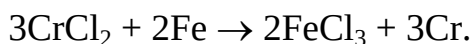
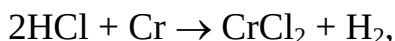
Під час рідинного алітування вироби занурюють у рідкий алюміній й витримують там протягом 45-90 хв при температурі 750-800 °С. У результаті отримують дифузійний шар завтовшки 0,2-0,35 мм.

Алітування чавуну здійснюють для підвищення жаростійкості.

Найбільш поширене алітування чавуну в порошкових сумішах фероалюмінію при повільному нагріванні до 950-1050 °С, витримки протягом 2-6 год. та охолодженні з піччю або на повітрі.

Застосовують алітування для покриття чохлів термопар, клапанів та інших деталей, що працюють при підвищених температурах.

2. *Хромування*—дифузійне насичення хромом поверхні виробів з метою підвищення жаростійкості до 800°С, корозійної стійкості (у воді, морській воді й азотній кислоті) і поверхневої твердості. Насичення ведуть у порошкових сумішах із ферохрому (або хрому) та хлористого амонію за наступними реакціями:



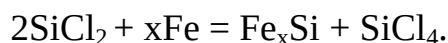
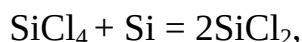
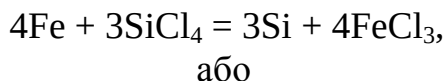
Підвищенню поверхневої твердості до 1200- 1300 МПа сприяє вуглець у сталі, який у кількості понад 0,3 % утворює карбіди $(Fe,Cr)_{23}C_6$ і $(Fe,Cr)_7C_3$.

Хромування сталі відбувається при температурах від 1000 до 1050 °С, протягом від 6 до 12 год., на глибину дифузійного шару від 0,2 до 0,25 мм. Застосовують хромування для виробів, що працюють в агресивних середовищах і в умовах зношування (пароводяна арматура, клапани, патрубки).

Чавун хромують у твердому або газовому середовищах, протягом, відповідно, від 10 до 12 і від 5 до 6 год. Це забезпечує підвищення твердості поверхні, жаростійкості та корозійної стійкості чавунів.

Силіціювання, тобто насичення кремнієм, додає високу стійкість у соляній, сірчаній та азотній кислотах і застосовується для деталей хімічної та нафтової промисловості. При твердій і газовій металізації насичення відбувається за допомогою летючих з'єднань хлору з

металом SiCl_4 , що при температурах від 1000 до 1100°C вступають в обмінну реакцію з залізом з утворенням активного кремнію, що дифундує з поверхні вглиб:



Товщина шару, після витримки 2-3 год, коливається в межах від 0,3 до 1,0 мм.

Силіціювання, у твердих або газових середовищах, застосовують для підвищення твердості поверхні та стійкості у кислотах виробів з ковкого і сірого чавунів. Для отримання шару завтовшки від 0,5 до 0,8 мм, на виливках ковкого чавуну, потрібна тривалість насичення від 20 до 25 год., при температурах від 1000 до 1100 °С. За цей же час на виливках сірого чавуну утворюється шар завтовшки 0,1 мм. Найкращі результати при силіціюванні одержують на ковких чавунах, задовільні – на сірих.

Борування, тобто насичення поверхні бором, додає поверхневому шарові винятково високу твердість від 1800 до 2000 HV, зносостійкість і стійкість проти корозії в різних середовищах внаслідок формування боридів FeB , Fe_2B . Борування виконують, як у твердому, так і рідкому середовищах. При твердофазному насиченні протягом 15 год. при температурах від 850 до 1050 °С, формується товщина боридного шару від 0,25 до 0,35 мм. Рідкофазне борування проводять при електролізі розплавлених солей, наприклад бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, коли сталева деталь є катодом. При температурі близько 850 °С і витримці 2–5 год. на поверхні утворюється твердий борид заліза з товщиною шару до 0,1–0,2 мм.

7.3. Зміцнення поверхні пластичним деформуванням

Відомо (рис.7.73 та 7.74), що пластична деформація, при навантаженнях, у межах від границі текучості до міцності, призводить до підвищення міцності, тобто *наклепу*. Водночас знижується пластичність та в'язкість. Наклеп іноді називають нагартовкою, механічним або деформаційним зміцненням.

За значного ступеня деформування (відношення зміни розміру при деформуванні до початкового розміру виробу у відсотках)

міцність та твердість підвищуються в 1,5 - 3 рази (рис. 7.73), з одночасним зниженням пластичності і в'язкості в 3-5 разів.

Зміцнення при наклепуванні пояснюється істотним підвищенням щільності вакансій і дислокацій, дроблення зерен і блоків (рис. 7.74). Щільність дислокацій після холодної деформації збільшується на кілька порядків порівняно з відпаленим металом, складаючи 10^{11} - 10^{12} см⁻². З ростом щільності дислокацій, недосконалостей кристалічної будови та кількості зерен утрудняється вільне переміщення дислокацій, що сприяє зміцненню металу при наклепуванні.

Одночасно в результаті пластичної деформації істотно змінюються фізико-хімічні властивості металу.

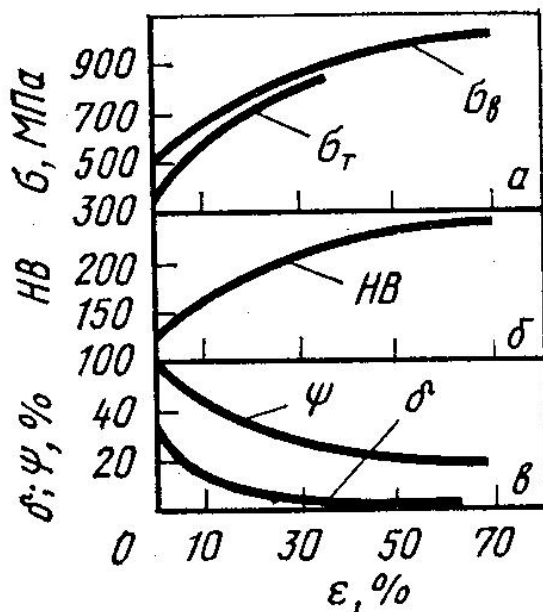


Рис. 7.73. Вплив ступеня пластичного деформування (ϵ) на механічні властивості низьковуглецевої сталі: а - σ_b , σ_t - межа міцності та текучості; б - НВ - твердість; в - δ , ψ - відносне видовження та звуження.

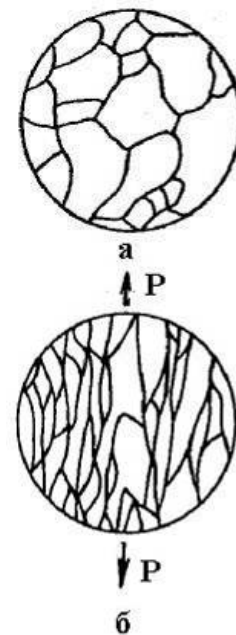


Рис. 7.74. Вплив пластичного деформування на розмір зерна металу: а, б - до та після деформації. Р - сила та напрям її дії.

Наклепаний метал має меншу щільність, більш високий електроопір, меншу теплопровідність, стійкість проти корозії. Ріст кількості дефектів кристалічної будови і виникнення внутрішніх напружень у результаті наклепу призводять до того, що вільна енергія металу росте і він приходить у нерівноважний, хиткий стан. Тривала витримка при кімнатній температурі або нагрівання сприяють переходові металу в більш стійкий структурний стан.

Явище наклепу використовують для підвищення втомлювальної міцності виробів, не змінюючи матеріал і режими термічної обробки. Наприклад, при шротострумінній обробці на поверхню деталей зі спеціальних дробометів з великою швидкістю спрямовують потік сталевого або рідше чавунного шроту діаметром 0,5-1,5 мм. Удари шроту викликають пластичну деформацію поверхневого шару на глибину до 0,7 мм, внаслідок чого він стає більш твердим, у ньому створюються залишкові напруження стискування і тим самим підвищується втомлювальна міцність. Якщо в поверхневому шарі присутній залишковий аустеніт, то завдяки наклепу відбувається його фазове перетворення з утворенням мартенситу, що додатково збільшує твердість і зносостійкість. Завдяки шротоструменевій обробці згладжуються дрібні поверхневі дефекти, що є концентраторами напружень.

Шротоструменевій обробці піддають поверхню ресор і пружин, зубчастих коліс, ланок гусениць, гільз і поршнів. В наслідок цього границя міцності ресор збільшується в 1,5 рази й у кілька разів зростає їх довговічність.

Іншим методом застосування наклепу є обкатування роликами, яке роблять за допомогою спеціальних пристроїв на звичайних токарних або стругальних верстатах. Тиск на ролики здійснюється у більшості випадків за допомогою пружин і дає можливість обробляти поверхні на глибину до 15 мм. Обкатування роликами застосовують для обробки шийок валів, осей залізничних вагонів, колінчастих валів та інших деталей. Крім зміцнення, обкатування підвищує чистоту оброблюваної поверхні.

Наклепу піддають готові деталі, що пройшли механічну і термічну обробку.

Глава 8. ЛЕГОВАНІ СТАЛІ ТА СПЛАВИ

8.1. Теорія легування

Легованими називають сталі, які, крім заліза, вуглецю і технологічних домішок, містять спеціальні (легуючі) елементи, які вводять до складу сталі з метою поліпшення, певних фізичних, хімічних, механічних, або технологічних властивостей. Сталі можуть містити один або кілька легуючих елементів. Найчастіше використовують такі легуючі елементи як Cr, Ni, Mn > 0.8%, Si > 0,5%, Mo, W, Co, а також Cu, Ti, Zr, Nb, Al.

При легуванні сталі потрібно враховувати, що легуючі елементи можуть мати спорідненість до кисню, сірки, азоту та вуглецю і, як наслідок, утворювати хімічні сполуки з киснем, які мають назву оксиди, сіркою – сульфідів, азотом – нітриди, вуглецем – карбідів. Тому при введенні легуючих елементів в рідку сталь і її наступному охолодженні, при формуванні зливка або виливка, а також у процесі термічної обробки, частка елементів витрачається на формування оксидів, сульфідів, нітридів і карбідів, а частка розчиняється у рідині, яка при твердінні перетворюється в твердий розчин, який, у випадку фазових перетворень, розпадається по дифузійному, або бездифузійному механізму.

За збільшенням спорідненості до кисню елементи можна розташувати у наступному порядку: Fe, Ni, Mo, W, Cr, Mn, Si, C, B, Ti, Mg, Al, Zr, Ba, Ce, Ca; до сірки - Si, Al, Fe, Mn, Ti, La, Ca, Ce; до азоту та вуглецю – Fe, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf.

Вміст кисню, сірки та азоту в залізовуглецевих сплавах коливається від тисячних до сотих часток відсотка (табл. 8.1), тому витрата елементів при формуванні оксидів, сульфідів і нітридів є незначна і основний розподіл легуючих елементів відбувається між твердим розчином (аустенітом, феритом або мартенситом) і карбідами.

Вплив легуючих елементів на структуру та властивості залізовуглецевих сплавів зв'язаний зі зміною структури і властивостей твердого розчину та карбідів, для яких, також, суттєве значення має дисперсність та їх розподіл.

Елементи з хімічною спорідненістю до вуглецю більшою, ніж у заліза називають карбідоутворюючими легуючими елементами. Карбідоутворюючі елементи в періодичній системі Д. І. Менделєєва розташовані лівіше заліза. Вони можуть розчинятись у цементиті (Fe_3C) або утворювати спеціальні карбіди.

Легуючі елементи, які розташовані справа від заліза в періодичній системі Д. І. Менделєєва (Ni, Co, Si, Cu та ін.) мають меншу хімічну спорідненість з вуглецем, ніж залізо і тому участі в утворенні карбідів практично не приймають, а лише розчиняються у фериті й аустеніті.

При введенні порівняно невеликої кількості легуючого карбідоутворюючого елемента в сталь, він спочатку розчиняється в цементиті, заміщаючи частину атомів заліза та утворює легований цементит. Формула легованого цементиту має вигляд $(Fe, Mn)_3C$, $(Fe, Cr)_3C$ та ін.

Наприклад, марганець може замінити в цементиті всі атоми заліза, хром - до 25 %, молібден - до 3 %. Після перевищення легуючим елементом граничної розчинності в цементиті утворюються спеціальні карбіди типу $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Mn_3C , Fe_3C із складними та Mo_2C , WC , VC , TiC з простими кристалічними ґратками. Карбіди першої групи недостатньо стійки і при нагріванні до високих температур розпадаються з утворенням твердого розчину легуючих елементів в аустеніті. Карбіди другої групи відрізняються великою стійкістю і не розпадаються при нагріванні. Усі карбіди мають високу твердість, але твердість карбідів другої групи трохи вище.

Розподіл легуючих елементів між феритом та карбідами показаний на рис. 8.75. З рисунку видно, що чим вище ступінь

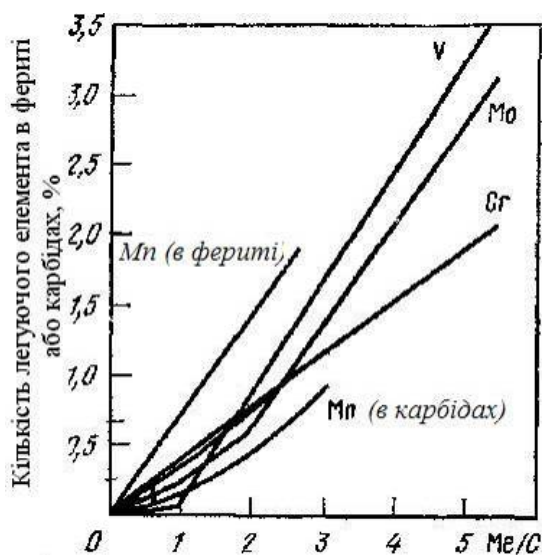


Рис. 8.75. Розподіл карбідоутворюючих елементів між феритом і карбідами

хімічної спорідненості легуючого елемента до вуглецю, тим більш велика його частка зв'язується в карбіди, а менша - знаходиться в α -твердому розчині. На цьому графіку кількість легуючого елемента, введенного в сталь, представлено у вигляді відношення Me/C , де Me - кількість легуючого елемента [% (ат.)], C - кількість вуглецю [% (ат.)], тому він справедливий для сталей з різним вмістом вуглецю і легуючих елементів. Для марганцю наведено так само його кількість, зв'язана в карбід.

Мала відмінність ступеня хімічної спорідненості марганцю до вуглецю порівняно з залізом призводить до того, що велика його частина розчиняється у фериті, а менша бере участь в утворенні карбіду $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$. При легуванні марганцем конструкційних сталей у широкому інтервалі концентрацій відбувається безперервне в постійному співвідношенні збагачення їм фериту і карбідів.

При легуванні сталі елементами з високим ступенем хімічної спорідненості до вуглецю закономірності їх розподілу між карбідами і феритом істотно інші, ніж марганцю. Найкраще можна простежити на прикладі ванадію, такими ж будуть закономірності для титану та ніобію.

Ванадій, а також титан, ніобій, цирконій утворюють з вуглецем карбід практично одного типу MeC . На прикладі ванадію (рис. 8.75) видно, що для цих елементів існують дві стадії легування. На першій стадії зі збільшенням вмісту легуючого елемента $\text{V/C} \approx 1$ відбувається слабе збагачення ним твердого розчину і зв'язування основної його частки в карбіди. При цьому збільшується кількість карбіду легуючого елемента і зменшується кількість цементиту. Перехід від першої стадії легування до іншої ($\text{V/C} > 1$) характеризується завершенням переходу від карбіду Fe_3C до VC . Цим завершується процес карбідоутворення при легуванні конструкційної сталі також і такими елементами, як Ti , Nb , Zr .

На першій стадії легування перехід від цементиту до спеціального карбіду легуючого елемента супроводжується зменшенням розмірів карбідних часток, тобто ростом дисперсності часток карбідної фази та зниженням вмісту вуглецю у фериті відповідно до рівноваги системи α -твердий розчин - карбід.

Друга стадія легування характеризується активним збагаченням α - твердого розчину легуючим елементом.

Для інших легуючих карбідоутворюючих елементів, таких як Cr , Mo і W , що мають меншу спорідненість до вуглецю, ніж розглянуті вище V , Ti і Nb , загальні закономірності зміни фазового і структурного стану такі ж. Оскільки ці елементи утворюють з вуглецем не один, а кілька типів карбідів, першу стадію легування розділяють на кілька етапів відповідно до змін карбідної фази. Так, для молібдену перший етап легування закінчується при $\text{Mo/C} \approx 1$ і відповідає завершенню переходу карбіду типу Me_3C , тобто $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$, у карбід типу Me_{23}C_6 , - $(\text{Mo}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ (рис. II.75). Другий етап цієї стадії легування закінчується при $\text{Mo/C} \approx 2$, коли завершується утворення карбіду Mo_6C . Далі при $\text{Mo/C} > 2$ починається друга стадія

легування, коли весь Мо введений понад зазначену кількість ($\text{Mo/C} > 2$) переходить у α - твердий розчин.

Для хрому з ще меншою спорідненістю до вуглецю, ніж молібден, перший етап першої стадії легування обмежується $\text{Cr/C} \approx 1,2$ і відповідає переходу карбіду Me_3C , тобто $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$, у карбід Me_7C_3 , - $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, а другий етап першої стадії легування не завершується і при $\text{Cr/C} \approx 5$, тому що в цьому випадку не закінчується перехід карбіду Me_7C_3 у Me_{23}C_6 . Друга стадія легування хромом настає при $\text{Cr/C} > 10$.

Розчиняючись у твердому розчині легуючі елементи змінюють умови фазових перетворень і швидкість дифузійних процесів.

Ступінь взаємодії легуючого елемента з твердим розчином, наприклад, феритом визначається співвідношенням атомних радіусів заліза і легуючого елемента, а також типів і параметрів їх кристалічних ґраток. Розчиняючись в α -залізі, атоми легуючих елементів збільшують або зменшують параметр його кристалічної ґратки залежно від співвідношення атомних радіусів заліза й легуючого елемента (рис. 8.76).

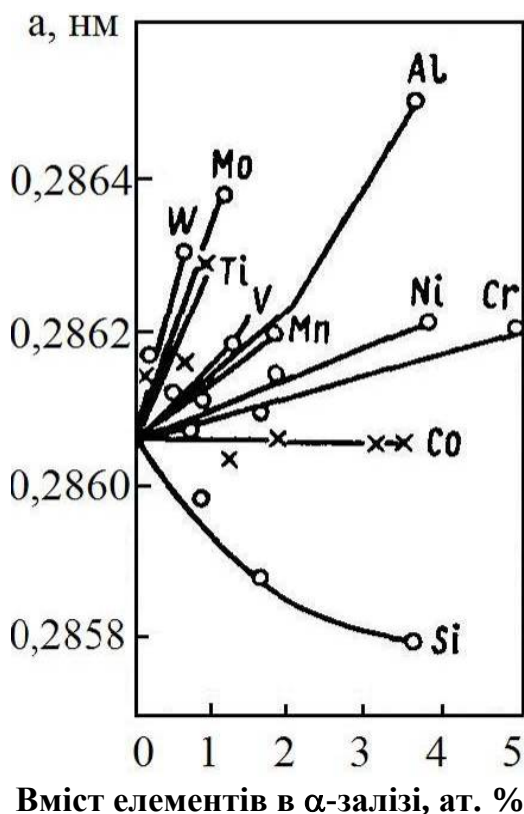


Рис. 8.76. Залежність параметра ґратки α - заліза від концентрації легуючого елемента

Зміна параметрів ґратки та ускладнення руху дислокацій приводить до зростання міцності фериту.

$$\Delta\sigma = \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i,$$

де K_i - коефіцієнт зміцнення фериту при легуванні елементом у кількості 1,0% (за масою);

C_i - концентрація елемента, розчиненого у фериті.

Значення коефіцієнта K_i для елементів, що входять до складу легуваних сталей, наведені у табл. 8.10. Видно, що максимальне зміцнення відбувається при збільшенні в фериті вуглецю, азоту та кремнію. Мінімальний вплив спостерігається при легуванні фериту ванадієм.

Таблиця 8.10. Коефіцієнт зміцнення фериту при легуванні елементами у кількості 1 % (мас.)

Елемент	C+N	Si	Ti	Al	Cu	Mn	Cr	Ni	Mo	V
K _i	467	8,6	8,2	6,0	3,9	3,3	3,1	3,0	1,1	0,3

Одночасно зі зміною параметрів кристалічної ґратки при легуванні змінюється швидкість дифузії елементів (рис. П.77). З рис. П.77 видно, що, легуючі елементи, в основному, знижують швидкість переміщення вуглецю як в аустеніті, так і фериті.

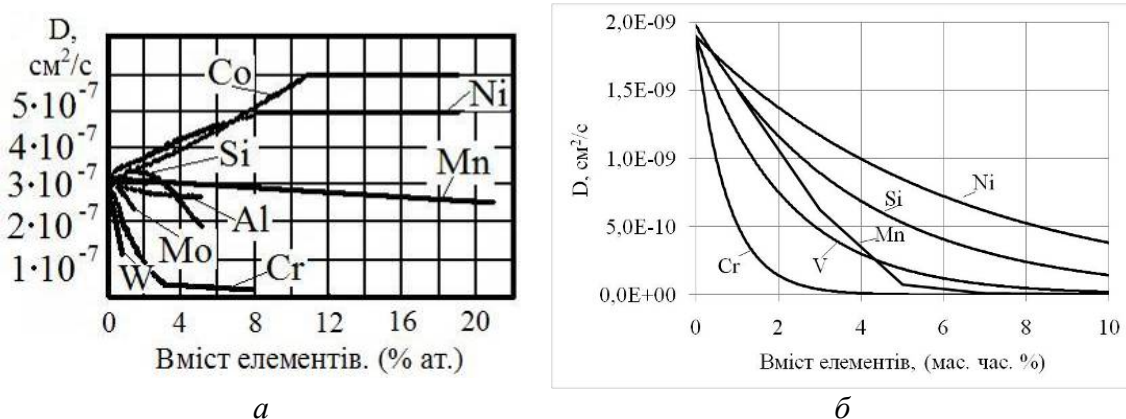


Рис. 8.77. Вплив легуючих елементів на коефіцієнт дифузії вуглецю в аустеніті (а) та фериті (б) а – $t = 1050^\circ\text{C}$, $C = 0,4\%$; б – $t = 600^\circ\text{C}$, $C = 0,2\%$, $\text{Si} = 0,27\%$, $\text{Mn} = 0,5\%$

Розчиняючись у залізі легуючі елементи утворюють тверді розчини заміщення та змінюють критичні точки (температури), що обмежують області існування гомогенних твердих розчинів α - і γ - заліза (рис. 8.78). Такі легуючі елементи, як Ni, Mn і Co підвищують критичну температуру A_4 і знижують - A_3 , розширюють область γ - заліза та звужують α - заліза і називаються аустенітоутворюючими елементами (рис. 8.78, а). Видно, що з концентрації M легуючого елемента, γ - твердий розчин існує у проміжку температур від кімнатної до лінії солідус. Сплави з концентрацією легуючого елемента, що перевищує M називають аустенітними. Вони не зазнають фазових перетворень $\alpha \leftrightarrow \gamma$ під час нагрівання і охолодження.

Друга група елементів - Al, Si, V, Cr, Mo, W, Ti, Be та ін. (α - стабілізатори) знижує критичну температуру A_4 й підвищує - A_3 , звужуючи область γ - твердого розчину (рис. 8.78, б) і розширюючи область α -твердого розчину. Такі елементи називаються феритоутво-

рюючими. Сплави на основі заліза, які, починаючи з концентрації N легуючого елемента, мають в усьому діапазоні температур тільки α -твердий розчин, називаються *феритними*.

Такі елементи, як W, Cr, Si, Mo, Mn, V, Ti зменшують кількість вуглецю в перліті (точка S на діаграмі Fe-C, рис. 4.21) та його максимальний вміст в аустеніті (точка E на діаграмі Fe-C, рис. 4.21) (рис. 8.79), тому в сталі легованій цими елементами утворення перлітної структури буде відбуватися при вмісті вуглецю менше 0,8%.

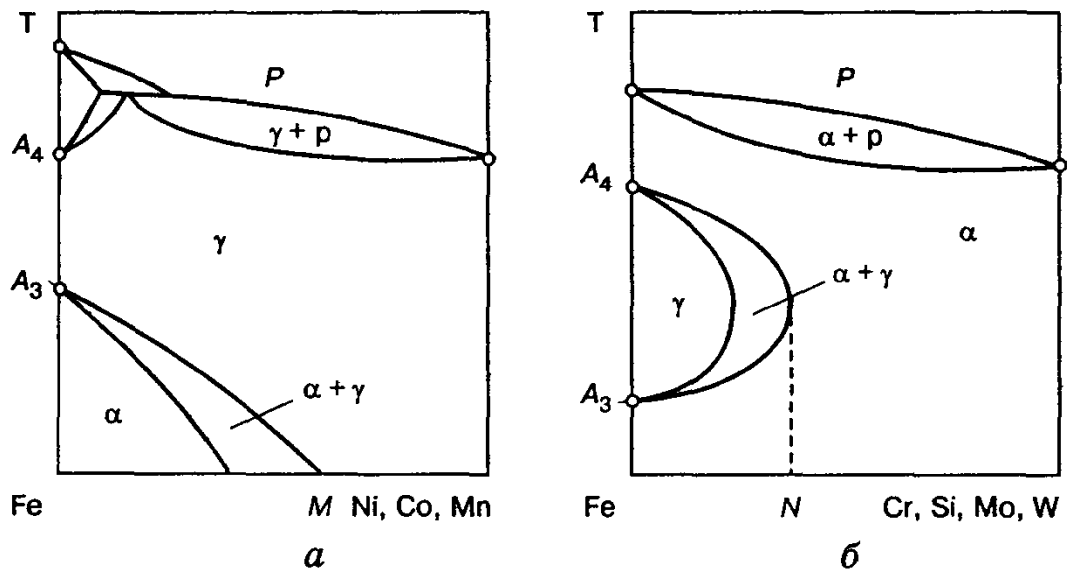


Рис. 8.78. Вплив легуючих елементів на положення критичних точок у сталі

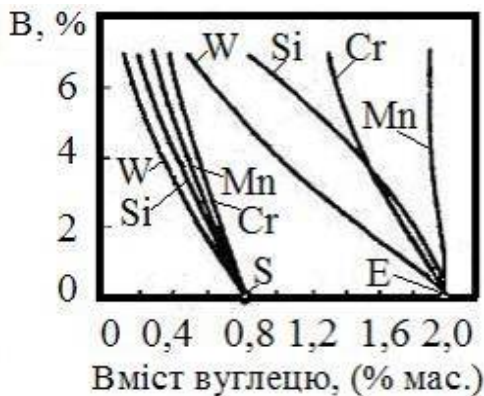


Рис. 8.79. Вплив легуючих елементів на положення точок S і E

Наприклад, легування сталі 5 % Mn знижує початок мартенситного перетворення до 0 °C, тому за такого або більшого вмісту марганцю сталь має аустенітну структуру після повного охолодження.

Легуючі елементи впливають на температури мартенситного перетворення та, як наслідок, на кількість залишкового аустеніту в загартованій сталі (рис. 8.80). Алюміній і кобальт підвищують температуру початку мартенситного перетворення, кремній не впливає, а більшість елементів знижує цю температуру.

Кількісна закономірність впливу легуючих елементів на зміну температури початку мартенситного перетворення встановлена А.А. Поповим і має наступний вигляд:

$$M_n = 520 - 320 \cdot C\% - 50 \cdot Mn\% - 30 \cdot Cr\% \cdot (Ni + Mo) - 5 \cdot (Cu + Si).$$

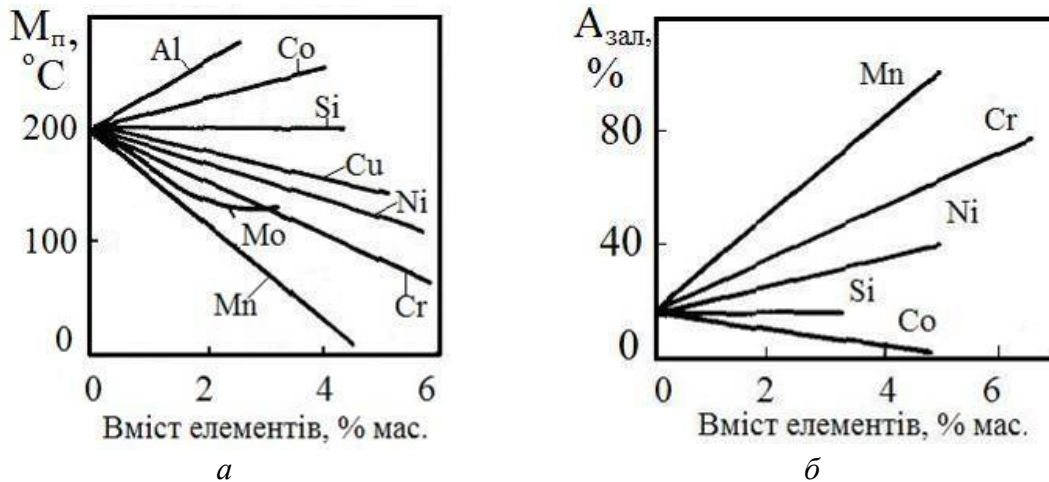


Рис. 8.80. Вплив легуючих елементів на температуру початку мартенситного перетворення (а) та кількість залишкового аустеніту (б) у сталі з 1 % вуглецю

Легуючі елементи збільшують інкубаційний період перлітного, сорбітного й трооститного перетворень, що приводить до затримки перетворення аустеніту в перліт, сорбіт і троостит і зсуву вправо лінії початку перетворення аустеніту проти відповідних умов для вуглецевої сталі (рис. 8.81). Винятком є кобальт, який прискорює таке перетворення. Проте початок бейнітного перетворення, у легованих карбідоутворюючими елементами сталях, відбувається дещо раніше, ніж у вуглецевих за однакового вмісту вуглецю (див. нижню С-подібну криву на рис. 8.81,б).

Зміна легуючими елементами температуро – часових умов перетворення аустеніту доводить до того, що для легованих сталей характерні менші критичні швидкості охолодження (рис. 8.82) і більша їх прогартовуваність (рис. 8.83).

Найістотніше прогартовуваність збільшують хром, нікель, мо- лібден, марганець. Карбідоутворюючі елементи підвищують прогарт- товуваність лише, якщо вони повністю розчиняються в аустеніті під час нагрівання.

Коли температура гартування залишається в межах 800 - 900 °С, то карбіди вольфраму, ванадію, ніобію, титану у твердий розчин не переходять і під час розпаду аустеніту стають центрами вторинної кристалізації, знижуючи прогартовуваність.

Бор, доданий у невеликій кількості (0,001 - 0,005%), концентрується у складі твердого розчину на границях зерен аустеніту, що сприяє зростанню стабільності аустеніту та збільшенню прогартуваності. Особливо ефективно підвищується прогартуваність, якщо до складу сталі вводиться не один, а кілька легуючих елементів, наприклад $\text{Cr} + \text{Ni}$, $\text{Cr} + \text{Mo}$, $\text{Cr} + \text{Ni} + \text{Mo}$, тощо.

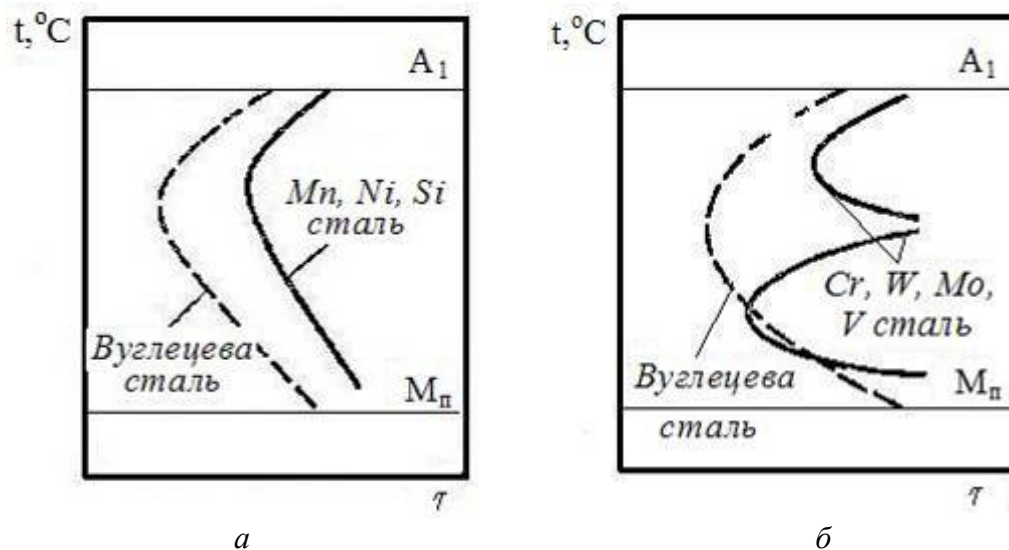


Рис. 8.81. Вплив легуючих елементів на кінетику перетворення аустеніту вуглецевої та легованої сталі:

a – легування некарбідоутворюючими елементами;
б – легування карбідоутворюючими елементами

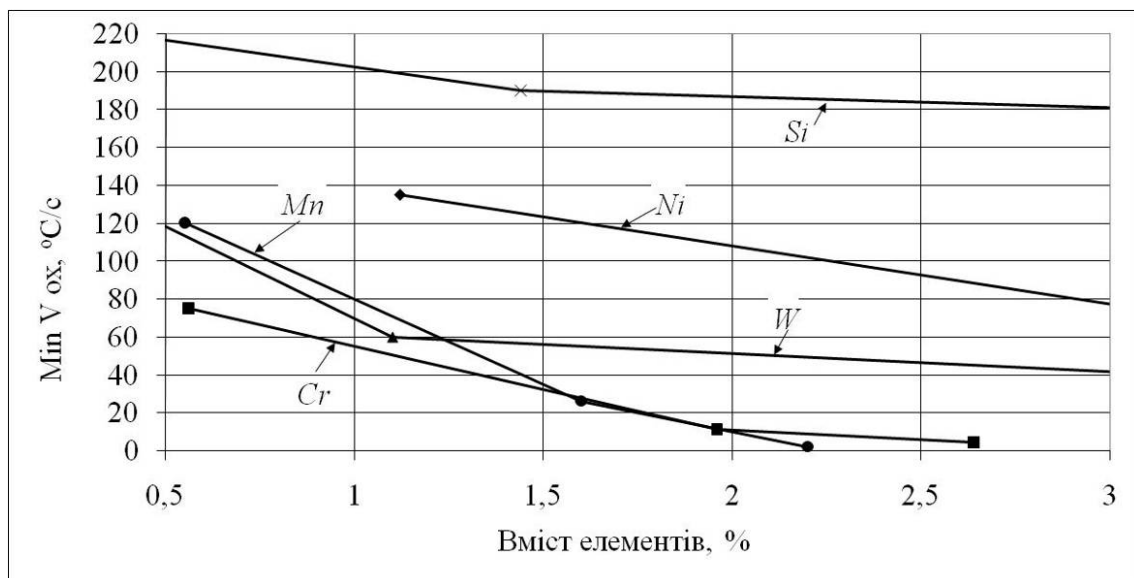


Рис. 8.82. Вплив легуючих елементів на критичну швидкість гартування при охолодженні від 950 °C

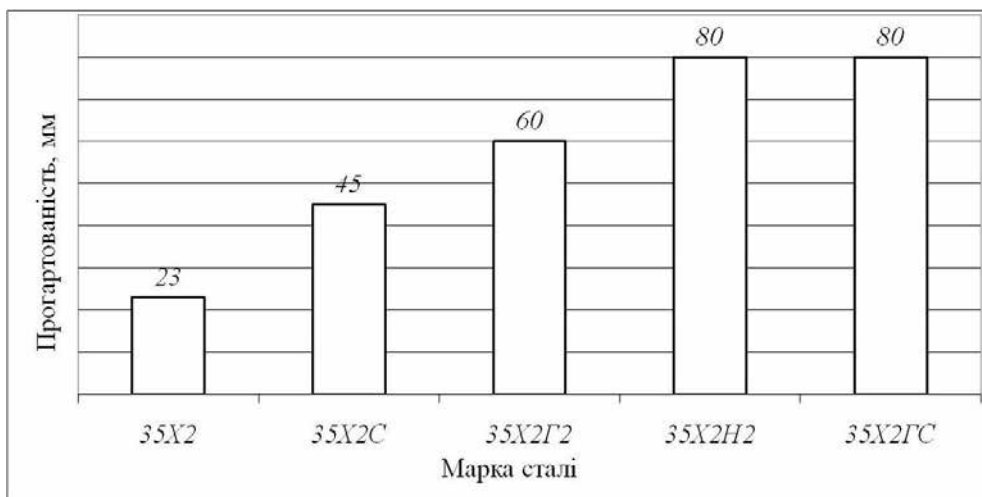


Рис. 8.83. Вплив легування на прогартуваність сталей

Вплив елементів на термодинамічні умови фазових перетворень призводить до того, що схильність до росту аустенітного зерна зменшують всі легуючі елементи, крім марганцю й бору, а Mo, V, Cr подрібнюють також структуру сталі (рис. 8.84).

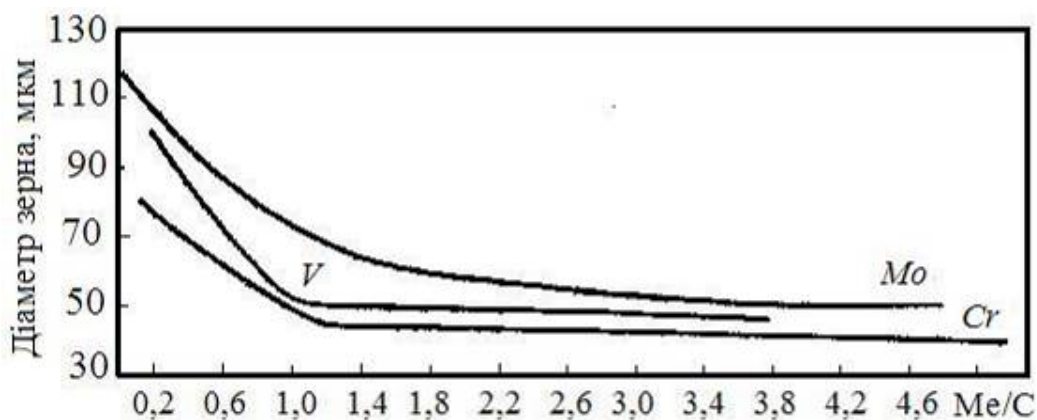


Рис. 8.84. Вплив легування конструкційних сталей з 0,2 % С на розмір аустенітного зерна

Керуючи змінами фазового і структурного стану сталі при її легуванні можливо отримати дисперсну мікроструктуру, однорідно розташовані дрібні карбіди з одночасним суттєвим вмістом легуючих елементів в твердому розчині. При цьому можливе одночасне покращення декількох властивостей, наприклад підвищення міцності та в'язкості сталі.

8.2. Класифікація та маркування легованих сталей та чавунів.

Маркування якісної легованої сталі складається з поєднання букв і цифр, що вказують на її хімічний склад. Легуючі елементи мають такі позначення: азот - А, ніобій - Б, вольфрам - В, марганець - Г, мідь - Д, кобальт - К, берилій - Б, молібден - М, нікель - Н, фосфор - П, хром - Х, бор - Р, кремній - С, титан - Т, ванадій - Ф, цирконій - Ц, алюміній - Ю, рідкісноземельні метали - Ч.

Цифри після літери вказують на вміст даного легуючого елемента. При вмісті елемента менше або близько 1 % цифри не пишуть; близько 2 % - цифру 2 тощо. При маркуванні конструкційних якісних сталей цифри перед першою літерою марки використовують для позначення середнього вмісту вуглецю у сотих частках відсотка, а у високовуглецевих інструментальних сталях - в десятих частках відсотка. Наприклад, сталь марки 20Х містить 0,17- 0,23 % С; 0,7- 1,0 % Сг; сталь 30ХГСН2 - 0,3 % С; до 1 % Сг; до 1 % Мп; до 1 % Si; до 2 % Ni.

Літера А у кінці марки сталі вказує на обмежений вміст сірки і фосфору (до 0,03 % кожного) - високоякісна, а також на те, що дотримано всіх технологічних вимог металургійного процесу виробництва високоякісної сталі. Наприклад, Сталь 12ХНЗА.

Особливо високоякісна сталь має в кінці марки літеру Ш. Наприклад, Сталь 95Х18Ш, особливо високоякісна, виплавлена методом електрошлакового переплаву, містить 0,9-1,0 % С; 17- 19 % Сг; 0,03 % Р і 0,015 % S.

Деякі групи сталей мають додаткові позначення: марки шарикопідшипникових сталей починаються з літери Ш, швидкорізальних - з літери Р, магнітотвердих - з літери Е, автоматних - з літери А.

Для скорочення кількості знаків при маркуванні сталі іноді відступають від загальноприйнятої системи, особливо для складнолегованих сталей. У марках таких сталей не вказують цифру, що означає вміст вуглецю або іншого елемента (інструментальні сталі з вмістом вуглецю понад 1 %).

Маркування іноземних легованих сталей за класифікацією SAE - AISI складається з чотирьохзначного числа і перші дві цифри позначають групи легованих сталей, останні дві цифри - вміст вуглецю (у сотих частках %). Основні групи сталей відповідно до класифікації SAE - AISI (США) наведені в табл. 8.11.

Таблиця 8.11. Основні групи сталей за класифікацією SAE – AISI

Позначення	Назва основних легуючих елементів	Вміст легуючих елементів, %
13xx	Марганцеві	Mn $\approx$ 1,75
23xx	Нікелеві	Ni $\approx$ 3,50
25xx		Ni $\approx$ 5,00
40xx	Молібденові	Mo = 0,20 - 0,25
44xx		Mo = 0,40 - 0,52
50xx	Хромисті	Cr = 0,27 - 0,65
51xx		Cr = 0,80 - 1,05
501xx	Хромисті (підшипникові)	C > 1,00; Cr > 0,5
511xx		C > 1,00; Cr > 1,02
521xx		C > 1,00; Cr > 1,45
31xx	Хромонікелеві	Ni $\approx$ 1,25; Cr = 0,65 – 0,80
32xx		Ni $\approx$ 1,75; Cr $\approx$ 1,07
33xx		Ni $\approx$ 3,50; Cr = 1,50 – 1,57
34xx		Ni $\approx$ 3,00; Cr $\approx$ 0,77
41xx	Хромомолібленові	Cr = 0,50 - 0,95; Mo = 0,12 - 0,30
46xx	Нікельмолібденові	Ni = 0,85 - 1,82; Mo = 0,20 - 0,25
48xx		Ni $\approx$ 3,50; Mo $\approx$ 0,25
61xx	Хромованадієві	Cr = 0,60 - 0,95; V = 0,10 - 0,15
72xx	Вольфрамохромисті	W $\approx$ 1,75; Cr $\approx$ 0,75
92xx	Кремнієвомарганцевисті	Si=1,4 - 2; Mn=0,65 - 0,85; Cr<0,65
9xx	Високоміцні низьколеговані	Разні типи SAE
xxBxx	Бористі сталі	B - сталь містить бор
xxLxx	Сталі леговані свинцем	L - сталь містить свинець
43xx	Нікель – хром – молібденові	Ni $\approx$ 1,82, Cr=0,50 - 0,80, Mo $\approx$ 0,25
43Vxx		Ni $\approx$ 1,82; Cr $\approx$ 0,50; Mo=0,12-0,25; V>0,03
47xx		Ni $\approx$ 1,05; Cr $\approx$ 0,45; Mo=0,2-0,35
81xx		Ni $\approx$ 0,30; Cr $\approx$ 0,40; Mo $\approx$ 0,12
86xx		Ni $\approx$ 0,55; Cr $\approx$ 0,50; Mo $\approx$ 0,20
87xx		Ni $\approx$ 0,55; Cr $\approx$ 0,50; Mo $\approx$ 0,25
88xx		Ni $\approx$ 0,55; Cr $\approx$ 0,50; Mo $\approx$ 0,35
93xx		Ni $\approx$ 3,25; Cr $\approx$ 1,20; Mo $\approx$ 0,12
94xx		Ni $\approx$ 0,45; Cr $\approx$ 0,40; Mo $\approx$ 0,12
97xx		Ni $\approx$ 0,55; Cr $\approx$ 0,20; Mo $\approx$ 0,20
98xx		Ni $\approx$ 1,00; Cr $\approx$ 0,80; Mo $\approx$ 0,25

Відповідність вітчизняних та іноземних сталей наведено в додатку до глави 2 у табл. ДП.1.

Леговані чавуни потрібні у випадку, коли виливок, окрім міцності, має забезпечити певний рівень специфічних властивостей,

наприклад хімічну або корозійну стійкість, зносо-, жаростійкість, тощо.

Серед легуючих елементів найпомітніший вплив на графітизацію чавуну мають мідь, нікель і хром. Із них мідь і нікель інтенсифікують графітизацію, а хром її послаблює.

Позначення основних легуючих елементів при маркуванні чавунів однаково, як і для сталей. Особливістю є те, що позначення починається, в основному, з літери Ч, а кулястий графіт в легованих чавунах позначають літерою Ш.

Маркування іноземних легованих чавунів. За стандартом ASTM (США) та BS (Велика Британія) леговані чавуни розподіляються на 3 класи та типи А, В, С, D, Е, F, G. Маркування легованих чавунів за класифікацію DIN (Німеччина) позначається набором цифр та літер. Цифра перед літерами позначає вміст вуглецю, літери позначають назву основних легуючих елементів, цифри після літер показують їх вміст. Наприклад, марка 260CrMoNi20-21-2 показує, що середній склад чавуну наступний: $C \approx 2,6$; $Cr \approx 20$; $Mo \approx 21$; $Ni \approx 2$.

Вітчизняні леговані сталі класифікують за хімічним складом, структурою та призначенням.

За хімічним складом леговані сталі розподіляються залежно від:

- вмісту вуглецю на *низьковуглецеві* - $0,02 < C < 0,25\%$, *середньовуглецеві* - $0,25\% \leq C \leq 0,6 \%$, *високовуглецеві* - $0,6 \% < C < 2,14\%$;
- назви основного легуючого елемента - *хромисті, нікелеві, хромонікелеві, марганцеві* тощо;
- сумарною часткою легуючих елементів - *низьколеговані* містять до 2,5% легуючих елементів; *середньолеговані* – від 2,5 до 10 %, *високолеговані* - $\geq 10\%$.

Оптимальна кількість основних легуючих елементів у сталях показана в табл. 8.12.

Структура легованих сталей суттєво залежить від швидкості охолодження після нагрівання. Тому розрізняють сталі за структурою у рівноважному (після відпалу) та нерівноважному (після нормалізації) стані.

За структурою у рівноважному стані сталі розподіляються на:

- *доевтектоїдні* ($0,02 < C < 0,8 \%$), які містять у структурі перліт і надлишковий ферит. Наприклад, сталь 45, 40, 30, 20, 45Х, 30ХРА, 33ХС, 38ХС, 30Х, 30Г2, 20ХГР, 20Х, 16ХГ, 15ХА, 40ХФА, 40ХС, 40ХГР, 35ХГСА та ін.;

Таблиця 8.12. Оптимальна кількість основних легуючих елементів у сталях (% мас.)

Легуючий елемент	Тип сталі	
	Низьколегована	Середньо - та високолегована
Si	1,30 - 2,00	4,0 – 5,0
Mn	0,50 – 1,50	≥ 2
Cr	1,00 – 2,00	≥ 2
Ni	1,00 – 2,00	≥ 2
Mo	0,20 – 0,50	≥ 0,50
W	0,50 – 0,60	≥ 1,00
V	0,16 – 0,20	≥ 0,20
Al	-	9,0 – 11,0
Cu	-	0,40 – 1,00

- *евтектоїдні* ($C = 0,8 \%$) з перлітною структурою. Наприклад, сталь У9, У8, У8Г, 6ХВ2С, 5ХВ2С, 6ХС, 7ХФ, 60С2Н2А, 6ХВГ;

- *заевтектоїдні* ($C > 0,8 \%$), які мають у структурі надлишкові (вторинні) карбіди. Наприклад, сталь У13, У12, У10, Х, 9ХС, 9Х1, 8ХФ, 7ХЗ, ХГС, ШХ9, ШХ15, ШХ15СГ, 9ХВГ та ін.;

- *ледебуритні*, що мають надлишкові карбіди, які виділяються з рідкої фази під час кристалізації. Останні у литому стані утворюють з аустенітом евтектику – ледебурит. Наприклад, сталь Х12, Р18, Р9.

За структурою після охолодження зразків (діаметром 25 мм) на повітрі розрізняють такі основні класи сталей:

- *феритний* - сталі містять до 0,3 - 0,4 % С та до 20 – 25 % таких феритоутворюючих елементів як Cr, Si та Al. Наприклад, сталь 15Х25Т, 15Х28, Х13Ю4, Х14, 12Х17, Х27Ю5, Х25Ю5, Х23Ю5, 0Х17Ю5, 08Х13 та ін.;

- *перлітний (сорбітний, трооститний)* - сталі цього класу характеризує відносно низький вміст легуючих елементів (0,1-1,5% С та 5 - 7% інших легуючих елементів). Наприклад, сталь 45, 40, 30, 20, 45Х, 30ХРА, 33ХС, 38ХС, 30Х, 30Г2, 20ХГР, 20Х, 16ХГ, 15ХА, 40ХФА, 40ХС, 40ХГР, 35ХГСА, 30ХГС, 27ХГР, 18ХГТ, 15ХМ, 50Г2, 45Г2, 38Х2МЮА, 30ХМА, 30ХГТ, 20ХНТР, 20ХГНР, 20ХН, 15Н2М, 60Г, 50ХФА, 50С2, 60С2, 60С2ХА, 50ХГ, 50ХН, 40ХН, 38ХГН, 30ХГСН2А; 12Х1МФ; 25Х2М1Ф; 25Х1МФ; 20Х3МВФ; 18Х3МВ, тощо;

- *мартенситний* - сталі містять дещо більшу кількість легуючих елементів (0,2-0,7% С та 10-15% легуючих елементів). Наприклад, сталь 30Х13Н7С2, 5ХНВ, 20Х13, 15Х11МФ, 15Х5М, 20Х2Н4А, 20ХН4ФА та ін.;

- *аустенітний* - характеризується високим вмістом легуючих елементів (0,1-1,0% С та 10 – 40 % легуючих елементів). Наприклад,

сталь 12Х25Н16Г7АР, 10Х17Н13М3Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х14Г14Н4Т, 09Х14Н19В2БР, 06ХН28МДТ, 08Х18Н12Т, 08Х18Н12Б, 17Х18Н9 та ін.

Існують також такі проміжні класи як:

- *перліто-мартенситний*. Наприклад, сталь 5ХНМ, 5ХГМ, 40ХН2МА, 30ХН2МФА, 20ХН2М, 12Х2Н4А, 12ХН3А та ін.;

- *мартенсито-феритний*. Наприклад, сталь 40Х9С2, 14Х17Н2, 18Х12ВМБФР, 13Х14Н3В2ФР, 15Х6СЮ та ін.;

- *аустеніто-мартенситний*. Наприклад, сталь 09Х17Н7Ю, 09Х15Н8Ю та ін.;

- *аустеніто-феритний*. Наприклад, сталь 20Х20Н14С2, 20Х23Н13, 08Х21Н6М2Т та ін.

Умови формування перлітного, мартенситного та аустенітного класів сталей наведені на рис. П.85.

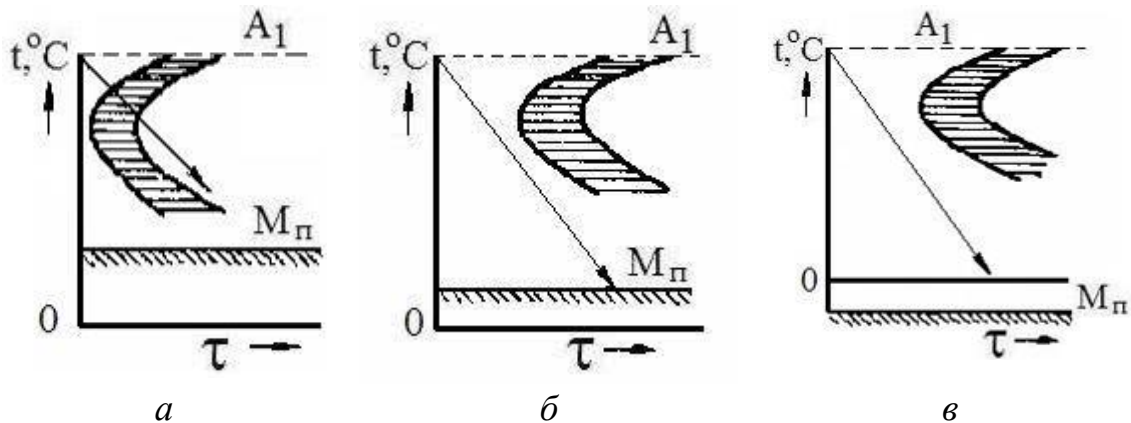


Рис. 8.85. Діаграми розпаду сталей перлітного (а), мартенситного (б), та аустенітного (в) класів

За призначенням леговані сталі розподіляються на *конструкційні та інструментальні*.

Конструкційні леговані сталі використовують для деталей машин і механізмів та зазвичай піддають термічній обробці. У свою чергу, їх поділяють на:

1. *Сталі для цементації*, які використовують для виробів, що працюють в умовах тертя, ударних і знакозмінних навантажень. Хімічний склад таких сталей обмежений вмістом вуглецю до 0,25 %, наприклад 18ХГТ, 15ХФ, 20ХГР, 25ХГТ, 20ХН, 12ХН3А, 20ХН2М, що дозволяє зберегти в'язку серцевину виробу після загартування.

Глибина цементованого шару, звичайно, досягає 1-3 мм, але може бути і більшою.

Легована сталь при цементації дозволяє одержувати в серцевині структуру сорбіту, трооститу або навіть мартенситу, але завдяки

низькій концентрації вуглецю, серцевина матиме високу ударну в'язкість.

Наявність в структурі поверхневого шару надлишкового аустеніту, що особливо характерно для легованих сталей. Це призводить до помітного зниження твердості (HRC 50) сталі.

Для виробів малих розмірів, що працюють в умовах тертя та незначних навантажень, використовують сталі типу 15ХА, 20Х. Відповідальні деталі, для експлуатації при високих і ударних навантаженнях та великих швидкостях, виготовляються зі сталей типу 15ХФ, 18ХГ, 25ХГМ.

Великі важконавантажені деталі, для експлуатації в умовах динамічних і вібраційних навантажень, виготовляють зі сталей, легованих комплексом карбідоутворюючих елементів (Cr, V, Ti, Mo) з нікелем. Це сталі 20ХН, 20ХН3А, 12Х2Н4, 18ХГТ, 20ХГР.

2. *Сталі поліпшувані* - це низьколеговані сталі з вмістом вуглецю 0,3 - 0,5 %. Для забезпечення потрібних властивостей міцності, пластичності та в'язкості їх піддають гартуванню з високим відпуском (500 - 600°C), тобто поліпшують. Загальна кількість легуючих елементів у поліпшуваних сталях становить 3 - 5 % (Cr, Ni, W, Mo, Si, V), основний легуючий елемент - хром (0,8 - 1,1 %).

Розрізняють хромисті сталі - 40Х, 45Х. Для підвищення прогартованості, їх додатково легують бором (0,002 - 0,003 % - сталь 40ХР), або марганцем (до 1 % - Сталь 40ХГ). З них виготовляють деталі для роботи в умовах підвищених напружень і знакозмінних навантажень (шатуни, колінчасті вали, тощо).

Хромомарганцеві сталі, леговані Si і Mn (хромансил), наприклад 30ХГС, добре зварюються після термообробки. Для великих відповідальних і важконавантажених деталей складної форми використовують сталі зі значним вмістом Ni та Mo, наприклад, сталі 40ХНМ; 30ХН2МФ; 40ХН2МФ; 40ХН2МА; 38ХН3МФ, тощо.

3. *Пружинно-ресорні леговані* сталі містять 0,5-0,7 % С, додатково леговані Si (до 2 %) і елементами Mn, Cr, V, W, B, які підвищують пружні характеристики і прогартованість сталі. Сталі 50С2, 50ХГФА використовують для ресор автомобілів, сталі 55СГ, 60СГ, 65С2ВА, 60С2ХФА - для відповідальних пружин, ресор, тощо. Додаткове легування сталі вольфрамом, молібденом, ванадієм підвищує стійкість до відпуску, що дозволяє використовувати їх для роботи при температурах до 200 - 250 °С.

При легуванні бором (0,003 %) підвищується поріг пружності і прогартовуваність сталі (сталі 55ХГР, 50ХФРА тощо). Для підвищення опору втомі і зменшення чутливості до концентраторів на-

пружень пружини і листи ресор у готовому вигляді піддають поверхневому наклепуванню струменевою обробкою шротом.

4. *Шарикопідшипникові сталі* складають особливу групу конструкційних сталей, що відповідають вимогам високої міцності і зносостійкості. Для них характерним є високий вміст вуглецю ($\approx 1\%$) і хрому. Для маркування цих сталей використовують літери ШХ, які розшифровуються, як сталь шарикопідшипникова хромиста, далі йдуть цифри, що вказують на вміст хрому в десятих частках відсотку. Наприклад, сталь ШХ6 (0,6 % Cr); ШХ9 (0,9 % Cr); ШХ15 (1,5 % Cr).

Евтектоїдний (0,8%) вміст вуглецю і хрому в сталі забезпечують одержання після гартування структури дисперсного мартенситу з карбідами високої твердості, зносостійкості і прогартуваності сталі. Для підвищення прогартуваності сталь її додатково легують марганцем і кремнієм (сталь ШХ15СГ; ШХ20СГ).

Інструментальні леговані сталі використовують для виготовлення різального, штампувального і вимірювального інструменту.

Умовно їх поділяють на *леговані, штампові та швидкорізальні*.

1. *Інструментальні леговані сталі*, порівняно з вуглецевими, характеризує підвищена прогартуваність, значна міцність, більш високі різальні властивості, пластичність у відпаленому стані. Легуючі елементи W, Mo, Co, Cr підвищують теплостійкість, Mn - загартуваність, Ni - в'язкість, V - зносостійкість.

У низьколегованих інструментальних сталях (C=0,9-1,3%) основним легуючим елементом є хром (Сталь X; 11X; 13X). При вмісті хрому до 0,4 % прогартуваність сталей низька, а з підвищенням вмісту хрому до 1,3 - 1,6 % при легуванні кількома елементами (Cr, Mn, Si, W) вона значно зростає (сталь 9XC; 9XBГ; XBГ; X12M, тощо).

Для вимірювального інструменту використовують сталі X, XBГ після гартування і спеціального низького відпуску при 120 - 130 °C протягом 15 - 20 год з наступною обробкою при температурах нижче нуля (до - 60 °C).

Сталь X з теплостійкістю до 200 °C застосовують також для токарних і стругальних різців. Сталь 9XC з теплостійкістю до 260 °C - для виготовлення сверدل, розверток, фрез, мітчиків, плашок; сталі типу XBСГ; 9X5ВФ з теплостійкістю до 450°C - для виготовлення крупних сверدل, плашок, протяжок, фрез та іншого різального інструменту.

Сталі з меншим вмістом вуглецю і підвищеною в'язкістю використовують для інструменту, що працює в умовах значних

ударних навантажень (пневматичні зубила, ножі для холодного різання металу, тощо), наприклад, сталь 4ХС; 6ХС; 4ХВ2С та ін.

Для виготовлення інструменту з високою твердістю і зносостійкістю, а також незначною деформацією під час гартування використовують сталі типу Х12Ф1.

2. *Штампові сталі.* Для виготовлення штампів холодного деформування складної форми перерізом від 75 до 100 мм використовують сталі Х і ХВГ.

Для виготовлення штампів гарячого деформування використовують сталі 5ХНМ, 5ХГМ, 5ХНВ з вмістом вуглецю від 0,5 до 0,6 % леговані хромом, який підвищує міцність і прогартовуваність, а також вольфрамом і молібденом, які підвищують твердість, теплостійкість, подрібнюють зерно, нікелем, який підвищує в'язкість, прогартовуваність і марганцем, який замінює нікель.

3. *Швидкорізальними сталями* називають високолеговані інструментальні сталі, які містять від 0,75 до 1,1% С та W, Cr, V, Mo і мають високу теплостійкість, - до 600-650 °С. Такі сталі позначаються літерою Р і цифрою, яка вказує на вміст вольфраму у відсотках. Наприклад, при позначенні Р9, Р18 вміст вольфраму складає 9 і 18%, відповідно. Вміст хрому 4% і ванадію 2% при маркуванні цих сталей не вказують. До складу швидкорізальних сталей додатково вводять також молібден і кобальт. Для маркування таких сталей використовують літери М і К та цифри, які вказують на їх кількість у відсотках (сталь Р6М5; Р9К5; Р18К5Ф2, тощо).

8.3. Особливості термічної обробки легованих сталей та сплавів

Дифузійні процеси в легованих сталях, в порівнянні з вуглецевими, протікають повільніше, тому що легуючі елементи утворюючи тверді розчини заміщення, гальмують рух атомів. Крім того, леговані сталі мають знижену теплопровідність, тому нагрівання під загартування до більш високої температури, супроводжується більш тривалою витримкою при цій температурі. Це сприяє дисоціації карбідів та кращій розчинності легуючих елементів в аустеніті.

Оптимальні температури нагрівання легованих сталей при гартуванні наведені в таблиці 8.13.

Нагрівання легованих сталей до більш високої температури і більш тривалої витримки при гартуванні не супроводжується ростом зерна, тому що легуючі елементи, карбіди і нітриди знижують схильність до росту зерна при нагріванні.

Однак потрібно враховувати, що оптимальна дисперсність аустеніту і структур, що формуються в процесі фазових перетворень при охолодженні, досягається тоді, коли в процесі нагріву при термічній обробки в аустеніті розчиняється певна кількість карбідів і нітридів.

Таблиця 8.13. Оптимальні температури нагрівання легованих сталей при гартуванні

№	Група сталей	Вміст вуглецю, %	Температура °С
1	Марганцевисті, хромисті, хромо-молібденові, хромонікелеві (вміст хрому до 1,25%, нікелю до 2%), нікелемолібденові	0,25	900
		0,26	870
		0,37	840
		0,55	820
2	Кремністі, кремніємарганцевисті, хромокремніємарганцевисті та хромомолібденованадієві	0,15	900
		0,25	880
		0,45-0,65	870

Наприклад, при легуванні сталі азотом і ванадієм така кількість складає від 50% до 70% нітридів ванадію та є оптимальною тому, що азот, розчинений в таких кількостях в аустеніті, підвищує стійкість переохолодженого аустеніту і зміщує температурний інтервал фазових перетворень в область більш низьких температур, що призводить до диспергування структурних складових, а частка нітридованадієвої фази, що не розчинилася, гальмує зростання зерна аустеніту при нагріванні та створює умови для формування дисперсної аустенітної структури.

Виходячи з цього, оптимальні режими термічної обробки сталевих виробів, що містять азот і ванадій, повинні визначатися не абсолютними значеннями температури і часу, а умовами розчинення в аустеніті від 50% до 70% нітридів ванадію.

Загартування легованих сталей звичайно роблять в оливі для зниження внутрішніх напружень, що приводять до короблення деталей і утворення тріщин.

При гартуванні матриць і кувальних штампів великих розмірів, виготовлених з легованих сталей, гартівні тріщини можуть з'являтися навіть при гартуванні в оливі. Тому їх доцільно охолоджувати до 150 - 200° С з швидким наступним відпуском.

Леговані сталі з високим вмістом легуючих елементів можуть прогартувуватись у перерізі до 200 - 300 мм при менш інтенсивному охолодженні (олива, повітря). Твердість шару легованих сталей із структурою 50% мартенситу і 50% трооститу наведено в таблиці 8.14.

Таблиця 8.14. Твердість шару легованих сталей із структурою з 50% мартенситу і 50 % трооститу

Вміст вуглецю, %	Твердість напівмартенситної зони, HRC
0,28 - 0,32	40
0,33-0,42	45
0,43 - 0,52	50
0,53-0,62	55

Для підвищення корозійної та зносостійкості леговані сталі азотують при температурах від 650 до 700 °С. При азотуванні використовують сталі, які містять Al, Cr, Mo для утворення нітридів. Наприклад, сталі 38Х2Ю, 35ХМА, 30ХГТ, 36ХНТМФА, які містять хром, марганець, титан, нікель, молібден, ванадій. Найчастіше для азотування використовують сталь 38ХМЮА.

Нітроцементацию хромистих і хромомарганцевих сталей широко застосовують в автомобільній промисловості для поверхневого зміцнення зубчастих коліс і шийок валів.

Через утруднену дифузію атомів процеси відпуску легованих сталей протікають повільніше і відпуск, звичайно, проводиться при більш високих температурах. Всі легуючі елементи, особливо хром, молібден, кремній, утрудняють процес розпаду мартенситу при нагріванні. Структура відпущеного мартенситу може зберігатися при 400–600 °С. Леговані карбіди коагулюють також при більш високих температурах. При однаковій температурі відпуску міцність і пластичність легованих сталей вище, ніж вуглецевих.

Наведений матеріал показує, що вплив легуючих елементів на структуру, властивості та режими термічної обробки сталей відповідає закономірностям наведених у таблиці 8.15.

Таблиця 8.15. Вплив елементів на структуру, властивості та режими ТО

Елемент	Вплив на фази та властивості	Вплив на режими термічної обробки
С	Збільшення кількості карбідів, підвищення міцності, зниження в'язкості	Знижується температура гартування
Si	Зміцнення твердого розчину без впливу на карбідну фазу, зниження в'язкості та холодостійкості	Підвищується температура гартування та прогартуваність. При вмісті до 2 % збільшується критична швидкість охолодження. Підвищується температура відпуску на задану міцність

Закінчення табл.. 8.15

Ni	Підвищення в'язкості та холодостійкості твердого розчину. Практично не впливає на міцність	Значно збільшується загартовуваність і прогартовуваність
Mn, Cr, W, Mo	Зміцнення твердого розчину і підвищення стабільності карбідів типу Me_3C . Невелике підвищення в'язкості	Трохи підвищується температура гартування і відпуску, збільшується прогартовуваність
Cr, W, Mo, V, Ti, Nb	Зміцнення твердого розчину та формування карбідів легуючих елементів високої стійкості. В'язкість підвищується мало	Підвищується температура гартування, трохи збільшується прогартовуваність, зменшується схильність до росту зерна при нагріванні, підвищується температура відпуску на задану міцність
Mo, V, Nb, Ti, Al, N	Утворення дисперсних зміцнюючих фаз. Підвищення міцності, зниження в'язкості при незмінному розмірі зерна. При подрібненні зерна підвищення в'язкості	Підвищується температура гартування, регламентуються умови відпуску (температура, тривалість, швидкість охолодження)

Глава 9. КОЛЬОРОВІ МЕТАЛИ ТА ЇХ СПЛАВИ

9.1. Мідь та її сплави

Мідь - метал червоного кольору з гранецентрованою кубічною граткою ГЦК, температурою плавлення 1083°C . Питома вага міді - $8,94 \text{ г/см}^3$. У литому стані міцність міді ($\sigma_{\text{в}}$) становить 150 - 200 МПа, пластичність (δ) - 15-20 %, у гарячедеформованому стані - $\sigma_{\text{в}} = 240 \text{ МПа}$, $\delta = 45 \text{ \%}$. Мідь має високу корозійну стійкість в атмосферних умовах, у прісній і морській воді та інших агресивних середовищах, але низьку стійкість проти сірчаних газів та аміаку. Мідь легко оброблюється тиском, але погано різанням та має невисокі ливарні властивості через велику усадку. Мідь погано зварюється, але легко паяється. Чиста мідь має найбільшу (після срібла) електро- і теплопровідність. Мікроструктура деформованої і відпаленої міді складається з рівновісних зерен з наявністю двійників.

Структура та властивості міді істотно залежать від присутності домішок. *Кисень* з міддю утворює закис міді Cu_2O та підвищує крихкість. При вмісті кисню 0,39 % утворюється крихка подвійна евтектика ($\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$), яка виділяється на границях зерен міді. Під мікроскопом Cu_2O виявляється у вигляді світлих включень.

Сірка практично нерозчинна в міді і при температурі 1067°C утворює крихку евтектику. Вона різко знижує пластичність міді при деформуванні в холодному стані, але покращує обробку різанням.

Свинець утворює з міддю легкоплавку евтектику, яка складається з чистого свинцю та має температуру плавлення 327°C . Свинець не призводить до холодноламкості міді, як вісмут, але через низьку температуру плавлення евтектики викликає червоноламкість.

Застосовується мідь як провідниковий матеріал в електротехнічній промисловості та інших галузях народного господарства. Випускається у вигляді напівфабрикату: листа, прутка, смуги, труби та дроту. Маркують мідь залежно від наявності в ній домішок:

M00 – $\text{Cu} > 99,97\%$; M0 - $\text{Cu} > 99,95 \text{ \%}$; M1 - $\text{Cu} > 99,9 \text{ \%}$; M2 - $\text{Cu} > 99,8 \text{ \%}$; M3 - $\text{Cu} > 99,7 \text{ \%}$; M4 - $\text{Cu} > 99,6$; M5 - $\text{Cu} > 99,5$ та ін.

Латуні - це подвійні або багатокомпонентні сплави міді, у яких основним легуючим елементом є цинк (до 45 %). При вмісті цинку більше 45% в латуні знижується міцність і зростає крихкість. Вміст інших легуючих елементів у спеціальних латунях не перевищує 7-9 %.

При вмісті цинку до 39 % формується однофазна латунь. Структура такої латуні складається з однорідного твердого розчину цинку в міді (α -фаза) α – латуні (рис. 9.86, а). Зі збільшенням вмісту цинку з'являється друга фаза, що являє собою твердий розчин цинку в

електронному з'єднанні Cu_2Zn і β -фазою (твердий розчин на базі з'єднання CuZn , ОЦК гратка) з електронним типом зв'язку ($3/2$ =число електронів/число атомів)), яка є твердою і крихкою структурною складовою.

Такі домішки, як вісмут і сурма є шкідливими та викликають червоноламкість латуней.

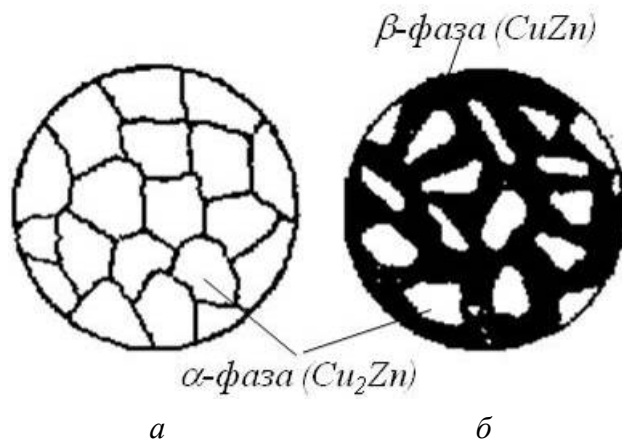


Рис. 9.86. Структура латуней з вмістом цинку до 39% (а) та від 39 до 45 % (б)

Структура латуней, що містять цинку від 39 до 45%, буде складатися з твердого розчину цинку в міді (α -фаза), оточеного твердим розчином CuZn (β -фаза) (рис. 9.86, б). Іноді двофазні латуні називають $\alpha + \beta$ -латунями. Наявність у структурі міцнішої і твердішої β -фази сприяє підвищенню міцності латуні, проте різко знижує її пластичність.

Маркують латуні літерою Л, після якої цифрою вказують вміст міді у відсотках (наприклад, сплав Л62 містить 62 % Cu і 38 % Zn). Якщо у складі латуні окрім міді і цинку є ще інші елементи, то для їхнього позначення після літери Л пишуть початкові літери назв цих елементів (О - олово, С - свинець, Ж - залізо, Ф - фосфор, Н-нікель, А-алюміній). Процент вмісту кожного з цих елементів показують відповідні цифри, які стоять після кількісного показника міді в латуні. Наприклад, сплав ЛАЖ60-1-1 містить 60 % Cu , 1 % Al , 1 % Fe і 38% Zn .

Маркування іноземних латуней наведено у додатку ДІІ.4

Для покращення властивостей латуней їх легують елементами, які сприяють наступному впливу:

- алюміній, олово і нікель підвищують міцність, твердість і корозійну стійкість, але алюміній ускладнює паяння;
- нікель і марганець збільшують міцність і корозійну стійкість латуней;
- свинець поліпшує антифрикційні властивості і оброблюваність різанням, але одночасно надає крихкість однофазним латуням при підвищених температурах.

Латуні діляться на ливарні та деформовані. Ливарні латуні призначені для виготовлення виробів шляхом фасонного литва. Деформовані латуні випускаються у вигляді дроту, прутка, стрічки, смуги, листа, труби та інших прокатаних та пресованих виробів.

Деформовані латуні використовуються у наступних галузях:

- Л90, Л80 для виготовлення деталей трубопроводів, фланців;
- Л68 - теплообмінна апаратура, що працює при 250°C;
- ЛА77-2, ЛО70-1, ЛН 65-5, ЛО62-1 (корозійностійкі морські латуні) – деталі для роботи у морської воді, наприклад, конденсаторні та манометричні трубки.

З ливарних латуней виготовляють наступні вироби:

- ЛС59-1Л - втулки, арматура, фасонне литво;
- ЛС63-3 - антифрикційні деталі, підшипники, втулки;
- ЛМцЖ55-3-1 - теплообмінна апаратура, що працює при 300°C;
- ЛА67-2,5 - корозійностійкі деталі;
- ЛАЖ-60-1-1 - черв'ячні гвинти, що працюють у важких умовах.

Бронзи - це сплави міді з оловом, алюмінієм, марганцем, кремнієм, берилієм, свинцем, окрім цинку. Залежно від основного легуючого елемента, бронзи називають олов'янистими, алюмінієвими, берилієвими та ін. Для підвищення механічних властивостей бронзи легують Fe, Ni, Ti, Zn, P, для підвищення корозійної стійкості - Mn, пластичності - Ni, міцності - Fe, оброблюваності різанням - Pb.

Маркуються бронзи наступним чином: літери Бр. означає «бронза», наступні літери вказують на наявність легуючих елементів - О - олово, Мц - марганець, Ж - залізо, Ф - фосфор, Б - берилій, Ц - цинк, А - алюміній, С – свинець, тощо. Після цього цифрами вказують середній вміст елементів у відсотках (вміст міді цифрами не вказують). Наприклад, бронза марки Бр.ОФ10-1 має наступний хімічний склад: Sn = 10%, P = 1, Cu - решта (89%); БрОЦ4-3 означає, що бронза містить 4 % олова і 3 % цинку, решта - мідь; БрОЦС5-5-5 - бронза містить олова, цинку і свинцю по 5 %, решта - мідь.

Маркування іноземних бронз наведено у додатку ДІІ.4

Бронзи мають високу корозійну та антифрикційну стійкість, добре працюють в умовах тертя та обробляються різанням. У промисловості використовуються *олов'янисті бронзи* із вмістом олова до 14 %, які складаються з однорідного твердого розчину олова і міді та мають високі механічні властивості. При вмісті олова понад 5 % бронзи стають більш схильними до дендритної ліквідації, у зв'язку із значним температурним інтервалом між лініями ліквідус і солідус, що доводить до зниження їх пластичності.

Якщо олов'янисту бронзу піддати дифузійному відпалу при температурах 700 - 750° С, то відбудеться вирівнювання хімічного складу і структура являтиме собою однорідний твердий розчин.

Одним з характерним представником олов'янистих бронз є бронза марки Бр.О10, що містить до 10% олова, структура якої складається з α -фази (твердий розчин атомів олова у кристалічній ґратці міді) і евтектоїда $\alpha + \text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ у вигляді світлих ділянок (рис. П.87).

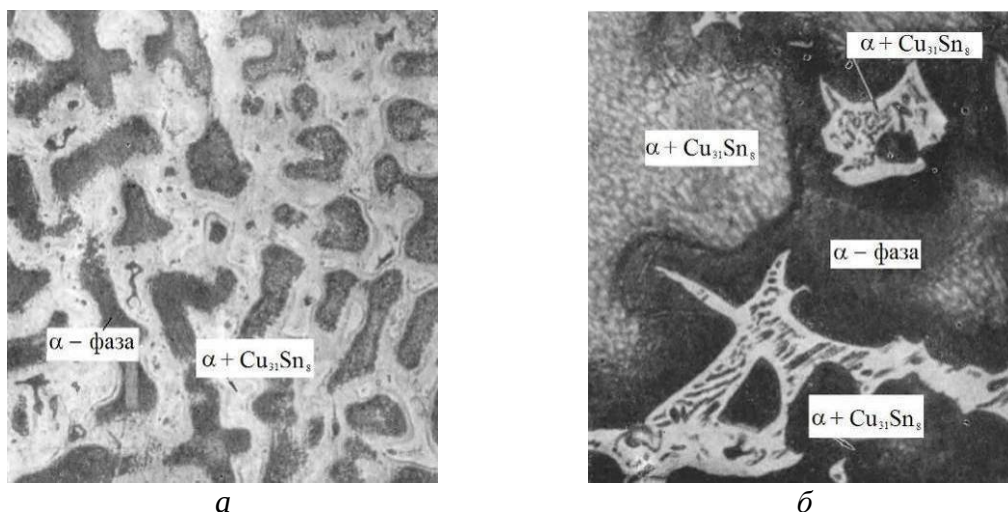


Рис. 9.87. Мікроструктура бронзи Бр.О10: а - X 200, б - X 1000

Олов'яністі бронзи мають високі механічні, пружні і антифрикційні властивості, добре обробляються різанням та ллються.

Для покращення властивостей олов'яністі бронзи легують Zn, P, Pb, Ni та іншими елементами. Цинк покращує технологічні властивості бронзи і робить її дешевшою. Фосфор покращує її рідко текучість, міцність, пружність і антифрикційні властивості.

Нікель підвищує механічні властивості, корозійну стійкість та щільність зливків і зменшує ліквацію.

Із олов'янистих бронз виготовляють вкладиші та підшипники ковзання (Бр.О10, Бр.ОФ10-1, Бр.ОЦ5-5-5), арматуру (клапани, задвижки, крани), що працює на повітрі, у воді, оливі, паливі й парі під тиском до 25 атм. (Бр.ОЦН7-5-1, Бр.ОЦ5-5-5), зубчасті колеса (Бр.ОЦ5-5-5), стрічки, штаби, дріт діаметром 0,1-12 мм.

Основним недоліком олов'янистих бронз є їх висока вартість. Для заміни олов'янистих бронз використовують безолов'яністі бронзи, які містять алюміній, свинець, марганець, берилій, кремній, залізо та сполуки цих металів.

Алюмінієві бронзи, з вмістом алюмінію від 4 до 11%, використовують, як замітники олов'янистих. Вони мають високу корозійну стійкість, механічні та технологічні властивості. Алюмінієві бронзи добре обробляються тиском в гарячому стані, а при вмісті алюмінію до 8% - і в холодному. При вмісті алюмінію до 9,8% бронзи мають однофазну структуру твердого розчину атомів алюмінію у

кристалічній гратці міді (α -фаза). При вмісті алюмінію від 9,8 до 16% окрім α – твердого розчину утворюється ще й евтектоїд.

На рис. 9.88 зображено мікроструктуру алюмінієвої бронзи Бр.А10 у литому стані (*a*) та після гартування та відпуску (*б*), яка складається з твердої α -фази (світлі ділянки) і евтектоїду $\alpha+\gamma$ (темні ділянки).

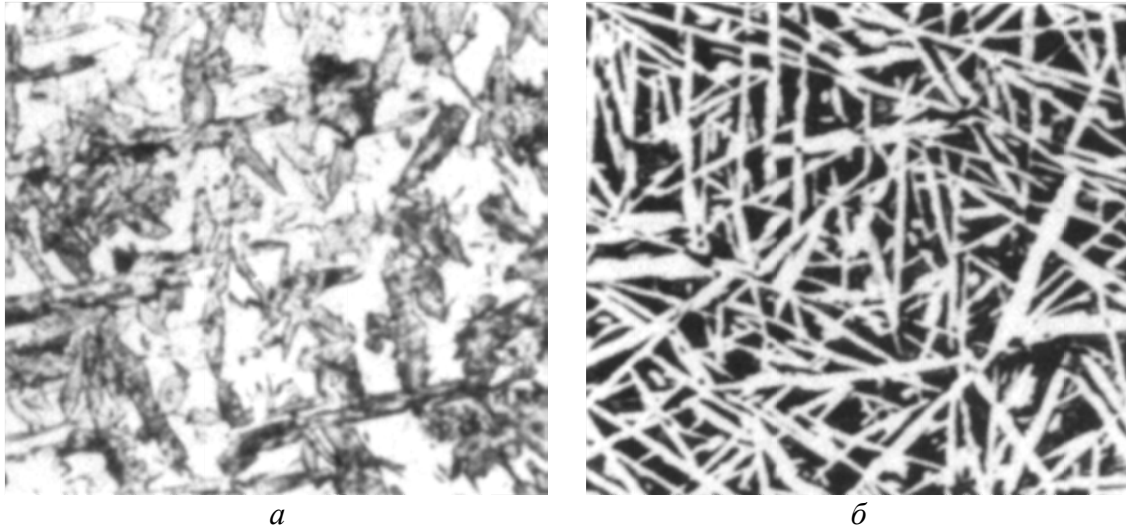


Рис. 9.88. Мікроструктура бронзи Бр.А10: *a* – в литому стані; *б* – після гартування від 900 °С у воді та відпуску при 650 °С і охолодженні у воді.
a – $\times 250$, *б* – $\times 200$

Бронзи, що містять від 9 до 11% алюмінію, а також залізо, нікель, марганець, зміцнюються термічною обробкою та піддаються загартуванню та відпуску. Наприклад, бронза Бр.АЖН10-4-4 після гартування з 980 °С та відпуску при 400 °С підвищує твердість з 200 до 400 НВ.

З алюмінієвих бронз виготовляють пружини, поковки, арматуру, черв'ячні та зубчасті колеса, втулки, трубки, стрічки, штаби, прутки діаметром 16-120 мм, монети тощо. Наприклад, з бронзи Бр.АЖ9-4 виготовляють арматуру трубопроводів для різних середовищ (крім морської води), Бр.АМц9-2Л - деталі, що працюють у морській воді (гвинти, лопасті), Бр.АМц10-2- підшипники ковзання.

Свинцеві бронзи (Бр.С30) відрізняються високими антикорозійними властивостями та теплопровідністю (в чотири рази вища, ніж олов'янистих бронз). Мідь зі свинцем утворює просту механічну суміш без формування твердих розчинів і хімічних сполук. Структура свинцевої бронзи (рис. 9.89) складається із зерен міді (тверда і досить пластична структурна складова - світлий фон) і темних включень свинцю, переважно розташованих по границях зерен (м'яка структурна складова).



Рис. 9.89. Мікроструктура бронзи марки Бр.С30. $\times 200$

Застосовують їх для підшипників з великими питомими навантаженнями.

Як сплави для вкладишів підшипникових механізмів, працюючих з великими швидкостями і при підвищеному тиску, застосовується свинцева бронза із вмістом свинцю близько 30%.

Марганцевисті бронзи Бр.Мц5 мають порівняно невисокі механічні властивості, але високу пластичність і стійкість проти корозії, а також зберігають механічні властивості при підвищених температурах.

Берилієві бронзи після термічної обробки мають високі механічні властивості, наприклад Бр.Б2 має міцність 1250 МПа, твердість 350НВ і високі корозійну та теплостійкість. З берилієвих бронз виготовляють пружини, пружинні контакти приладів та деталі особливо відповідального призначення.

Кремністі і кремній-марганцевисті (Бр.КН1-3, Бр.КМц3-1) *бронзи* застосовують як замітники дорогих берилієвих бронз.

9.2. Алюміній та його сплави

Алюміній - легкий метал з кубічною гранецентрованою граткою, не має алотропічних перетворень. Характерними властивостями алюмінію є: мала питома вага $\gamma = 2,7 \text{ г/см}^3$ – у три рази легший за сталь; висока пластичність деформованого і відпаленого алюмінію $\delta = 35-40\%$, низька твердість 25НВ, міцність $\sigma_b = 80 - 100 \text{ МПа}$; границя текучості $\sigma_t = 30 \text{ МПа}$; низька температура плавлення ($T = 660^\circ\text{C}$).

Алюміній володіє високою тепло- і електропровідністю (електропровідність відпаленого алюмінію складає близько 62 % від електропровідності відпаленої міді марки М1) та стійкістю проти атмосферної корозії, дії концентрованої азотної кислоти, повітря, забрудненого сірчистими газами і т. д. Стійкість алюмінію проти атмосферної корозії приблизно в 20 разів більша стійкості сталі. Висока корозійна стійкість алюмінію пояснюється утворенням на його поверхні щільної і міцної окисної плівки Al_2O_3 , що захищає метал від

корозії. Однак алюміній легко руйнується під дією лугів, соляної кислоти і деяких інших мінеральних кислот.

Маркують алюміній літерою А та тризначним числом, яке вказує на вміст алюмінію після коми. Наприклад:

- А999 - вміст алюмінію більш 99,999 %, вміст домішок менш 0,001 %;
- А995 – АІ > 99,995 %, вміст домішок < 0,005 %;
- А99 – АІ > 99,99 %, вміст домішок < 0,01 %;
- А97– АІ > 99,97 %, вміст домішок < 0,03 %;
- А95– АІ > 99,95 %, вміст домішок < 0,05 %.

Використання чистого алюмінію як конструкційного матеріалу обмежене через низьку міцність і твердість.

Властивості алюмінію залежить від виду та кількості домішок.

Залізо практично не розчиняється в алюмінії і у кількості від 0,0015 до 1,1 % формує евтектику $Al - Al_3Fe$, яка містить 1,7% заліза. Інтерметаліди Al_3Fe існують у вигляді темних продовгуватих включень, які є концентраторами напружень в сплаві. Формування залізних сполук доводить до того, що при збільшенні кількості заліза в алюмінію знижуються його механічні властивості, корозійна стійкість і погіршується оброблюваність тиском. Тому залізо є шкідливою домішкою в алюмінієвих сплавах і тільки в деякі алюмінієві сплави спеціального призначення вводять підвищену кількість заліза (до 1,6%), як легуючого елементу.

Кремній у кількості від 0,0015 до 1,0 % не утворює з алюмінієм інтерметалідних з'єднань. Розчинність кремнію в алюмінії при нормальних умовах дуже мала, тому в подвійних алюмінієвих сплавах кремній може зустрічатися у чистому вигляді.

Мідь в кількості від 0,001 до 0,05 % розчиняється в кристалічній ґратці алюмінію, утворюючи з ним твердий розчин заміщення. Розчиняючись в алюмінію, мідь підвищує міцність, не знижуючи його корозійної стійкості.

Марганець потрапляє в алюміній при його виплавці з використанням відходів переробних цехів. Марганець збільшує розмір зерна при відпалюванні алюмінію після деформації, що пояснюється його ліквідацією. Для зменшення цього дефекту в алюміній вводять до 0,2 % титану. Вміст марганцю не повинен перевищувати 0,03 %.

Форма та розміри сполук, які формуються в алюмінії, при присутності у ній заліза, кремнію, міді та марганцю, наведені на рис. 9.90.

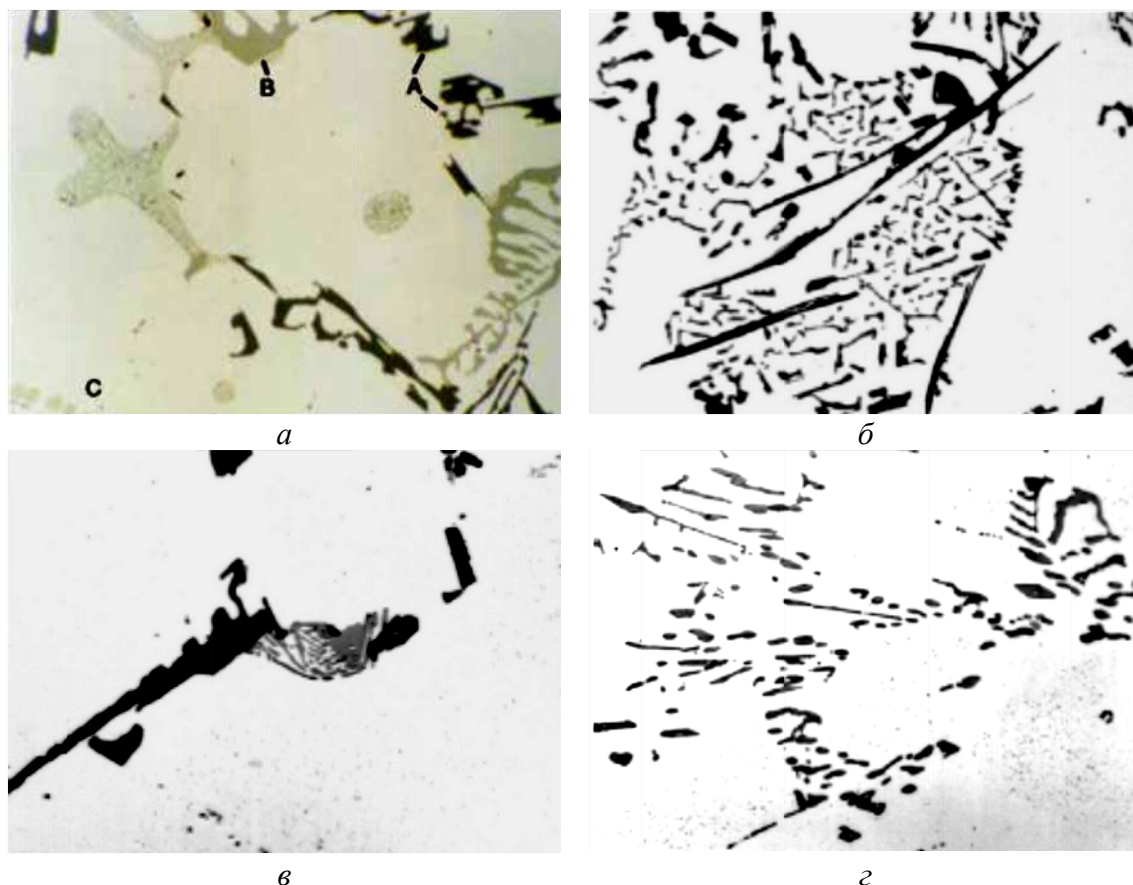


Рис. 9.90. Форма та розміри сполук, які формуються в алюмінії при присутності у ньому заліза, кремнію, міді та марганцю:
a - А - Al_3Fe , В - $\alpha\text{-Al(FeMn)Si}$, С - Al_2Cu ; *б* - $\beta\text{-AlFeSi}$; *в* - $\alpha\text{-AlFeSi}$; *г* - Al_6FeMn .
a – $\times 1000$; *б, г* – $\times 400$; *в* – $\times 300$.

Мала питома вага, висока корозійна стійкість, високі показники питомої міцності (відношення границі міцності до питомої ваги) забезпечують широке використання алюмінієвих сплавів в техніці, як конструкційного матеріалу.

Залежно від технології виготовлення напівфабрикатів і деталей алюмінієві сплави діляться на дві групи: *ливарні* і *деформівні*, які маркуються, відповідно, літерами АЛ і АК та двозначними цифрами, які позначають номери сплавів.

Маркування ливарного іноземного алюмінію та його сплавів, за класифікацією Американського національного інституту стандартів (ANSI) і Асоціації алюмінію (AA), стандарт № H35.1, складається з чотирьохзначного числа та крапки після третього знаку (XXX.X). Перша цифра показує наступні групи сплавів: 1 (1XX.X) - $\text{Al} \geq 99.00\%$; 2 (2XX.X) – головний легуючий елемент мідь; 3 (3XX.X) – $\text{Si}+\text{Cu}+\text{Mg}$; 4 (4XX.X) – Si; 5 (5XX.X) – Mg; 7 (7XX.X) – Zn; 8 (8XX.X) – Sn. Дві наступні цифри в першій групі вказують на мінімальний

вміст Al, а в групах 2 - 8 на номер сплаву. Цифра після коми вказує на метод отримання сплаву. 0 (XXX.0), позначає виливка 1 (XXX.1) або 2 (XXX.2) – зливков.

Маркування деформованого іноземного алюмінію та його сплавів, за тією же класифікацією, складається з чотирьохзначного числа (XXXX). Перша цифра показує наступні групи сплавів: 1 (1XXX) - Al $\geq$ 99.00%; 2 (2XXX) – головний легуючий елемент мідь; 3 (3XXX) - Mn; 4 (4XXX) – Si; 5 (5XXX) – Mg; 6 (6XXX) – Mg+Si; 7 (7XXX) – Zn; 8 (8XXX) – інші елементи. Друга цифра, у випадку першої групи вказує на спеціальний контроль домішок, а в групах 2 - 8 на номер сплаву. Дві останні цифри в першій групі вказують на мінімальний вміст Al, а в групах 2 - 8 на модифікування сплаву (0-вихідний сплав без модифікування).

Хімічний склад та маркування деяких іноземних алюмінієвих сплавів наведено у додатку Д II. 5.

Вибір технології виготовлення алюмінієвих сплавів залежить від характеру їх кристалізації та визначається типом діаграми стану (рис. 9.91). Чим більший інтервал між температурами початку й

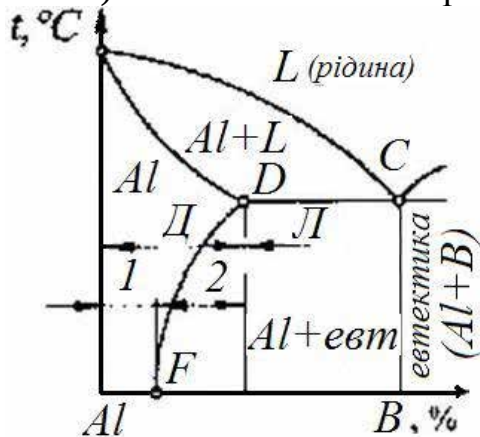


Рис. 9.91. Типова діаграма стану алюміній-легувальний елемент В: Д – деформовані сплави; Л-ливарні сплави;

1- сплави, що не зміцнюються термообробкою; 2 - сплави, що зміцнюються термообробкою

кінця кристалізації, тим гірші ливарні властивості сплавів і вони виготовляються, як правило, шляхом обробки тиском. Кращі ливарні властивості мають сплави евтектичного складу, тому, в основному їх виготовляють шляхом лиття.

До ливарних належать сплави алюмінію з кремнієм, міддю та магнієм. Хімічний склад та властивості ливарних алюмінієвих сплавів показані в таблиці 9.16.

Найбільш поширеними в машинобудуванні ливарними сплавами є *силуміни* - сплави

алюмінію з кремнієм (Si = 4 - 14%), подвійні і більш складні, для яких характерні малі температурні інтервали кристалізації (нуль для евтектичного складу) і високі ливарні властивості.

Для фасонного литва застосовують також сплави на основі Al – Cu; Al – Mg; Al – Si – Mg; Al – Si – Cu.

Таблиця 9.16. Хімічний склад та властивості литих алюмінієвих сплавів

Марка сплаву	Хімічний склад, % мас.				Спосіб лиття ¹	Вид термічної обробки ²	Механічні властивості		
	Si	Cu	Mg	Інші елементи			σ_b , МПа	δ , %	НВ
АЛ1	-	3,75-4,50	1,25-1,75	1,75-2,25 Ni	З, О, В, К	Т5	210	0,5	95
АЛ2	10-13	-	-	-	З	-	180	6	50
АЛ4	8,0-10,5	-	0,17-0,30	0,2-0,5 Mn	З,О,В,К,Д	Т6	150-230	2-3	50-70
АЛ6	4,5-6,0	2,0-3,0	-	-	З	Т6	240	4	80
АЛ7	-	4-5	-	-	З	Т6	280	2	95
АЛ8	-	-	9,3-10,0	-	З, О, В, К	Т4	300	15	75
АЛ9	6,0-8,0	-	0,20-0,40	-	З, О, В, К	Т6	160-230	1-2	50-70
АЛ12	-	9-11	-	-	З	Т6	200	1	70
АЛ19	-	4,50-5,30	-	0,6-1,0 Mn	З, О, В, К	Т4	300	8	70
				0,15-0,30 Ti		Т5	340	4	90
АЛ27	-	-	9,5-10,5	0,05-0,15 Ti 0,05-0,20 Zr 0,05-0,2 Be	З,О,К,Д	Т4	300	15	75

Примітки:

¹. Позначає наступні види лиття: З - земля; О - оболонкові форми; В - моделі, що виплавляються; К - кокиль; Д - лиття під тиском; М - сплав при литті модифікується.

². Позначає наступні види термічної обробки: Т4 - гартування; Т5 - гартування та часткове старіння; Т6 – гартування та повне старіння до максимальної твердості

Силуміни відзначаються високою рідкотекучістю, малою лінійною усадкою (0,9 - 1,2 %) й низькою схильністю до утворення тріщин. До складу більшості марок силумінів, крім кремнію, як основного легуючого елемента, входять марганець (0,2 - 0,6 %), магній (0,2 - 0,55 %), а також титан (0,1 - 0,3 %). Розчиняючись в алюмінії, легуючі елементи збільшують міцність і твердість силумінів. Водночас марганець підвищує антифрикційні властивості, а титан виконує роль модифікатора.

Для покращення механічних властивостей силумінів, до рідкого розчину сплаву перед його розливанням додають невелику кількість натрію (0,01 - 0,02 %) у сполуках NaF + NaCl, який подрібнює їх структуру. Процес штучного зменшення розмірів і регулювання форми кристалів називається модифікуванням.

Структура силумінів складається із твердого розчину кремнію в алюмінії (α фаза - світлі ділянки) і евтектики $\alpha + \text{Si}$, яка формується при вмісті кремнію 11,6 % (рис. 9.92). Кремній в евтектиці не модифікованого силуміну має вигляд прямих ліній (рис. 9.92 а, в), але після модифікування натрієм відбувається суттєве подрібнення структури силумінів (рис. 9.92 б, г).

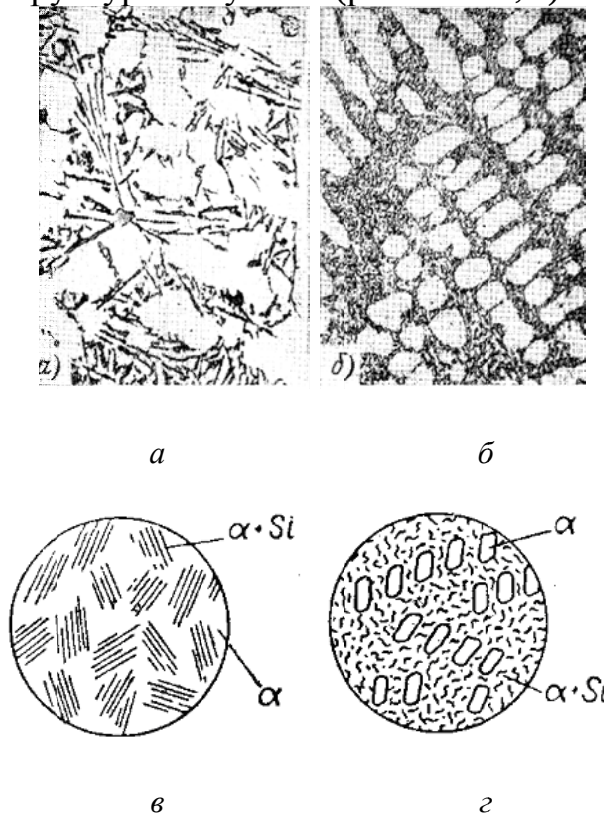


Рис. 9.92. Мікроструктура (а, б) та схема структури (в, г) силуміну до (а, в) і після (б, г) модифікування натрієм.

Найбільш поширено використовуються силуміни марок АЛ2, АЛ6 і АЛ9.

Сплав АЛ2 з вмістом кремнію від 10 до 13 % є близьким до евтектичного. Структура доевтектичного сплаву АЛ2 ($\text{Si} < 11,6 \%$) складається з евтектики і невеликої кількості надлишкової α - фази, заевтектичного ($\text{Si} > 11,6 \%$) – з евтектики ($\alpha + \text{Si}$) та кристалів твердого розчину α . Сплав АЛ2 термічній обробці не піддається.

Силуміни використовують для виготовлення мало- й середньо- навантажених литих деталей, часто складної конфігурації.

Для покращення механічних властивостей силуміни легують міддю, магнієм і марганцем (табл. 9.16).

Сплав АЛ6 – низькокремнистий силумін легований міддю. Мікроструктура сплаву АЛ6 складається з кристалів α -твердого розчину, подвійної та потрійної евтектики. З мідних силумінів виготовляють корпуси компресорів, головки та блоки циліндрів автомобільних двигунів.

Сплав АЛ9 - низькокремнистий силумін (6,0-8,0% Si) з добавками магнію. Основою магнієвих силумінів є система Al - Si - Mg. Основними структурними складовими є первинні кристали α з подвійною евтектикою α + Si, а також вторинні кристали Mg_2Si , що виділяються з твердого розчину. При нерівноважній кристалізації виділяється також потрійна евтектика. Сплав АЛ9 піддається загартуванню і старінню. У структурі загартованого сплаву присутні скоагульовані частинки кремнію евтектичного походження і компактні включення нерозчинної складової (Al, Mn, Fe, Si). Силіцид Mg_2Si повністю переходить у α -твердий розчин і забезпечує зміцнення сплаву при наступному старінні.

Термічна обробка сплавів АЛ6 і АЛ9 полягає у гартуванні та старінні до максимальної твердості.

До *алюмінієвомідних ливарних сплавів* відносяться сплави АЛ7 і АЛ12 (табл. 9.16).

Для сплаву АЛ7 характерні високі механічні, але низькі ливарні властивості. У структурі сплаву АЛ7 у зв'язку з присутністю домішок заліза і кремнію, крім зміцнюючої фази θ - $CuAl_2$, містяться інші нерозчинні фази, що утворюють разом з фазою θ інтерметалідні оболонки по границях дендритів. Сплав АЛ7 піддається зміцнюючій термообробці з нагріванням до 575 °С (витримка 10 – 15 год) і гартуванню у гарячій воді і штучному старінню при 150 °С (витримка 2-4 год). У тих випадках, коли не потрібно максимальної міцності, але важливо зберегти підвищену пластичність, обмежуються одним загартуванням (без старіння). Зі сплаву АЛ7 виготовляють невеликі виливки, що піддаються значним механічним навантаженням.

Структура *сплаву АЛ12* складається з кристалів α - твердого розчину (світлого кольору) і евтектики α + $CuAl_2$ (кристали фази $CuAl_2$ темного кольору). Сплав АЛ12 має високі ливарні, але низькі механічні властивості. Термічна обробка сплаву АЛ12 полягає у гартуванні та старінні до максимальної твердості.

До *алюмінієвомагнієвих ливарних сплавів* відноситься *сплав АЛ8*, який називають магналієм. Сплав АЛ8 має високу механічну міцність порівняно з іншими алюмінієвими ливарними сплавами, найменшу питому вагу, високі антикорозійні властивості, але відносно ливарних властивостей, він поступається іншим сплавам. Структура литого сплаву АЛ8 складається з α - твердого розчину магнію в алюмінію (світлий фон) і незначної кількості β - фази (Mg_2Al_3) розташованої по границях твердого розчину. Фаза β (Mg_2Al_3) крихка і виділяється у формі великих скупчень, що утворюють суцільну сітку (рис. 9.93).

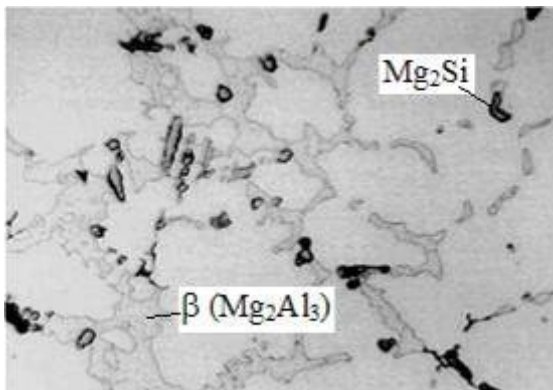


Рис. 9.93. Мікроструктура алюмінієво-магнієвого сплаву з 7,6% Mg і 1,8% Fe. $\times 560$.

Для усунення гетерогенної структури сплав АЛ8 піддають гартуванню при 430 °С (з витримкою 15-20 год) у гарячій воді з використанням у такому стані. Структура після гартування складається з однорідних зерен α -твердого розчину.

У загартованому стані сплав володіє високою корозійною стійкістю. Старіє цей сплав при температурі більше 150 °С.

Старіння для цього сплаву шкідливе, оскільки після старіння різко знижується пластичність і корозійна стійкість. Для виливок будівельних конструкцій рекомендується застосовувати сплав марки АЛ8, що містить від 10 до 12% магнію.

Залежно від способу підвищення механічних властивостей, *алюмінієві деформовані сплави* поділяються на: сплави, що не зміцнюються термічною обробкою, та сплави, що зміцнюються термічною обробкою.

До алюмінієвих *деформованих* сплавів, що не зміцнюються термообробкою, належать сплави алюмінію з марганцем і магнієм.

Вміст марганцю в *алюмінієво-марганцевих* сплавах не перевищує 1,6 %. При вмісті марганцю до 0,3% він знаходиться тільки в твердому α - розчині. При більшій кількості він частково (до 0,3 %) буде знаходитися в твердому α - розчині та частково у вигляді інтерметалідного з'єднання $Al_6(Mn,Fe)$, що не розчиняється в алюмінію.

Вміст магнію в *алюмінієво-магнієвих* деформованих сплавах коливається від 2 до 7 %. При вмісті магнію в сплаві понад 1,4 % він знаходиться частково у твердому розчині та частково у вигляді інтерметалідних з'єднань Al_3Mg_4 і Al_3Mg_2 , які розчиняються в алюмінію з підвищенням температури. Евтектика в Al - Mg сплавах утворюється при температурі 448 °С та вмісту Mg = 17,4 %.

В сплавах системи Al – Mg, які додатково містять марганець, кремній і залізо можливо утворення Al_6Mn , Mg_2Si та комплексного з'єднання, яке вмістить Al, Fe, Si, Mn. Мікроструктура таких сплавів після відпалювання складається з α - твердого розчину та вищенаведених фаз (рис. 9.94).

Al – Mg сплави мають невисоку міцність, високу пластичність і корозійну стійкість, але міцність зварних з'єднань алюмінієво-магнієвих сплавів досягає 92 – 97 % міцності основного металу, а відносна

міцність порівняно зі сталлю марки Ст. 3 становить 1,9; з легованою сталлю марки 15ХСНД – 1,38; марки 10ХСНД – 1,17.

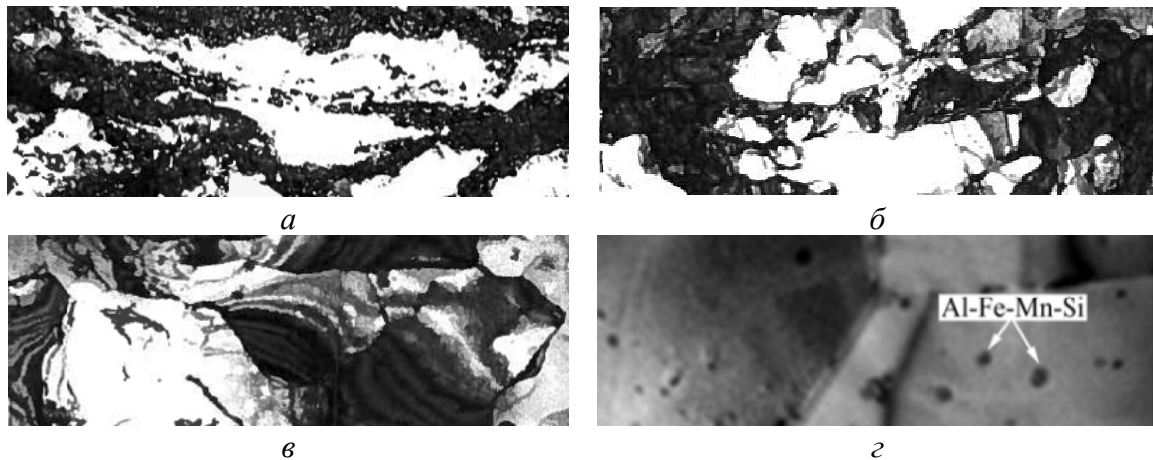


Рис. 9.94. Мікроструктура алюмінієво-магнієвого сплаву з 2,5 % Mg після холодної прокатки (а) та відпалу при 160 °С протягом 20 (б) і 150 (в) год. і включення, які містять Al, Fe, Mn, Si. (а, б, в) – $\times 800$; г – $\times 40000$

Сплави, що містять магнію більше 3%, можуть зміцнюватися шляхом термічної обробки, але ефект від зміцнення буде невеликий. Більш ефективне зміцнення цих сплавів досягається шляхом холодної обробки тиском (наклепування, нагартування).

Зі сплавів, що деформуються шляхом гарячої або холодної обробки тиском, виготовляють різні профілі (кутники, таври, двотаври, тощо), листи, дріт, труби, плити, що широко застосовуються в будівництві та техніці для виготовлення різних конструкцій, а також напівфабрикати для різних деталей машин.

Структура *алюмінієвих деформованих сплавів, що зміцнюються термічною обробкою*, у рівноважному (відпаленому) стані складається з твердого розчину легуючих елементів в алюмінії і частинок вторинних фаз, що розчиняються в алюмінії з підвищенням температури та виділяються при охолодженні або старінні.

Термічна обробка деформованих алюмінієвих сплавів полягає в загартуванні та старінні. Гартування ґрунтується на існуванні змінної розчинності міді, магнію і деяких інших елементів (Cu, Mg, Si та ін.) у твердому алюмінії при підвищенні температури. Метою гартування є одержання пересиченого твердого розчину декількох легуючих елементів (міді, магнію, кремнію та інших) в алюмінію.

Загартування алюмінієвих сплавів полягає в нагріванні їх до температури, при якій легуючі елементи цілком або частково розчиняються в алюмінію, витримуванні при цій температурі і швидкому охолодженні до низької температури (10-20 °С). Значна пересиченість

твердих розчинів обумовлює їх нестабільність і розпад з виділенням вторинних фаз при старінні, які зміцнюють алюмінієвий сплав.

До алюмінієвих деформованих сплавів, що зміцнюються термообробкою, в основному, відносяться сплави на Al - Mg - Si, Al - Cu - Mg і Al - Cu - Mg - Zn основах.

Сплави *алюміній - магній - кремній* з додаванням міді, марганцю, хрому називають *авіалями*. До них відноситься сплав марки АК5. Після охолодження в цих сплавах відбувається розпад твердого розчину з утворенням фази Mg_2Si та невеликих кількостей θ фази (Al_2Cu) і Al_6Mn . Основною зміцнюючою фазою в сплаві є фаза Mg_2Si .

Алюміній – магнієво - кремнієві сплави гартують від температур 515 – 525 °С з наступним природним або штучним, при 150-160 °С, старінням. Після старіння протягом 6 годин сплави мають максимальну міцність. Структура сплаву після штучного старіння складається з α -твердого розчину, навколо якого розміщуються темні включення фази Mg_2Si (рис. 9.95).

Сплав АК5 добре зварюється, кується та штампується. Застосовується для виготовлення деталей складної конфігурації, яким потрібна висока пластичність в холодному і гарячому стані.

Сплави потрійної системи *алюмінієво - мідно - магнієві*, з добавками марганцю та кремнію, називаються *дюралюмініями*. Ці сплави добре поєднують міцність і пластичність. Головними легуючими елементами дюралюмінів є мідь і магній.

У рівноважному (відпаленому) стані при кімнатній температурі структура алюмінієво - мідно - магнієвих сплавів буде складатися з твердого розчину міді, магнію, марганцю та ін. елементів в алюмінії і великої кількості частинок вторинних фаз. Згідно з діаграмою Al-Cu-Mg, внаслідок граничної розчинності міді і магнію в твердому алюмінії, зі збільшенням вмісту магнію та міді в сплаві утворюються тверді фази θ ($Cu Al_2$), S (Al_2CuMg), T (Al_6CuMg_4).

Крім того, у структурі Al-Cu-Mg сплавів завжди присутні, у невеликих кількостях, фази (Al, Mg, Fe, Si) і Mg_2Si .

При нагріванні до температур 490 – 510 °С вторинні фази розчиняються та переходять у твердий розчин і збагачують його міддю та іншими елементами. При швидкому охолодженні (загартуванні) розчинені елементи не встигають виділитися та залишаються в твердому розчині, тобто фіксується пересичений твердий розчин міді, магнію та марганцю в алюмінії.

Алюмінієві сплави типу дюралюмінію при гартуванні необхідно охолоджувати у холодній воді, тому що дифузійні процеси, що

приводять до розпаду пересиченого розчину, у них протікають дуже швидко.

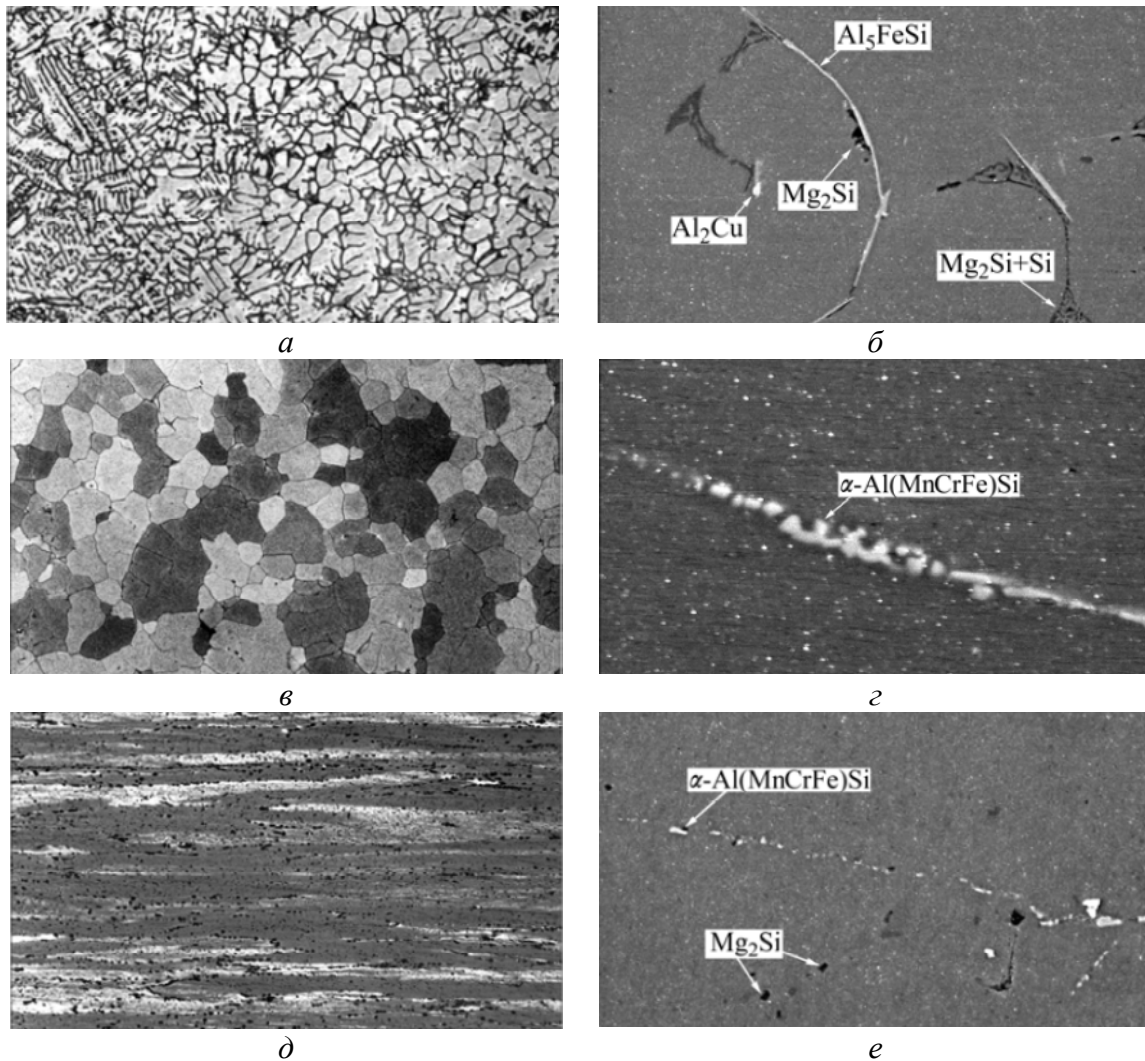


Рис. 9.95. Мікроструктура алюміній–магніє–кремнієвого сплаву з 0,44 % Mg і 1,15 % Si у литому стані (а, б), після відпалу при 425 °С протягом 10 годин і 550 °С протягом 8 годин (в, г), після гарячої прокатки та старіння при 175 °С протягом 0,5 години (д, е). а – $\times 100$, б – $\times 1300$, в – $\times 200$, г – $\times 3600$, д – $\times 150$, е – $\times 1000$.

Недогрівання до оптимальних температур призводить до того, що вторинні фази не повністю переходять у твердий розчин і міцність з пластичністю після гартування будуть нижчими. Перегрівання – викликає інтенсивний ріст зерен твердого розчину, окислення границь зерен і навіть розплавлення легкоплавких евтектичних домішок. Перегрітий сплав володіє низькими механічними властивостями і є непоправним браком термічної обробки.

Пересичені тверді розчини метастабільні (нестійкі). Надлишкові елементи прагнуть виділитися з пересиченого твердого розчину

при природному або штучному старінні. У процесі старіння (дисперсного твердіння) міцність сплавів росте, пластичність падає.

Дюралюмінії зміцнюються при природному старінні на протязі 4 - 10 діб. При цьому максимальну міцність сплави матимуть через 5-7 діб. Дюралюмінії можна піддавати і штучному старінню, при температурі нагрівання до 250 °С, але при цьому спостерігається деяке зниження корозійної стійкості.

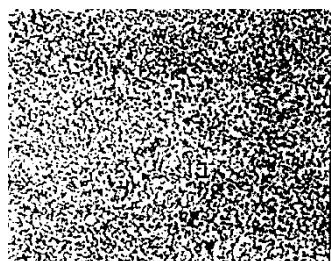
Марки дюралюмініїв позначають літерою Д і числом, що означає номер сплаву, наприклад Д16. Хімічний склад дюралюмініїв наведено в таблиці 9.17.

Таблиця 9.17. Хімічний склад дюралюмініїв

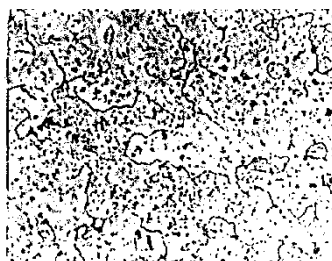
Марка сплаву	Вміст елементів, мас. час. %			
	Cu	Mg	Mn	Si
Д1	3,8 - 4,8	0,4 - 0,8	0,4 - 0,8	< 0,7
Д6	4,6 - 5,2	0,65 - 1,0	0,5 - 0,9	< 0,5
Д16	3,8 - 4,5	1,2 - 1,8	0,3 - 0,9	< 0,5

Сплав Д1 після кристалізації має структуру, що складається з первинних кристалів α -твердого розчину та світлих включень евтектичного походження, що утворюють своєрідну сітку. Кількість евтектичної складової тим більша, чим більший вміст міді та магнію в сплаві.

Мікроструктура сплавів алюмінію марки Д1 після загартування і природного старіння – це перенасичений α - твердий розчин та інтерметалідне з'єднання Al_2CuMg і $CuAl_2$, а після загартування від 510 °С у воді та старіння при температурі 250 °С складається із зерен твердого α -розчину (світла основа) і темних включень $FeAl_3$, Al_6Mn (рис. П.96). Зміцнюючу інтерметалідну фазу $CuAl_2$, яка утворюється при старінні, під світловим мікроскопом не видно.



а



б

Рис. 9.96. Мікроструктура сплаву Д1:

а – після відпалювання;

б – після гартування і старіння при 250 °С

Сплав Д16 відрізняється від Д1 більш високим вмістом магнію. У зв'язку з цим кількість зміцнюючої фази θ (Al_2Cu) зменшується, а - фази S (Al_2CuMg) збільшується.

Структура сплаву після відпалювання подібна до структури, отриманої після лиття: α - твердий розчин з включеннями вище перерахованих фаз. Після гартування у воді α - твердий розчин і включення різних нерозчинних в алюмінію, при нагріванні, фаз (сполуки заліза і марганцю).

Після старіння сплав Д16 не відрізняється від сплаву Д1 та складається з зерен α -твердого розчину і включень нерозчинних фаз.

Таблиця 9.18. Механічні властивості алюмінієвих сплавів, що деформуються

Марка сплаву	Після відпалювання					Після гартування і старіння				
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	НВ	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	НВ
Д1	210	110	18	58	45	420	240	15	35	100
Д6	220	110	15	48	50	460	300	15	-	105
Д16	220	110	18	55	50	470	320	17	30	105

Дюралюміній марок Д1, Д6, Д16 рекомендується застосовувати для несучих клепаних конструкцій, споруд і будівель (арки, ферми, балки, а також для елементів конструкцій, що суміщують функції захисних і несучих конструкцій (покрівельні панелі, каркаси панелей для стін, підвісні стелі тощо). Дюралюміній марки Д1 рекомендується застосовувати для елементів конструкцій середньої міцності; Д6, Д16 - для силових елементів конструкцій.

Дюралюміній та інші високоміцні термічно оброблені сплави, окрім авіалей, не рекомендується зварювати у відповідальних конструкціях, оскільки при зварюванні відбувається значне зниження міцності біля шовної зони внаслідок відпалювання. Зварювання можна застосовувати тільки в тих конструкціях, в яких зварні шви знаходяться у малонавантажених зварних зонах.

Жароміцні алюмінієві сплави системи: алюміній - мідь - магній – нікель - залізо. До цієї групи сплавів належать сплави марок АК2 і АК4 та ін. Хімічний склад жароміцних сплавів АК2 і АК4 наведено в таблиці 9.19.

Таблиця 9.19. Хімічний склад жароміцних алюмінієвих сплавів

Марка сплаву	Вміст елементів, мас. час. %					
	Cu	Mg	Ni	Fe	Si	Mn
АК2	3,55-4,5	0,4-0,7	1,8-2,3	0,5-1,0	≤ 0,8	≤ 0,2
АК4	1,9-2,5	1,4-1,8	1,0-1,5	1,1-1,6	≤ 0,8	≤ 0,2

Жароміцні сплави гартують у воді з подальшим штучним старінням. Властивості сплавів АК2 і АК4 (порівняно з сплавом АЛ2) при різних температурах наведено в таблиці 9.20.

Таблиця 9.20. Вплив температури на властивості сплавів АЛ2, АК2 і АК4

Марка сплаву	Термічна обробка	Властивості	Температура, °С			
			20	150	260	315
АЛ2	-	σ_b , МПа	180	160	105	63
		δ , %	6	1	10	30
АК2	Гартування від 510 – 520 °С.	σ_b , МПа	440	340	80	50
		δ , %	17	10	32	50
АК4	Штучне старіння при 100 – 180 °С, протягом 15-20 год	σ_b , МПа	430	360	310	150
		δ , %	18	20	15	20

З жароміцних алюмінієвих сплавів виготовляють поршні, головки циліндрів, крильчатки, лопатки та диски компресорів турбореактивних двигунів тощо, для роботи при температурах до 350°С.

9.3. Магній та його сплави

Магній - найбільш легкий з кольорових технічних металів ($\gamma = 1,75 \text{ г/см}^3$), не має алотропічних перетворень. Температура плавлення магнію 650°С. Технічно чистий магній має низькі механічні властивості ($\sigma_b = 180 \text{ МПа}$, $\delta = 5 \%$, твердість 30 НВ), схильний до самозапалювання, тепло- та електропровідність його низькі. Використовується в техніці у вигляді сплавів. До складу магнієвих сплавів входять А1, Zn, Mn, Zr. При цьому міцність зростає до 200-450 МПа. Сплави магнію поділяють на деформовані та ливарні.

Деформівні магнієві сплави маркують літерами МА і цифрами від 1 до 14 (МА1 – МА14), які означають номер сплаву. При нормальних температурах сплави магнію погано деформуються, тому для підвищення пластичності, залежно від марки сплаву, обробку тиском проводять при 360 -520 °С.

Сплави магнію мають високі механічні властивості і технологічну пластичність, наприклад, МА2, який піддається всім видам листового штампування та прокатування. Сплав МА8 має хорошу технологічну пластичність, зварюваність і корозійну стійкість. Відноситься до сплавів низької міцності. Додаткове легування його церієм, приблизно 0,2 %, подрібнює зерно, підвищує механічні властивості та здатність до холодної деформації.

Хімічний склад і властивості деяких деформованих магнієвих сплавів приведено в таблиці 9.21.

З деформованих магнієвих сплавів шляхом обробки тиском виготовляють прутки, листи та профілі для отримання деталей літаків і автомобілів.

Ливарні магнієві сплави використовують для виготовлення деталей методом лиття. Їх маркують літерами МЛ і цифрами, що означають порядковий номер сплаву (МЛ1 - МЛ12).

Виливки з магнієвих сплавів піддають відпалюванню для зняття внутрішніх напружень (200-250 °С) або гартуванню (380-415 °С) для гомогенізації, тобто для розчинення надлишкових фаз, які розташовані на границях зерен, з наступним старінням для їх виділення в об'ємі зерна.

Хімічний склад і властивості литих магнієвих сплавів наведено в табл. 9.21.

Найпоширенішим з цієї групи сплавів є МЛ5 мікроструктура якого наведена на рис. 9.97.

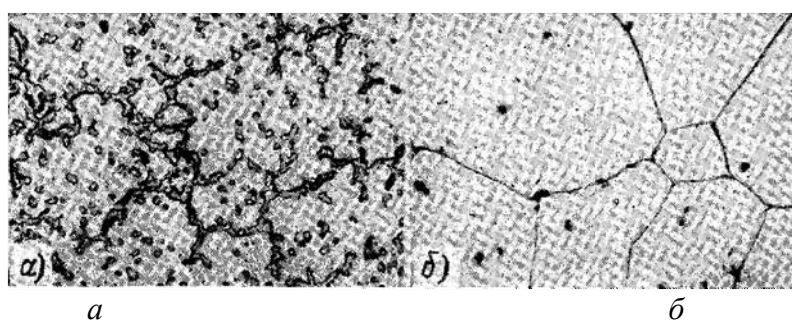


Рис. 9.97. Мікроструктура сплаву МЛ5. $\times 250$. *a* – литий стан (α - розчин + включення Mg_4Al_8); *б* - загартований стан (перенасичений α - розчин)

Таблиця 9.21. Хімічний склад і властивості магнієвих сплавів

Марка сплаву	Вміст елементів, мас. час. %				Термічна обробка	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	НВ
	Al	Mn	Zn	Ce					
Деформовані сплави									
МА2	4,0 – 5,0	0,40 – 0,80	0,8 – 1,5	-	Відпал	280	180	10	55
МА3	5,5 – 7,0	0,15 – 0,5	0,5 – 1,5	-	Відпал	300	240	12	60
МА5	7,8 – 9,2	0,15 – 0,5	0,2 – 0,8	-	Гартування від 415 – 425 °С. Штучне старіння при 175 °С, протягом 16-24 год	320	220	14	55

Закінчення табл.. 9.21

МА8	-	1,50 – 2,50	-	0,15 – 0,35	Відпал	250	160	18	50
Ливарні сплави									
МЛ2	-	1,00 – 2,00	-	-	Після лиття	100	35	4	35
МЛ3	2,5 – 3,5	0,15 – 0,50	0,5 – 1,5	-	Після лиття	180	55	8	45
МЛ4	5,0 – 7,0	0,15 – 0,50	2,0 – 3,0	-	Після лиття	180	95	5	50
					Відпал при 250 °С	180	80	6	60
					Гартування від 380 °С	230	85	9	50
МЛ5	7,5 – 9,0	0,15 – 0,50	0,2 – 0,8	-	Після лиття	160	95	3	50
					Відпал при 250 °С	150	80	5	50
					Гартування від 415 °С	230	85	9	50
МЛ6	9,0 – 10,2	0,15 – 0,50	0,6 – 1,2	-	Після лиття	160	100	1,5	50
					Відпал при 250 °С	240	80	9	60
					Гартування від 415 °С	250	120	2	65

Литі магнієві сплави МЛ застосовують для високонавантажених деталей авіаційної промисловості (картери, корпуси приладів, шасі, тощо). З огляду на низьку корозійну стійкість магнієвих сплавів вироби з них піддають оксидуванню з наступним нанесенням на них лакофарбових покриттів.

Маркування іноземних магнієвих сплавів, за класифікацією США, складається з чотирьох частин:

- перші дві літери вказують на назви двох головних легуючих елементів. Літера А позначає Al, В-Bi, С-Cu, D-Cd, Е-рідкоземельні елементи, F-Fe, G-Mg, H-Th, K-Zr, L-Li, М-Mn, N-Ni, Р-Pb, Q-Ag, R-Cr, S-Si, T-Sn, W-Y, Y-Sb, Z-Zn;
- дві наступні цифри вказують на відповідний вміст цих елементів у %;
- наступна літера позначає різницю між сплавами з однаковим вмістом вищенаведених елементів;
- остання літера або літера з цифрою вказує на вид термічної обробки.

Наприклад, марка AZ91E-T6 позначає магнієвий сплав легований 9% алюмінію та 1% цинку. Літера Е вказує, що це п'ятий сплав з

вмістом 9% Al і 1% Zn. Т6 – означає, що сплав термічно обробляється на твердий розчин з наступним штучним старінням.

Хімічний склад та маркування сплавів магнію США наведено у додатку Д II. 6.

9.4. Титан та його сплави

Титан це сріблясто-білий метал перехідної групи з питомою вагою $4,5 \text{ г/см}^3$ і температурою плавлення 1668°C . Міцність титану 270 МПа , відносне видовження - до 25%, твердість 100-140 НВ. Титан має дві (α і β) алотропічні модифікації. При температурі до 882°C існує α - титан з гексагональною щільно упакованою ґраткою Г12. При температурі 882°C відбувається алотропічне перетворення α - титану в β - титан, що має кубічну об'ємноцентровану ґратку К8, а при температурі вище за 882°C і до 1668°C існує β - титан.

Титан і його сплави не піддаються корозії в атмосфері, кислотах, воді, а також у газах. При температурі вище 450°C титан інтенсивно окислюється. Технічний титан добре обробляється тиском, зварюється (в аргоні), але погано обробляється різанням.

Технічний титан виготовляють трьох марок: ВТ1- 00, що містить 99,53% Ті, ВТ1- 0 з вмістом 99,48 % Ті та ВТ1- 1 (99,44 % Ті). З титану виготовляють листи, труби, прутки, дріт та інші напівфабрикати.

Властивості титану залежать від вмісту в ньому домішок і інших елементів. Постійними домішками титану є кисень, водень, азот, вуглець, залізо, кремній і деякі інші елементи. Домішки утворюють з титаном тверді розчини, що сприяє підвищенню міцності та зниженню пластичності.

Для підвищення механічних властивостей титану в нього вводять легуючі елементи: алюміній, хром, марганець, молібден, залізо, олово, ванадій та ін. Легуючі елементи з титаном можуть утворювати: тверді розчини заміщення, інтерметалідні фази, карбіди, а при охолодженні в твердому стані в сплавах може протікати евтектоїдне перетворення.

За структурою у відпаленому стані титанові сплави поділяються на три основних класи: α - сплави, що мають при кімнатній температурі структуру α -твердого розчину; $\alpha + \beta$ - сплави; β - сплави.

Хімічний склад і властивості α і $\alpha + \beta$ титанових сплавів показано в табл. 9.22.

До α -сплавів належить: технічний титан марок ВТ1 та сплав марки ВТ5. Сплави з α -структурою в основному характеризуються середньою міцністю при кімнатній температурі, хорошою жароміцністю

і жаростійкістю, відмінно зварюються. До недоліків відноситься те, що сплави термічною обробкою не зміцнюються і мають низьку технологічну пластичність. Титан та α -сплави термічною обробкою не зміцнюються, для них проводять тільки рекристалізаційний відпал.

Основними промисловими титановими сплавами є сплави із $\alpha + \beta$ структурою, наприклад, сплави ВТЗ, ВТ4, ОТ4, ВТ6 та ВТ8 (табл. 9.22).

Таблиця 9.22. Хімічний склад і властивості α і $\alpha + \beta$ титанових сплавів

Марка сплаву	Тип структури	Вміст елементів, мас. час. %					σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, МДж/м ²
		Al	Cr	Mn	Mo	V					
ВТ5	α	4,0 – 5,5	-	-	-	-	800-950	700-850	12-25	30-45	0,3-0,6
ВТЗ	$\alpha + \beta$	4,0 - 6,2	2 - 3	-	-	-	950-1150	850-1050	10-16	25-40	0,3-0,6
ВТЗ-1	$\alpha + \beta$	4,0 - 6,2	1,5-2,5	-	1,0 – 2,8	-	950-1200	850-1100	10-16	25-40	0,3-0,6
ВТ4	$\alpha + \beta$	4,0 - 5,0	-	1,0 – 2,0	-	-	800-900	700-800	15-22	20-30	-
ОТ4	$\alpha + \beta$	2,0 – 3,5	-	1,0 – 2,0	-	-	700-850	550-650	15-40	25-55	0,35-0,65
ВТ6	$\alpha + \beta$	5,0 – 6,5	-	-	-	3,5-4,5	900-1000	800-900	8-13	30-45	0,4-0,8
ВТ8	$\alpha + \beta$	5,8 – 6,8	0,6-1,2	-	2,8-3,8	-	1050-1180	950-1100	9-15	30-55	0,3-0,6

При рівноважних умовах у $\alpha + \beta$ - сплавах відбуваються евтектоїдні перетворення і вони мають, при нормальній температурі, структуру α і β -твердих розчинів і рідше структуру твердого розчину α та евтектоїда.

Сплави $\alpha + \beta$ мають більш високі механічні властивості, ніж однорідні α - сплави, добре куються та штампуються і тому знаходять широке застосування у техніці. Всі ці сплави містять алюмінію від 4,0 до 6,8%, як α -стабілізатор і залежно від марки сплаву - хром, марганець, ванадій.

Сплави $\alpha + \beta$ піддаються зміцнюючій термічній обробці, при якій нагрівання під гартування проводять до температур, що забезпечують одержання однофазної структури α -твердого розчину, або до температур, коли сплав знаходиться у двофазному $\alpha + \beta$ - стані.

При нагріванні загартованих титанових сплавів відбувається відпуск і одночасне старіння залишкової β' -фази. Старіння β' -фази до

400°C супроводжується підвищенням міцності і твердості, а при більш високій температурі відбувається розміцнення сплаву. Таким же чином впливає і витримка сплаву при заданій температурі.

Змінюючи температуру і час витримки при старінні, можна одержати різний комплекс механічних властивостей сплаву. Міцність цих сплавів коливається від 800 до 1200 МПа при відносному видовженні від 9 до 25% і ударній в'язкості від 300 до 600 кДж/м².

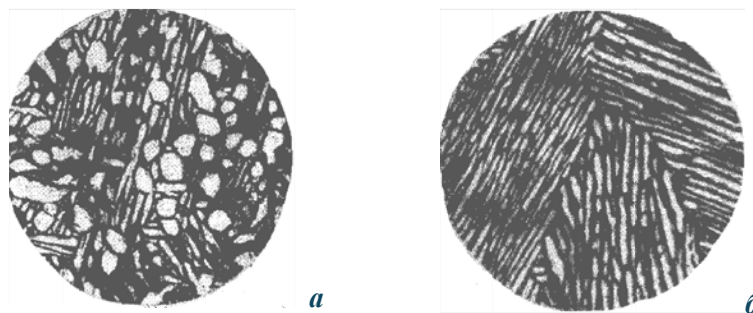


Рис. 9.98. Мікроструктура сплаву ВТ6 після нагрівання та повільного охолодження. ($\times 500$): а – кулясті включення α -фази, які були утворені при 900 °С, та продукти розпаду β -фази на $\alpha + \beta$ фази при охолодженні; б – продукти розпаду β -фази на $\alpha + \beta$ фази при охолодженні від 1000 °С

На рис. 9.98, 9.99 наведена мікроструктура титанових сплавів після нагріву та повільного і швидкого охолодження. Антифрикційні властивості титанових сплавів невисокі. Для підвищення зносостійкості титанові сплави піддаються цементації, або азотуванню при температурі 850-950 °С протягом 30-60 годин в атмосфері азоту. Товщина дифузійного шару титану після азотування становить 0,15 мм, твердість 750-900 HV.

Сплави на основі *b* - титану мають при нормальній температурі структуру *b* -твердого розчину. Вони пластичні, з недостатньою міцністю, не піддаються термічній обробці і в техніці не знаходять широкого застосування.

Ливарні сплави титану мають високу рідкотекучість (завдяки вузькому інтервалові кристалізації) і малу лінійну усадку ($\sim 1\%$). Водночас у рідкому стані вони схильні до поглинання газів й до взаємодії з формовими матеріалами, що створює технологічні труднощі під час їх плавлення й розливання. Тому плавлення й розливання сплавів титану виконують у вакуумі або в захисних газах.

Для лиття використовують марки ВТ5Л, ВТ6Л, ВТ14Л, які за своїм хімічним складом близькі до відповідних марок деформованих

сплавів. Ливарні сплави не рекомендується обробляти термічно, бо це знижує пластичність.

Характерними особливостями титанових сплавів є висока питома міцність, що характеризується відношенням межі міцності s_b , до питомої ваги сплаву. Для титанових сплавів характерні висока корозійна стійкість в атмосферних умовах, у прісній і морській воді, кислотах органічного походження; підвищена жароміцність до 430-540° С, а в деяких випадках і до 650° С.

Титан та його сплави широко застосовують в криогенній техніці, авіації та ракетобудуванні для виготовлення корпусів двигунів, балонів для газу, сопел, дисків, лопаток компресорів, деталей кріплення, фюзеляжів. У хімічній промисловості з титану та його сплавів виготовляють компресори, клапани, вентилі для роботи в агресивних середовищах. У морському та річному суднобудуванні їх використовують для обшивки морських суден, підводних човнів, виготовлення гребних гвинтів.

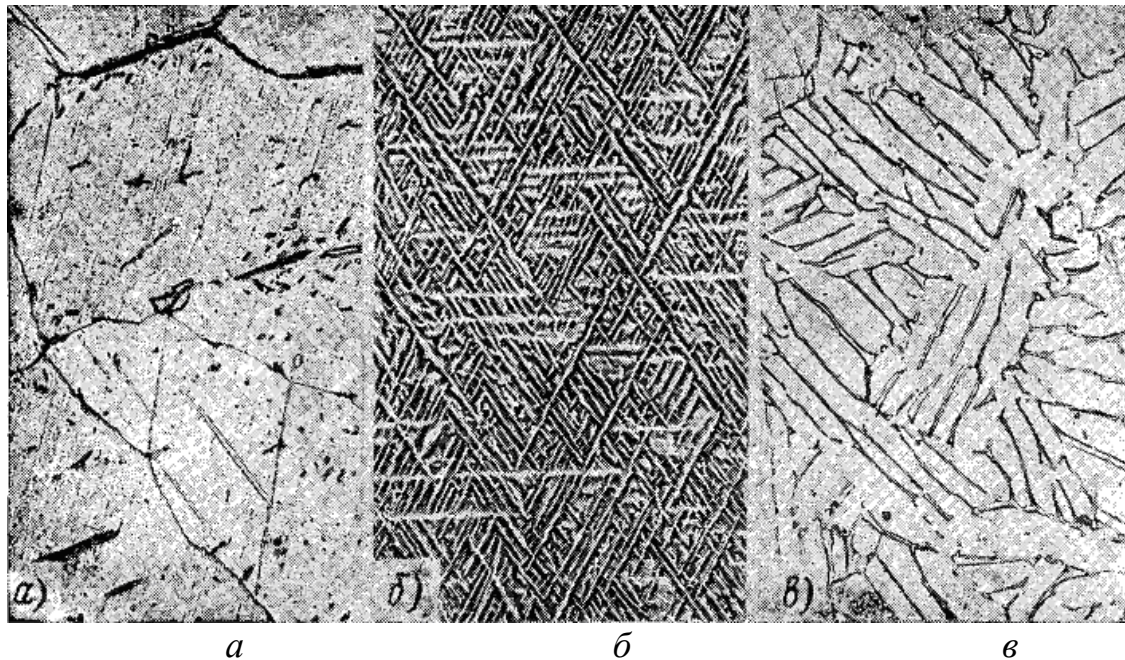


Рис. 9.99. Мікроструктура сплавів титану. $\times 400$: *a* - α - твердий розчин (сплав ВТ-1); *б* - α - фаза (мартенсит, отриманий після гартування сплаву ВТ-1 від 1075 °С); *в* - $\alpha + \beta$ - тверді розчини (сплав ОТ4)

Хімічний склад та маркування сплавів титану США наведено у додатку Д II. 7

9.5. Цинк та його використання

Цинк - метал з низькою температурою плавлення (419°C) та кипіння (906°C) і високою питомою вагою ($7,14\text{г/см}^3$). Міцність цинку низька ($\sigma_{\text{в}}=150\text{ МПа}$) при високій пластичності ($\delta\approx 50\%$). Кристалічна ґратка гексагональна. Алотропічних перетворень цей метал не має.

Залежно від чистоти, цинк ділиться на марки ЦВ (99,99% Zn); Ц0 (99,96); Ц1 (99,94); Ц2 (99,9), Ц3 (98,7); Ц4 (97,5). Домішками в технічному цинку є Рв (основне забруднення), Fe, Cd і деякі інші.

Звичайний легуючий компонент в цинкових сплавах - алюміній (до 5-10%). В системі Zn-Al можливе утворення двох твердих розчинів: β -твердий розчин (майже чистий цинк) і α -твердий розчин на основі алюмінію, що розчиняє до 83% Zn (такий твердий розчин на основі алюмінію може містити 83% Zn і 17% Al).

В інтервалі температур від 275 до 344°C та вмісту алюмінію від 22 до 67 % α -твердий розчин розпадається на два твердих розчини тієї ж кристалічної структури, багаті (α_2) і бідні (α_1) цинком.

При температурі 275°C α - твердий розчин зазнає евтектоїдного розпаду $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1 + \beta$, причому розчинність цинку в алюмінію різко знижується у міру падіння температури нижче 275° . При швидкому охолодженні реакція евтектоїдного розпаду може не відбутися; α_2 -фаза переохолоджується до низьких температур. Структура нестійка і структурні зміни (розпад переохолодженої α_2 -фази), що відбуваються, викликають зміну в розмірах виробів, що особливо небажано для високоточних виливок (лиття під тиском). Добавка магнію (близько 0,1%) зменшує швидкість розпаду переохолодженого α_2 -твердого розчину і тому стабілізує розміри. Структура сплавів цинку з 5–10% Al у литому стані наведена на рис. 9.100.



Рис. 9.100. Мікроструктура литого сплаву з 96% Zn і 4% Al: дендрити β -фази (світлі); α_2 – фаза, що частково розпалась (темний фон). $\times 100$.

Найміцнішими цинковими сплавами є потрійні сплави Zn-Al-Cu. Структура цих сплавів дуже різноманітна (залежить, головним чином, від співвідношення і кількостей Al і Cu) і складається з первинних виділень β (чистий Zn), α (розчин на базі Al, багатий Zn) або ϵ (хімічні з'єднання CuZn_3), подвійної евтектики $\beta+\alpha$, $\epsilon+\alpha$ або $\beta+\epsilon$ і потрійної евтектики $\alpha+\beta+\epsilon$. Наприклад, литий сплав з 5% Al і

10% Cu має структуру: первинні кристали ϵ , подвійна евтектика $\epsilon+\beta$ і потрійна $\epsilon+\beta+\alpha$.

Хімічний склад і властивості деяких промислових цинкових сплавів наведено в табл. 9.23.

Цинк застосовується для гарячого і гальванічного оцинковування сталевих листів, у поліграфічній промисловості, для виготовлення гальванічних елементів тощо. Цинк використовується як добавка в різні сплави, в першу чергу, у сплави міді (латунь, тощо) і як основа цинкових сплавів (наприклад - легкоплавкі припої на основі цинку, цинкові бабіти), а також як друкарський метал.

Хімічний склад та маркування іноземних сплавів цинку наведено у додатку Д II. 8.

Таблиця 9.23. Хімічний склад і властивості промислових цинкових сплавів

Марка сплаву	Основні компоненти, % мас.			Властивості			Призначення
	Al	Cu	Mn	σ_b , МПа	δ , %	НВ	
ЦА 4	3,5-4,5	-	0,03-0,08	250-300	3-6	70-90	Для лиття під тиском
ЦАМ4-1	3,5-4,5	0,75-1,25	0,03-0,08	270-330	2-5	80-100	
ЦАМ 4-3	3,5-4,5	2,5-3,5	0,02-0,10	320-380	2-3	80-120	
ЦМ 1	-	0,8-1,2	-	200-300	30-40	45-75	Для виготовлення листів, профілю прокату та пресування
ЦАМ 0,2-4	3,5-4,5	0,20-0,15	-	300-360	20-30	75-90	
ЦАМ 10-1	9-11	0,6-1,0	0,02-0,05	400-460	8-12	90-110	
ЦАМ 15	14-16	-	0,02-0,04	250-400	10-40	40-100	

9.6. Свинець та його використання

Свинець це метал з температурою плавлення 327°C і кипіння 1744°C та питомою вагою $11,34 \text{ г/см}^3$. У литому стані межа міцності (σ_b) свинцю становить від 11 до 13 МПа, при відносному подовженні (δ) від 30 до 40 % і звуженні від 92 до 100%. Кристалічна ґратка свинцю гранецентрований куб.

Сплави свинцю використовують для виготовлення виливок шрифтів ручного і машинного набору та оболонок телефонних, морських та кабелів високої напруги. Хімічний склад найпоширеніших сплавів свинцю і їх властивості вказані в таблиці 9.24.

Таблиця 9.24. Хімічний склад і властивості деформованих сплавів свинцю для оболонки кабелів.

№	Хімічний склад, мас. час. %				σ_b , МПа	δ , %	НВ	Тип кабелю
	Sn	Sb	Cu	Pb				
1	-	-	0- 0,06	решта	14-15	52-67	44-46	високої напруги
2	-	0,5	-	решта	19-21	41-49	57-60	телефонний і морський
3	2	-	-	решта	21	56	61	телефонний

9.7 Припої

Припої існують двох видів *м'які та тверді*, відповідно з низькою та високою температурою плавлення.

М'які припої забезпечують лише герметичність спаю. Механічні властивості спаю, як правило, дуже низькі ($\sigma_b = 50-70$ МПа), і тому спаяна деталь не повинна піддаватися ніяким механічним навантаженням. Як *м'які припої* застосовують сплави легкоплавких металів Sn, Pb, Bi, Cd, серед яких частіше всього сплави свинцю і олова.

Хімічний склад і межа міцності м'яких припоїв показано в таблиці 9.25.

Олов'яні припої застосовують для паяння консервної жерсті та кухонного посуду і виготовлення бабітів і припоїв.

Стандартне позначення олов'яно-свинцевих припоїв літери ПОС та цифра, яка вказує на вміст олова. Наприклад, ПОС - 61 - припой олов'яносвинцевий, який вмістить 61% олова, решта свинець.

Температурний інтервал кристалізації олов'яно-свинцевих припоїв змінюється від 183 до 277 °С, рідкотекучість від 60 до 135 см, а електропровідність від 4,5 до 6,9 м/(ом·мм²).

Крім перерахованих у таблиці П.25, знаходять застосування й малоолов'яністі припої - ПОС-10, ПОС-5 та деякі інші, що містять всього 5-10% олова і тому менш дефіцитні, ніж припої що, наведені в табл. 9.25. Проте за фізичними і технологічними властивостями вони поступаються першим - у малоолов'янистих припоїв вище температурний інтервал кристалізації (265-299 °С у сплаві ПОС-10 і 300-314° С у сплаві ПОС-5), менша міцність і рідкотекучість.

Для пайки алюмінію використовують олов'яно-цинкові припої з 90, 70, 60 і 40% олова, решта - цинк марки припоїв (відповідно, ПОЦ-90, ПОЦ-70, ПОЦ-60 і ПОЦ-40). Кращим з цієї серії сплавів є припой ПОЦ-90, який за складом відповідає евтектиці, тобто має найнижчу температуру початку кристалізації (199 °С за діаграмою стану, фактично ж, у зв'язку з коливаннями в хімічному складі, не вище 202°С). Сплави ПОЦ-70, ПОЦ-60 і ПОЦ-40 мають температуру

початку кристалізації відповідно 325, 345 і 365 °С (температура кінця кристалізації у всіх сплавів однакова та дорівнює 199°С). Олов'яноцинкові припої порівняно з олов'яно-свинцевими мають більш високу міцність і меншу пластичність.

Таблиця 9.25. Хімічний склад і межа міцності (σ_B) м'яких припоїв

Марка	Хімічний склад, мас. час. %								σ_B , МПа	
	Sn	Sb	Pb	Ag	Zn	Cd	Al	Домішки	металу	шва
Олов'яні припої										
О1	99,90	-	-	-	-	-	-	0,10	25	40-90
О2	99,56	-	-	-	-	-	-	0,44	25	40-90
Олов'яно-свинцеві припої										
ПОС-90	89-90	0,15	Решта	-	-	-	-	-	43	-
ПОС-61	56-61	0,8	Решта	-	-	-	-	-	47	40-80
ПОС-50	49-50	0,8	Решта	-	-	-	-	-	38	50-90
ПОС-40	39-40	1,5-2,0	Решта	-	-	-	-	-	38	40-110
ПОС-30	29-30	1,5-2,0	Решта	-	-	-	-	-	33	30-90
ПОС-18	17-18	2,0-2,5	Решта	-	-	-	-	-	28	40-80
Свинцево-срібні припої										
ПСр1,5	0,75-1,2	-	Решта	1,3-1,7	-	-	-	-	-	-
ПСр2,5	-	-	Решта	2,3-2,7	-	-	-	-	-	33
ПСр 3	-	-	Решта	2,7-3,3	-	-	-	-	-	31
Олов'яно-цинкові припої										
ПОЦ-90	90	-	-	-	10	-	-	-	-	100
ПОЦ-70	70	-	-	-	30	-	-	-	-	100
ПОЦ-60	60	-	-	-	40	-	-	-	-	80-100
ПОЦ-40	40	-	-	-	25	20	15	-	-	160-200

Свинцево-срібні припої застосовуються при паянні міді і її сплавів.

Тверді припої мають температуру плавлення в інтервалі 800-900°С і є сплавами міді і цинку (латунь) і міді, цинку і срібла (так звані срібні припої). Паяння цими припоями складне, але спай володіє високими механічними властивостями і при паянні мідних сплавів не є гіршими, ніж основний метал. Хімічний склад твердих припоїв наведено в таблиці 9.26.

Таблиця 9.26. Хімічний склад твердих припоїв

Марка припою	Вміст елементів, мас. час. %		
	Ag	Cu	Zn
Срібні припої			
ПСр72	Решта	27,3-28,5	-
ПСр45	Решта	29,5-30,5	24,0-26,5
ПСр25	Решта	39,0-41,0	33,5-37,0
ПСр10	Решта	52,0-54,0	35,5-39,0
Мідно – цинкові припої			
ПМЦ-42	-	40-45	Решта
ПМЦ-47	-	45-49	Решта
ПМЦ-52	-	49-53	Решта

Срібні припої мають інтервал кристалізації від 660 до 850 °С, електроопір від 0,022 – 0,097 ом·мм²/м і застосовуються при паянні електропровідників, коли електропровідність спаю не повинна зменшуватися порівняно з електропровідністю основного металу.

Мідно – цинкові припої (латуні), більш дешеві, ніж срібні. Вони використовуються для пайки латуні, а припої ПМЦ-52, також, для пайки бронзи та сталі.

9.8. Підшипникові (антифрикційні) сплави.

До підшипникових (антифрикційних) сплавів відносяться сплави, які мають наступні властивості:

1. Низький коефіцієнт тертя;
2. Низьку твердість, тобто не викликають знос поверхні, з якою контактують;
3. Високу міцність, пластичність (для витримки великого питомого тиску), теплопровідність і корозійну стійкість.

Крім того, вироби з підшипникових (антифрикційних) сплавів повинні добре припрацьовуватися, тобто за мінімальний час приймати контури поверхні з якою контактують, та забезпечувати хороше змащення.

Для дотримання вказаних вимог антифрикційні сплави повинні мати різномірну структуру, тобто складатися з м'якої, пластичної основи, в яку повинні бути вкраплені тверді частинки. Наприклад, при роботі підшипника ковзання з валом тверді структурні складові підшипника є опорою для нього, а м'які частинки, спрацьовуючись при терті, сприяють утворенню на поверхні мікроканалів, по яких циркулює олива (рис. 9.101). При збільшенні тиску на вал тверді частинки вдавлюватимуться у м'яку основу підшипника ковзання і тому не зношуватимуть вал.

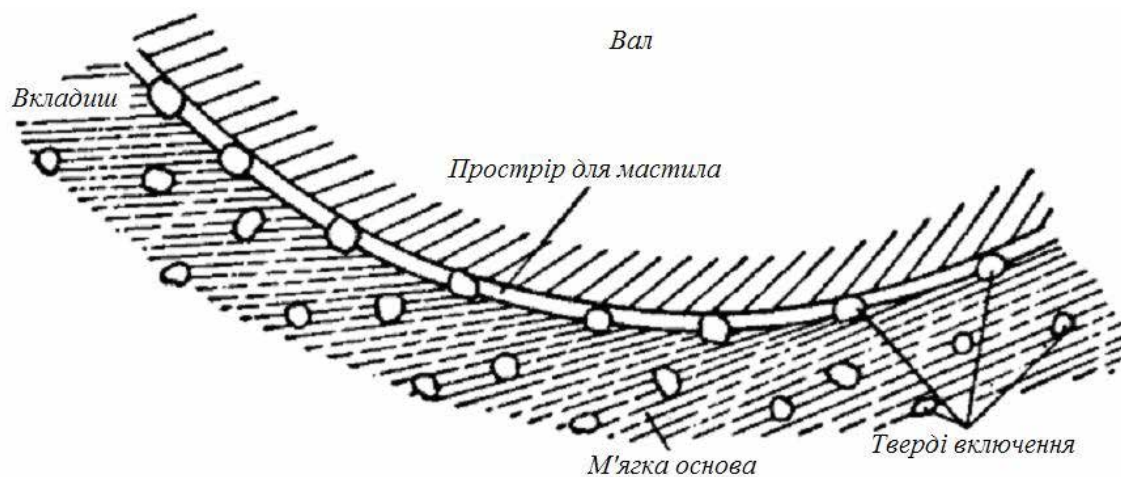


Рис. 9.101. Поверхня розділу вкладиш – вал

Найбільш задовільно, вище наведеним вимогам відповідають чавуни, бронзи і легкоплавкі сплави на основі свинцю, олова, цинку або алюмінію, які застосовують для виготовлення вкладишів підшипників ковзання.

Чавунні вкладиші виготовляють з сірого перлітного чавуну (АЧЦ-1 і АЧЦ-2). Це найдешевший матеріал для вкладишів. Він може витримувати значний питомий тиск, але, зважаючи на більш високий коефіцієнт тертя (у парі сталь - чавун порівняно з парою сталь-бронза або сталь - бабіт) чавунні вкладиші не слід застосовувати у швидкохідних двигунах.

Бронзові вкладиші виготовляють з високоміцних олов'янистих і свинцевих бронз. Через неоднорідну структуру бронзи (у олов'янистої бронзи α -твердий розчин є м'якою основою, а евтектоїд $\alpha + \delta$ -твердими включеннями) мастило добре утримується на поверхні вкладиша. Бронзові вкладиші застосовують для відповідальних підшипників, що працюють у важких умовах де є великі питомий тиск і частота обертання вала.

При застосуванні дуже м'яких легкоплавких підшипникових сплавів забезпечується краще збереження поверхонь, з якими вони контактують. Тому разом з чавунними і бронзовими вкладишами широке застосування в машинобудуванні мають вкладиші з легкоплавких сплавів на основі олова, свинцю, цинку та алюмінію, які мають назву бабіти.

Бабіти – це антифрикційні сплави на основі олова, свинцю, цинку та алюмінію, які мають низький коефіцієнт тертя та високу теплопровідність, добре припрацьовуються до іншої деталі та здатність утримувати мастило.

За хімічним складом бабіти поділяються на олов'яністі, свинцеві, цинкові та алюмінієві. Хімічний склад та властивості бабітів показані в табл. 9.27.

Кращими антифрикційним сплавом є олов'яністі бабіти марок Б89 і Б83. Олов'яна основа в'язка, пластична і менш схильна до втомного руйнування. Мідь вводиться в сплави для запобігання ліквації елементів за питомою вагою, а також для утворення твердих структурних складових. Мідь з оловом утворює хімічну сполуку Cu_3Sn , яка кристалізується, насамперед, і утворює начебто скелет, на якому затримуються кристали β -твердого розчину олова в хімічній сполуці SnSb , що має малу питому вагу.

Мікроструктура бабіту Б83 (рис. 9.102) складається з темної пластичної основи твердого розчину Sb в Cu і Sn (α -фаза), світлих твердих частинок SnSb квадратної або прямокутної форми та дрібних зірочок і голочок кристалів Cu_6Sn_5 (Cu_3Sn). При перегріванні бабіту утворюються фази великих розмірів і його якість погіршується.

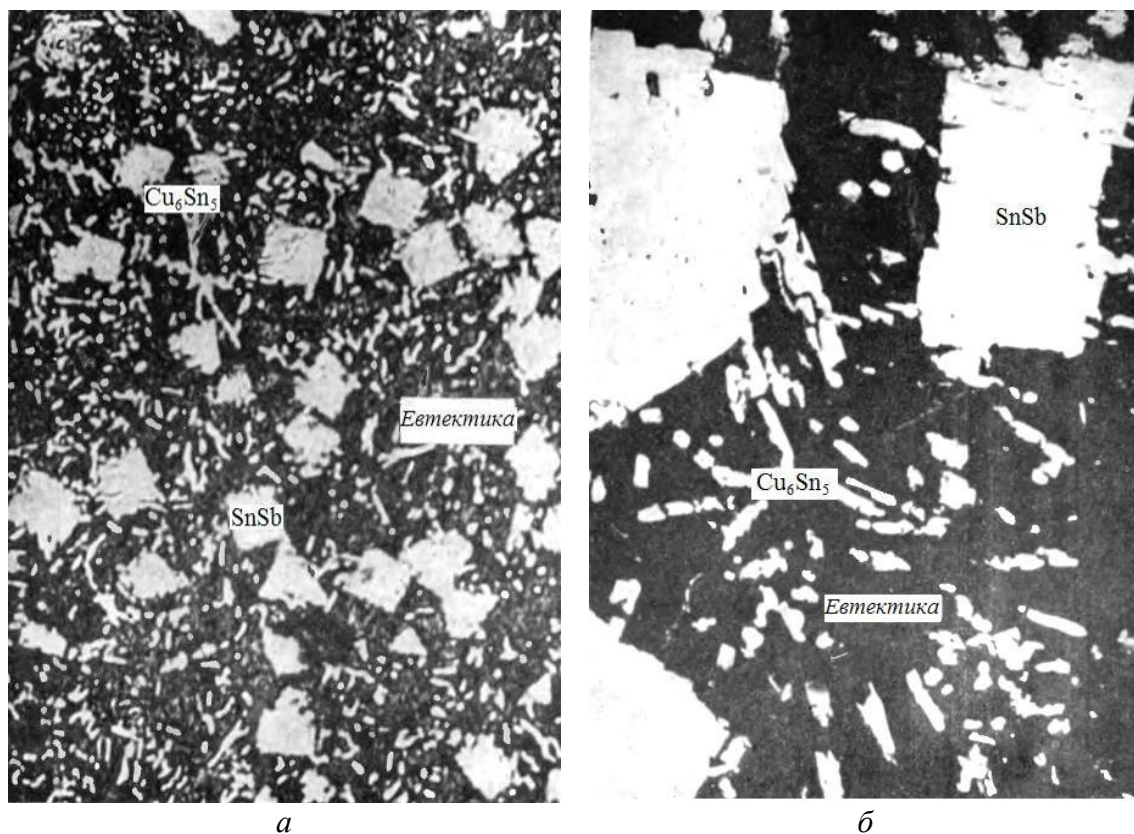


Рис. 9.102. Мікроструктура олов'янистого бабіту марки Б83:
а - структура в нормальному стані; б - виливок з перегріванням. X 200.

Таблиця 9.27. Хімічний склад, структура, питома вага (γ), температура плавлення ($t_{пл}$), межа міцності (σ_b), відносне подовження (δ) та коефіцієнти тертя з мастилом (f) і лінійного розширення (α) бабітів

Марка	Вміст елементів, % мас.				Інші	Структура		Властивості					
	Sn	Sb	Cu	Pb		М'ягка основа	Фаза	γ , г/см ³	t _{пл} , °C	σ_b , МПа	δ , %	f	α x10 ⁶
Олов'янисті бабіти													
Б83	Решта	10-12	5,5-6,5	-	-	Sn	SnSb,	7,4	380	90	6	0,005	21
Б89	Решта	7,3-8,3	2,5-3,5	-	-	Sn	Cu ₂ Sn, Cu ₃ Sn	7,3	342	90	9	-	-
Свинцеві бабіти													
Б6	5-6	14-16	2,5-3,0	Решта	1,8-2,3Cd	Pb	SnSb, Cu ₃ Sn	9,6	460	70	0,5	0,005	21
БТ	9-11	14-16	0,7-1,1	Решта	0,05-0,20Te	Pb	SnSb	-	-	80	2	0,009	23
Б16	15-17	15-17	1,5-2,0	Решта	-	Pb	SnSb, Cu ₂ Sn	9,3	410	80	0,5	0,006	24
Цинкові бабіти													
ЦАМ-10-5		-	5	-	10Al	Евтектика (Zn+Al+CuZn ₃)	Al	6,3	395	300	0,5	0,009	27
ЦАМ-10-5		-	10	-	5Al		CuZn ₃	7,1	500	300	1	-	28
Алюмінієві бабіти													
АСС6-5	-	5-6	-	-	0,5-0,7Mg	Al	AlSb	3,10	750	80	14	-	24
АСМ	-	3-5	-	4-5		Al	AlSb	2,80	750	85	29	-	24
АН 2,5	-	-	-	-	2,7-3,4 Ni	Al	Al ₃ Ni	2,85	650	140	23	-	26

Олов'янисті бабіти використовують для виготовлення підшипників і вкладишів турбін, дизельних двигунів, крупних теплоходів та турбонасосів і турбо-компресорів, електричних та інших навантажених деталей машин.

Бабіти марок Б6, БТ, окрім свинцю, олова, сурми і міді, містять кадмій та телур, для утворення дрібних твердих включень, які збільшують твердість і підвищують зносостійкість бабіту.

Олов'яно-свинцево-сурм'яні бабіти, де м'яка основа – свинець, значно дешевше олов'яно-свинцевих, а за якістю поступаються їм не набагато. Мікроструктура бабіту марки Б16, що містить 15-17% Sn; 15-17% Sb; 1,5-2,0 % Cu, складається з м'якої основи - евтектики (свинцю і твердого розчину сурми в олові).

Дефіцитність олова, а також і свинцю змушує знаходити і застосовувати сплави на іншій, менш дефіцитній основі. Для легкоплавких підшипникових сплавів застосовують сплави на основі Zn (з добавками Cu і Al) і алюмінієві бабіти на основі Al (з добавками Cu, Sb, Ni та ін.).

Цинкові сплави ЦАМ-10-5 і ЦАМ-5-10 поступаються бабітам на олов'яній основі за пластичністю, коефіцієнтами тертя і лінійного розширення і приблизно рівноцінні свинцевим бабітам.

Алюмінієві підшипникові сплави (АСС6-5, АСМ, АН 2,5) мають гарні властивості (низький коефіцієнт тертя і високу зносостійкість), але за технологічністю вони поступаються звичайним бабітам. Їх висока твердість вимагає обробки цапф і вкладиша підвищеної чистоти, а шийка вала повинна бути твердою. Недотримання цих умов викличе прискорений знос. Високий коефіцієнт лінійного розширення алюмінієвих бабітів вимагає більш ретельного складання із збільшеними зазорами. Алюмінієві бабіти застосовуються замість олов'яних і свинцевих бабітів, а також – свинцевої бронзи.

Крім алюмінієвих сплавів, вказаних в табл. 9.27, починають застосовуватися алюмінієво-олов'яні сплави такого ж призначення, що містять 6 - 7% Sn і Ni, Cu, Si в кількості від 1 до 2%.

Глава 10. СПЛАВИ З ОСОБЛИВИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Матеріали з особливими властивостями мають певний рівень механічних, хімічних або фізичних властивостей.

10.1. Корозійностійкі сплави

Корозією називається руйнування металу під дією навколишнього середовища. Ознакою корозії є втрата металевого блиску й поява її продуктів на поверхні металу або сплаву. Корозія призводить до значного погіршення механічних властивостей металу і його руйнування.

За характером пошкоджень і умовами їх виникнення корозію розрізняють *загальну (суцільну), місцеву та вибіркову*. При одночасній дії агресивного середовища і механічних напружень виникає особливий вид руйнування - корозійне розтріскування, а при дії змінних напружень - корозійна втомлюваність.

Окрім того, розрізняють хімічну й електрохімічну корозію.

Хімічна корозія спричиняється дією на метал сухих газів і неелектролітів і не супроводжується виникненням електричного струму.

Електрохімічна корозія викликана дією на метал електролітів - розчинів, що містять іони та є провідниками електричного струму. Під час електрохімічної корозії виникає електричний струм. До електролітів належать водяні розчини солей, кислот і лугів. Якщо два метали, що перебувають в електроліті, набувають різних електродних потенціалів, то метал з від'ємним потенціалом (анод) віддає свої позитивні іони в розчин і поступово руйнується (розчиняється). Надлишкові електрони переходять у метал, що має більш високий електродний потенціал (катод). Сам катод не зазнає руйнування, а електрони з катода переходять у зовнішнє середовище. Чим нижчий електродний потенціал металу, тим швидше він віддає свої іони в розчин і нижча його корозійна стійкість. Найвищий потенціал має золото, нульовий - водень, а найнижчий потенціал із відомих елементів - літій.

Стійкість сталі проти корозії можна підвищити, збільшуючи електродний потенціал сплаву за допомогою легування елементами, які мають більш негативний електродний потенціал (хром, кремній, алюміній) чи елементами з більш високим потенціалом, ніж залізо (наприклад, мідь, молібден, нікель).

Другий механізм (який може мати місце одночасно з першим) – утворення оксидної щільної плівки, що оберігає атоми заліза від

окислення або розчинення. Наявність плівки оксидів елемента, що окислюється легше, ніж залізо, якби механічно оберігає його від дії агресивного середовища. Для цього концентрація елемента не повинна бути нижчою за певну величину, а захисна плівка повинна щільно і міцно перекривати всю поверхню виробу.

Захисні властивості оксидних плівок залежать від їх суцільності, міцності, щільності, коефіцієнта теплового розширення і адгезійних властивостей. Умова утворення суцільних оксидних плівок – співвідношення об'ємів оксиду (V_{MeO}) і початкового металу (V_{Me}): якщо $V_{MeO}/V_{Me} > 1$, то, як правило, утворюються плівки, що гальмують процес окислення (табл. 10.28).

Неіржавіючі або корозійностійкі сталі одержують введенням до складу низько- та середньовуглецевих сталей значної кількості хрому (не менше 12,5 %) і нікелю, а також додатково титану, алюмінію, молібдену, ніобію, міді, марганцю та інші. Залежно від структури, розрізняють аустенітні (12X18H9, 12X18H10, 04X18H10, 10X14Г14НЗ), феритні (12X17, 08X17Т), мартенситні (40X13), аустенітно-мартенситні (09X15H18Ю) та аустенітно-феритні (08X21H6М2Т) корозійностійкі сталі. Найпоширеніші хромисті феритні і хромонікелеві аустенітні сталі.

Таблиця 10.28. Співвідношення об'ємів оксидів ($V_{ок}$) та вихідного металу (V_{Me})

Метал	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$	Метал	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$
Метали з пористими плівками оксидів					
K	K ₂ O	0,45	Ba	BaO	0,67
Na	Na ₂ O	0,55	Mg	MgO	0,81
Ca	CaO	0,64			
Метали з суцільними плівками оксидів					
Cd	CdO	1,21	Ni	NiO	1,65
Al	Al ₂ O ₃	1,28	Be	BeO	1,68
Sn	SnO ₂	1,32	Si	SiO ₂	1,88
Th	ThO ₂	1,35	U	UO ₂	1,97
Ti	Ti ₂ O ₃	1,48	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
Zr	ZrO ₂	1,56	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Zn	ZnO	1,55	W	WO ₃	3,35
Cu	Cu ₂ O	1,64			

Хромисті *феритні корозійностійкі сталі* найдешевші, але за корозійною стійкістю поступаються хромонікелевим. Так, сталь 12X17 стійка у кислотних середовищах, але не придатна для використання при зварюванні, оскільки при нагріванні під час зварювання вище 900-950°C і швидкому охолодженні границі зерен

сталі збіднюються хромом. При вмісті менше 12 % Cr електрохімічний потенціал сталі стає негативним і вона втрачає здатність чинити опір корозії. За таких умов у сталі 12X17 виникає небезпечний вид корозії - міжкристалічна корозія. Для запобігання цьому використовують сталь леговану титаном 08X17T.

Підвищення концентрації хрому сприяє утворенню σ - фази (Fe, Cr), що супроводжується збідненням α - твердого розчину хромом, у місцях її виділення, та зниженням корозійної стійкості сталі. У феритних сталях з 20 % Cr мінімальний час утворення σ - фази при 600 °C дорівнює 150 год, а в сталях з 25 % Cr при 650 °C - 15 год.

Термічна обробка хромистих сталей може бути різною залежно від поставленої мети. Щоб усунути крихкості сталі її піддають короточасному нагріванню вище 500 °C. Швидкість охолодження в інтервалі 350-550 °C повинна бути достатньо високою, щоб попередити повторний розвиток крихкості при 475 °C.

Наприклад, для сталі 15X25T рекомендується охолодження нижче 500 °C із швидкістю $\geq 10^\circ\text{C}/\text{с}$. Для сталей з 17 % Cr допустимі і менші швидкості охолодження. Для відновлення стійкості проти міжкристалічної корозії хромової феритної сталі звичайно застосовують стабілізуючий відпал при 750-800 °C, час витримки для сталей типу X17 і X25 (0,005 - 0,15 % C) становить приблизно 60 хв. Стійкість до міжкристалічної корозії також істотно підвищується внаслідок відпалу і при більш низьких температурах, але при більш тривалих витримках.

Крихкість, викликана виділенням σ -фази, усувається при нагріві до температури її розчинення. Звичайно хромисті сталі (без додаткового легування) нагрівають на 870-900 °C, витримують одну годину, а потім охолоджують у воді. Якщо сталь легована молібденом, нікелем та іншими елементами, то при подальшому нагріванні розчинення σ - фази настає при 900-950 °C і при більш тривалих витримках, ніж у низьколегованих сталях.

При температурі вище 850-900 °C у феритних сталях починається активний ріст зерна. Це супроводжується підвищенням температури переходу в крихкий стан і збільшенням схильності до міжкристалічної корозії.

У зв'язку з відсутністю поліморфних перетворень у феритних сталях зростання зерна - незворотнє явище. Перевести феритну сталь з грубозернистого в дрібнозернистий стан можна лише за допомогою гарячої пластичної деформації (температура кінця деформації 700-750 °C) і подальшої стандартної термічної обробки.

Аустенітні хромонікелеві сталі містять підвищену кількість хрому, нікелю та вуглецю менш 0,12%. Основна група сталей аустенітного класу відома в світовій практиці під найменуванням сталей типу 18-10. У них міститься 18 % Cr і 10 % Ni.

Залежно від режиму термічної обробки у хромонікелевих аустенітних сталях типу 18-10 можуть відбуватися наступні перетворення: 1) виділення надмірних фаз карбідів і σ -фази при нагріванні в інтервалі 450-900 °C; 2) утворення в аустенітній основі δ -фериту при високотемпературному нагріванні; 3) утворення α -фази мартенситного типу при охолодженні, або в процесі холодної пластичної деформації.

Для зниження схильності до міжкристалічної корозії їх легують (стабілізують) сильними карбідоутворюючими елементами (Ti, Nb), що зменшують вміст вуглецю у твердому розчині (сталі 12ХН8Н9Т, 12ХН8Н9Б) або зменшують вміст вуглецю (сталь 04Х18Н10). Для економії нікелю його частково замінюють марганцем. Так, сталь 10Х14Г14НЗ використовують як заміник сталі 12Х18Н9. Розроблено також високолеговані сталі для агресивних середовищ (80 %-ний розчин H_2SO_4) із складною системою легування елементами Cr, Ni, Mo, Cu.

Існують наступні марки хромонікелевих аустенітних сталей: 12Х18Н9, 17Х18Н9, 12Х18Н10Т, 12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 08Х18Н12Б, 03Х18Н11.

Для хромонікелевих аустенітних сталей можливі два види термічної обробки: стабілізуючий відпал і гартування. Гартування - ефективний засіб попередження міжкристалічної корозії і отримання оптимального поєднання механічних і корозійних властивостей. Проте виконати це досить складно у разі крупногабаритних і складних (особливо зварних) деталей і конструкцій: висока температура нагрівання і достатньо швидке охолодження можуть призвести до значного викривлення виробів. У цих випадках звичайно застосовують стабілізуючий відпал при більш низьких температурах. Якщо гартування припускає повне розчинення карбідів хрому, то при стабілізуючому відпалі їх приводять у безпечний для міжкристалічної корозії стан (нестабілізовані сталі) або трансформують у спеціальні карбіди (стабілізовані сталі).

Відпал нестабілізованих (без титану та ніобію) сталей проводять в інтервалі від 850 – 950 °C, коли по межах зерен сталі присутні карбіди хрому, проте схильність до міжкристалічної корозії відсутня.

Мета відпалу стабілізованих сталей, тобто легованих титаном або ніобієм - переміщення вуглецю з карбідів хрому в спеціальні карбіди титану або ніобію. Хром, що вивільнився, необхідний для

створення певного рівня корозійної стійкості. Звичайно відпал проводять при температурі найактивнішого виділення карбідів титану або ніобію (900-1000°C). Охолодження нестабілізованих сталей після відпалу повинно бути достатньо швидким, щоб уникнути виділення додаткової кількості карбідів хрому та зсуву рівноважної концентрації хрому на межу розділу карбід - аустеніт у бік менших концентрацій.

Для стабілізованих титаном або ніобієм сталей допускаються значно менші швидкості охолодження після відпалу, ніж для стабілізованих сталей.

Температура гартування повинна бути вибрана так, щоб забезпечувалося повне розчинення карбідів хрому, але при цьому не було надмірного зростання аустенітного зерна. Звичайно, залежно від вмісту вуглецю, фази карбіду і температури рекристалізації температура гартування нестабілізованих аустенітних хромонікелевих сталей коливається в межах 900-1100 °C. Витримка сталі при температурі гартування досить короткочасна. Для листового матеріалу сумарний час нагрівання і витримки при нагріванні до 1000-1050 °C вибирають з розрахунку 1-3 хв на 1 мм товщини листа. Для нестабілізованих сталей із вмістом вуглецю більше 0,03 % застосовують охолодження у воді. Сталі з меншим вмістом вуглецю, що використовуються для виготовлення деталей невеликого перетину, допускається при гартуванні охолоджувати на повітрі.

Гартування стабілізованих сталей проводять для розчинення карбідів хрому. Температура гартування стабілізованих сталей мало залежить від вмісту вуглецю, оскільки велика частина його, навіть при сенсibilізації, залишається зв'язаною в спеціальні карбіди. Температурний інтервал нагрівання під гартування цих сталей 1000–1100°C. Подальше підвищення температури шкідливе, оскільки створюються умови для швидкого зростання зерен і розчинення спеціальних карбідів. Допускають охолодження стабілізованих сталей з температури гартування у воді або на повітрі.

Аустенітні хромонікелеві сталі широко застосовують у харчовій, хімічній, нафтопереробній галузях промисловості, а також у транспортному машинобудуванні та будівництві.

Корозійностійкі чавуни. У якості корозійностійких чавунів використовують нірезит (14 % Ni, 2 % Cr, 7 % Cu), нікросилал (5 % Si, 18 % Ni, 2 % Cr), хромисті (ЧХ22, ЧХ28, ЧХ32), нікелеві (ЧН15Д7), кремністі (ЧС13, ЧС15, ЧС17) та додатково леговані молібденом (ЧС15М4, ЧС17М3) чавуни. Корозійностійкі чавуни мають високу стійкість у лугах та досить стійкі в сірчаній, азотній і багатьох органічних кислотах.

10.2. Жаростійкі та жароміцні сталі та сплави

Жаростійкість - це здатність металів і сплавів чинити опір окислюванню при високих температурах протягом тривалого часу.

Основний спосіб підвищення жаростійкості - легування хромом, алюмінієм або кремнієм, що утворюють на поверхні виробу оксиди Cr_2O_3 , Al_2O_3 і SiO_2 . Ці оксиди - щільні, міцні, тугоплавкі плівки. Тому на поверхні сталі вони створюють захисний шар, що перешкоджає подальшому проникненню (дифузії) кисню вглиб виробу.

Для невідповідальних деталей, що не несуть навантажень, використовують звичайні вуглецеві сталі, піддані дифузійній металізації.

Оскільки всі нержавіючі сталі містять хрому $>13\%$, вони є і жаростійкими. Чим вище вміст хрому, тим більше окалинотійкі сталі, наприклад, сталь 15X25T окалинотійка до $1100-1150^\circ\text{C}$.

Так, для виробів з робочою температурою до $850-900^\circ\text{C}$ (клапани двигунів внутрішнього згорання) використовують сталі 40X9C2, 08X17T; для температур до 1100°C (сопла, жарові труби газових турбін) - сталі типу 36X18H25C2. Хромиста сталь з 30% Cr стійка до температури 1200°C . Жаростійкі сталі застосовують в основному для деталей нагрівального і енергетичного обладнання.

Високу жаростійкість мають сілхроми, сілхромалі, а також сталі 08X17T, 15X28, 36X18H25C2, 30X13H7C2, 15X6CЮ, 15X5. Особливо висока жаростійкість у сплавів на основі нікелю - у ніхромів.

Жаростійкість чавунів підвищують легуванням сіліцієм (ЧС4, ЧС13, ЧС15, ЧС17), хромом (ЧХ22, ЧХ28, ЧХ32), алюмінієм (чугаль містить $20-25\%$ алюмінію), нікелем та міддю (аустенітний сірий чавун ЧН15Д7), нікелем та марганцем (чавун з кулястим графітом ЧН11Г7Ш). Високохромисті і кременисті чавуни окалинотійкі до $1000-1100^\circ\text{C}$.

Жароміцність - здатність металу чинити опір пластичній деформації та руйнуванню при високих температурах.

З підвищенням температури характеристики міцності металів і металевих сплавів знижуються. Це відбувається тому, що при нагріванні рухливість атомів зростає, збільшується кількість вакансій, підсилюються дифузійні процеси та зменшуються сили міжатомного зв'язку у кристалічних ґратках і, як наслідок, знижується міцність. Особливо інтенсивно при підвищенні температури збільшується швидкість дифузії на границях між зернами, де атоми не утворюють правильних кристалічних ґраток і можуть вільно переміщатися. Тому

границі між зернами при підвищенні температури розміщуються швидше.

Температура плавлення металів є показником міцності міжатомних зв'язків у кристалічних ґратках. Тому для створення жароміцних сплавів використовують метали з високою температурою плавлення (залізо, нікель, кобальт). Ще більш жароміцними виявляються сплави на основі хрому, молібдену й інших тугоплавких металів.

Відомо, що в процесі пластичної деформації металу при температурі нижче температури рекристалізації процес зміцнення відбувається за схемою пластична деформація - зміцнення (наклеп). При нагріванні можливі два взаємно протилежних процеси: по-перше, зміцнення, обумовлене пластичною деформацією і, по-друге, розміцнення, обумовлене зменшенням внутрішньої напруги кристалічних ґраток відпуском, коагуляцією фаз, розчиненням зміцнюючих фаз і рекристалізацією. Отже, при нагріванні метал може зберігати свою міцність до температур, при яких ще інтенсивно не протікають процеси розміцнення, пов'язані з дифузійними процесами. Тому міцність металу при підвищених температурах не є величиною постійною, а залежить від температури і тривалості навантаження.

Жароміцність досягає максимального значення при граничному насиченні твердого розчину легуючими елементами та може бути збільшена за рахунок виділення дисперсних фаз. Вплив таких виділень на жароміцність тим більша, чим менша їх схильність до коагуляції.

Критеріями оцінки жароміцності є короткочасна і тривала міцність та повзучість.

Короткочасну міцність визначають за допомогою звичайних випробувань на розтяг зразків, які поміщають у піч та випробовують при заданій температурі. Позначають короткочасну міцність, наприклад, так: $\sigma_{\epsilon}^{300^{\circ}\text{C}} = 350 \text{ МПа}$; $\sigma_{0,2}^{300^{\circ}\text{C}} = 280 \text{ МПа}$. Це позначає, що межа міцності на розтяг при температурі 300 °С дорівнює 350 МПа, а межа текучості – 280 МПа.

Вплив систем легування та температури на короткочасну міцність показана на рис. 10.103.

Межею тривалої міцності називають максимальну напругу, що викликає руйнування зразка при заданій температурі за визначений час. Наприклад, $\sigma_{300\text{год}}^{900^{\circ}\text{C}} = 200 \text{ МПа}$. Верхній індекс 900 означає температуру випробувань у °С, нижній - час випробування в годинах. Приклад показує, що руйнування зразка при температурі 900 °С і витримці 300 годин відбулося при напругі 200 МПа.

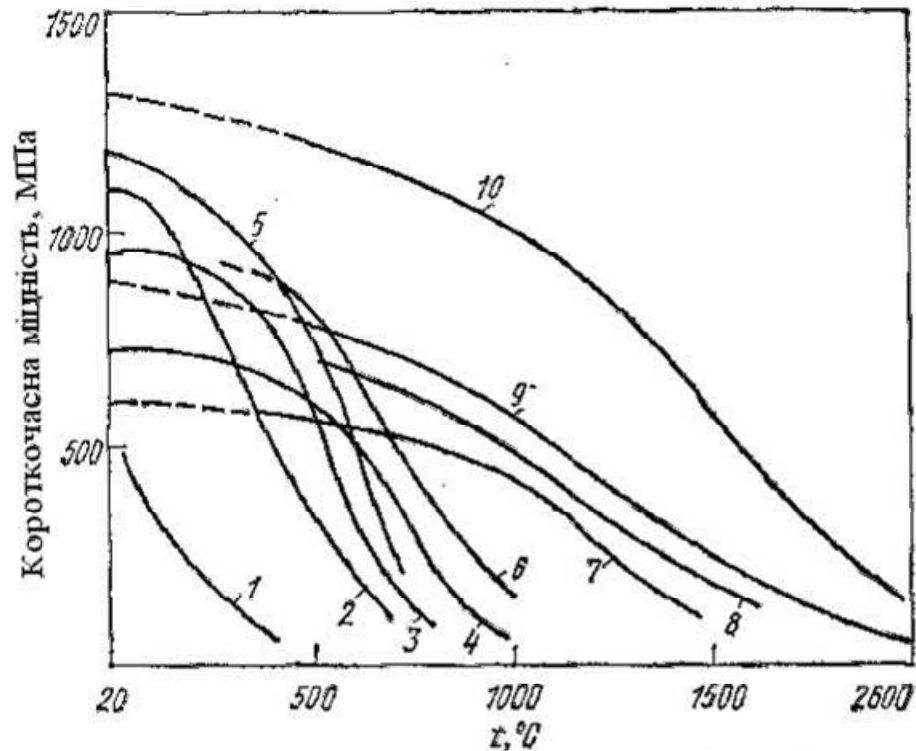


Рис. 10.103. Залежність короткочасної міцності від температури та систем легування:

1- алюмінієві сплави; 2 - сталі перлітного класу; 3 - сталі феритного класу; 4 - сталі аустенітного класу; 5 - титанові сплави; 6 - нікелеві сплави; 7 - ніобієві сплави; 8 - танталові сплави; 9 - молібденові сплави; 10 - вольфрамові сплави

Тривала міцність протягом 30-60 хв, так звана «хвилинна», необхідна в ракетобудуванні, годинна - в авіації, а для котельних установок, де не дуже високе значення робочих напруг, потрібна тривала міцність протягом декількох років.

Вплив легування на жароміцність матеріалів наведено на рис. 10.104.

Повзучістю називають властивість металів повільно пластично деформуватися під дією постійного навантаження при постійній температурі. При випробуванні на повзучість зразки поміщають у піч із заданою температурою і прикладають задане постійне навантаження. Деформацію вимірюють індикаторами з точністю до 0,001 мм.

При звичайних температурах і діючій напрузі менше межі пружності металу повзучість не спостерігається. Тільки, коли напруженість від постійного навантаження перевищує межу пружності металу при даній температурі, спостерігається повзучість.

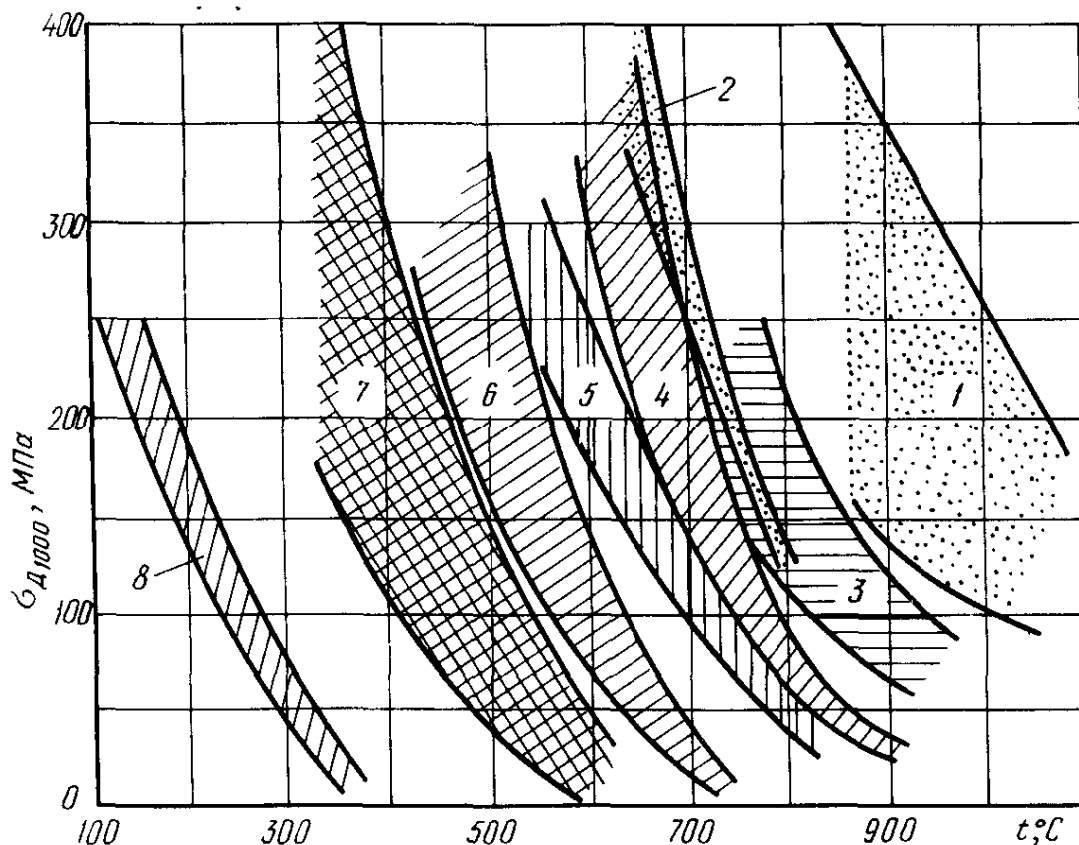


Рис. 10.104. Вплив температури на тривалу міцність сплавів, при витримки протягом 1000 год.: 1 - Мо; 2 - Ні; 3 - Со; 4 - ХН35; 5 - аустенітні сталі; 6 - теплостійкі сталі; 7 - Ті; 8 - Аl

Повзучість розвивається у випадку переваги процесу розміцнення матеріалу над зміцненням (наклепом), викликаним пластичною деформацією. Для вуглецевих сталей повзучість спостерігається при нагріванні вище 400 °С.

Для деяких кольорових металів з низькою температурою плавлення, наприклад олова, повзучість відбувається і при звичайній температурі.

Критерієм повзучості є *межа повзучості*, яка показує напруженість при якій за визначений час при заданій температурі відбувається задане сумарне відносне видовження (δ , %) або задана швидкість деформації (ν , %/год). Межу повзучості позначають $\sigma_{\delta\tau}^t$ або $\sigma_{\nu\tau}^t$.

Вплив легуючих елементів на повзучість 12% хромистої сталі наведено в таблиці 10.29.

Для забезпечення роботоздатності виробів при високих температурах їх виготовляють з жароміцних сталей та сплавів, які містять хром, кремній, нікель, молібден та інші елементи.

Таблиця 10.29. Вплив легуючих елементів на повзучість 12% хромистої сталі після аустенітизації при 1250°C та старінні при 650 °С.

Система легування	Деформація повзучості %, на протязі годин ($\sigma=125$ МПа, $t=600$ °С)	
	300	1000
Cr - Мо	3.34	-
Cr – Мо - V	0.5	-
Cr – Мо – V - Nb	0.13	0.23
Cr – Мо – V – Nb - N	0.081	0.137
Cr – Мо – V – Nb – N - В	0.067	-
Cr – Мо – V – Nb – Ti - N	0.065	0.080
Cr – Мо – V – Nb – Ti – N -В	0.053	0.078

Для температур 300 – 500 °С використовують Cr – Si - сталі мартенситного класу (сілхроми) типу 40Х9С2 після відпалу від 850 – 870 °С (охолодження на повітрі), гартування від 900 - 1100 °С (охолодження у оливі) та відпуску від 500 - 540 °С (охолодження на повітрі) та 40Х10С2М після гартування від 1010 - 1050 °С у оливі чи повітрі та відпуску від 720 - 780 °С (охолодження у оливі). З них виготовляють клапани двигунів автомобілів і тракторів.

Високолеговані аустенітні сталі типу 17Х18Н9 після гартування від 1080-1120 °С у воді чи повітрі або для сталі 45Х14Н14В2М після високого відпуску від 810 - 830 °С (охолодження у повітрі) використовують при температурах 600 - 900 °С. Аустенітні сталі досить міцні, але в'язкі і погано обробляються різанням. З них виготовляють парові котли, лопатки газових турбін, сопла реактивних двигунів, тощо.

Для роботи при температурах від 800 до 1000 °С використовують хромонікелеві сплави - ніхроми і німоніки з мінімальним вмістом вуглецю (0,06 - 0,12 % С). Вони містять більше 55 % Ni і переважають за властивостями кращі жароміцні сталі. За структурою їх поділяють на гомогенні (ніхроми ХН60Ю, ХН78Т, тощо) та використовують після гартування від 980 - 1020 °С у воді чи повітрі і гетерогенні (німоніки ХН77ТЮ, ХН77ТЮР, тощо), які гартують від 1080 °С, або гартують та старіють при 700 - 750 °С протягом 5 - 16 годин з охолодженням на повітрі. Хромонікелеві сплави легують елементами, які утворюють з нікелем дисперсні інтерметалідні зміцнюючі фази типу (Ni, Co, Cr)₃Ti, (Ni, Co, Cr)₃Al тощо.

Жароміцні сплави на основі кобальту використовують обмежено, наприклад для лопаток соплового апарата реактивних двигунів.

Оптимальний вміст елементів (% мас.) у жароміцних сталях і сплавах показано в таблиці 10.30.

Таблиця 10.30. Оптимальний вміст елементів (% мас.) у жароміцних сталях і сплавах.

Елемент	Сталь	Сплави на основі Ni	Сплави на основі Co	Сплави на основі Ni-Co-Fe
C	≤ 0,45	0,02 – 0,30	≤ 0,7 – 1,0	≤ 0,5
Si	≤ 2,0	≤ 1 – 1,5	≤ 1,0	≤ 1 - 2
Mn	≤ 10	≤ 1 - 2	≤ 1 – 2	≤ 2,0
Fe	≥ 50,0	0,5 - 10	≤ 2 - 3	10 – 50
Ni	5 - 35	50 - 80	1,5 - 35	15 – 35
Co	≤ 12	≤ 28	30 – 65	15 - 20
Cr	13 – 27	≤ 25	20 – 30	15 – 20
W	≤ 10	≤ 8,0	≤ 12 – 15	≤ 6 – 8
Mo	≤ 7	≤ 30,0	≤ 10,0	≤ 8 – 10
V	≤ 1,5	≤ 0,3 – 0,5	-	≤ 2 – 3
Ti	≤ 2,5	≤ 3,0	-	≤ 3,0
Nb	≤ 4,5	≤ 2,0	≤ 4,0	≤ 4,0
Al	≤ 1,5	≤ 6,0	-	≤ 0,7
Cu	≤ 4,0	-	-	≤ 4,0
N	≤ 0,25	-	-	≤ 0,20
B	≤ 0,15	≤ 0,5	≤ 0,10	≤ 0,15

Жароміцні аустенітні чавуни виготовляють, як правило марок ЧН19ХЗШ і ЧН11Г7Ш з кулястим графітом.

10.3. Сплави з високим електроопором і низьким коефіцієнтом лінійного розширення

Сплави з високим електроопором призначені для виготовлення ненавантажених деталей, що працюють в окисних середовищах та електронагрівальних елементів приладів і печей. Внаслідок проходження електричного струму по електронагрівальним елементам приладів і печей у них виділяється тепло, яке нагріває прилад або піч.

Сплави працюють при температурах до 1200 °С, тому вони повинні мати високу жаростійкість. Цим вимогам відповідають сталі леговані хромом і алюмінієм (фехраль – Х13Ю4, хромелі - Х23Ю5 та Х27Ю5А) та сплави хрому з нікелем (ніхроми - ХН60Ю, ХН78Т) та фероніхроми (ХН20ЮС).

Максимальна робоча температура та питомий електроопір сплавів з високим електроопором показано в таблиці 10.31.

До матеріалів з низьким коефіцієнтом лінійного розширення належать сплави заліза з нікелем, кобальтом та іншими добавками. Ці

сплави мають у деякому інтервалі температур малий коефіцієнт лінійного розширення, який не залежить від температури.

Таблиця 10.31. Максимальна робоча температура ($t_{\max}$) та питомий електроопір (ρ) сплавів з високим електроопором

Сплав	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	Сплав	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$
X15Ю5	900	1,24 - 1,34	X13Ю4	1000	1,26
X23Ю5	1100	1,2 - 1,4	1X17Ю5	1000	1,30
X27Ю5А	1200	1,37 - 1,47	X15Н60	1050	1,10
ХН20ЮС	875	0,85 - 1,05	X20Н80	1100	1,11

Хімічний склад та властивості сплавів заліза з нікелем наведено в табл. 10.32, а значення температурного коефіцієнту лінійного розширення при різних температурах - на рис. 10.105.

Таблиця 10.32. Хімічний склад та властивості сплавів заліза з нікелем та кобальтом

Сплав	Марка	Вміст елементів, %			Коефіцієнт лінійного розширення	Температура вимірювання, $^\circ\text{C}$
		Ni	Co	Fe		
Інвар	Н36	36	-	Решт.	$\leq 1,5 \cdot 10^{-6}$	-80 – +100
Супер-інвар	Н31К6	30-32	4 – 6	Решт.	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	-60 - +60
Платиніт	Н48	48	-	Решт.	$\leq 9 \cdot 10^{-6}$	+20 – 300

Інвар застосовують для виготовлення деталей приладів, що не повинні помітно змінювати розміри при коливаннях температури.

Платиніт має коефіцієнт лінійного розширення такий же, як у платини та скла. Його використовують, як провідник для введення електроструму у скляні прилади. Якщо спай платиніту зі склом піддається нагріванню, то в результаті однакового розширення обох матеріалів у склі не виникає напруг.

Залізнікелевий сплав з 38 % Ni має коефіцієнт лінійного розширення однаковий з порцеляною та його використовують у радіотехніки.

Спайку тугоплавкого скла з більш низьким коефіцієнтом лінійного розширення проводять зі сплавом *ковар* (Н29К18), що містить близько 29% Ni, 20 % Co інше залізо, або елінвар (Н36Х8).

Значення коефіцієнту лінійного розширення сплавів Н29К18 та Н36Х8, при температурах до 500 $^\circ\text{C}$, приблизно таке ж, як і у тугоплавкого скла. Ці сплави поряд з низьким коефіцієнтом лінійного

розширення зберігають постійні пружні властивості (~до 100 °С), внаслідок чого їх застосовують для виготовлення пружин у годинниках і точних приладах.

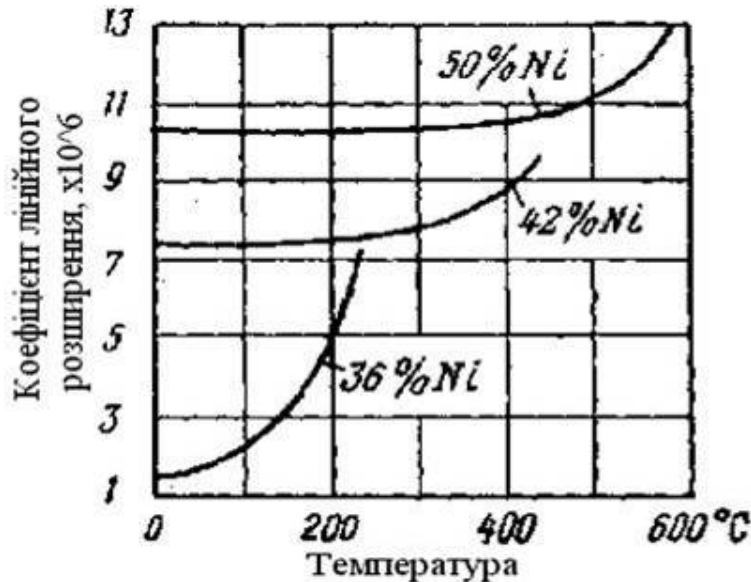


Рис. 10.105. Вплив вмісту нікелю та температури на коефіцієнт лінійного розширення інварів

10.4. Високоміцні сталі

Високоміцні сталі мають високу конструктивну міцність (межа текучості $\sigma_{0.2}$ більш 1400 МПа та параметр в'язкості руйнування (коефіцієнт інтенсивності напружень у гирлі тріщини) критерій $K_{1C} > 20 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$) і використовуються для виготовлення деталей, які працюють в умовах різкозмінюваних важких навантажень.

До високоміцних сталей відносяться комплексно-леговані кремнієм, марганцем, нікелем, хромом, молібденом, алюмінієм, азотом, ванадієм і іншими елементами середньовуглецеві сталі, які містять від 0,25 до 0,45 % С, і дисперсно- та мартенситно- твірдіючі леговані сталі.

Висока конструктивна міцність сталей досягається шляхом гартування на мартенсит з наступним відпуском, термомеханічної обробки або холодної пластичної деформації.

Хімічний склад, температура відпуску та механічні властивості високоміцних сталей показані в таблиці 10.33.

В'язкість руйнування високоміцних комплексно-легованих сталей після низького відпуску з структурою мартенситу визначається, в основному, міцністю дійсного зерна аустеніту, в той

же час міцність більш зв'язана з розміром мартенситних пакетів, будовою мартенситу та існуванням інших фаз.

Аналіз даних наведених в таблиці 10.33 показує, що легування азотом, ванадієм і алюмінієм є перспективним шляхом для отримання високоякісних високоміцних сталей, наприклад, 35X2AF.

Але для отримання стабільного ефекту зміцнення потрібно, щоб при виплавленні таких сталей вміст ванадію в розплаві в печі $[V_p]$ та кількість алюмінію, який додають, в процесі виливання розплаву, в ківш $[Al_k]$ відповідали наступному співвідношенню:

$$[Al_k] < 0,45 \cdot [V_p].$$

Режими термічної обробки сталей з азотом і ванадієм визначаються за умови розчинення в аустеніті від 50% до 70% нітридів ванадію.

Для виготовлення високоміцних виробів з високою стійкістю до підвищених температур експлуатації використовують дисперсно-твердіючі леговані сталі. Ефект дисперсного твердіння при відпуску загартованих на мартенсит сталей обумовлено на виділенні спеціальних карбідів в інтервалі температур від 550 до 650 °C.

Вміст вуглецю в дисперсно-твердіючих легованих сталях повинен бути в межах від 0,3 до 0,4%. Збільшення вмісту вуглецю поза вказаними межами сприяє до суттєвого зниження пластичності високоміцної сталі.

При комплексному легуванні дисперсно-твердіючих високоміцних сталей хромом, молібденом і ванадієм суттєве зміцнення досягається при вмісті $Cr \approx 5\%$, $Mo \approx 1 - 2\%$, $V \approx 0.5\%$. У цьому випадку зміцнення обумовлено виділенням дисперсних карбідів Me_7C_3 , $Me_{23}C_6$ (на базі хрому), Me_2C (молібдену) і MeC (ванадію). Найбільше зміцнення відбувається при виділенні карбідів Mo_2C і VC .

Якщо в комплекснолегованих низьковідпущених сталях висока міцність досягається завдяки утворенню мартенситу, як пересиченого твердого розчину проникнення вуглецю в α -залізі, то у мартенситостаріючих сталях, через обмежену розчинність легуючих елементів і відсутність вуглецю, формується пересичений твердий розчин заміщення в α -залізі (мартенсит заміщення).

Мартенсит заміщення, сформований у результаті гартування, є високопластичним і достатньо міцним. Найбільший результат у зміцнення вносить старіння мартенситу, коли з пересиченого твердого розчину виділяються дисперсні фази інтерметалів типу Ni_3Ti , Ni_3Mo , $NiTl$ тощо. Мартенситостаріючі сталі володіють стійкістю до 450 °C.

Таблиця 10.33. Хімічний склад, температура відпуску ($t_{\text{від}}$) та механічні властивості висококомірних сталей

Марка	Вміст елементів, мас. час. %										t _{відл} , °C	Механічні властивості				
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Co	Ti	інші		σ _{0,2} МПа	σ _B	δ	ψ	KCU МДж/м ²
Комплексно-леговані сталі																
30ХГСН2А	0,30	1,05	1,15	1,60	1,00	-	-	-	-	-	250	1600	1850	13.0	50	0,6
40ХГСН3ВА	0,40	0,65	0,70	2,75	1,00	-	-	-	-	-	250	1700	2000	11.0	45	0,4
35ХГСА	0,35	1,25	0,95	-	1,25	-	-	-	-	-	230	1500	1700	12.0	48	0,4
35Х2АФ	0,35	0,3	0,40	-	2,30	-	0,12	-	-	0,03 N 0.04 Al	250	1600	1800	10.0	45	0,4
Дисперсно-твiрдіючі леговані сталі																
40Х5М2СФ	0,40	0,90	0.10	-	5,00	1,3	0,60	-	-	-	600	-	1720	12.0	40	0.37
40Х5М2СФЕ	0,40	0,90	0.10	-	5,00	1,3	0,45	-	-	0,12Nb	600	-	1930	12.0	49	0.37
40Х5ФСБ	0,40	0,90	0.10	-	5,00	0,5	0,45	-	-	0,12Nb	600	-	1630	13.4	41	0.45
Мартенситно-твiрдіючі леговані сталі																
H18K8M3T	0,03	0,10	0,10	18	-	3	-	8	0,2	0,10 Al	500	-	1450	-	65	0,80
H18K8M5T	0,03	0,10	0,10	18	-	5	-	8	0,5	0,15 Al	500	-	1800	-	60	0,50
H18K12M5T2	0,03	0,10	0,10	18	-	5	-	12	1,5	0,15 Al	500	-	2350	-	45	0,20

Термічна обробка сталей полягає в аустенітизації при 800-870 °С, нормалізації або гартуванні у воді та подальшому старінні в інтервалі температур від 400 до 550 °С, протягом трьох годин. Мартенситостаріючі сталі дорогі, мають високу питому міцність і застосовуються в літако - та ракетобудуванні.

Відомо, що при збільшенні ступеню деформації міцність зростає з швидкістю 6 МПа на 1% деформації. Тому цей шлях використовують для отримання високоміцних сталей, як термомеханічною обробкою, так і холодною пластичною деформацією. Ефективність зміцнення сталей термомеханічною обробкою показана в таблиці 10.34, а холодною пластичною деформацією (волочінням) в таблиці 10.35.

Таблиця 10.34. Ефективність зміцнення сталей термомеханічною обробкою

Вміст вуглецю, %		0,30	0,40	0,50	0,60
Межа текучості	Звичайна термічна обробка	1700	1900	2080	2280
	91 % деформації при 540 °С	2080	2320	2620	2880

Таблиця 10.35. Ефективність зміцнення холодною пластичною деформацією (волочінням) сталі з 0,4% С та легованої Ni, Cr, Mo

Ступінь деформації, %	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ	ψ
	МПа		%	
0	1660	2110	3.0	35.3
3	2370	2540	5.5	31.5
6	2560	2730	4.5	25.5
9	2670	2750	2.0	10.5

Високоміцні сталі використовують для виготовлення особливо відповідальних і навантажених деталей (деталі шасі літаків, конструкції фюзеляжів, високоміцні болти, котли високого тиску, оболонки ракетних двигунів, корпуси ракет, пружини, високошвидкі ротори, підшипники, вали та ін.).

10.5. Зносостійкі сплави

Зношування являє собою процес руйнування та видалення матеріалу з поверхні твердого тіла або накопичення його залишкової деформації при терті, яке проявляється у поступовій зміні розмірів або форми тіла (ГОСТ 27674-88).

До головних видів зносу відносяться:

1. Абразивний знос, який відбувається в процесі інтенсивного руйнування поверхні деталі машин при терті, обумовленого присутністю абразивного середовища в зоні тертя та виражається в локальній пластичній деформації та мікрорізанні абразивними частинками поверхонь тертя;

2. Адгезійний знос, який виникає в умовах тертя, коли дві гладкі поверхні тіл ковзання контактують одна з одною і частинки матеріалу, які вирвані з одної поверхні, прилипають до іншої;

3. Корозійний знос, який має місце, коли контакт поверхонь відбувається в корозійних середовищах.

4. Поверхнева втомлюваність, коли спостерігається багаторазове ковзання або кочення по поверхнях з безперервноповторними циклами навантаження та розвантаження.

Серед вищенаведених видів зносу найбільш поширеним є абразивний знос. Здатність абразивних частинок втілюватися в поверхневий шар матеріалу та руйнувати його оцінюється по співвідношенню мікротвердості абразиву (H_a) и матеріалу (H_m):

$$K_T = H_m/H_a.$$

При $K_T < 0,5$ можливе пряме руйнування матеріалу при контакті з абразивом, при відповідній формі частинок і достатнього нормального навантаження. У випадку коли $K_T > 0,7$ пряме руйнування малоімовірне і процес зношування переходить в багатоциклове втомлювальне руйнування.

Пластична деформація накопичується у поверхневому шарі в міру збільшення кількості циклів при зношуванні (рис. 10.106) та, як наслідок, зростає неоднорідність напруженого стану та структури поверхневого шару з утворенням концентраторів напружень, виникають та розповсюджуються тріщини, що доводить до руйнування поверхневого шару. Руйнування металу відбувається тоді, коли в локальних об'ємах основи та включеннях зміцнюючої фази накопичена енергія досягає значення достатнього для розриву міжатомних зв'язків з утворенням нових поверхонь.

Внаслідок пластичної деформації спостерігається збільшення мікротвердості структурних складових з наступним різким падінням пластичності при руйнуванні поверхні тертя.

Схильність сталей до зміцнення при пластичній деформації визначається структурою. Найбільшою здатністю до зміцнення мають аустенітна та мартенситна структури.

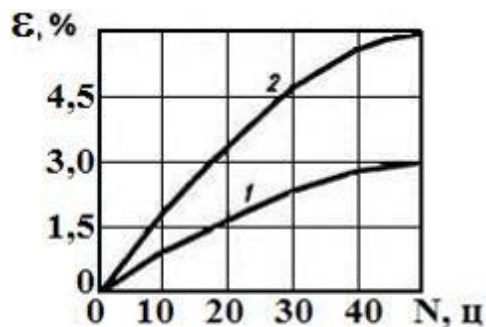


Рис. 10.106. Вплив кількості циклів при зношуванні на величину пластичної деформації в поверхневих шарах сталей X13 (1) та 35ГЛ (2).

Опір сталі абразивному зносу в значній мірі залежить також від дисперсності абразиву та характеру розподілу зміцнюючої фази, позитивний внесок, якої полягає в тому, що вона сприяє рівномірному розподілу енергії та підвищенню енергоємності у поверхневому шарі, який зношується, тобто збільшує здатність матеріалу до поглинання енергії без руйнування.

Аналіз показує, що зносостійкість матеріалу залежить від його твердості. Відносна зносостійкість чистих металів і сталей у рівноважному стані (після відпалу) прямо пропорційна їх твердості (рис. П.107, а), але для термооброблених сталей, при збереженні загальної закономірності, спостерігається більш складна залежність зносостійкості від твердості (рис. П.107, б).

Підвищення зносостійкості сплавів досягається подрібненням структури, легуванням С, Мн, Si, Cr, Ni, Мо, V та іншими елементами, дисперсійним твердінням, карбідами та нітридами, об'ємним, або поверхневим зміцненням шляхом термічної, або хіміко – термічної обробки, а також наплавленням або напиленням поверхонь зношування. Ефективність вищеприведених методів відображено в таблиці П.36, з якої видно, що легуванням та термічною обробкою можливо суттєво підвищити абразивну зносостійкість сплавів. Крім того, слід відзначити, що легування сталей азотом та ванадієм, дає можливість збільшувати зносостійкість виробів у 2 – 3 рази.

Приклади хімічного складу, режимів термічної обробки та застосування зносостійких сталей наведено в таблицях 10.37, 10.38. Особливе місце серед зносостійких сталей займають високомарганцеві та графітізовані сталі.

Високомарганцеві сталі типу 110Г13Л після гартування від температур 1000 - 1100 °С мають однофазну аустенітну структуру та, як наслідок, високу пластичність і ударну в'язкість. Сталі дуже здатні до наклепування (рис. 10.108) і мають високу зносостійкість при зношуванні в умовах пластичного деформування.

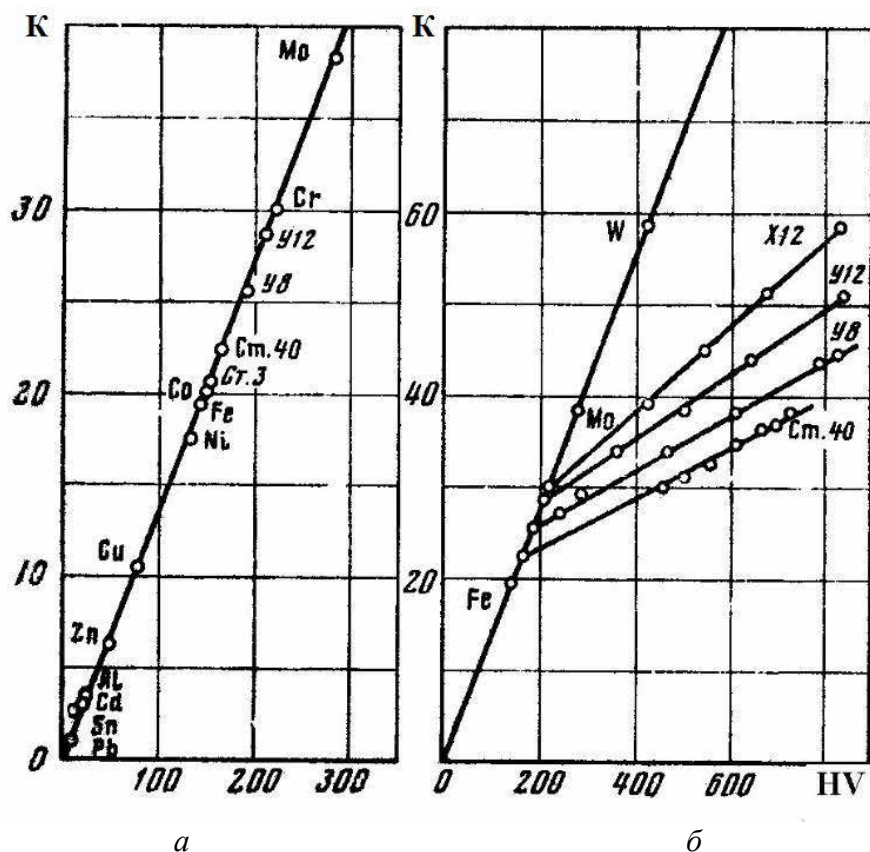


Рис. 10.107. Вплив твердості (HV) на відносну зносостійкість (K) металів і сталей у рівноважному стані (а) та сталей після гартування та відпуску (б).

Таблиця 10.36. Ефективність методів підвищення середньої відносної зносостійкості сплавів ($\epsilon_{\text{ср}}$). (Еталон – лита сталь 40Л, $\epsilon = 1$)

Метод	Вплив на поверхню тертя	$\epsilon_{\text{ср}}$
Нормалізація	Подрібнення структури	1,20
Азотування	Утворення шару нітридів Cr, Mn, Fe	1,25
Борування	Утворення шару боридів Cr, Mn, Fe	1,30
Газополуменове напilenня	Утворення шару легованого Al, Cr, Ni	1,35
Лазерна обробка	Утворення шару легованого Al, Cr, Ni	1,50
Хромування	Утворення шару хрому	1,75
Плазмове наплавлення	Утворення шару легованого C, Mn, Cr, Si	1,75
Електрофорез	Утворення шару карбідів хрому	2,05
Оксидування	Утворення шару Al_2O_3	2,25
Гартування та легування (ізотермічне гартування сталі 50ХГФСА)	Додаткове легування (C, Mn, Cr, Si, V), зміна ферито - перлітної структури на мартенситну, зміцнення карбідами та нітридами	2,90
Зміцнення металокерамікою	Утворення шару частинок TiB_2	8,25

Таблиця 10.37. Хімічний склад та режими термічної обробки зносостійких сталей.

Марка сталі	Вміст елементів, мас. час. %											Режими термічної обробки		
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Al	інші	t °C Аустенізації,	Охолодження	T °C Відпуску,	Охолодження
27XH2MФЛ	0,23-0,30	0,60-0,90	0,20-0,42	0,80-1,20	1,65-2,00	0,30-0,50	0,08-0,15	-	-	-	880-920	вода	570-590	повітря
27ХГСНМДТЛ	0,22-0,31	0,90-1,50	0,70-1,30	0,70-1,30	0,70-1,20	0,10-0,30	-	0,03-0,07	-	0,3-0,5Cu	910-930	вода	640-660	повітря
30ХГ2СТЛ	0,25-0,35	1,50-1,80	0,40-0,80	0,60-1,00	-	-	-	0,01-0,04	-	-	870-890	вода	200-220	повітря
110Г13Л	0,90-1,20	11,5-14,5	0,40-0,90	≤0,3	≤0,3	-	-	-	-	-	1050-1100	вода	-	-
110Г13ХБРЛ	0,90-1,30	11,5-14,5	0,30-0,90	0,80-1,50	≤0,3	-	-	0,002-0,005B	0,06-0,10Nb	-	1050-1100	вода	-	-
Графітізована сталь	1,30-1,75	0,15-0,50	0,70-1,60	-	-	-	-	≤0,40	-	0,40-0,70Cu	Нагрів до 820-850 °C, витримка в печі 5 год., охолодження в печі до 700-720 °C, витримка в печі від 5 до 15 год., охолодження в печі до 600 °C, а потім на повітрі.			

Таблиця 10.38. Приклади призначення зносостійких сталей.

Марка	Призначення
27ХН2МФЛ	Литі зуби та елементи кріплення ковшів екскаваторів
27ХГСНМДТЛ	Наконечники розпушувачів ґрунтів, опорні катки важких бульдозерів, ведучі шестерні, зірочки приводних ланцюгів
30ХГ2СТЛ	Башмаки, ножі бульдозерів, шестерні екскаваторів, опорні ролики, важелі, зубчасті колеса
110Г13Л, 110Г13ХБРЛ	Широка номенклатура виливків, які працюють в умовах ударно-абразивного зношування (броньові плити, молотки дробарок, траки гусениць, залізничні стрілки і хрестовини, зуби ковшів екскаваторів, тощо).
Графітізована сталь	Поршневі кільця, поршні, колінчасті вали та інші для роботи в умовах тертя.

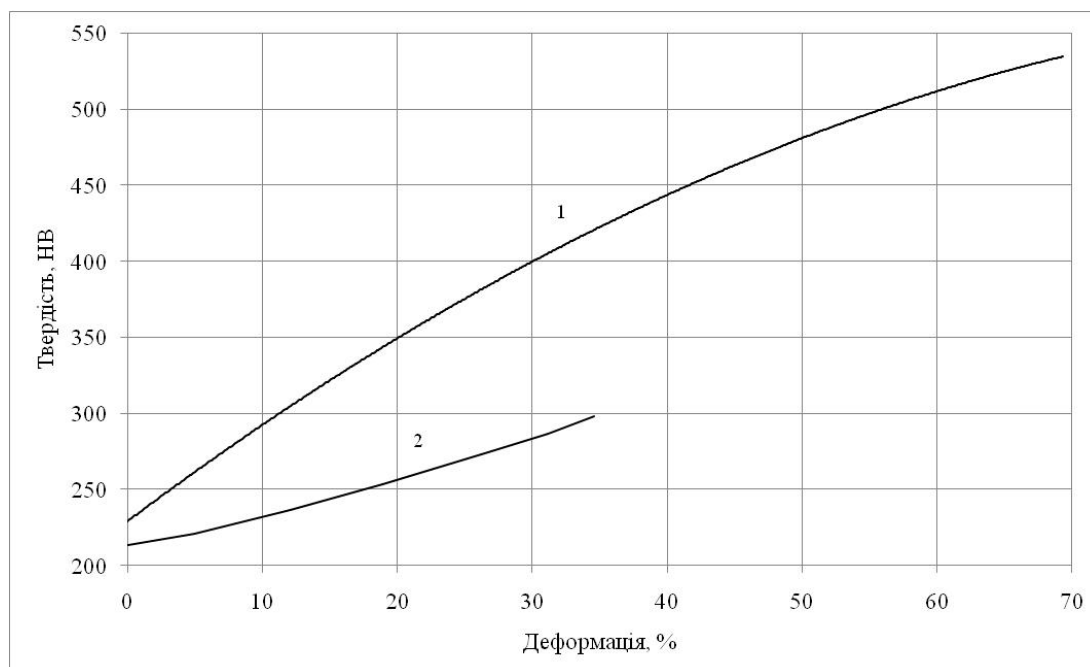


Рис. 10.108. Вплив деформації на наклепування сталей 110Г13Л (1) і 40 (2).

Графітізована сталь після гартування поєднує властивості загартованої сталі та чавуну. Графіт у такій сталі є змащуючою фазою. Сталь має структуру ферито-цементитної суміші з певною кількістю графіту. Залежно від режиму термічної обробки і вмісту вуглецю кількість графіту може значно змінюватись.

Приклади галузей застосування зносостійких сталей і чавунів приведено в таблиці П.39. Приклади хімічного складу та режимів термічної обробки зносостійких чавунів наведено в таблиці 10.39.

Таблиця 10.39. Хімічний склад та режими термічної обробки зносостійких чавунів.

Марка	Вміст елементів, мас. час. %										Режими термічної обробки		
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	Mo	Ti	Al	t, °C	Витримка, год	Охолодження
ЧХ3	3,0-3,8	2,8-3,8	≤ 1,0	2,0-3,0	-	-	-	-	-	-	860-880	1-2	повітря
ЧХ3Т	2,6-3,6	0,7-1,5	≤ 1,0	2,0-3,0	-	0,5-0,8	-	-	0,7-1,0	-	860-880	1-2	повітря
ЧХ9Н5	2,8-3,6	1,2-2,0	0,5-1,5	8,0-9,5	4,0-6,0	-	-	≤ 0,4	-	-	1050-1100	1-2	повітря
ЧХ16	1,6-2,4	1,5-2,2	≤ 1,0	13,0-19,0	-	-	-	-	-	-	1050-1100	1-2	повітря
ЧХ16М2	2,4-3,6	0,5-1,5	1,5-2,5	13,0-19,0	-	1,0-1,5	-	0,5-2,0	-	-	1050-1100	1-2	повітря
ЧХ22	2,4-3,6	0,2-1,0	1,5-2,5	19,0-25,0	-	-	0,15-0,35	-	0,15-0,35	-	1050-1100	1-2	повітря
ЧХ28Д2	2,2-3,0	0,5-1,5	1,5-2,5	25,0-30,0	0,4-0,8	1,5-2,5	-	-	-	-	1050-1100	1-2	повітря
ЧХ32	1,6-3,2	1,5-2,5	≤ 1,0	30,0-34,0	-	-	-	-	0,1-0,3	-	1050-1100	1-2	повітря
ЧЮ6С5	1,8-2,4	4,5-6,0	≤ 0,8	-	-	-	-	-	-	5,5-7,0	860-880	1-2	повітря
ЧЮ7Х2	2,5-3,0	1,5-3,0	≤ 1,0	1,5-3,0	-	-	-	-	-	5,0-9,0	860-880	1-2	повітря

Марка	Вміст елементів, мас. час. %										Режими термічної обробки		
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	Mo	Ti	Al	t, °C	Витримка, год	Охолодження
ЧЮ22Ш	1,6-2,5	1,0-2,0	≤0,8	-	-	-	-	-	-	19,0-25,0	860-880	1-2	повітря
ЧЮ30	1,0-1,2	≤0,5	≤0,7	-	-	-	-	-	0,05-0,12	29,0-31,0	860-880	1-2	повітря
ЧГ6С3Ш	2,2-3,0	2,0-3,5	4,0-7,0	≤0,15	-	-	-	0,5-1,0	-	0,5-1,5	980-1040	4-6	повітря, олива
ЧГ7Х4	3,0-3,8	1,4-2,0	6,0-8,0	3,0-5,0	-	-	-	-	-	-	860-880	1-2	повітря
ЧГ8Д3	3,0-3,8	2,0-2,5	7,0-9,0	-	0,8-1,5	2,5-3,5	-	-	-	0,5-1,0	980-1040	4-6	повітря, олива
ЧН2Х	3,0-3,6	1,2-2,0	0,6-1,0	0,4-0,6	1,5-2,0	-	-	-	-	-	860-880	1-2	повітря
ЧН3ХМ/ДШ	3,0-3,6	2,0-2,8	≤0,8	0,2-0,5	2,5-4,5	0,7-1,5	-	0,4-1,0	-	-	860-880	1-2	повітря
ЧН4Х2	2,8-3,6	≤1,0	0,8-1,3	0,8-2,5	3,5-5,0	-	-	-	-	-	860-880	1-2	повітря
ЧН15Д7	2,2-3,0	2,0-2,7	0,5-1,6	1,5-3,0	14,0-16,0	5,0-8,0	-	-	-	-	980-1040	4-6	повітря, олива

Зносостійкість чавунних виробів суттєво залежить від хімічного складу та прогартованості чавунів (табл. 10.40).

Таблиця 10.40. Вплив хімічного складу та прогартованості на зносостійкість білих чавунів.

Марка чавуну	Максимальна товщина стінки виливка, який гартується на повітрі, мм	Відносна зносостійкість зразків виготовлених з	
		заготовки Ø 14 мм	плити товщиною 100 мм
ЧХ12М	50	10	4
ЧХ16МТ	50	10	4
ЧХ12Г5	100	7	7
ЧХ12Г3М	150	9	9
ЧХ17М3	155	12	10
ЧХ20Р	170	10	9
ЧХ16Г2АФ	175	12	10
ЧХ24Г3М	180	11	10
ЧХ15М2Ф	190	13	11

Видно, що при збільшенні прогартовуваності, різниця між зносостійкістю зразків чавунів, виготовлених із заготовок різної товщини, зменшується.

Приклади застосування зносостійких чавунів наведено в таблиці 10.41.

Порівняння зносостійкості сталей та білих чавунів, в умовах руху зразків з швидкістю 8 м/с, в середовищі вологого річного піску, з розміром зерен від 1 до 3 мм, показує, що абразивна зносостійкість білих чавунів в 4-8 разів більш, ніж сталі 110Г13Л (табл. 10.42).

Вивчення тривалості роботи лопаток шротеметних апаратів (продуктивність очищення виливків шротом 10 тон на годину) показало, що лопатки з білих легованих чавунів працюють в 2-50 разів довше, ніж лопатки, які виготовлені з легованих сталей (табл. 10.43).

Для відновлення зношених деталей поширено використовують наплавлення на зношену поверхню зносостійких сплавів, які заготовляють у вигляді прутків, дроту або порошків, розплавляють і наносять на поверхню деталі.

У якості матеріалів для наплавлення використовують, наприклад, наступні сплави:

- сормайт 1, який містить (мас. час. %) C=3,0; Cr=30; Ni=5; Si=3; решта – Fe;
- сормайт 2 - C=1.7; Cr=15; Ni=2; Si=2; решта – Fe;
- сталініт - C=1; Cr=20; Mn=15; Si=3; решта – Fe.

Таблиця 10.41. Приклади призначення зносостійких чавунів.

Марка	Призначення
ЧХЗ	Колосники агломераційних машин, решітки печей, деталі машин та термічних печей.
ЧХЗТ	Зносостійкі деталі гідромашин, які перекачують абразивні суміші, футеровка пилошляхів, деталі вугілле- та рудорозмельних млинів, ковші піскометів і лопатки шротометів
ЧХ9Н5	
ЧХ16	Арматура хімічного машинобудування, пічна арматура, деталі цементновипалюваних печей
ЧХ16М2	Зносостійкі деталі гідромашин, які перекачують абразивні суміші, футеровка пилошляхів і млинів, деталі вугілле- та рудорозмельних млинів, ковші піскометів і лопатки шротометів
ЧХ22	
ЧХ28Д2	
ЧХ32	Деталі насосів, пічна арматура, реторти для цементації, циліндри
ЧЮ6С5	Деталі пічної арматури
ЧЮ7Х2	
ЧЮ22Ш	Деталі арматури котлів, печей для відпалу колчедану, колосники агломераційних машин
ЧЮ30	Деталі печей для відпалу колчедану
ЧГ6СЗШ	Зносостійкі деталі обладнання для розмелювання, насосів, футеровка млинів, шрото- та піскоструменевих апаратів
ЧГ7Х4	
ЧГ8ДЗ	Немагнітні деталі арматури, які контактують при терті
ЧН2Х	Зубчасті колеса, циліндри двигунів, абразивні диски, вали машин для виготовлення паперу, матриці пресів для штампування
ЧНЗХМДШ	Головки та піддони циліндрів дизелів, вали машин для виготовлення паперу
ЧН4Х2	Зносостійкі деталі машин, які перекачують абразивні суміші, футеровка пилошляхів і млинів, деталі вугілле- та рудорозмельних млинів, ковші піскометів і лопатки шротометів, вали та шари для розмелювання
ЧН15Д7	Насоси, вентиляти та інші деталі нафтопереробної та хімічної промисловості. Немагнітні литі деталі електротехнічної промисловості. Вставки гільз циліндрів, втулки клапанів і випускні колектори двигунів внутрішнього згорання

Таблиця 10.42. Порівнювальна зносостійкість (К) сталей та білих чавунів

Матеріал	Твердість, HRC	К	Матеріал	Твердість, HRC	К
Сталь 20	HB110-120	1,0	ЧХ12Г5(С=2,9%)	54-56	7,0
Сталь 110Г13Л	HB 201-222	1,3	ЧХ30Г3(С=2,1%)	52-54	6,9
ЧХ12М(С=2,9%)	61-62	10,6	ЧХ28Н2(С=3,0%)	49-51	6,7
ЧХ14Г2Н	54-56	7,0	ЧХ12Г5(С=2,1%)	60-61	5,6

Таблиця 10.43. Відносна тривалість роботи (τ) лопаток шротометричних апаратів ДБ-4 (Еталон сталь 45Л).

Матеріал	Температура, °С		τ
	гартування (Г) або нормалізації (Н)	відпуску	
Сталь 45Л	Г. - 840	250	1,0
Сталь 2Х13Л	Г. - 1050	650	27
Сталь 110Г13Л	Г. - 1050	-	53
Графітізована сталь	Відпал 820-660	170	160
Сталь ШХ15	Г. - 850	220	213
Білий евтектичний чавун	-	-	200
ВЧ60	Ізотермічне Г.-850	350	333
ЧХ5Р	Г. - 880	250	400
ЧХ28Н2	Н. - 1150	-	569
ЧХ22Ф	Н. - 1100	-	1333
ЧХ20Т	Н. - 1100	-	1333
ЧХ17МЗФ	Н. - 1100	-	1363

Системи легування сплавів для наплавлення залежать від умов зношування та призначення деталей і можуть бути, як простими так і складними (табл. 10.44).

Таблиця 10.44. Системи легування та галузі застосування матеріалів для наплавлення.

Вид зношування	Типові деталі	Електроди для наплавлення	Системи легування
Абразивне зношування при великих питомих навантаженнях	Зуб'я дробарок, сегменти, деталі гусеничних ланцюгів, зірочки, різці машин для різання ґрунту та інші	ЦН-10	Mn
		ЕВ/2 ООК	Mn-Ni
		ЕВ/23/200	Cr-Mo-B
		ENSCoMo1	Co-Mo
		ВСН-6	Cr-W-V
		ОЗИ-1	Cr-W-V
		Релит ТЗ	W ₂ C-WC
Гідроабразивне зношування	Деталі насосів і гідротурбін, захисні втулки валів, деталі екскаваторів, підшипники гідроприводів і насосів	Сплав 80Х4СГ	Cr
		Сплави на Ni основі	C-Cr-Si-B-Fe
		35Х7Г7С	Cr-Mn
		30Х24Н6М4С	Cr-Ni-Mo
		35Х23Н7С	Cr-Ni-Si

Абразивне зношування при великих ударних навантаженнях	Робочі органи будівельних і шляхових машин, ковші, зуб'я екскаваторів, деталі шахтного обладнання, біла молоткових дробарок, штампи холодної штамповки	ЦР16	Nb-Cr-Si
		EB4/60S	W-Co-Cr-V
		EBR4/60	Cr-W-V
		EB 10 /60	Cr-W-V
		EWWN1	W - Cr
		ENS18V8	W – Cr-V
		ENSW2MO-B	Cr-W-V
		ОЗШ-1	Cr-Mn
		ЦНИИН-4	Cr-Mn-Ni
		ЖСН-60Р	Cr-W-Mo
		EB3/50(60)ts	W–Cr-V
Абразивне та гідроабразивне зношування з ударними навантаженнями при підвищених температурах	Конуси та сідла клапанів, зуб'я дискових піл, штампи гарячої штамповки	ОЗИ-4	Co-W-Mo-Cr
		ОЗИ-5	Co-B-Mo-Cr
		E669.04(E52r)	Cr-W-V
		VUZVN1	Co-Mo
		VUZR5	Co-W-Mo
		ЕНГ	Ni -B-W-Si
		ПП-Св-Н	Mo-Fe
		ЛС-5Х4ВЗФС	Cr-W-V- Si

10.6. Магнітні сталі та сплави

Основні дані про магнітні властивості матеріалу дають криві намагнічування, які наведені на рис. 10.109.

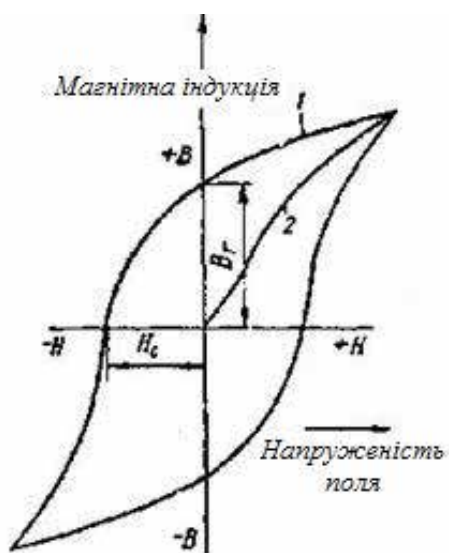


Рис. 10.109. Крива намагнічування: 1 - крива гістерезису; 2- первинна крива намагнічування

Крива 1 показує зміну магнітної індукції залежно від напруженості магнітного поля при наступному намагнічуванні і розмагнічуванні в залежності від напруженості поля. Площа, обмежена цією кривою, що називається петлею гістерезису, являє собою втрати на гістерезис, тобто енергію, що витрачена на намагнічування. Крива 2 є початковою кривою намагнічування.

Найважливішими є наступні магнітні характеристики:

Індукція магнітного поля чисельно дорівнює силі, з якої магнітне поле діє на одиничний елемент струму, розташований перпендикулярно до напрямку поля.

Залишкова індукція B_r це магнітна індукція, що залишається у зразку після його намагнічування і зняття магнітного поля (вимірюється в гаусах).

Коерцитивна сила H_c - напруженість поля, що повинна бути прикладена до зразка для того, щоб його розмагнітити (повинна бути зворотна полярність, вимірюється в ерстедах).

Магнітна проникність - інтенсивність намагнічування, яка змінюється зі зміною напруженості магнітного поля та пропорційна тангенсу кута нахилу дотичної до кривої початкового намагнічування і чисельно дорівнює відношенню B/H , тобто має розмірність - гаусс/ерстед. У досить слабких полях вона називається початковою магнітною проникністю.

Як відомо, речовина, магнітна проникність якої більше одиниці, називається *парамагнетиком*, якщо менше одиниці – *діамагнетиком*.

Відхилення від рівноважного стану (напруги в ґратках, викликані наклепом або фазовими перетвореннями, подрібнюванням зерен та ін.) викликають підвищення коерцитивної сили. Зміни в будові, що викликають підвищення механічної твердості, підвищують і магнітну твердість (коерцитивну силу). Цим пояснюється застосування термінів: магнітна твердість або м'якість.

Магнітні сплави поділяються на дві групи, що відрізняються формою гістерезисної кривої і значеннями основних магнітних характеристик. До першої групи належать *магнітно-тверді сплави* (рис. 10.110, а), які характеризуються великим значенням коерцитивної сили (H_c) і застосовуються для постійних магнітів.

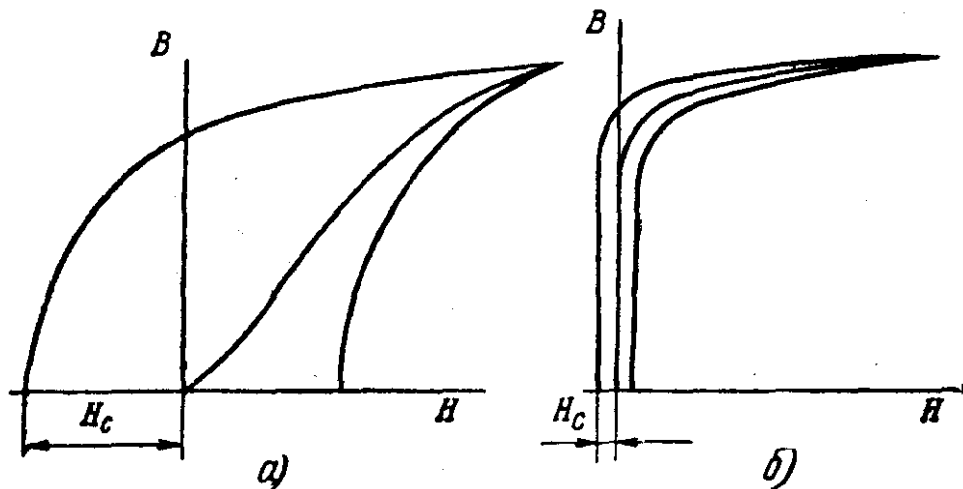


Рис. 10.110. Криві гістерезису для магнітно-твердого (а) і магнітно-м'якого (б) сплавів

До другої належать *магнітно-м'які сплави* (рис. 10. 110, б) для яких характерно мале значення коерцитивної сили (H_c) і низькі втрати на гістерезис. Застосовуються вони як сплави, що піддаються змінному намагнічуванню, тобто в умовах безперервного перемагнічування (наприклад, осердя трансформаторів).

При утворенні твердого розчину (у залізі або в іншому феромагнітному металі) його магнітна твердість (тобто коерцитивна сила) підвищується незначно.

Легування твердого розчину викликає підвищення магнітної твердості, а внаслідок утворення вторинної фази коерцитивна сила підвищується ще більше

Підвищення дисперсності вторинної фази в сплаві доводить до збільшення його коерцитивної сили.

У якості *магнітотвердих матеріалів* використовують сталі, леговані хромом, вольфрамом і кобальтом (EX3, EX7B7, EX5K5 тощо), а також спеціальні ливарні сплави типу *алніко* (Al - Ni - Co - Fe), наприклад ЮНДК15, магніко (ЮНДК24), алнісі (ЮНС).

Для одержання високих магнітних властивостей сплави піддають складній термообробці, що складається з попередньої нормалізації (загартування на повітрі), загартування від звичайної температури у воді або оліві і низький відпуск (бажано з попередньою обробкою холодом).

Хімічний склад, режими термічної обробки і магнітні властивості магнітотвердих сплавів наведено, у таблиці 10.45.

Нормалізація необхідна для розчинення великих включень карбідних фаз, що могли утворитися при попередньому відпалі і, які при нормальному нагріванні під гартування можуть не розчинитися в аустеніті та не забезпечити одержання потрібних магнітних властивостей.

Обробка холодом усуває парамагнітний залишковий аустеніт, тим самим підвищуючи магнітні властивості; відпуск при 100°, хоча незначно знижує коерцитивну силу, однак стабілізує її величину в часі.

Магнітотверді сплави застосовують, в основному для виготовлення постійних магнітів. Сталеві магніти виготовляються куванням з наступним відпалом і механічною обробкою. Залізо-нікель-алюмінієві сплави не піддаються механічній обробці і тому виготовляються або литтям, або металокерамічним способом з наступним шліфуванням.

Магнітно-м'які сталі використовуються для роботи в перемінних полях, тобто в умовах безперервного перемагнічування. Магнітно-м'які матеріали повинні мати мале значення коерцитивної сили і

високу магнітну проникність. З них виготовляють осердя магнітних пристроїв, магнітошляхи. Для цієї мети застосовують низьковуглецеві сталі з додаванням 1-5 % кремнію, а також спеціальні сплави – пермалой, альсифер тощо.

Таблиця 10.45. Хімічний склад, режими термічної обробки і магнітні властивості магнітотвердих матеріалів

Сплав	Склад, мас. %	Коерцитивна сила, А/м	Залишкова індукція, Гс	Питома магнітна енергія, Дж/м ³	Термічна обробка
Вуглецева сталь У10	1,0 С	4800	560	-	Гартування при 1000 °С у воді
Хромиста сталь ЕХ3	1,0 С; 3,2 Сr	4800	85500	1100	Нормалізація при 1200 °С, гартування від 860 °С у оливі
Кобальтова сталь ЕХ5К5	1,0 С; 5 Сr; 5 Со	7200	76500	1500	Нормалізація при 1150 °С, гартування від 950 °С у оливі
Алнісі (ЮНС)	22 Ni; 11 Al	20000	63000	2800	Гартування від 1200 °С у киплячій воді
Алнісі (ЮНЗ)	23,5 Ni; 15,5 Al; 4 Cu	40000	45000	3600	Нормалізація при 1100 °С
Алнісі (ЮНС)	33 Ni; 13,5 Al; 1 Si	60000	36000	4300	Нормалізація при 1200 °С
Алніко (ЮНДК12)	18 Ni; 10 Al; 12 Со; 6 Cu	40000	56000	5500	Нормалізація при 1250 °С
Магніко (ЮНДК24)	13,5 Ni; 9 Al; 24 Со; 3 Cu	40000	110700	15000	Гартування від 1300 °С у магнітному полі, відпуск при 600 °С

Примітка: Mn ≤ 0,4%; Si ≤ 0,4%; S ≤ 0,03%; P ≤ 0,03%; Fe-решта

Хімічний склад, режими термічної обробки і магнітні властивості *магнітно-м'яких* сплавів наведено, у таблиці 10.46.

Магнітна проникність пермалой майже в 4 – 7 разів більша, ніж низьковуглецевого технічного заліза, що дозволяє використовувати їх для приладів, що працюють у слабких полях (радіо, телефон). Для цієї мети розроблений заміник дорогих пермалоїв - сплав алсіфер, що містить 5,4 % Al, 9,6 % Si, решта залізо. Недоліком сплаву є його підвищена крихкість. Алсіфер звичайно використовують у вигляді порошку або тонкостінних фасонних виливків.

Електротехнічну сталь і пермалой звичайно випускають у вигляді листів, алсіфер – це ливарний сплав.

Таблиця 10.46. Хімічний склад і магнітні властивості магнітом'яких матеріалів

Матеріал	Марка	Склад, % мас.	Коерцитивна сила, А/м	Залишкова індукція, Гс	Магнітна проникність, Гс/Е
Технічне чисте залізо	Е	-	96,0	189000	3500
	ЕА	-	80,0	-	4000
	ЕАА	≤ 0,1С	64,0	-	4500
Електролітичне залізо		≤ 0,1С	28,5	195000	15000
Електро- технічна кремениста сталь	Е31	≤ 0,1С; 3,3 Si	44,0	171000	5500
	Е310		9,6	171000	30000
	Е41	≤ 0,1С; 4,3 Si	36,0	171000	6000
	Е45		20,0	-	10000
Пермендюр	-	50 Со; 1,8 V	144	214000	4000
Пермалой	45Н	45 Ni	16 - 24	135000	16000-23000
Високо легований пермалой	79Н	78,5 Ni	2,0	1233000	100000
	79НМ	79,5 Ni; 3,8 Мо	1,6 – 4,8	67000	60000-120000
Алсіфер	-	9,6 Si; 5,4 Al	1,76	99000	117000

До *немагнітних матеріалів* відносяться *немагнітні чавуни*, наприклад, нікель-марганцеві (вміст Mn від 7 до 10 %, Ni від 7 до 9 %) або марганцево-мідні, які містять 9,8 % Mn і від 1,2 до 2,0 % Cu, які використовують для виготовлення кожухів і бандажів електричних машин.

10.7. Аморфні матеріали

Аморфними називають матеріали, у яких існує неупорядковане розташування атомів і відсутній дальній порядок (рис. 10.111).

Такий стан отримують на Al, Pb, Sn, Cu та інших сплавах. Для отримання аморфних матеріалів на основі Ni, Co, Fe, Mn, Cr до них додають такі аморфоутворюючі елементи, як C, P, Si, B, As, S та ін.

Аморфний стан металів досягається, в основному, наступними способами:

1. Високошвидке розпилення металів з наступною конденсацією парів на поверхні, яка охолоджується, наприклад, рідким азотом;
2. Хімічне та електричне осадження іонів металів на підліжжі;
3. Гартування з рідкого стану.

Характеристики методів отримання аморфних металів наведені в таблиці 10.47.

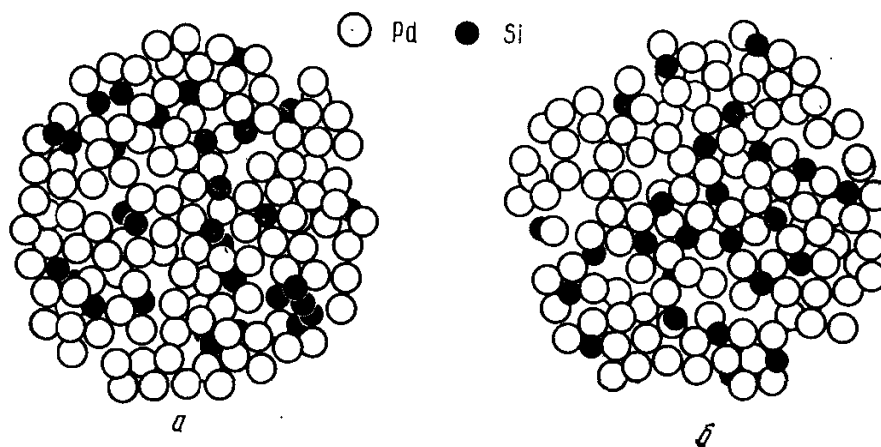


Рис. 10.111. Схема структури аморфного сплаву Pd-20% Si: а - атоми Si контактують; б - атоми Si не контактують

Метод вакуумного напилення полягає у тому, що метал або сплав нагрівають у вакуумі (10^{-3} - 10^{-4} Па). При цьому з його поверхні випаровуються (сублімують) атоми, які потім осаджуються на масивній плиті з скла або сапфіру, яка охолоджується.

Метод розпилення полягає у тому, що між двома електродами, які розміщені в газовій атмосфері з низьким тиском, наводиться така різниця потенціалів, при якій газ іонізується. Іони газу стикаючись з електродом вибивають нейтральні атоми з його поверхні, що приводить до явища розпилення металу.

Електролітична та хімічна металізація. Основу електролітичної металізації складає відновлення та осадження на катоді-підліжжі іонів металів, які утворюються при розчиненні анода в електроліті. У якості електролітів використовують водні розчини хлоридів металів і солі фосфорної (H_3PO_3) та ортофосфорної (H_3PO_4) кислот. Катод виготовляють з міді або графіту. Електроліз проводять при

температурі 50-95 °С, при щільності струму від 0,5 до 4 А/см². Таким методом отримують аморфні сплави Ni-P; Co-P; Fe-P; Co-Ni-P; Co-W; Co-Re; Fe-W; Cr-W; Fe-Mo; Cr-Fe.

Хімічна металізація полягає у тому, що аморфні плівки типу Ni-P; Co-P; Ni-B; Ni-Fe-B отримують осадженням з водних розчинів хлоридів металів. Параметри отримання аморфних сплавів Ni-P та Co-P, шляхом електролітичної та хімічної металізації, наведені в таблиці 10.48.

Таблиця 10.47. Характеристики методів отримання аморфних металів

Метод	Тип металу або системи	Вид і розмір продукту
Метали у вигляді газу		
Вакуумне напилення	Fe, Ni, Mo, W, ...	Плівки товщиною 10 ⁻² -10 ⁻⁴ мкм
Іонне осадження	Метал-метал; Метал-неметал	Плівки товщиною 0,1-0,01 мкм
Розпилення	Метал-метал; Метал-неметал	Плівки товщиною від 0,1 мкм до декількох мм
Хімічні реакції в газовій фазі	SiC, SiB, SiN, ...	Плівки товщиною до декількох мм
Іонізовані метали		
Електролітична та хімічна металізація	Ni-P; Co-P; Fe-P; Ni-B; Co-W; Fe-W; Cr-W; Fe-Mo	Плівки товщиною до декількох мм
Рідкі метали		
Гартування з розплаву (вистрілювання, молот та ковадло, екстракція)	Метал-метал; Метал-неметал	Декілька сотень мг
Відцентрове гартування		Тонка стрічка шириною 5 мм
Гартування на диску		Тонка стрічка шириною 100 мм
Прокатка розплаву		Тонка стрічка шириною 10 мм
Розпилення розплаву (спрей-метод, диском, який обертається)		Порошок зерна Ø 100 мкм
Кавітаційний метод		
Електричний розряд в оливi		
Екструзія розплаву		Тонка проволочка Ø 100-150 мкм
Витягування волокон з барабану		
Витягування розплаву з скляного капіляру		

Таблиця 10.48. Параметри електролітичної (Cu катод) та хімічної металізації при отриманні аморфних сплавів Ni-P та Co-P

	Електролітична металізація		Хімічна металізація	
	Ni-P	Co-P	Ni-P	Co-P
Вміст складових електроліту, г/л	NiSO ₄ ·6H ₂ O - 150	CoCl ₂ ·6H ₂ O - 180	NiCl ₂ ·6H ₂ O - 30	CoCl ₂ ·6H ₂ O - 30
	NiCl ₂ ·6H ₂ O - 45	H ₃ PO ₃ - 40	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O - 10	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O - 20
	H ₃ PO ₃ - 50	H ₃ PO ₄ - 50	NH ₄ Cl - 50	NH ₄ Cl - 50
	H ₃ PO ₄ - 50	-	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ - 100	NaKC ₄ H ₄ O ₆ - 200
Щільність струму, А/см ²	0,5-4,0	0,5-4,0	-	-
Температура, °C	75-95	75-95	-	-
pH	1.0	0.5-1.0	8-10	9-10
Вміст P в плівці, ат %	8-22	20-22	-	-
Швидкість осадження, мм/год.	-	-	0,005-0,008	0,076

Хімічні реакції в газовій фазі полягають в термічному розкладанні парів летких хімічних сполук металів (наприклад, хлоридів) над нагрітою масивною плитою та осадженню металів на підложці.

Основним способом отримання аморфних матеріалів є гартування з рідкого стану, яке за призначенням розподіляється на різновиди для отримання пластин (рис. 10.112), стрічок (рис. 10.113), дроту (рис. 10.114), порошків (рис. 10.115).

Головною умовою отримання аморфного стану з рідини є охолодження зі швидкістю більше критичної. Значення критичної швидкості охолодження для різних систем легування наведено в таблиці 10.49.

Особливістю аморфних матеріалів є високі твердість, міцність, пружність, пластичність, в'язкість, корозійна стійкість, магнітна проникність, індукція насичення, електроопір, та низькі магнітні витрати, коерцитивна сила. Крім того, аморфні матеріали мають нульовий температурний коефіцієнт електроопору, постійні модулі пружності та температурні коефіцієнти лінійного розширення, понадпровідність, поверхневу активність.

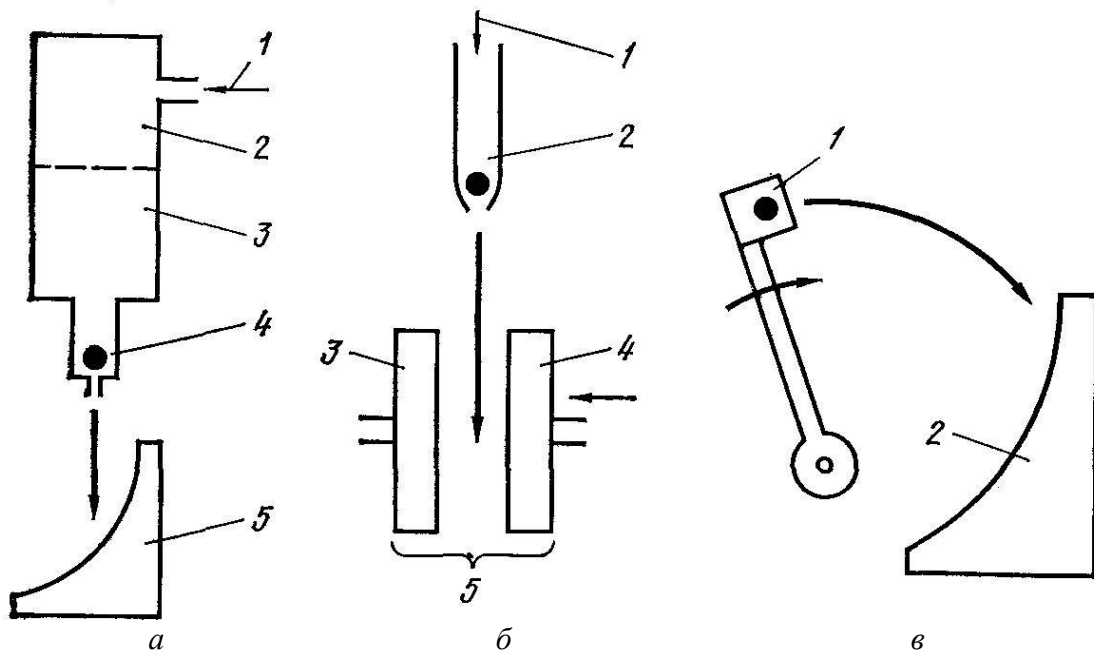


Рис. 10.112. Метод отримання аморфних пластин

a - метод вистрілювання: 1 - газ під тиском; 2 і 3 - камери низького тиску; 4 - крапля розплаву; 5 - холодильник.

б - метод молоту та ковадла: 1 - газ під тиском; 2 - крапля розплаву; 3 і 4 - плити (молот та ковадло); 5 - холодильник.

в - метод екстракції розплаву: 1 - крапля розплаву; 2 - холодильник

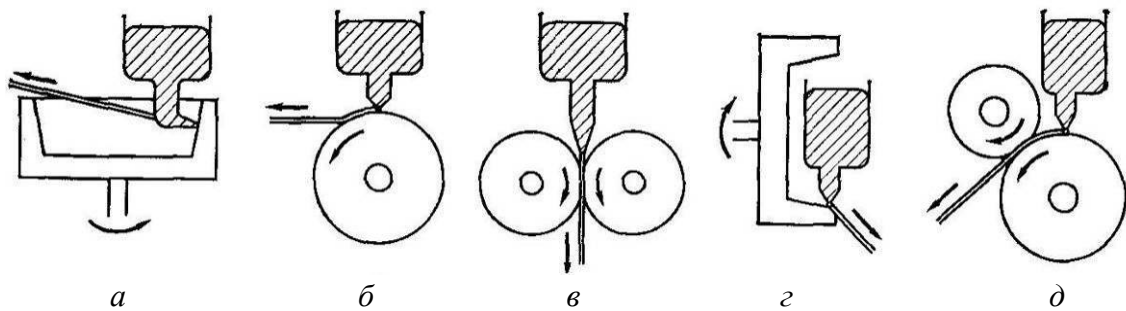


Рис. 10.113. Метод отримання аморфних стрічок

a, г - відцентрове гартування; *б* - гартування на диску; *в* - прокатка розплаву; *д* - планетарне гартування на диску.

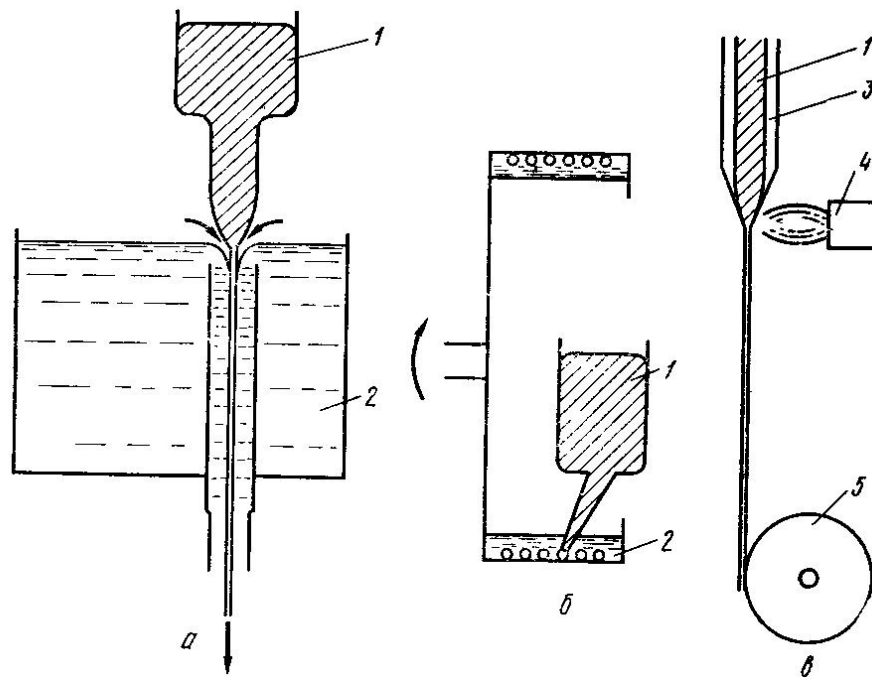


Рис. 10.114. Метод отримання аморфного дроту:
а - екструзія розплаву; *б* - витягування волокон з барабану; *в* - витягування розплаву зі скляного капіляру. 1 - розплав; 2 - рідина, яка охолоджує; 3 - скло; 4 - форсунка; 5 - змотування дроту.

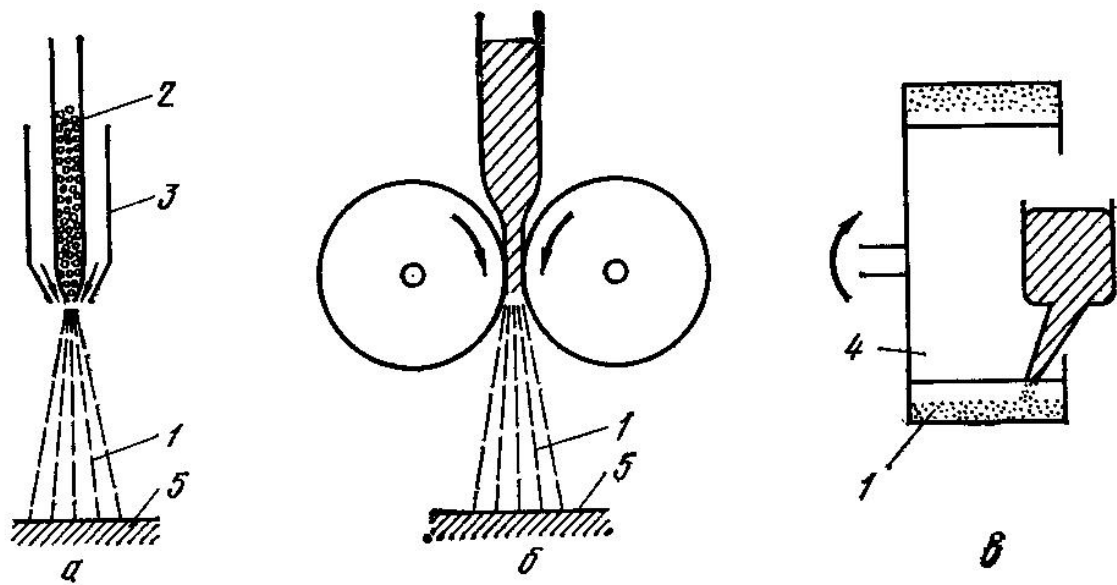


Рис. 10.115. Метод отримання аморфних порошків
а - метод розпилення розплаву (спрей-метод); *б* - кавітаційний метод; *в* - метод розпилення розплаву диском, який обертається.
 1 - порошок; 2 - вихідна сировина; 3 - форсунка; 4 - рідина, яка охолоджує; 5 - плита, яка охолоджується.

Таблиця 10.49. Критична швидкість охолодження (R_c) для отримання аморфного стану сплавів різних хімічних сполук і систем легування.

Хімічна сполука	R_c , К/с	Хімічна сполука	R_c , К/с	Хімічна сполука	R_c , К/с
Ni	$3.0 \cdot 10^{10}$	Ge	$5.0 \cdot 10^5$	$Pd_{82}Si_{18}$	$1.8 \cdot 10^3$
$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$	320- $10^{2.8}$	$Ni_{40}Pd_{40}P_{20}$	120- $10^{2.8}$	$Ni_{75}Si_8B_{17}$	$1.1 \cdot 10^5$
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	$3.5 \cdot 10^5$	$Fe_{80}P_{20}$	$10^{4.9}$	$Fe_{80}B_{20}$	$10^{5.4}$
$Fe_{83}B_{17}$	10^6	$Fe_{80}P_{13}C_7$	$2.8 \cdot 10^4$	$Fe_{80}P_{13}B_7$	$10^{5.5}$
$Fe_{80}B_{13}P_7$	$10^{4.9}$	$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$	$1.8 \cdot 10^5$	$Fe_{91}B_9$	$2.6 \cdot 10^7$
$Fe_{89}B_{11}$	$3.0 \cdot 10^7$	Te	$3.2 \cdot 10^6$	$Au_{77.8}Ge_{13.8}Si_{8.4}$	$7.4 \cdot 10^5$
$Fe_{83}B_{17}$	$1.0 \cdot 10^6$	$Ni_{62.4}Nd_{37.6}$	$1.4 \cdot 10^3$	$Fe_{41.5}Ni_{41.5}B_{17}$	$3.5 \cdot 10^5$
$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$	$4 \cdot 10^3$	Pd-Cu-Ni-P	0.1	Fe-(Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B	200
La-Al-(Cu,Ni)	200	Mg-La-(Cu,Ni)	200	Zr-Ti-(Cu,Ni)-Be	1-5
Zr-Al-(Cu,Ni)	1-10	Zr-Ti-Al-(Cu,Ni)	1-5	Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si)	400

Значення пружних сталей деяких аморфних та кристалічних матеріалів наведено в таблиці 10.50.

Аморфні матеріали мають найкраще, ніж сталі та титанові сплави, співвідношення міцності та пружності (рис. 10.116) та в'язкість руйнування в 4 – 100 разів більше ніж полімери та гума, в 4-10 разів більше ніж алюмінієві сплави та в 2,4 – 6,5 разів більше ніж сталі (таблиця 10.51).

Внаслідок високого питомого електроопору аморфні сплави мають дуже низькі витрати на вихрові струми.

Наприклад, осердя трансформатора, яке виготовлене з аморфного сплаву $Fe_{76}B_{14}Si_{10}$ має магнітні втрати в 23 рази менші ніж те, яке виготовлено з трансформаторної сталі

Таблиця 10.50. Значення модулів Юнга (E) та здвигу (G) аморфних та кристалічних матеріалів.

Аморфні матеріали	E , ГН/м ²	G , ГН/м ²	Кристалічні матеріали	E , ГН/м ²	G , ГН/м ²
$Pd_{80}Si_{20}$	68	35	Pd	137	45
$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$	90	32			
$Ni_{76}P_{24}$	95	35	Ni	233	81
$Co_{74}Fe_6B_{20}$	179	68	Co	220	84
$Fe_{80}B_{20}$	169	65	Fe	209	82

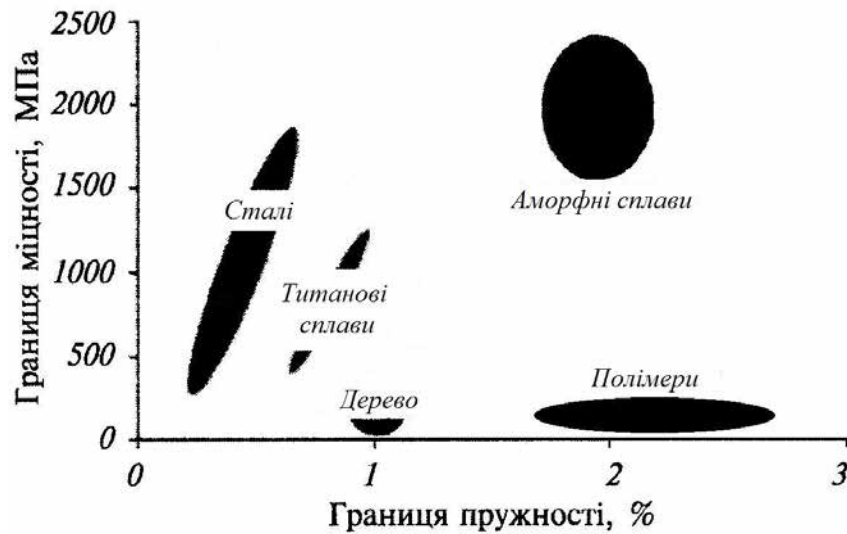


Рис. 10.116. Діаграма «границя пружності – границя міцності» для різних груп матеріалів

Таблиця 10.51. Значення в'язкості руйнування (КС) аморфних сплавів та інших матеріалів.

Аморфні сплави	КС, кДж/м ²	Інші матеріали	КС, кДж/м ²
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	110	Полімери та гума	1-10
Pd ₈₀ Si ₂₀	40	Алюмінієвий сплав 7076-T6	10
Cu ₅₇ Zr ₄₃	60	Сталь X-200	17

Аморфний стан є нестабільним і при нагріванні до температури 0,4-0,65 від температури плавлення матеріалу відбувається його кристалізація. Тому широке застосування аморфних матеріалів затримується їх низькою температурою експлуатації.

10.8. Матеріали з пам'яттю форми

Відомо, що при напрузі вище межі пружності після зняття навантаження метал не відтворює первинні розміри і форму (п. 1.4, рис. 1.10). Однак у 1949 році українські вчені Г. В. Курдюмов і Л. Г. Хандрос відкрили, що, на певних сплавах, кристали мартенситу, що утворюються при зупинці охолодження, можуть припиняти зростання, а при подальшому нагріванні зменшуватися в розмірах. При цьому послідовність перетворення мартенситу у високо температурну фазу (аустеніт) повторює послідовність їх виникнення у зворотному порядку. Такий процес отримав назву *термопружного мартенситного перетворення*.

Після пластичної деформації сплави, з термопружними мартенситними перетвореннями, відновлюють власну первинну геометричну форму або в результаті нагріву, або безпосередньо після зняття навантаження.

Явище відновлення первинної геометричної форми в результаті нагріву називається *ефектом пам'яті форми* (рис. 10.117, а), а безпосередньо після зняття навантаження – *понадпружністю* (рис. 10.117, б).

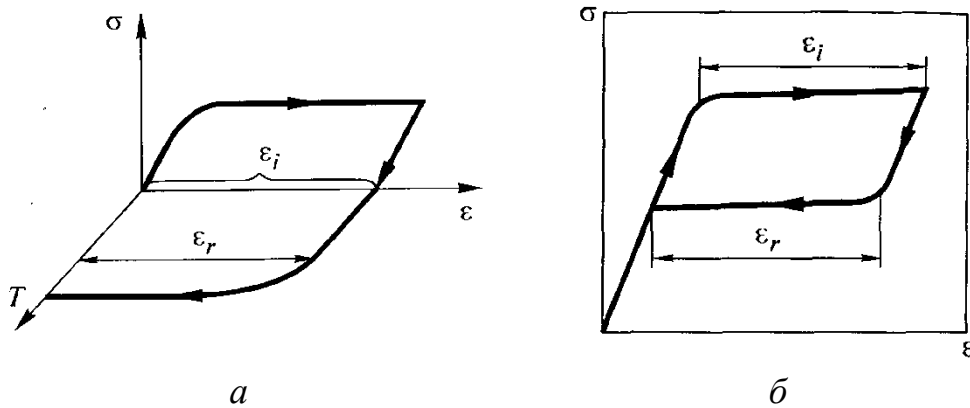


Рис. 10.117. Ефект *пам'яті форми* (відновлення вихідної форми) при нагріванні після деформації (а) та *понадпружності* (б). ϵ_i - наведена деформація; ϵ_r - зворотна деформація.

Перехід в мартенситну фазу відбувається при зниженні температури нижче температури початку мартенситного перетворення (M_s) (рис. 10.118). Частка мартенситної фази зростає при зниженні температури до повного завершення перетворення при температурі - M_f .

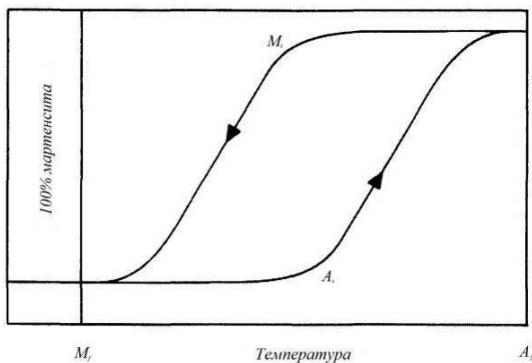


Рис. 10.118. Крива гістерезису термопружного мартенситного перетворення.

При нагріванні мартенситні зерна, сформовані останніми в процесі переходу, першими починають повертатися до вихідної фази (як правило аустеніту) і зворотний перехід продовжується аж до температури A_f при якій повністю відновлюється початкова високотемпературна фаза. Ширина кривої гістерезису між прямим і зворотним переходами

в сплавах з ефектом пам'яті форми змінюється від 4 до 35 °C.

Якщо температура нагріву не дуже висока, мартенситний перехід може бути повторений скільки завгодно разів. Ефект «пам'яті форми»

найкраще проявляється, коли мартенситне перетворення відбувається при низьких температурах і у вузькому інтервалі температур, іноді в межах декількох градусів.

Матеріали з «пам'яттю форми» можуть не тільки відновлювати форму, але і розвивати при цьому великі напруження, що генеруються при зовнішній механічній протидії (рис. 10.119) та мають назву *реактивних напружень*.

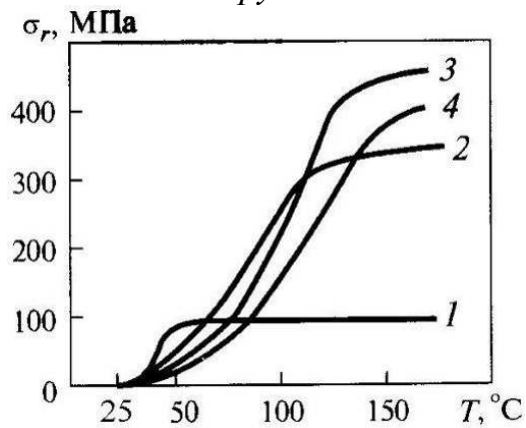


Рис. 10.119. Генерація реактивних напруг при нагріванні та зовнішній протидії відновленню форми: 1 - величина наведеної деформації: $\epsilon_i = 1\%$; 2 – 6%; 3 – 8%; 4 – 10%.

Сплави, які пам'ятають тільки одну, наприклад гарячу форму вихідної фази, називають сплавами з односторонньою пам'яттю. Однак, метали з ефектом пам'яті можна обробити так, щоб вони відновлювали форму і в гарячому, і в холодному стані. Це явище називають ефектом двосторонньої пам'яті, і деталь може циклічно змінювати свою форму без додаткового зовнішнього навантаження.

В даний час відома велика кількість подвійних і складніших сплавів, зі зворотним мартенситним перетворенням, які володіють властивостями пам'яті форми, наприклад: Ag-Cd, Au - Cd, Cu - Al, Cu - Zn, Ni - Al, Ni - Co, Ti - Ni, Ti - Nb, Fe - Ni, Fe - Pt, In - Ti, Cu - Al - Ni, Cu - Zn - Si, Cu - Zn - Sn, Cu - Zn - Al, Cu - Mn - Al, Fe - Mn - Si.

Хімічні склади, температури перетворення та властивості деяких сплавів з пам'яттю форми наведені в таблицях 10.52 і 10.53.

З наведених матеріалів тільки титано – нікелеві сплави та сплави на основі міді, з добавками легуючих елементів, придатні для практичного використання. Інші сплави не придатні для промислового виробництва через те, що в їх склад входять дорогі спеціальні компоненти, або із-за неможливості виготовлення монокристалів з цих сплавів. Для створення ефекту пам'яті форми сплави піддають певній термічній обробці. Спосіб обробки залежить від хімічного складу сплаву.

Обробка сплавів Ti - Ni. Для сплавів цієї системи застосовують обробку при проміжних температурах, низькотемпературну обробку і старіння.

Таблиця 10.52. Властивості сплавів з «пам'яттю форми»

Властивості		Системи сплавів	
		Ti-Ni	Си основа
Максимальна зворотна деформація, %		8	4
Напруга відновлення форми, МПа		400	200
Циклічна довговічність при	$\varepsilon = 0,02$	10^5	10^2
	$\varepsilon = 0,005$	10^7	10^5
Щільність, г/см ³		6,4-6,5	7,1-8,0
Температура плавлення, °С		1250	950-1050
Теплопровідність, Вт·м/°С	мартенситу	8,6-10	-
	вихідної фази	18	79-120
Електропровідність, $\times 10^{-6}$ Ом	мартенситу	0,5-0,6	0,14
	вихідної фази	0,82-1,1	0,07
Коефіцієнт теплового розширення, $\times 10^{-6}$ /°С	мартенситу	6,6	16-18
	вихідної фази	10-11	-
Питома теплоємність, Дж·кг/°С		470-620	390-440
Ентальпія переходу, Дж/кг		19-28	7-9
Модуль Юнга, ГПа	мартенситу	28-41	70
	вихідної фази	70-97	70-100
Межа текучості, МПа	мартенситу	70-140	80-300
	вихідної фази	195-690	150-350
Межа міцності, МПа	після відпалу	895	400
	після деформаційного зміцнення	1900	1000
Подовження при розтягу, %	після відпалу	25-50	8-15
	після деформаційного зміцнення	5-10	8-15
Ефект односторонньої пам'яті, %		8	4-6
Ефект двосторонньої пам'яті, %		3-5	1-4
Понадпружна деформація, %		8	2
Вироблювана робота, Дж/г		1-4	1

Таблиця 10.53. Хімічні системи, температури початку (t_{Ms}) та кінця (t_{Mf}) мартенситного перетворення та температурний інтервал гістерезису (Δt) сплавів з пам'яттю форми

Сплав	Вміст елементів, %									t _{Ms} , °C	t _{Mf} , °C	Δt, °C
	Cd	Al	Ni	Zn	Sn	Si	Ti	Be	Cu			
Ag-Cd	44-49 ат	-	-	-	-	-	-	-	-	-50	-190	15
Au - Cd	46,5-50 ат	-	-	-	-	-	-	-	-	100	30	15
Cu – Al - Ni	-	14-14,5 мас.	3,0-4,5 мас.	-	-	-	-	-	-	100	-140	35
Cu – Al -Zn	-	23-28 ат	-	45-47 ат	-	-	-	-	-	40	-190	6
Cu - Zn	-	-	-	38,5-41,5 мас	-	-	-	-	-	-10	-180	10
Cu – Zn – X (X-Sn,Si,Al)	-	1-10 мас.	-	-	1-10 мас.	1-10 мас.	-	-	-	100	-180	10
In - Ti	-	-	-	-	-	-	18-23 ат	-	-	100	60	4
Ni - Al	-	36-38	-	-	-	-	-	-	-	100	-180	10
Ti - Ni	-	-	49-51 ат.	-	-	-	-	-	-	100	-50	30
Mn – Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	5-35 ат	180	-250	25
Cu – Al - Be	-	9-12 мас.	-	-	-	-	-	0.6-1.0 мас.	-	40	-30	6

Обробка при проміжних температурах полягає в тому, що спочатку за допомогою прокатування або волочіння сплав піддається деформаційному зміцненню, потім за допомогою відповідної технологічної обробки сплаву задається відповідна форма і в такому стані здійснюється термічна обробка для запам'ятовування форми, шляхом нагріву при 400 - 500 °С з витримкою від декількох хвилин до декількох годин. Слід зазначити, що при обробці при проміжних температурах у міру підвищення температури обробки збільшується зворотн'я деформація. Проте спостерігається закономірність: чим нижче температура обробки, тим більше циклічна довговічність сплаву.

Низькотемпературна обробка полягає в тому, що після витримки при високій температурі сплав швидко охолоджується, потім заготовкам із сплаву з нормалізованою структурою надається задана форма і здійснюється обробка для створення пам'яті форми шляхом нагріву до 200-300 °С. Обробка з метою змінення форми здійснюється у сплаві в рівноважному стані, тобто після відпалу. Цей спосіб виконують при виготовленні виробів складної форми або з сильною кривизною. Характеристики відновлення форми виробів після низькотемпературної обробки досить низькі в порівнянні з властивостями виробів після обробки при проміжних температурах.

Старіння здійснюється після обробки для отримання твердого розчину при 800 - 1000 °С. Загартований сплав піддається старінню при ~400°С протягом декількох годин. Цей спосіб ефективний тільки для сплавів з вмістом Ni більше 50,5 %. При застосуванні цього способу отримують такі ж сприятливі характеристики відновлення форми, як і після обробки при проміжних температурах.

Обробка мідних сплавів. При обробці для створення пам'яті форми сплавів на основі міді, наприклад, сплавів Cu – Zn - Al, сплаву надають задану форму, піддаючи нагріву і витримці в області температур, при яких стабільна β - фаза, потім швидко охолоджують таким чином, щоб запобігти перетворенню β - фази. Обробка сплавів Cu – Zn - Al здійснюється при 800 - 850 °С. Термін термообробки залежить від різних умов, проте при тривалій витримці при нагріванні відбувається ріст зерен і властивості сплавів погіршуються. Тому обробка сплавів здійснюється протягом 10 хв.

Оптимальна величина деформації залежить від багатьох умов, таких як режим термообробки, число циклів роботи виробу, навантаження, форма і розміри конструкційного елементу, але взагалі при малому числі циклів роботи оптимальна деформація для сплаву Ti - Ni складає ~ 6 %, а для сплавів на основі міді ~2 %. При великому

числі циклів роботи ці величини зменшуються відповідно до < 2 і $0,5$ процента.

Застосування сплавів з пам'яттю форми дає можливість реалізовувати характеристики конструкцій і пристроїв, що недосяжні при використанні інших матеріалів. Наприклад, з'єднання деталей без зварювання, пайки, клею або різьбових пристроїв.

З'єднання труб за допомогою муфт (рис. 10.120).

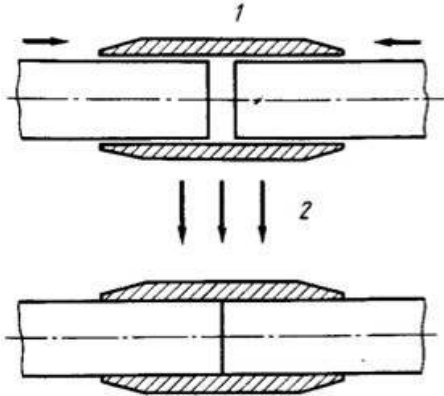


Рис. 10.120. З'єднання труб за допомогою ефекту пам'яті форми: 1 - введення труб після розширення муфти; 2 - нагрівання

Для муфт використовується сплав $\text{Ti} - \text{Ni} - \text{Fe}$, температура перетворення якого значно нижче кімнатної (-150°C). Внутрішній діаметр муфти виготовляється приблизно на 4% менше, ніж зовнішній діаметр труб, які з'єднуються. Перед з'єднанням муфта занурюється в рідке повітря і витримується при низькій температурі. В такому стані в муфту вводиться дорн і розширюється внутрішній діаметр на $7-8\%$. У розширену,

для цього, муфту вводяться з двох сторін труби, які з'єднуються, видаляється пристрій для підтримки низької температури, в результаті чого температура муфти підвищується до кімнатної. Внутрішній діаметр муфти відновлюється до того діаметру, який муфта мала перед розширенням і відбувається міцне з'єднання труб.

Перевагою методу виготовлення муфт, з сплавів з пам'яттю форми, окрім високої надійності, є відсутність високотемпературного нагріву. Крім того, при необхідності легко здійснюється розбирання з'єднання при низькій температурі. Муфти такого типу застосовуються для трубопроводів атомних підводних човнів, надводних кораблів, для ремонту трубопроводів для перекачування нафти, причому для цих цілей використовують муфти великого діаметра порядку 150 мм . В даний час в цих випадках застосовується також сплав $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$.

Стопори. Для нерухомого з'єднання деталей зазвичай застосовуються заклепки і болти. Проте, якщо неможливо здійснювати які-небудь дії на протилежній стороні деталей (наприклад, в герметичній порожнистій конструкції), що скріплюються, виконання операцій кріплення викликає труднощі. Стопори із сплаву з ефектом пам'яті

форми дозволяють в цих випадках здійснити кріплення, використовуючи явище відновлення форми.

Стопори виготовляються із сплаву з ефектом пам'яті форми, у якого температура кінця зворотного перетворення (A_f) менше кімнатної, причому в початковому стані стопор має розкритий торець (рис. 10.121, а).



Рис. 10.121. Принцип дії стопора з ефектом пам'яті форми.

Перед здійсненням операції кріплення стопор занурюється в сухий лід або рідке повітря і охолоджується, після чого випрямляються торці (рис. 10.121, б) стопор вводиться в нерухомий отвір для кріплення (рис. 10.121, в). При підвищенні температури до кімнатної відбувається відновлення форми, торці штифта розходяться (рис. 10.121, г) і операція кріплення завершується.

Елементи з ефектом пам'яті форми можуть одночасно виконувати функції датчиків температури та виконавчих елементів, тому застосування їх в цих цілях найефективніше. Наприклад, на рис. 10.122 наведена схема температурного запобіжника з використанням сплаву з ефектом пам'яті форми.

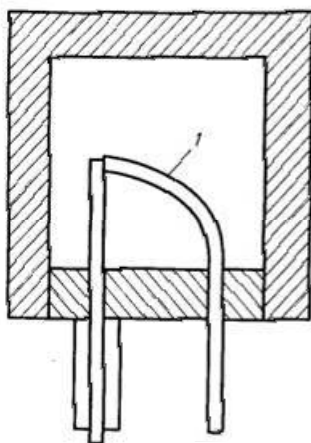


Рис. 10.122. Температурний запобіжник з використанням сплаву з ефектом пам'яті форми: 1 - тонка пластина із сплаву Ti-Ni.

Запобіжники з використанням сплавів з пам'яттю форми відрізняються від плавких запобіжників тим, що витягають роз'ємну частину з великою силою, тому помітно виявляється ефект гасіння дуги. Ці елементи використовуються як запобіжники на велику потужність або високу напругу.

Приклад використання сплавів, з ефектом пам'яті форми, для підняття вантажу наведено на рисунку 10.123.

Підняття вантажу здійснюється прямим пропусканням струму по спіралі 1, яка виготовлена із сплаву з ефектом пам'яті форми.

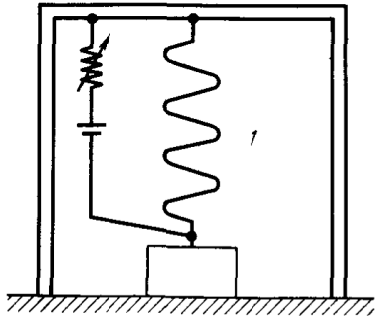


Рис. 10.123. Механізм підйому вантажу з застосуванням сплаву з ефектом пам'яті форми.

Сплави з пам'яттю форми використовують в авіакосмічній, медичній та побутовій техніці, приладобудуванні, спеціальному машинобудуванні та інше.

Взагалі потрібно відмітити, що сплави на титано – нікелевій основі мають кращі властивості, а сплави на мідній основі – економічні переваги.

Тому в таких областях техніки, де потрібна висока надійність при більшому числі циклів роботи, наприклад, для виконавчих механізмів і перемикачів, застосовують Ti-Ni сплави.

Там де число циклів обмежено, наприклад одним циклом, як у температурних запобіжників або у пристроїв безпеки, що діють тільки в аварійних випадках, наприклад, при пожежі, можна застосовувати сплави на мідній основі, враховуючи їх нижчу вартість.

Конкретний вибір сплавів визначається з урахуванням призначення, робочого середовища, можливості виготовлення, вартості.

10.9. Композиційні та біметалеві матеріали

Композиційними матеріалами, або композитами називають матеріали, які складаються з двох або більше компонентів, які відрізняються за хімічним складом, фізико - механічними властивостями і розділені в матеріалі з чітко вираженою границею.

Компоненти вводяться в склад композиційних матеріалів для того, щоб надати їм властивості, яких не мають кожний з компонентів окремо. Змінюючи розмір, розташування, масове та об'ємне співвідношення компонентів можливо отримувати матеріали з потрібними характеристиками фізичних, механічних, експлуатаційних та інших властивостей.

Безперервний за всім об'ємом матеріалу компонент називається *матричним* або *матрицею*. Компонент, який є переривчастим, тобто роз'єднаний в об'ємі матриці, називається *армуючим*, або *наповнювачем*. Композиційні матеріали класифікуються за матеріалом матриці та армуючих компонентів, структурі (геометрії та

розташуванню компонентів), методу отримання та галузі застосування.

За матеріалом матриці та армуючих компонентів розрізняють:

1. *Металеві композиційні матеріали або композиційні матеріали на основі металів та сплавів.* Частіше використовують алюміній, магній, титан, мідь і сплави на їх основі, а також високоміцні сталі, тугоплавкі метали та сплави;

2. *Композиційні матеріали на основі інтерметалідів,* коли в якості матриці використовуються інтерметаліди – хімічні сполуки, з'єднання металів з металами. Наприклад, Ti_3Al , $TiAl$, $NiAl$, Ni_3Al , $MoSi_2$, Nb_5Si_3 ;

3. *Керамічні композиційні матеріали,* у яких матриця складається з неорганічних з'єднань оксидів, карбідів, нітридів і тому подібне. Цей клас композиційних матеріалів має перспективи, як понаджароміцні матеріали;

4. *Композиційні матеріали на основі неметалевих компонентів.* Матеріали на основі вуглецю, є найбільш перспективними, особливо в поєднанні з вуглецевими волокнами;

5. *Композиційні матеріали з матрицею з полімерів.* Епоксидні, поліефірні та деякі термоактивні смоли, а також полімерні термопласти є найбільш широко розповсюдженою групою конструкційних композитів. У якості армуючих компонентів (наповнювачів) полімерні композиційні матеріали, звичайно, застосовують безперервні та дискретні волокна різноманітної природи, а також тканини і матеріали на основі цих волокон. Найбільше розповсюдження отримали пластики, армовані скляними, вуглецевими, органічними, борними та деякими іншими видами волокон.

За *структурою* (геометрії та розташуванню компонентів) композити розподіляються на дисперснозміцнені, волокнисті та шаруваті композиційні матеріали (рис. 10.124).

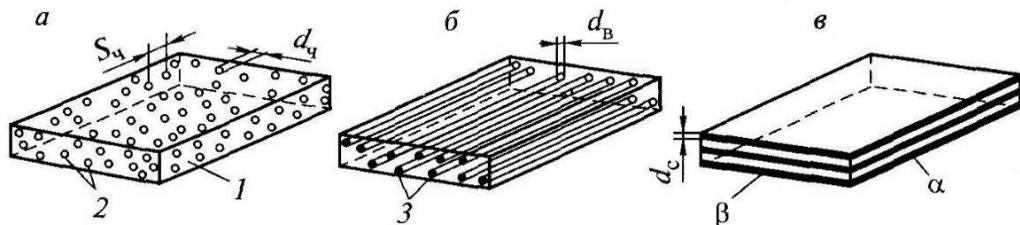


Рис. 10.124. Схематичне зображення структур композиційних матеріалів: *а* - дисперснозміцненні; *б* - волокнисті; *в* – шаруваті. 1- матриця; 2 – частинки, які армують діаметром $d_ч$ з відстанню $S_ч$; 3- волокна, які армують діаметром $d_в$; d_c – товщина шару в шаруватому β - α композиті.

Дисперснозміцнені композиційні матеріали (рис. 10.124, а) армуються частинками (нуль - мірними компонентами), які мають всі три розміри одного порядку та безпорядкове розташування в матриці. Частинки зміцнюють матрицю, перешкоджаючи розвитку дислокаційного ковзання, при навантаженні та перерозподілу навантаження між матрицею та наповнювачем, сприймаючи частку прикладеного навантаження.

В дисперснозміцнених композитах застосовують частинки розміром до 1 мкм, в кількості від 0,1 до 25%. В якості дисперсних фаз, звичайно, використовують метали (W), оксиди (Al_2O_3), бориди (TiB_2), карбіди (SiC, B_4C , TiC), сіліциди ($MoSi_2$, Nb_5Si_3), нітриди (BN, Si_3N_4 , AlN) та інтерметаліди (Ti_3Al , TiAl, NiAl, Ni_3Al).

Склад і властивості дисперснозміцнених композитів наведені в таблиці 10.54.

Волокнисті композиційні матеріали складаються з матриці та одномірних армуючих компонентів (рис. 10.124,б). У волокнистих композиційних матеріалах пластична матриця армована високоміцними волокнами товщиною від декількох до сотень мікрметрів. В якості армуючих волокон використовують сталевий дріт, металеві (W, Be, Ta, Ti) волокна, фази, які отримані при направленій кристалізації, або спеціальною термомеханічною обробкою сплавів, які формують евтектику ($NiBe$, Ni_3Nb , CoAl, Co_7W_6 , Fe_3C та ін.), волокна неметалів (вуглець і бор), керамічні волокна на основі Al_2O_3 , SiC, TiC та ін., скловолокно, кварц, базальт, азбест, органічні волокна (поліетиленові, поліефірні, поліамідні та ін.).

Волокна мають високий рівень властивостей і можуть сприймати основну долю навантаження, доданого до виробу. Вміст волокон в матриці може досягати 90 % об'єму, однак, в реальних умовах, при об'ємній долі волокон до 80 % виникають проблеми на границі розділу волокно – матриця, що погіршує властивості волокнистого композита.

Комплекс властивостей волокнистого композита в значній мірі визначається геометричною схемою армування (рис. 10.125). Схеми хаотичного армування короткими волокнами, або одномірне армування короткими і довгими волокнами, можуть бути використані для будь якої матриці, в той же час, решта, в основному, тільки для полімерної матриці.

Потрібно також відмітити, що схеми двомірного та просторового армування простіше реалізуються при виготовленні деталей і вузлів з полімерних матеріалів. Склад та властивості волокнистих композитів приведені в таблиці 10.55.

Таблиця 10.54. Склад та властивості дисперснезміщених композитів.

Хімічний склад основи, мас. %	Частинки		Темпе- ратура, °C	Механічні властивості			σ ₁₀₀₀ , МПа
	Тип	Вміст(% об.)		σ _м , МПа	σ _т , МПа	δ, %	
Al	Al ₂ O ₃	6-9	20	290-310	200	7-9	-
			500	100	-	2	
Al	Al ₂ O ₃	9-13	20	320	230	4	-
			500	100	-	1	
Al	Al ₂ O ₃	13-17	20	400	340	3	-
			500	130	-	1	
Be	BeO	0,8	25	275	195	2	-
			600	200	115	15	
Be	BeO	1,8	600	185	140	6,5	-
Be	BeO	3,0	25	325	245	1	-
			600	285	175	14,5	
Mg	MgO	0.3	20	270	-	-	-
Mg	MgO	1,0	20	285-300	250-260	8	-
			1200	120-130	100-110	7-9	
Ni	ThO ₂	2	1200	80-85	75-78	7-9	50-65
Ni	HfO ₂	2	1200	80-85	75-78	7-9	25-40
			1200	80-90	75-80	10-12	
80%Ni+20%Cr	ThO ₂	2	1200	80-90	75-80	10-12	-
			1090	85	-	9	
Co	ThO ₂	2	1090	163	-	-	-
			1090	154	-	-	
58%Co+20%Ni+22%Cr	ThO ₂	4	1090	137	-	-	-
75%Co+15%Ni+10%Mo	ThO ₂	4	1090	125	30-40	-	-
60%Co+10%Ni+20%Cr+10%W	ThO ₂	4	1090	125	30-40	-	-
99.5%Cr+0.5%Ti	MgO	6	980	125	30-40	-	-

Таблиця 10.55. Склад та властивості композитів з штучними та натуральними волокнами.

Хімічний склад основи, мас. %	Волокно		Темпе- ратура, °C	Механічні властивості			σ ₁₀₀ , МПа	σ ₋₁ , МПа (на базі 10 ⁷ циклів)
	Тип	Вміст(% об.)		σ _m , МПа	σ _T , МПа	δ, %		
Штучні волокна								
Al	Сталева проволочка	40	20 400	1600 800	- -	- -	- 450	350 -
Al	B	50	20 400	1150 850	- -	- -	- 650	600 -
Mg	B	45	20 400	1250 900	- -	- -	- 600	550 -
Ni	W проволочка	50	1100 400	700 530	- -	- -	150 -	550 -
Al	C	30-40	20 400	750-650	- -	- -	- -	- -
Mg	C	30-40	20 400	750-650	- -	- -	- -	- -
Натуральні волокна(евтектичні композиційні матеріали)								
Ni	NiBe	38-40	20	918	-	9	-	-
Ni	Ni ₃ Nb	36	20 1100	840 250	- -	12 -	- -	- -
Ni	Cr	23	20	718	-	30	-	-
Ni	W	6	20	830	-	45	-	-
Co	CoAl	35	20	540	-	6	-	-
Co	Co ₇ W ₆	23	20	750	-	1	-	-

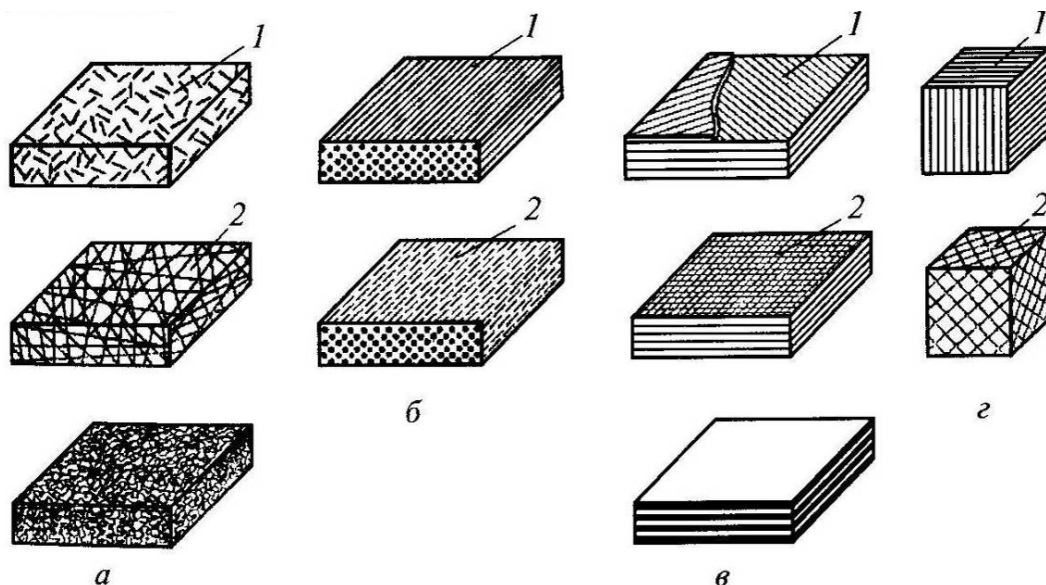


Рис. 10.125. Схеми армування волокнистих композиційних матеріалів:
 а – хаотичне армування (1 – короткі волокна; 2 – безперервні волокна); б – одномірне (однаправлене) армування (1, 2 – відповідно, безперервні та короткі волокна); в – двомірне армування (1 - безперервні нитки; 2 – тканини); г – просторове армування (1 - три сімейства ниток; 2 - n сімейств ниток)

Потрібно відмітити, що міцні властивості композиційних сталей, отриманих в результаті спеціальної термомеханічної обробки (рис. 10.126, а), на 50 – 100 %, а пластичність на 15 – 20 % більш ніж гарячекатаних сталей (рис. 10.126, б).

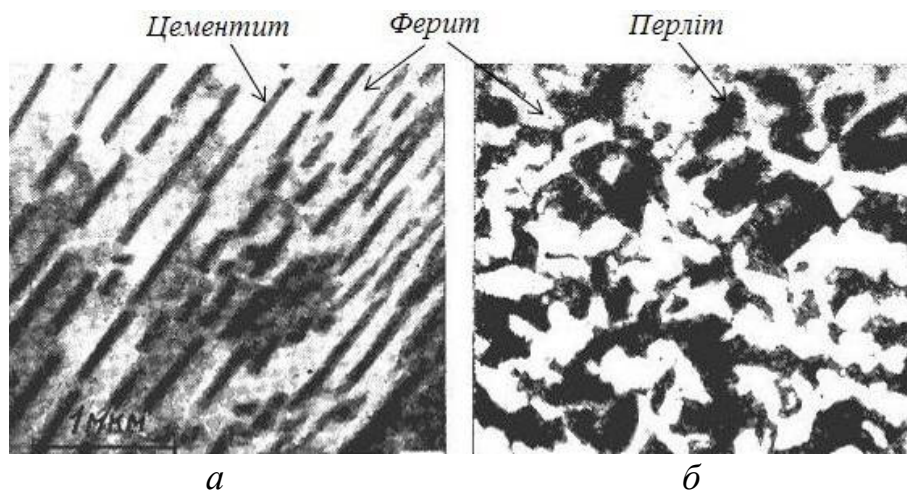


Рис. 10.126. Мікроструктура (х 600) сталі 35ГС:
 а – композиційна сталь; б – сталь після гарячої прокатки

Шаруваті композиційні матеріали характеризуються тим, що компоненти мають два розміри, які значно перевищують третій та розташовані пошарово (рис. 10.124, в).

Шаруваті композити являють собою основні та інтерметалідні шари товщиною від 100 до 1000 мкм. В якості основних шарів використовують різноманітні метали, які, здатні при нагріванні, за рахунок дифузії, утворювати інтерметалідні прошарки (Ti-Fe, Mg-Al, Cu-Al, Nb-Fe та ін.) заданої товщини. Від їх об'ємної долі та складу залежать фізичні та механічні властивості композитів. Так, шаруваті композити системи Ni - C в діапазоні температур від 600 до 850 °C мають жароміцність у 4 - 9 разів більшу ніж вихідні метали, а також високолеговані сталі.

Шаруваті металополімерні матеріали складаються з адгезійно-з'єднаних шарів органопластика та металевого сплаву, наприклад, алюмінієвого (сплав АЛОР). Швидкість росту тріщини втомлення в сплаві АЛОР, в порівнянні з алюмінієвим сплавом, значно нижча.

Алюмосклопластики (СИАЛ, GLARE) складаються з тонких, товщиною від 0,25 до 0,6 мм алюмінієвих листів і проміжних, товщиною від 0,2 до 0,4 мм шарів полімерного композиту, який зроблений з термореактивних клейових і термопластичних зв'язуючих з високоміцними армуючими скляними волокнами. Ці матеріали призначені для заміни алюмінієвих листів з метою підвищення надійності та зниження на 15 - 40% маси та вартості експлуатації конструкцій.

Методи отримання композиційних матеріалів вибираються, виходячи з аналізу технологічної сумісності компонентів і виключення знеміцнення армуючих елементів в результаті їх хімічної взаємодії з матрицею, або механічного пошкодження в процесі виготовлення матеріалу.

Найчастіше використовуються наступні технологічні процеси отримання композиційних матеріалів:

- рідкофазне (наприклад, промочування волокнистої або порошкової арматури полімерною, або рідкометалевою матрицею, або направлена кристалізація евтектики);
- твердофазне (наприклад, пресування, прокатування, екструзія, штампування, дифузійне зварювання та ін.);
- осадження матричного компоненту на армуючих елементах з парогазової фази і розчинів солей (наприклад, плазмове напилення);
- електро - хімічні методи;
- комбіновані методи, основані на поєднанні перерахованих вище процесів (наприклад, плазмове напилення з наступним ущільненням дифузійним зварюванням).

Приклад технології виготовлення дисперснозміцнених композитів показаний на рис. 10.127.

Послідовність технологічних операцій процесу виготовлення дисперснозміцнених композитів методом лиття включає наступні етапи:

- виготовлення ливарної форми (рис. 10.127, *а*);
- розміщення армуючих частинок, виготовлених із сплавів ВК8, або Т15К6, в порожнині ливарної форми (рис. 10.127, *б*);
- заливку ливарної форми матричним металом (розплави сталі 30Л, або чавуну 300Х12Г3М) (рис. 10.127, *в*);
- охолодження виливків і їх витягування з ливарної форми (рис. 10.127, *г*).

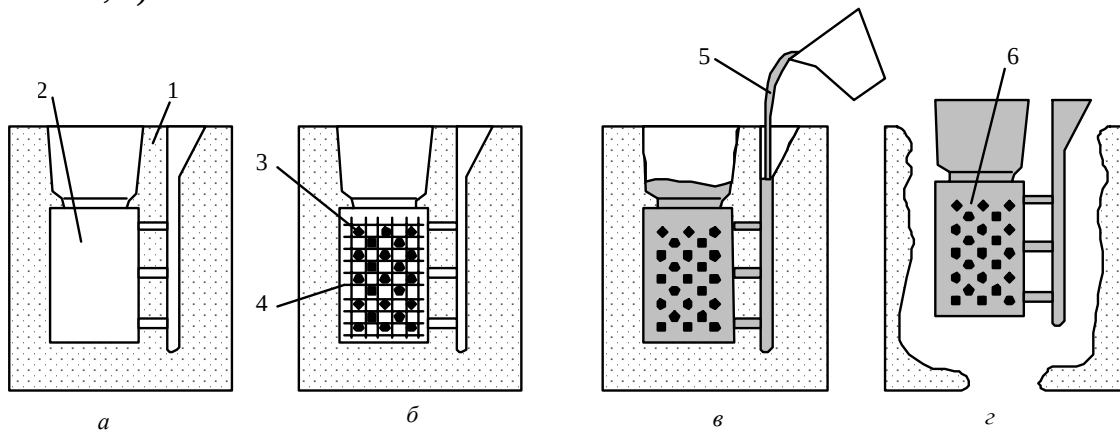


Рис. 10.127. Схема технологічного процесу рідкофазного виготовлення дисперснозміцнених композитів, методом лиття: 1 – ливарна форма; 2 – порожнина ливарної форми; 3 – твердосплавні частинки; 4 – сітка; 5 – рідкий матричний метал; 6 – армований виливок.

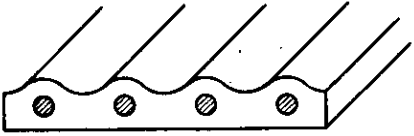
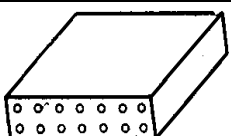
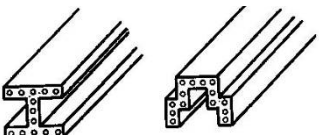
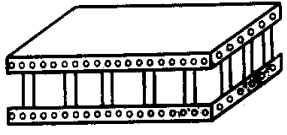
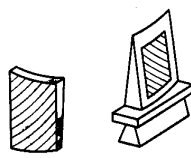
Основні види матеріалів і схеми отримання волокнистих композитів показані в таблиці 10.56.

Метод гарячого пресування використовується, в основному, для отримання композиційних матеріалів з алюмінієвою, титановою, магнієвою і нікелевою матрицями. Заготовки для гарячого пресування поміщають в штампи (рис. 10.128, *а*), які під пресом з'єднуються, наприклад в моношаровий стрічковий композит (рис. 10.128, *б*). Метод гарячого пресування волокон, заздалегідь покритих матеріалом матриці (рис. 10.128, *в*), застосовується для отримання композиційного матеріалу в системі $Al - SiO_2$.

Залежно від виду матеріалу гаряче пресування може здійснюватися на повітрі, у вакуумі і в середовищі інертного газу.

Методи промочування рідким металом знайшли застосування для композитів, армуючі елементи, яких не взаємодіють з розплавом.

Таблиця 10.56. Основні види матеріалів і схеми отримання волокнистих композитів.

Композиційний матеріал		Основний метод виготовлення
Назва	Схема	
Одношарова стрічка		Гаряче пресування, електроосадження
Армовані труби		Гаряче пресування, напилення, промочування
Листи та плити		Гаряче пресування
Профілі		Литво, екструзія
Стільникові панелі		Гаряче пресування
Армовані вставки		Гаряче пресування

Методи промочування волокон рідкими металами можуть бути ґрунтовані на використанні дії капілярних (промочування у вакуумі) і адгезійних сил (протягування пучка волокон через рідкий метал), рідкого металу за рахунок атмосферного і спеціально створеного тиску (відцентровий метод або лиття під тиском). На рис. 10.129 схематично показаний метод протягування волокон через розплав.

Отримання композиційних матеріалів методом екструзії і прокатування. Ці методи застосовуються для створення композитів Al - В, Ni - W (екструзія), Al - нержавіюча сталь, Al - W, Ti - W (прокатування). Різновидом методу екструзії є пресування пучка волокон, покритих шаром матриці (рис. 10.130).

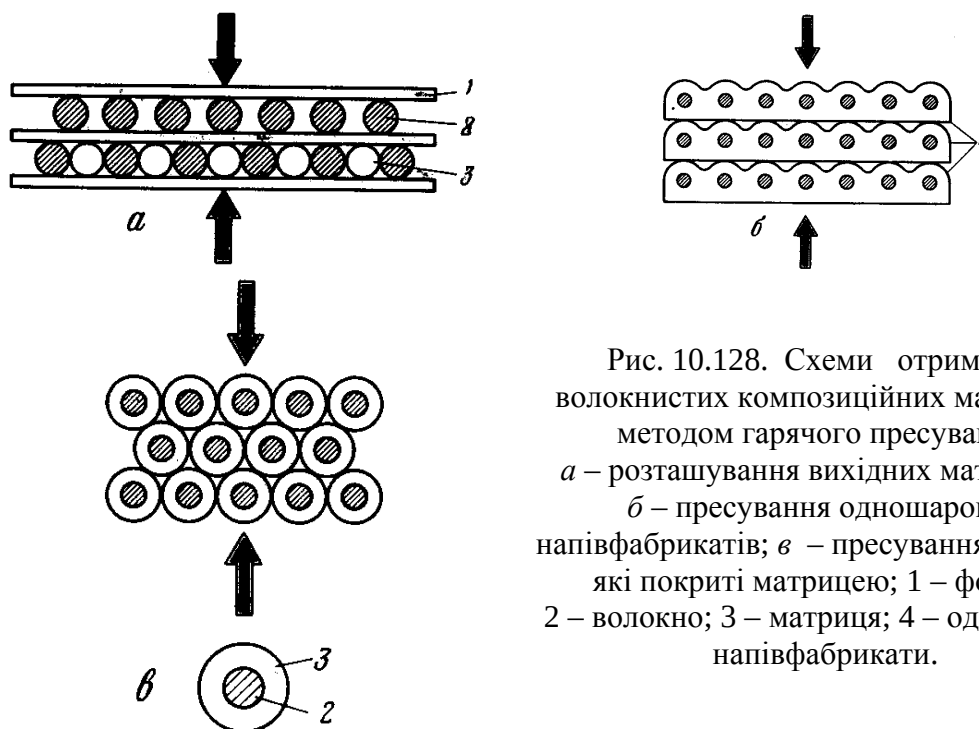


Рис. 10.128. Схеми отримання волокнистих композиційних матеріалів методом гарячого пресування: а – розташування вихідних матеріалів; б – пресування одношарових напівфабрикатів; в – пресування волокон, які покриті матрицею; 1 – фольга; 2 – волокно; 3 – матриця; 4 – одношарові напівфабрикати.

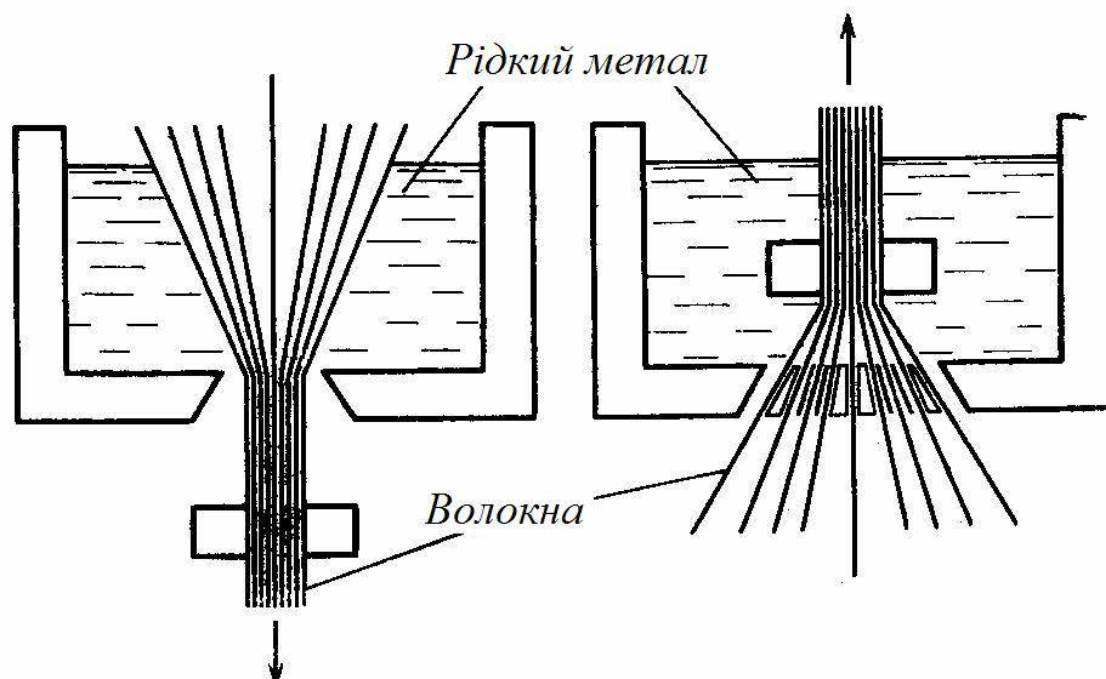


Рис. 10.129. Схема отримання композиційних матеріалів методом промочування.

Волокна, які покриті матрицею, піддають екструзії в обоймі із захисного матеріалу (рис. 10.130, а). При цьому утворюється композиційний матеріал із щільною структурою (рис. 10.130, б). Цим методом можна отримувати композиційні матеріали не тільки циліндричної форми, але і складніші профілі, які приближаються до форми реальних деталей.

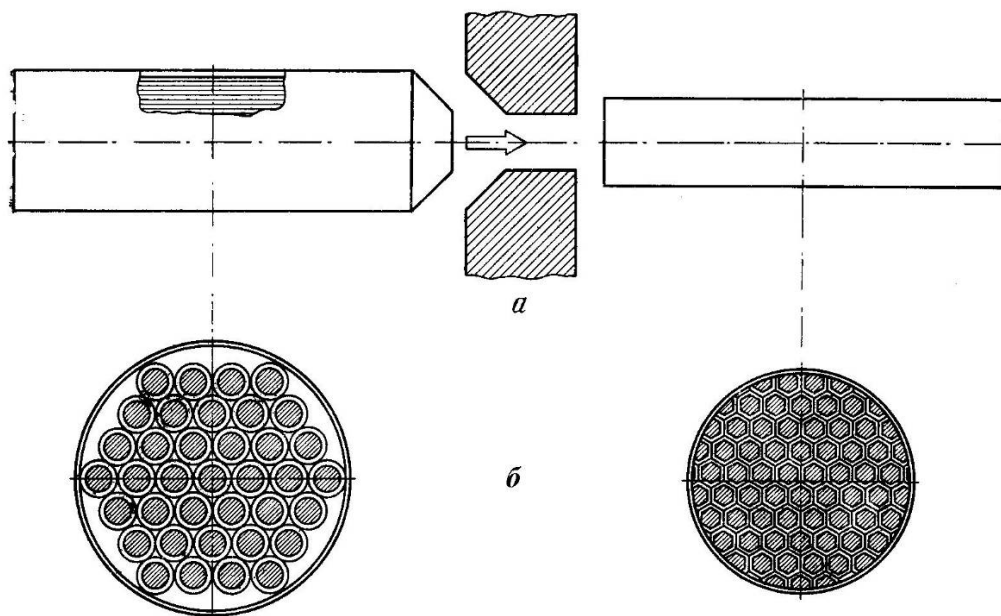


Рис. 10.130. Схема отримання композиційного матеріалу шляхом екструзії волокон, покритих матрицею: *а* - схема екструзії; *б* - структура вихідного профілю та профілю після екструзії.

Шаруваті композити можуть бути реалізовані при осадженні з парової фази і направленої кристалізації евтектичних сплавів (наприклад, системи типу Al - CuAl₂, Cd - Sn, Al - Zn, Co - CoBe та ін.).

Приклади технологічних параметрів виготовлення композитів різними методами приведені в таблиці 10.57.

Вибір армуючого компоненту визначається, в основному, призначенням композиційного матеріалу, а матричного матеріалу – рівнем робочих температур. У композиційних матеріалах, які піддаються нагріву не вище 150 - 200 °С використовується, в основному, полімерна матриця – термореактивні та термопластичні смоли; поліамідні смоли витримують тривалий нагрів до 300 °С.

При вищих температурах використовуються композиційні матеріали з металевою матрицею: до ~ 400°С - з алюмінієвою, до ~700 °С - з титановою, до ~1200 °С - з нікелевою або хромовою матрицею. Для робочих температур вище 1200 °С рекомендуються керамічні матриці.

Композиційні матеріали застосовуються у авіаційній, космічній, ядерній і криогенній техніці, хімічному машинобудуванні (де необхідні корозійна, радіаційна стійкість, низькі коефіцієнти термічного розширення), суднобудуванні (корпуси катерів і яхт), приладобудуванні (корпуси приладів), автомобілебудуванні і т. п.

Таблиця 10.57. Технологічні параметри виготовлення композитів різними методами

Матеріал волокна	Діаметр, мкм (вміст, % об.) волокна	Вид матриці	Метод виготовлення	Режим виготовлення			Середовище	Продукт
				t, °C	P, МПа	τ, хв.		
Дріт з сталі 12Х18Н10Т	100-150 (≤50)	Фольга, стрічка, лист, порошок	Гаряче пресування	400-540	100	20-60	Вакуум, контрольован а атмосфера	Листи, плити, прутки, труби, профілі
	50-500 (≤30)		Профільна прокатка	400-450	-	-	-	Фольги, стрічки, листи, профілі
Бор	104-107(≤60)	Фольга	Дифузійне зварювання	450-500	35-50	30-60	Вакуум, контрольован а атмосфера	Листи, плити
SiO ₂	(≤60)	Розплав	Промочування	700-720	-	0,5-1,0	-	Прутки, труби
С			Електролітичне осадження	20	-	-	Електроліт (щільність струму 10А/м ²)	Моношари
Al ₂ O ₃ та SiC	0,51-11	Порошок	Екструзія	20	-	-	-	Прутки, труби
Бор	104-107 (≤60)	Проволока, порошок	Плазмове напилення	-	-	-	Аргон	Моношари

Полімерні композиційні матеріали з наповнювачем із сполук, які містять бор, застосовуються для захисту від нейтронного випромінювання, а з наповнювачами, що містять важкі елементи, - для захисту від γ - випромінювання; дисперсно-зміцнені композиційні матеріали – в деталях авіаційних двигунів і високонавантажених вузлів тертя металургійного, підйомно - транспортного та іншого устаткування замість деталей з традиційних сплавів; металокерамічні композиційні матеріали, як тепловіділяючі елементи, регулюючі стрижні та сповільнювачі в реакторобудуванні, електричні контакти, зварювальні електроди, деталі вузлів тертя та ін.

Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали на основі нікелю застосовують для виготовлення лопаток газових турбін, камер згорання, теплозахисних панелей і трубопроводів, що працюють при високих температурах в агресивних середовищах.

Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали на основі кобальту застосовують для виготовлення лопаток газових турбін авіаційних двигунів, а також деталей, що працюють при підвищених температурах в парах ртуті.

Армовані волокнами органічні матеріали (органоволокніти) застосовують, як ізоляційний і конструкційний матеріал в електро -, радіопромисловості, авіаційній техніці, автобудуванні. З них виготовляють труби, ємкості для реактивів, покриття корпусів суден та ін.

Бороволокніти застосовують в авіаційній і космічній техніці для виготовлення панелей, роторів і лопаток компресорів, лопасті гвинтів і трансмісійних валів вертольотів.

Вуглецеві композиційні матеріали використовують для виготовлення кромek несучих поверхонь літальних апаратів, бронювання відсіків танків і суден.

З боралюмінію і вуглепластиків виготовляють елементи силового набору крила і фюзеляжу літальних апаратів, обтічники, закрилки, кермо.

Шаруваті композити рекомендуються для застосування в авіаційній техніці для обшивок фюзеляжу, крила (особливо в зонах, де має місце акустична втома), обшивок люків, дверей. Вони ефективні при гальмуванні тріщин обшивок і внутрішніх елементів літаків.

Окремим видом матеріалів є біметалеві матеріали або біметали. *Біметалом* називають двошаровий або багатошаровий матеріал, що складається з двох різних металів або сплавів.

Біметали застосовують, в основному, як корозійностійкі, антифрикційні, термо – та зносостійкі матеріали.

Корозійностійкі біметали використовують для деталей великогабаритних конструкцій, що працюють в агресивних середовищах, з метою зниження маси виробів. Як основа застосовують низьковуглецеву або низьколеговану сталь, як плакуючий шар – корозійностійкі сталі (наприклад, 08X13, 12X18H10T, 08X18H10T, 03XH28MДТ та ін.), а також мідь, нікель, титан і їх сплави. Механічна міцність корозійностійких біметалів забезпечується металом - основою, а стійкість в агресивних середовищах - плакуючим металом.

Термобіметали - смуги, листи або стрічки складаються з двох шарів металу або сплавів, які розрізняються температурними коефіцієнтами лінійного розширення. Термобіметали застосовують в різних апаратах і приладах (термометри, терморегулятори, реле часу, захисні реле і ін.).

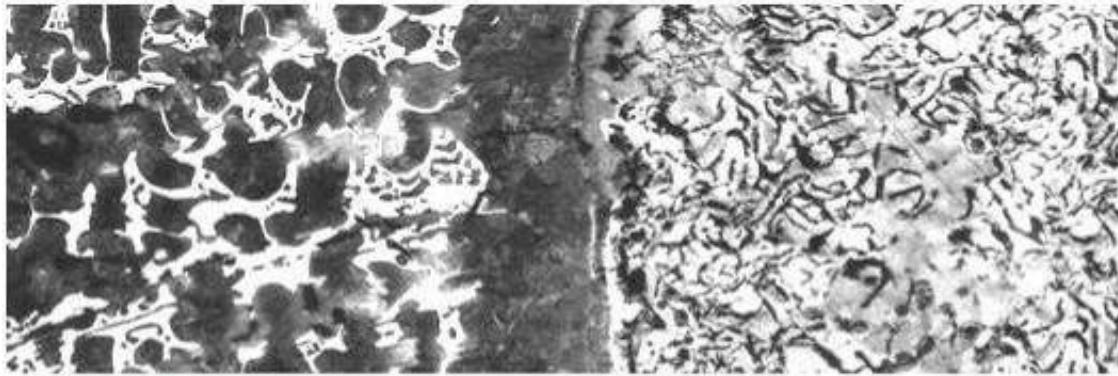
Антифрикційні біметали застосовують для виготовлення біметалевих вкладишів підшипників, верхній шар яких виготовляється з м'якого антифрикційного сплаву на алюмінієвій основі, а нижній - з низьковуглецевої сталі, яка надає вкладишу достатню механічну міцність, наприклад, сплав АСМ (3,5-4,5 % Sb; 0,3-0,7 % Mg, решта Al) і низьковуглецева сталь.

Зносостійкі біметали складаються з основи (вуглецеві, низьколеговані сталі) і робочого шару (леговані і високолеговані чавуни і сталі) і застосовуються, в основному, як робочі органи дробильно - розмельного устаткування.

Зносостійкі біметалеві матеріали отримують, в основному, механічним з'єднанням (наприклад, типу «ластівків хвіст»), пластичною деформацією шарів металу, наплавленням або заливкою розплаву на тверду основу.

При механічному з'єднанні металів в зоні їх контакту завжди є плівка оксидів і повітряний зазор, що погіршує механічну міцність і відведення тепла.

Утворення перехідної зони з дифузійним з'єднанням основи і робочого шару (взаємне проникнення, в результаті дифузії, атомів матеріалу основи і робочого шару один в одному) робочих органів розмельного обладнання є більш ефективним, оскільки відбувається більш щільне і міцне з'єднання шарів в біметалевих виливках (рис. 10.131).



Робочий шар

Перехідна зона

Основа

Рис. 10.131. Мікроструктура робочого шару (низьколегований чавун), перехідної (дифузійної) зони та основи (сірий чавун) біметалевих борошномельних вальців.
× 150.

Дифузійне з'єднання відбувається, в процесі виготовлення біметалевих виливків, при контакті із затверділою, після заливки, основою з робочим шаром і охолодження біметалевого виливка після заливки (рис. 10.132).

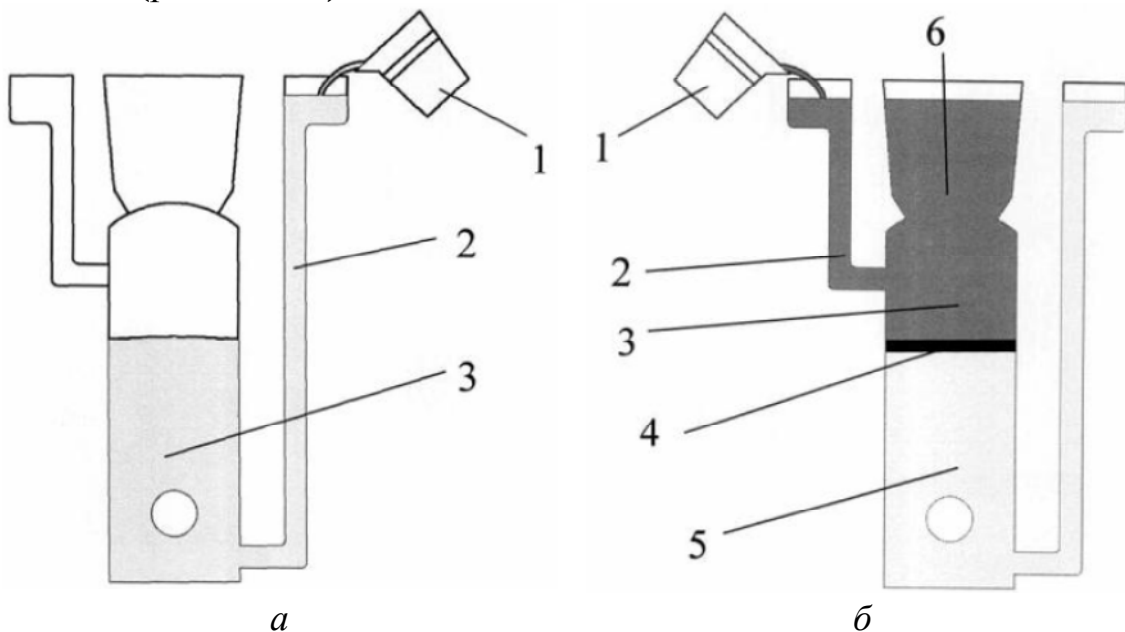


Рис. 10.132. Схема виготовлення робочих органів дробарок.

Для отримання високоякісного дифузійного з'єднання розплав сталі за допомогою ковша 1 (рис. 10. 132, а) через ливникову систему 2 заливають в ливарну форму, де в процесі твердіння і охолодження формується сталева основа 3 біметалевого робочого органу дробарки.

Після заливки сталі на відкриту поверхню основи, через надлив, подається флюс, який взаємодіючи з домішками (неметалеві включення, шкідливі домішки, гази та ін.), що знаходяться на поверхні, переводить їх у сполуки, щільність яких нижча за щільністю розплаву чавуну. Одночасно з виплавою сталі в іншій індукційній печі виплавляється зносостійкий легований чавун визначеного хімічного складу, який за допомогою ковша 1 (132,б) через ливникову систему 2 заливається, в ливарну форму на затверділу основу 5.

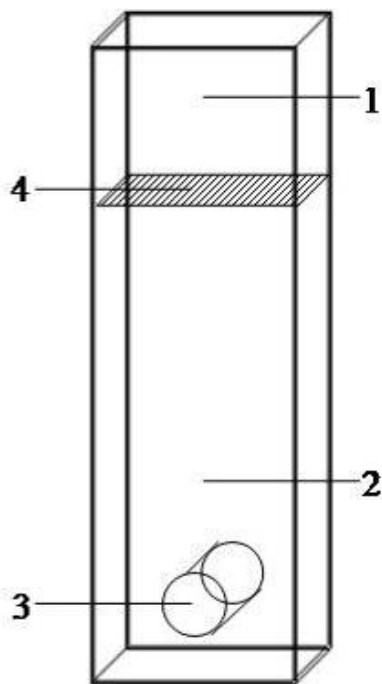


Рис. 10.133. Біметалевий робочий орган дробарки. 1 - робочий шар; 2-основа; 3-отвір; 4 - дифузійна перехідна зона.

При цьому відбувається спливання сполук утворених флюсом у зону надливу 6, взаємна дифузія, на поверхні контакту, атомів чавуну і сталі в процесі твердіння і охолодження робочого шару 3 та формування дифузійного перехідного шару 4, який міцно з'єднує робочий шар 3 і основу 5 у високоякісний біметалевий робочий орган дробарки (рис. 10.133).

Застосування біметалевих виливків виготовлених за приведеним способом підвищує зносостійкість виробів в 2,5 - 6,0 разів, скорочує витрату дефіцитних і коштовних металів і сплавів (мідь, нікель, титан, хром, марганець) в 1,7 - 2,0 рази і збільшує термін роботи виробів в 6 - 8 разів.

Глава 11. КОМП'ЮТЕРНЕ МЕТАЛОЗНАВСТВО

11.1 Основи комп'ютерного металознавства

Наведені в главах 1-10 основи металознавства і термічної обробки показують, що формування структури та властивостей металевих матеріалів відбувається в умовах впливу багаточисельних факторів, які діють, іноді, у прямо-протилежному напрямку. Тому аналіз якості існуючих і розробка нових сплавів досить складні та тривалі процеси, що вимагають значного об'єму експериментальних досліджень і не завжди супроводжуються реалізацією потенційно - досяжного рівня їх фізико – механічних і спеціальних властивостей.

Прискорення та зниження вартості цих процесів можливо тільки за допомогою комп'ютерних методів аналізу процесів формування структури та властивостей металевих матеріалів.

Оптимізація хімічного складу, умов виплавки і термічної обробки сплавів можуть забезпечити досягнення високого рівня властивостей металів і сплавів. Проте, для ефективної її реалізації необхідно встановити основні фізико - хімічні і фазові параметри структуроутворення і закономірності їх впливу на структуру і властивості металевих матеріалів.

Аналіз процесів отримання заготовок з якісних і високоякісних металів і сплавів показує, що формування їх структури і властивостей відбувається, в основному, на стадії підготовки шихти, плавлення, кристалізації розплаву, параметрів обробки тиском (у разі матеріалів, що піддаються пластичній деформації) і термічної обробки (рис. 11.134).

Формування структури і ливарних властивостей металевих сплавів в процесі кристалізації залежить, в основному, від властивостей розплаву, швидкості охолодження та ефективності перерозподілу елементів між рідкою і твердою фазами, а при охолодженні після затвердіння - також, від температурно - часових умов фазових перетворень.

У випадку, обробки тиском основний вплив на формування структури і властивостей надають параметри пластичної деформації, температурно-часові умови обробки тиском та фазові перетворення і перерозподіл елементів між фазами.

При термічній обробці структура і властивості заготовок з якісних і високоякісних металів і сплавів визначаються, в основному, характеристиками вихідної структури, температурно - часовими умовами термічної обробки та фазових перетворень і перерозподілом елементів між фазами.



Рис. 11.134. Основні етапи формування структури і властивостей заготовок з якісних і високоякісних металів і сплавів

Математичні моделі, які побудовані на основі аналітичних і експериментальних досліджень впливу вищенаведених чинників на структуру і властивості металів і сплавів, які включають відповідні кількісні закономірності, є основою комп'ютерного аналізу сплавів.

Аналіз відомих, розробка і аналіз невідомих залежностей забезпечує можливість аналітичного прогнозування хімічного складу і параметрів обробки металів і сплавів з оптимальним поєднанням рівня ливарних, механічних і технологічних властивостей.

Комп'ютерний аналіз процесу формування структури і властивостей металів і сплавів на основі теоретичних, або статистичних математичних залежностей є найбільш ефективним методом вирішення проблем їх виробництва, експлуатації та створення нових високоякісних економнолегованих сплавів.

Прикладом вирішення одної з найважливіших проблем виробництва, визначення зміни температури заготовок при їх виробництві, є комп'ютерне моделювання температури у біметалевих виливках на основі відомого рівняння теплопровідності Фур'є.

Комп'ютерне моделювання температури дає можливість, без застосування експериментального обладнання, за значеннями хімічного складу основи розплаву, робочого шару та температури їх заливання у ливарну форму, шляхом покрокового рішення рівняння теплопровідності Фур'є, розраховувати температуру у будь-якому місці біметалевого виливка (рис. 11.135).

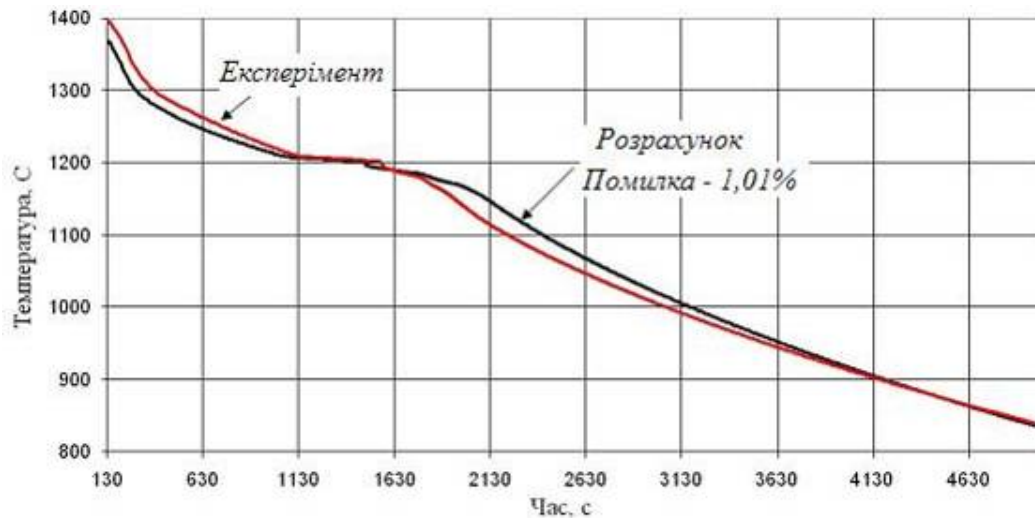


Рис. 11.135. Порівняння зміни температури контактної поверхні біметалевого виливка після його заливання у ливарну форму, визначеної шляхом розрахунку та експерименту. Основа – сталь 25Л. Робочий шар – чавун 300Х21М2.

11.2. Вивчення структури металів і сплавів за допомогою комп'ютера

Вивчення структури металів і сплавів за допомогою комп'ютера відбувається шляхом аналізу зображення спеціально розробленими комп'ютерними програмами. Визначення параметрів структури відбувається за схемою наведеної на рис. 11.136.



Рис. 11.136. Принципова схема комп'ютерного аналізу зображення

Зображення з мікроскопу, сканеру або інших джерел фіксується цифровим фотоапаратом або відеокамерою і передається на

комп'ютер, у якому інстальована програма аналізу зображення (наприклад, «Image Analyzer», «ImageJ» або інші), яка визначає кількісні параметри зображення та статистичні характеристики їх розподілу і показує їх у вигляді таблиць і графіків.

Наприклад, комп'ютерна програма "IMAGE ANALYZER VERSION - 1" розрізняє об'єкти структури за яскравістю, нумерує їх та розраховує значення наступних параметрів кожного виділеного об'єкту: периметр (P); площа (S); мінімальний (d) та максимальний (D) діаметри (відповідно, діаметри кола, яким можливо вписати та описати об'єкт); форм - фактор ($Ff = 4\pi S/P^2$); коефіцієнт форми ($Sf = D/d$) та коефіцієнт викривлення границь (відношення визначеного периметру (P) до периметра еліпса, осі якого дорівнюють мінімальному (d) і максимальному (D) діаметрам).



Рис. 11.137. Неметалеві включення в сталі X18H9. $\times 200$

Визначаються також кількість (N) і об'ємний вміст (V, %) об'єктів та середня відстань між об'єктами (l, мкм).

Приклад аналізу зображення наведеного на рис. 11.137 представлено у таблиці 11.58.

Застосування комп'ютерного аналізу зображення дає можливість значно прискорювати вимірювання, класифікацію і обробку результатів дослідження.

Таблиця 11.58. Результати комп'ютерного аналізу зображення наведеного на рис. 11.137, за допомогою програми "Image Analyzer Version - 1".

№ об'єкту	P, мкм	S, мкм ²	d, мкм	D, мкм	Ff	Sf	V, % об.	l, мкм
1	4	1	1	2	0.78	2,00	7,5	20,5
2	9	4	2	3	0.62	1.50	8,1	27,1
3	23	16	4	7	0.37	1.75	6,9	18,7
...	...	...	...	...	...	...	...	...
154	5	3	2	4	1.50	2,00	10,1	19,4
155	3	2	3	6	2.79	2,00	9,6	21,5
156	1	1	1	5	12.5	5,00	8,8	17,9
Середнє	6.51	3.09	1.48		3.11	2.38	9.10	21.63

Комп'ютерний аналіз відомих, або розробка та аналіз невідомих закономірностей формування структури металів і сплавів полягає у наступному. Визначається етап формування структури виробу та математичні моделі, які описують процес на даному етапі. Після цього кількісні закономірності перекладаються на комп'ютерну мову за допомогою програм «EXEL», «BASIC», «PASCAL», або інших і визначаються значення параметрів структури залежно від величини факторів, які впливають на процес формування структури на даному етапі.

Наприклад, за допомогою комп'ютерних методів аналізу структури, можливо без будь яких експериментів визначити розміри елементів первинної (дендритної) структури сталейних виливків. Для цього потрібно розробити математичні моделі, які показують кількісний вплив хімічного складу та температури на властивості (в'язкість, поверхневий натяг, густина) розплаву середньолегованих сталей та вплив цих властивостей на параметри первинної (дендритної) структури виливків з середньолегованих сталей. Наприклад, за допомогою математичних моделей розраховані параметри дендритної структури сталі 20ХГЗСЛ (рис. 11.138).

Результати розрахунків та експериментальні значення товщини осей першого порядку (B_1) та відстані між осями другого порядку (Δ_{II}) наведено в таблиці 11.59.

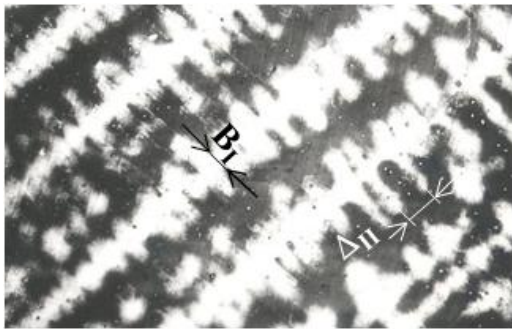


Рис. 11.138. Дендритна структура сталі 20ХГЗСЛ. $\times 20$.

Видно, що розрахункові значення відрізняються від експериментальних на 2,4 – 3,4 %, що достатньо при металографічних дослідженнях.

Слід відмітити, що застосування комп'ютерного аналізу для визначення параметрів первинної структури металів і сплавів забезпечує прискорення аналізу у 20 – 45 разів.

11.3. Моделювання та вивчення властивостей металів за допомогою комп'ютера

Існує багато математичних моделей, які показують, що комплексна оптимізація легування та умов виробництва сплавів дає можливість ефективно покращувати властивості металів та сплавів. Однак це потребує значного об'єму експериментальних досліджень.

При цьому не завжди досягається найбільш раціональне поєднання витрат і рівня підвищення властивостей.

Таблиця 11.59. Експериментальні та розрахункові значення параметрів дендритної структури сталі 20ХГЗСЛ

№ вимірювання	Метод визначення параметрів	V_I , мкм	Δ_{II} , мкм
1	Експериментальне вимірювання	74	163
2		89	133
3		94	173
4		74	84
5		123	178
6		109	118
7		69	104
8		79	113
9		74	153
10		99	207
Середнє		88.4	146.2
1	Розрахунок на комп'ютері	86.3	151.1
Відхилення результатів розрахунку на комп'ютері від середніх експериментальних значень, %		2.4	3.4

В значному числі досліджень розглядаються окремі аспекти впливу легування та параметрів виробництва на властивості металевих матеріалів.

Відомі результати математичного моделювання представляють, як правило, статистичну обробку експериментальних даних і характеризують, в основному, вплив хімічного складу і умов виробництва на деякі параметри фазових перетворень, структуру і властивості. Такі залежності є недостатніми для оптимізації властивостей металів і сплавів, оскільки дають інформацію тільки по кількісному впливу того, або іншого чинника на функцію відгуку і не пояснюють механізм такого впливу. Такі алгоритми не забезпечують ефективний пошук нових оптимальних рішень для багатофакторних умов виробництва.

Більш корисним для керування процесом формування властивостей матеріалів є перехід від формальних регресивних залежностей «Хімічний склад + Умови виробництва → Властивості» до математичних моделей, які базуються на рівняннях «Параметри структури → Властивості».

Наприклад, використання відомих закономірностей для визначення механічних властивостей середньолегованих сталей з

ферито-перлітною структурою, дає можливість визначити вплив не тільки такого фактору, як температура нагріву при термічній обробці, але й оцінити ефективність впливу параметрів структури на процес формування механічних властивостей. Дані наведені на рис. 11.139 показують вплив температури нормалізації на механічні властивості сталі 20ХГСЛ.

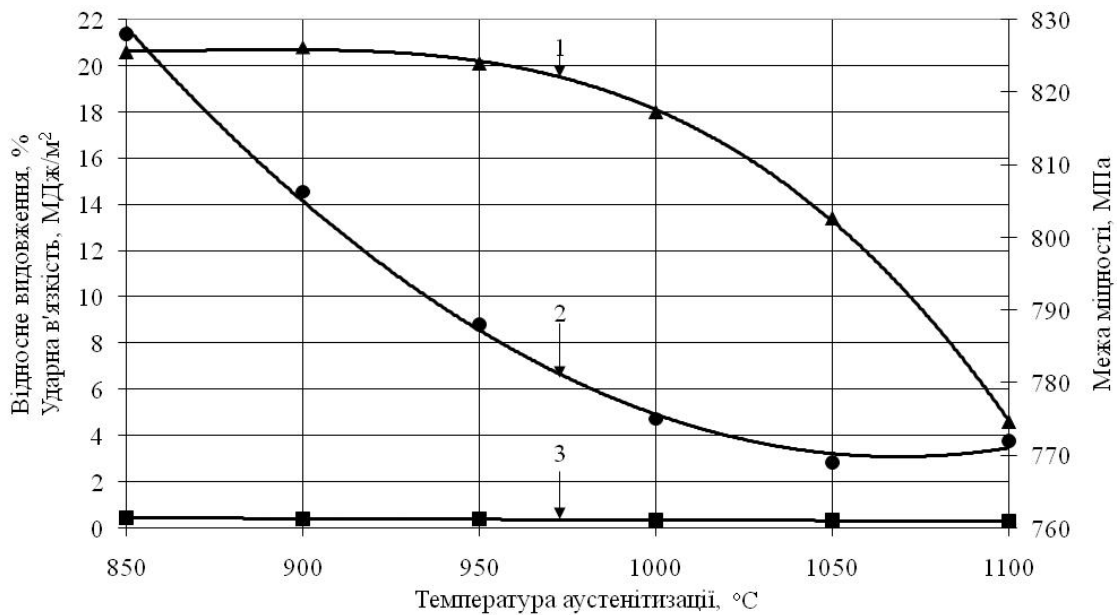


Рис. 11.139. Вплив температури нагріву на механічні властивості сталі 20ХГСЛ.
1-відносне видовження, 2 – межа міцності, 3 - ударна в'язкість

Комп'ютерний аналіз математичних моделей показує, що в досліджених межах температур нагріву основний вплив на механічні властивості конструкційних сталей, з ферито – перлітною структурою, має розмір зерна аустеніту і ферито - перлітною структурою, вміст вуглецю, азоту і карбідної фази у фериті.

На рис. 11.140 приведені результати комп'ютерної оцінки ефективності впливу вищенаведених параметрів структури, які показують, що підвищення міцності (рис. 11. 140, а) і ударної в'язкості (рис. 11. 140, в) конструкційних сталей можливо шляхом цілеспрямованого варіювання співвідношення кількості карбідної фази, яка виділилася у фериті, при охолодженні після нагріву, і розміру ферито - перлітної структури. Для підвищення пластичності (рис. 11. 140, б), основну увагу необхідно приділити зменшенню розміру зерна аустеніту.

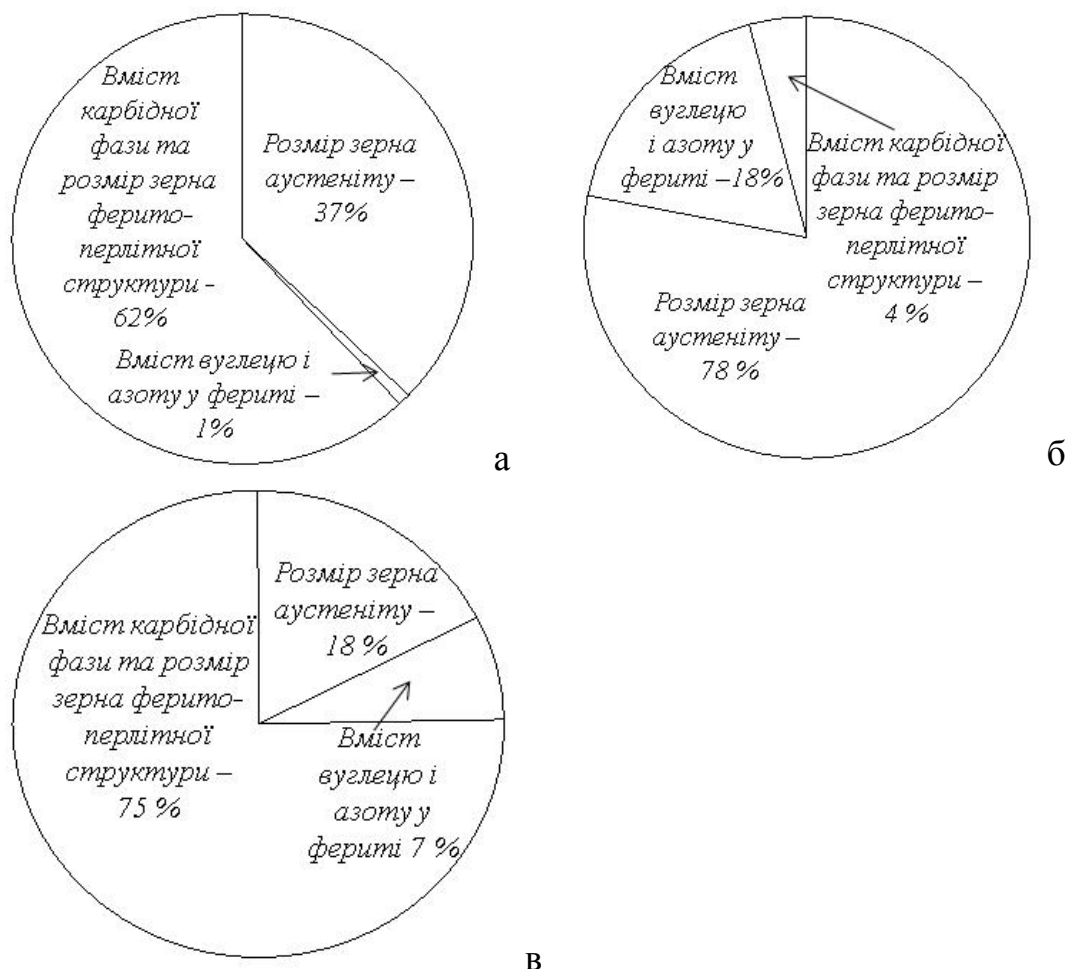


Рис. 11.140. Ефективність впливу структурних чинників на механічні властивості сталі 20ХГСЛ: *а* – межа міцності, МПа; *б* - відносне видовження, %; *в* - ударна в'язкість, МДж/м².

Таким чином, виходячи з результатів комп'ютерного аналізу впливу структури на механічні властивості конструкційної сталі, можна зробити висновок, що керування такими структурними факторами, як розмір зерна аустеніту та фериту, кількість карбідної фази, яка виділилася у фериті при охолодженні після нагріву та вміст вуглецю і азоту у фериті дає можливість отримати необхідний рівень міцності, пластичності та ударної в'язкості.

Такий метод аналізу є перспективним і дає можливість не тільки оцінювати ефективність впливу параметрів структури на властивості, але прогнозувати та прискорювати в 3 – 10 разів час їх досліджень.

Глава 12. ПОЛІМЕРИ ТА ПЛАСТМАСИ

Полімерами називають речовини, макромолекули яких складаються з численних елементарних ланок (мономерів) однакової структури. Властивості цих речовин визначаються не тільки хімічним складом молекул, але і їх взаємним розташуванням і будовою.

12.1. Структура полімерів

Макромолекули полімеру - це ланцюг, що складається з окремих ланцюжків. Поперечний переріз ланцюга дорівнює кільком ангстремам, а довжина кільком тисячам ангстрем. Тому макромолекулам полімеру властива гнучкість, яка є однією з основних особливостей полімерів.

Загальна атомно-молекулярна структура полімерів і їх класифікація.

Своєрідність властивостей полімерів зумовлена структурою їх макромолекул. За формою макромолекул полімери поділяються на лінійні (ланцюгові), розгалужені, плоскі, стрічкові (сходинкові), просторові або сітчасті.

Лінійні макромолекули полімеру мають довгу зигзагоподібну форму або є закрученими в спіраль ланцюжками (рис.12.141). Гнучкі макромолекули з високою міцністю вздовж ланцюга і слабкими міжмолекулярними зв'язками забезпечують еластичність матеріалу, здатність його розм'якшуватися при нагріванні, а при охолодженні знову твердіти. Більшість з таких полімерів розчиняються в розчинниках. Лінійні полімери є найбільш придатними для отримання волокон і плівок (наприклад, поліетилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$, поліаміди $(-\text{CO}-\text{NH}-)_n$).

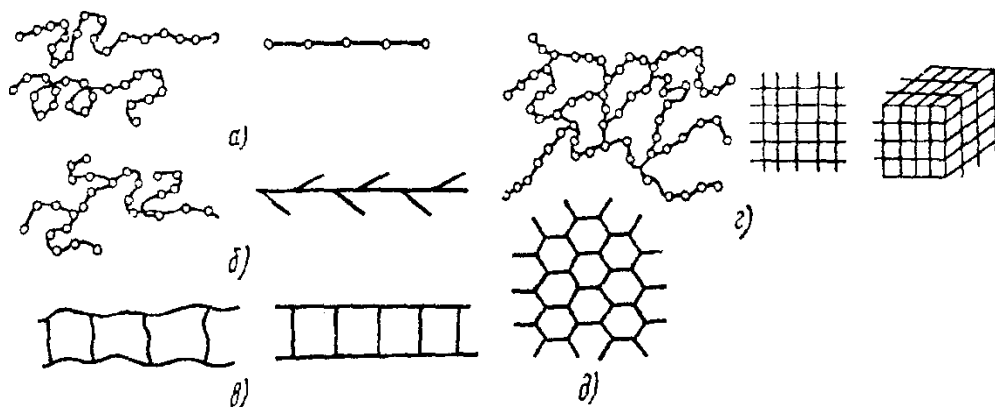


Рис. 12.141. Форми макромолекул полімерів:

а) лінійна, б) розгалужена, в) сходинкова, г) просторова, сітчаста, д) паркетна.

Розгалужені макромолекули мають меншу міцність і підвищену плавкість та розчинність (крохмаль $-(C_6H_{10}O_5)_n$).

Сходинкові полімери мають більш міцний основний ланцюг і володіють підвищеною теплостійкістю, більшою жорсткістю, вони нерозчинні в стандартних органічних розчинниках.

Просторові або сітчасті полімери мають високу пружність (наприклад, м'які гуми). Густосітчасті (просторові) полімери відрізняються твердістю, підвищеною теплостійкістю, нерозчинністю.

Кількість ланок у кожній макромолекулі може змінюватись, тому молекулярна маса окремих молекул також може змінюватись.

Величина молекули впливає на властивості речовини. Наприклад, якщо молекула складається з двох елементарних ланок CH_2-CH_2 , то речовина є безбарвним газом, який називають етиленом. Якщо в молекулі таких ланок 20, то утворена речовина є рідиною, що має мастильні властивості. Збільшення числа ланок до 1500-2000 приведе до утворення еластичного матеріалу, з якого можна виготовляти плівки, еластичні труби, пляшки. Нарешті, якщо довжина ланцюга складається з 5000-6000 ланок, то утворюється твердий поліетилен $-(CH_2-CH_2)-$ з якого можна виробляти тверді труби, міцні нитки тощо.

Кількість елементарних ланок у молекулі позначають літерою n і називають коефіцієнтом полімеризації. Коефіцієнт полімеризації становить від кількох тисяч до кількох десятків, а іноді й сотень тисяч. Полімеризацією називають процес утворення полімерів, при якому молекули мономеру з'єднуються у великі молекули полімеру без виділення побічної продукції.

Полімеризацією отримують поліетилен, полістирол, вініпласт, фторопласти, поліакрилати тощо. Перехід мономерів у полімери відбувається самохіть або під впливом ініціатора (каталізатора) чи багатого на енергію випромінювання (γ -промені, світлові та рентгенівські промені, струми високої частоти тощо). На процес полімеризації значно впливає температура. Полімеризацію проводять трьома основними способами: у водних емульсіях, масі та розчинах.

12.2 Класифікація полімерів

Класифікація полімерів. Для зручності вивчення зв'язку між складом, структурою та властивостями полімерів їх можна класифікувати по різним ознакам (склад, форма макромолекул, фазовий стан, полярність, відношення до нагріву).

По складу всі полімери поділяють на органічні, елементоорганічні та неорганічні.

Органічні полімери є найбільш великою групою з'єднань. Якщо основний молекулярний ланцюг таких з'єднань утворений тільки з атомів вуглецю, то вони називаються карболанцюговими полімерами. У гетероланцюгових полімерах атоми інших елементів, що є в основному ланцюгу, крім вуглецю, істотно змінюють властивості полімеру. Так, атоми кисню сприяють підвищенню гнучкості ланцюга, що веде до збільшення еластичності полімерів (наприклад, для волокон, плівок); атоми фосфору і хлору підвищують вогнестійкість; атоми сірки підвищують газонепроникність (для герметиків, гум); атоми фтору, надають полімеру високу хімічну стійкість і т.п. Органічними полімерами є смоли і каучук $(-C_5H_8)_n$.

Елементоорганічні з'єднання містять в складі основного ланцюга атоми неорганічних речовин - кремнію, титану, алюмінію і інших елементів, які поєднуються з органічними радикалами (метильний- CH_3 -, етильний- C_2H_5 -). Органічні радикали надають матеріалу міцність і еластичність, а неорганічні - підвищену теплостійкість.

До *неорганічних* полімерів відносяться силікатне скло, кераміка, слюда, азбест. У складі цих сполук вуглецевий скелет відсутній. Основу неорганічних матеріалів складають оксиди кремнію, алюмінію, магнію, кальцію і інші. Властивості цих речовин можна змінювати в, широких межах, отримуючи з мінерального скла волокна та еластичні плівки. Неорганічні полімери відрізняються більш високою густиною, тривалою теплостійкістю. Однак скло і кераміка крихкі, погано переносять динамічні навантаження. До неорганічних полімерів відноситься також графіт, що є карболанцюговим полімером.

В технічних матеріалах використовуються як окремі види полімерів, так і поєднання різних груп полімерів. Такі матеріали називають композиційними (наприклад, склопластики).

За фазовим станом полімери поділяють на аморфні і кристалічні.

Кристалізуючими полімерами є поліетилен, поліпропилен, поліаміди та інші. Кристалізація їх здійснюється в певному інтервалі температур. У звичайних умовах повної кристалізації не відбувається. В зв'язку з цим реальні полімери мають двофазну структуру: нарівні з кристалічною фазою є й аморфна. Кристалічний стан надає полімеру підвищену теплостійкість, велику міцність.

По полярності полімери поділяють на *полярні* і *неполярні*. Фізико-механічні властивості неполярних полімерів при низьких температурах знижуються незначно. Такі матеріали володіють

високою морозостійкістю (наприклад, поліетилен не окрихчується до температури -70°C). Полярність, збільшуючи сили міжмолекулярного тяжіння, додає полімеру жорсткість, теплостійкість. Крім того, полярні полімери характеризуються низькою морозостійкістю (наприклад, поліхлорвинил до температури $-10... -20^{\circ}\text{C}$).

Всі полімери по відношенню до нагріву поділяють на термопластичні і термореактивні.

Термопластичні полімери при нагріванні розм'якшуються, навіть плавляться, а при охолодженні затвердівають. Цей процес є зворотнім. Структура макромолекул таких полімерів лінійна або розгалужена. Представниками термопластів є поліетилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n, полістирол ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-$)_n, поліамід (коли гідроксильна група OH змінюється на аміногрупу NH₂) і інші.

Термореактивні полімери на першій стадії утворення мають лінійну структуру і при нагріванні розм'якшуються, потім внаслідок протікання хімічних реакцій твердіють (утворюють просторову структуру) і надалі залишаються твердими. Твердий стан полімеру називається термостабільним. Прикладом термореактивних смол може служити фенолоформальдегідна смола (фенол - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ + формальдегід - CH_2O).

Полімери зустрічаються в природі. Це - натуральний каучук, целюлоза, слюда, азбест, природний графіт. Однак, основною групою є синтетичні полімери, які отримують в процесі хімічного синтезу з низькомолекулярних з'єднань. Можливості у створенні нових полімерів і зміні властивостей вже існуючих полімерів дуже великі. Синтезом можна отримувати полімери з різноманітними властивостями і навіть створювати матеріали із заздалегідь заданими характеристиками (властивостями).

Наприклад, технологія виробництва поліетилену низького тиску наступна: сировина: етилен (ступінь чистоти 99,8%).

Допоміжні матеріали: бензин (легка фракція перегонки нафти - $\text{C}_{6-10}\text{H}_{2n+2}$) як розчинник, каталізатори $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ і TiCl_4 , метиловий спирт (CH_3OH).

Основний хімічний процес: етилен (C_2H_4) у присутності каталізатора при температурі $60-80^{\circ}\text{C}$ і тиску 2-5 атм. (0.2-0.5 МПа) полімерізується.

Особливості технологічного процесу: в реактор безперервно поступає суспензія каталізатора в бензині і етилен. Малорозчинений в бензині полімер фільтрують, каталізатор видаляють відмиванням метиловим спиртом. Бензин і етилен, що не прореагував, повертають

після очищення в реактор (принцип циркуляції). Вихід - продукту 85-98 %.

Основний продукт: поліетилен з середньою відносною молекулярною масою 70000 - 350000, ступенем кристалічної складової 80-90 %, густиною 0,94-0,96 г/см³

12.3 Основні компоненти пластмас

Пластмасами (пластиками) називають штучні матеріали, які виготовляють на основі органічних полімерних зв'язуючих речовин. Ці матеріали здатні при нагріванні розм'якшуватися, ставати пластичними. Тоді під тиском їм можна надати задану форму, яка потім зберігається. В залежності від природи зв'язуючої речовини, перехід відформованої маси в твердий стан здійснюється при подальшому її нагріванні або при подальшому охолодженні.

Зв'язуюча речовина є обов'язковим компонентом пластмас. В якості зв'язуючих для більшості пластмас використовують синтетичні смоли, рідше застосовують ефір целюлози (продукт реакції целюлози з оцтовим ангідридом $-(CH_3CO_2)O$).

Більшість пластмас, головним чином термопластичні, складаються з однієї зв'язуючої речовини (наприклад поліетилен, органічне скло і інші).

Іншим важливим компонентом пластмас є *наповнювач* (речовини як органічного, так і неорганічного походження).

Наповнювачі можуть бути:

порошкоподібні - деревна мука, тальк, мелений кварц, графіт, барит, оксид алюмінію і др.;

волокнисті - целюлоза, азбестове і скляне волокно, текстильні очоси, деревна, скляна і інша крихта;

лістові - листи паперу, тканини (бязь, шифон), тканина скляна, тканина азбестова, деревна шпона.

Після просочення наповнювача зв'язуючим отримують напівфабрикат, який спресовується в монолітну масу. Наповнювачі підвищують механічні властивості, знижують усадку при пресуванні і додають матеріалу ті або інші специфічні властивості (фрикційні, антифрикційні і інші.).

Для підвищення пластичності в напівфабрикат додають *пластифікатори* (органічні речовини з високою температурою кипіння і низькою температурою замерзання, наприклад олеїнову ($C_{17}H_{33}COOH$) та стеарінову ($C_{17}H_{35}COOH$) кислоти та касторова олія. Пластифікатор надає пластмасам еластичність, полегшує їх обробку.

Красители применяются для придания изделию желаемой окраски.

Властивості пластмас залежать від складу окремих компонентів, їх поєднання і кількісного співвідношення, що дозволяє змінювати характеристики пластиків в широких межах.

12.4 Класифікація та властивості пластмас

По характеру зв'язуючої речовини пластмаси поділяють на термопластичні (термопласти), що отримують на основі термопластичних полімерів, і термореактивні (реактопласти) - на основі термореактивних смол.

Термопласти зручні для переробки у виробі, дають незначну усадку при формуванні (1...3%). Матеріал відрізняється великою пружністю і малою крихкістю. Термореактивні полімери після затвердіння і переходу зв'язуючого в термостабільний стан крихкі, часто дають велику усадку (до 10... 15%) при їх переробці, тому в їх склад вводять посилювачі і наповнювачі.

По виду наповнювача пластмаси поділяють на:

порошкові - з наповнювачами у вигляді деревного борошна, сульфітної целюлози, графіту, тальку, подрібненого скла, мармуру, азбесту, слюди;

волокнисті - з наповнювачами у вигляді бавовни і льону (волокніти), скляного волокна (скловолокніти), азбесту (азбоволокніти);

шаруваті (слоїсті) - з листовими наповнювачами (листи паперу в гетинаксі; бавовняні, скляні, азбестові тканини в текстоліті, склотекстоліті і азботекстоліті; деревного шпону в деревослоїстих пластиках);

крихтоподібні - наповнювач у вигляді шматочків тканини або деревного шпону, просоченого зв'язуючим;

газонаповнені - наповнювачем є повітря або нейтральні гази. В залежності від структури їх поділяють на пінопласти і поропласти.

По *призначенню*, пластмаси поділяють на *силові* (конструкційні, фрикційні і антифрикційні, електроізоляційні) і *несилові* (оптичні, хімічно стійкі, електроізоляційні, теплоізоляційні, декоративні, ущільнюючі і інші).

Пластмаси по фізико-механічним і технологічним властивостям є найбільш перспективними і часто незамінними матеріалами в машинобудуванні. Недоліком пластмас є невисока теплостійкість, низькі модуль пружності і ударна в'язкість в порівнянні з металами і сплавами, а для деяких пластмас - схильність до старіння.

Термопластичні пластмаси. В основі термопластичних пластмас лежать полімери лінійної або розгалуженої структури, такі як *поліетилен*. Термопластичні пластмаси застосовують як прозоре органічне скло, високо і низькочастотні діелектрики, хімічно стійкі матеріали. Деталі, виготовлені з таких матеріалів, працюють в обмеженому інтервалі температур. При нагріві їх до температур вище 60...70 °С починається різке зниження їх фізико-механічних властивостей, хоча більш теплостійкі пластмаси можуть працювати при температурах 150...250 °С. Термостійкі полімери з жорсткими ланцюгами і циклічною структурою стійкі до 400...600 °С. Чим вищі питома вага і кристалічність поліетилену, тим вищі міцність і теплостійкість матеріалу. Температурна залежність міцності поліетилену приведена на рис. 12.142. Теплостійкість поліетилену невисока, тому його можна застосовувати при температурах до 60...100 °С. Морозостійкість поліетилену досягає - 70 °С і нижче.

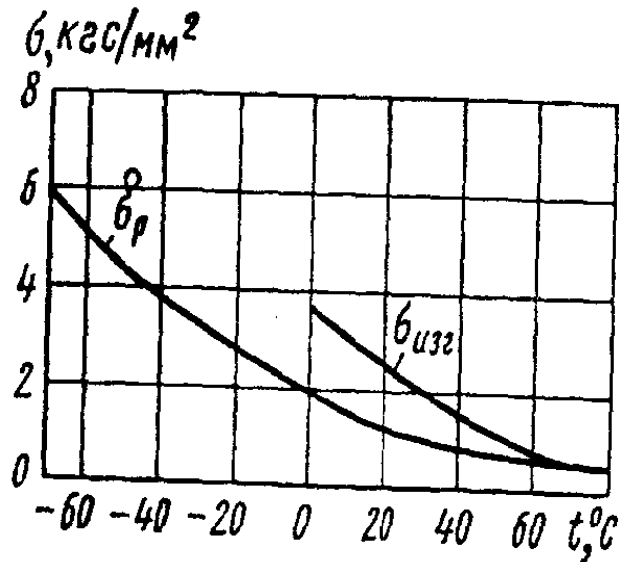


Рис. 12.142. Залежність міцності поліетилену від температури.

Поліетилен хімічно стійкий і при кімнатній температурі нерозчинний у відомих розчинниках. Недоліком поліетилену є його схильність до старіння. Для захисту від старіння в поліетилен вводять стабілізатори і інгібітори (2 - 3% сажі уповільнюють процеси старіння у 30 разів).

Поліетилен використовують для виготовлення литих труб і пресованих несилкових деталей (вентилі, контейнери і інш.), поліетиленових плівок для ізоляції проводів і кабелів, чохлів, скління парників, облицювання водоймищ. Крім того, поліетилен служить покриттям на металах для захисту від корозії, вологи, електричного струму та інш.

Поліпропилен ($-\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$)_n є похідним етилену. Це жорсткий нетоксичний матеріал з високими фізико-механічними властивостями. У порівнянні з поліетиленом цей пластик більш теплостійкий - зберігає форму до температури 150°C. Поліпропіленові плівки міцні і більш газонепроникні, ніж поліетиленові, а волокна еластичні, міцні і хімічно стійкі. Нестабілізований поліпропилен схильний до швидкого старіння. Недоліком пропилену є його невисока морозостійкість (до -10... -20°C). Поліпропилен використовують для виготовлення труб, конструкцій і деталей автомобілів, мотоциклів, холодильників, корпусів насосів, різних ємностей і інш.

Полістирол ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-$)_n - твердий, міцний, прозорий, аморфний полімер. За діелектричними характеристиками близький до поліетилену, зручний для механічної обробки, добре забарвлюється. Полістирол розчиняється в багатьох неполярних розчинниках (бензол), в той же час він хімічно стійкий до кислот і лугів; нерозчинний в спиртах, бензині, маслах, воді. Недоліком полістиролу є його невисока теплостійкість, схильність до старіння, утворення тріщин. Ударостійкий полістирол має у 3...5 разів більшу міцність на удар і у 10 разів більше відносне видовження в порівнянні із звичайним полістиролом. З полістиролу виготовляють деталі для радіотехніки, деталі машин (корпуси, ручки і інш.), посудини для води і хімікатів, плівки, труби і інш.

Фторопласт є термічно і хімічно стійким матеріалом. Основним представником фтормістких полімерів є політетрафторетилен ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)_n. Це насичений полімер з макромолекулами у вигляді зигзагоподібних спіралей. До температури 250 °C швидкість кристалізації мала і не впливає на його механічні властивості, тому використовувати фторопласт можна до температури 250°C. Руйнування матеріалу відбувається при температурі вище 415°C. Температура склування - 120°C, але навіть при дуже низьких температурах (до - 260°C) пластик не окрихчується. Фторопласт стійкий до дії розчинників, кислот, лугів, окислювачів. Це найбільш високоякісний діелектрик і його діелектричні властивості мало змінюються в широкому діапазоні температур. Фторопласт має дуже низький коефіцієнт тертя ($f=0,04$), який не залежить від температури до 327 °C (коли починає плавитися кристалічна фаза). Недоліком фторопласту є холодотекучість (результат рекристалізації), виділення токсичного фтору при високій температурі і складність його переробки (внаслідок відсутності пластичності). Фторопласт застосовують при виготовленні труб для хімікатів, деталей (вентилі, крани, насоси, мембрани),

ущільнюючих прокладок, манжет, сильфонів, електрорадіотехнічних деталей, антифрикційних покриттів на металах (підшипники, втулки).

Органічне скло - це прозорий аморфний термопласт на основі складного ефіру акрилової ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) і метакрилової кислот ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$). Складної ефір утворюється коли кислоти взаємодіють з спиртами і основа спирту приєднується до кислот а гідроксильні групі формують воду). Матеріал в 2 рази легший за мінеральне скло ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$), відрізняється високою, атмосферою стійкістю, оптично прозорий (світлопрозорість 92%), пропускає 75% ультрафіолетових променів (силікатне скло - 0,5%). При температурі 80 °С органічне скло починає розм'якшуватися; при температурі 105...150 °С з'являється пластичність, що дозволяє формувати з нього різні деталі. Механічні властивості органічного скла залежать від температури.

Критерієм, що визначає придатність органічного скла для експлуатації, є не тільки його міцність, але і поява на поверхні і всередині матеріалу дрібних тріщин, так званого "срібла". Цей дефект знижує прозорість і міцність скла. Причиною появи "срібла" є внутрішні напруження, що виникають в зв'язку з низькою теплопровідністю і високим температурним коефіцієнтом лінійного розширення матеріалу.

Органічне скло стійке до дії розбавлених кислот і лугів, вуглеводних палив і мастил, розчиняється в ефірі і кетоні (кетоні це органічні сполуки, молекули яких містять карбонільну групу $\text{C}=\text{O}$, сполучену з двома вуглеводневими радикалами), в органічних кислотах, ароматичних і хлорованих вуглеводах. Старіння органічного скла в природних умовах протікає повільно. Недоліком органічного скла є невисока поверхнева твердість. Органічне скло використовують в літакобудуванні, автомобілебудуванні. З органічного скла виготовляють світлотехнічні деталі, оптичні лінзи і інш.

Збільшення термостійкості і ударної в'язкості органічного скла досягається деформацією його в пластичному стані в різних напрямках (орієнтоване скло). При цьому міцність на удар і стійкість до "сріблення" збільшується у кілька разів. Максимальні робочі температури при повному прогріванні органічного скла - 60...100 °С. При неповному прогріванні по товщині скло можна використовувати в інтервалі від 60 до 160 °С.

Полівінілхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl})_n$ є полярним аморфним полімером. Пластмаси на основі полівінілхлориду мають хороші електроізоляційні характеристики, стійкі до хімікатів, не підтримують горіння, атмосфєростійкі.

Вініпласт - непластифікований твердий полівінілхлорид. Вініпласти мають високу механічну міцність і пружність. З вініпласту виготовляють труби для подачі агресивних газів, рідин і води, захисні покриття для електропроводки, деталі вентиляційних установок, теплообмінників, захисні покриття для металевих ємностей, будівельні облицювальні плитки. Крім того, вініпластом облицювають гальванічні ванни. Недоліками цього матеріалу є низька міцність і низька робоча температура під навантаженням (60...70°C), великий коефіцієнт лінійного розширення, крихкість при низьких температурах ($t_{xp} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_r = 90\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Плівкові матеріали застосовують для ізоляції проводів і кабелів, консервації двигунів, виготовлення засобів захисту при роботі з радіоактивними речовинами. З пластикату отримують труби, друкарські валики, ущільнюючі прокладки.

Поліаміди - це група пластмас з відомими назвами: капрон $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-)_n$, нейлон $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)_n$. Поліаміди - полімери, що здатні кристалізуватись. Властивості різних видів поліамідів схожі. Вони мають невелику питому вагу; межу міцності при розриві 5... 11 кгс/мм², відносне видовження від 10...100 до 200...350 %, міцність волокон 60 кгс/мм². Поліаміди мають низький коефіцієнт тертя ($f < 0,05$) і тривалий час можуть працювати при терті. Поліаміди ударноміцні і здатні поглинати вібрацію, стійкі до лугів, бензину, спирту, стійкі в тропічних умовах. До недоліків поліамідів відноситься деяка гігроскопічність і схильність до старіння внаслідок окислення.

Термопласти з наповнювачем складаються з полімерної матриці, наповненої армуючими компонентами (скляне волокно, азбест, органічні волокна і тканини). Наповнювачі утворюють в полімері несучий каркас і цим зміцнюють матеріал. У промисловості широко застосовуються поліаміди і полікарбонат, які наповнені дрібнорубленим скловолокном. Вміст (% по масі) наповнюючого волокна істотно впливає на механічні властивості наповнених полімерів (рис. 3). Такі матеріали володіють підвищеною міцністю, тепло- і зносостійкістю, меншою повзучістю порівняно з ненаповненими полімерами. Інтервал робочих температур становить - 60 ... + 150 °C. З них виготовляють підшипники, зубчаті колеса, труби, вентилі, ємності для агресивних середовищ.

З поліамідів виготовляють шестерні, втулки, підшипники, болти, гайки, шківни, деталі ткацьких верстатів, маслобензопроводи, ущільнювачі гідросистем, колеса відцентрових насосів, турбін, турбобурів, буксирні канати і т. д. Поліаміди використовують в електротехнічній промисловості, медицині і як антифрикційні

покриття металів. Хімічний склад та фізико-механічні властивості термопластичних пластмас наведені у табл. 12.60.

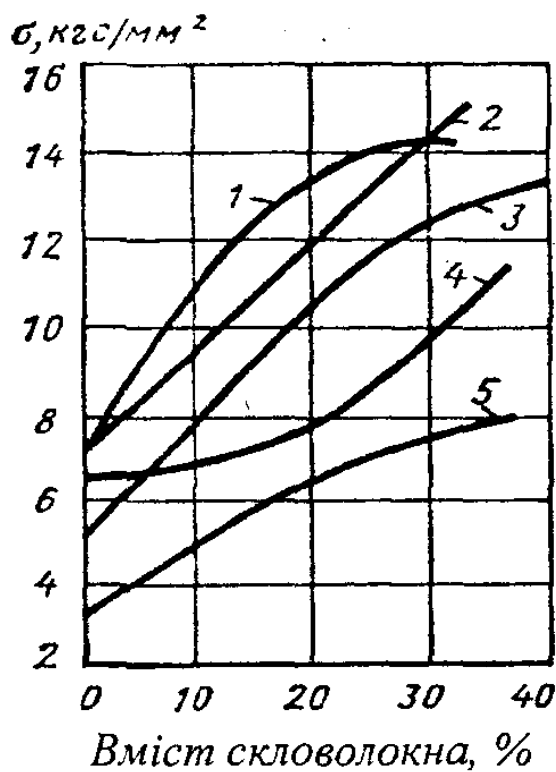


Рис. 12.143. Залежність міцності при розтягу від вмісту скловолокна (% по масі) для термопластичних скловолокнитів:

1 - полікарбонат; 2-поліамід; 3-сополімер стиролу, акрилонитрилу та бутадієну;
4 - полістирол; 5 - поліпропілен

Термореактивні пластмаси. В термореактивних пластмасах в якості зв'язуючих речовин застосовують термореактивні смоли, в які іноді вводять пластифікатори, прискорювачі або уповільнювачі та розчинники. Основними вимогами до зв'язуючих речовин є висока клеюча здатність (адгезія), висока теплостійкість, хімічна стійкість і електроізоляційні властивості, простота технологічної переробки, невелика усадка і відсутність токсичності.

Для виробництва пластмас широко використовують феноло-формальдегідні ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ (фенол) + CH_2O (формальдегід) = $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$ + фенол = ... + формальдегід = ... і так далі) смоли. При 7 молях фенолу та 8 молях формальдегіду в присутні соляної кислоти утворюються термопластичні смоли (полімер лінійного структури).

При 7 молях фенолу та 8 молях формальдегіду в присутні соляної кислоти утворюються термопластичні смоли (полімер

Таблиця 12.60. Назва, хімічний склад та фізико-механічні властивості термопластичних пластмас.

Назва	Наповнювач	Зв'язуюч	Питома вага, г/см ³	Робоча температура, °C	Міцність при, Па		
					розтягу	стисканні	згину
Поліетілен	(-CH ₂ -CH ₂ -) _n ,	Синтетичні смоли, ефір целюлози (продукт реакції целюлози з оцтовим ангідридом -(CH ₃ CO ₂)O).	0,918-0,96	-70...+125	8.4...45	12,5...36	12...38
Поліпропілен	(-CH ₃ -CH-CH ₂ -) _n		0,9-0,92	-15...+150	25...30	60...65	70...80
Полістірол	(-CH ₂ -CH-C ₆ H ₅ -) _n		1,05-1,2	-20...+80	35...40	100...105	50...100
Фторопласт	(-CF ₂ -CF ₂ -) _n		2,15-2,35	-269...+250	14...35	20...25	11...14
Вініпласт	Не пластифікований твердий полівінілхлорид (-CH ₂ -CH-Cl-) _n	Капрон (-NH-(CH ₂) ₅ -CO-) _n . Нейлон (-NH-(CH ₂) ₄ -CO-) _n .	1,4	-40...+80	40...60	80...100	80...120
Поліаміди	Капрон (-NH-(CH ₂) ₅ -CO-) _n . Нейлон (-NH-(CH ₂) ₄ -CO-) _n .		1,16	-60...+110	50...100	70...100	90...100
Органічне скло	Складної ефір (продукт взаємодії акрилової (CH ₂ =CH-COOH) і метакрилової кислот (CH ₂ =C(CH ₃)-COOH) та спиртів. Основа спирту приєднується до кислот а гідроксильні групи формують воду		1,2	-60...+60	70	85	99

лінійної структури). При 6 молях фенолу та 7 молях формальдегіду в присутні аміачної води утворюються термореактивні смоли (полімер трьохмерної (просторової) структури)., кремнійорганічні, епоксидні смоли, неграничні поліефіри і їх різні модифікації. Більш високою адгезією до наповнювача володіють епоксидні зв'язуючі речовини, які дозволяють отримувати армовані пластики з високою механічною міцністю. Теплостійкість склопластиків при тривалому нагріві становить: на кремнійорганічному зв'язуючому від 260 до 370 °С, на фенолоформальдегідному зв'язуючому до 260°С, на епоксидному зв'язуючому до 200°С, на неграничному поліефірному зв'язуючому до 200°С і на поліамідному зв'язуючому 280...350°С.

Важливою властивістю неграничних поліефірів і епоксидних смол є їх здатність до затвердіння не тільки при підвищеній, але і при кімнатній температурі без виділення побічних продуктів з мінімальною усадкою, що дозволяє отримувати великогабаритні вироби.

Волокнисті пластмаси.

Азбоволокніти наповнювачем азбесту ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) мають волокнистий мінерал, що розщеплюється на тонке волокно ($d = 0,5$ мкм). Зв'язуючим матеріалом служить фенолформальдегідна смола. Перевагою азбоволокнітів є підвищена теплостійкість (понад 200°С), удароміцність, стійкість до кислих середовищ і високі фрикційні властивості.

Азбоволокніти використовують як матеріал для гальмівних пристроїв (колодки, накладки, диски підймальних кранів, вагонів, автомобілів, екскаваторів і інш.). З фаоліту (різновид азбоволокнітів) отримують кислототривкі апарати, ванни, труби.

Скловолокніти - це композиція, що складається із зв'язуючого - синтетичної смоли і скловолокнистого наповнювача. Скловолокно отримують продавлюванням розплавленої скломаси через філ'єри (отвори в дні електropечі). Як наповнювач застосовують скловолокно або коротке волокно. Міцність скловолокна різко зростає із зменшенням його діаметру.

Властивості скловолокна залежать також від вмісту в ньому лугу. До термотривких відносяться такі волокна – кварцове та кремнеземне (SiO_2), алюмосилікатне ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($t_{\text{пл}} = 1650 - 1700^\circ\text{C}$). Скловолокно не горить, стійке до дії ультрафіолетових променів, хімічно стійке.

Скловолокніти як наповнювач містять коротке скловолокно. Це дозволяє пресувати деталі складної форми, з металевою арматурою. Матеріал має ізотропні характеристики міцності, набагато вищі, ніж у преспорошків і волокнитів. Застосовують їх для виготовлення

силових електротехнічних деталей, деталей в машинобудуванні для великогабаритних виробів простої форми (кузови автомашин, човнів, корпуси приладів і інш.).

Шарові (слоїсті) пластмаси. Шаруваті пластмаси є силовим конструкційним матеріалом. Матеріали випускаються у вигляді листів, плит, труб, заготовок, з яких механічною обробкою отримують різні деталі.

Гетинакс отримують на основі модифікованих фенольних ($C_6H_5(OH)$) аніліноформальдегідних ($C_6H_5NH_2$ (анілін) + CH_2O (формальдегід)), карбомідних смол ($H_2N-CO-NH_2$) і різних сортів паперу (целюлоза- $C_6H_{10}O_5$)₄₀₀₀₀. За призначенням гетинакс поділяють на електротехнічний (для панелей, щитків) і декоративний, який може мати різні кольори і текстуру (імітує породи дерева). Пластик можна застосовувати при температурі 120...140°C. Він стійкий до дії хімікатів, розчинників, харчових продуктів; використовується для внутрішнього облицювання пасажирських кабін літаків, залізничних вагонів, кают суден, в будівництві.

Текстоліт (зв'язуюче - термореактивні смоли, наповнювач - бавовняні тканини). Серед слоїстих пластиків текстоліт володіє найбільшою здатністю поглинати вібраційні навантаження, чинити опір розколюванню. В залежності від призначення текстоліти ділять на конструкційні (ПТК, ПТ, ПТМ), електротехнічні, графітізовані, гнучкі, прокладочні. Текстоліт як конструкційний матеріал застосовується для зубчатих коліс. Такі передачі працюють безшумно при частоті обертання до 30000 об/хв. Текстолітові вкладиші підшипників служать в 10... 15 раз довше бронзових. Однак робоча температура текстолітових підшипників невисока (80...90°C). Вони застосовуються в прокатних станах, відцентрових насосах, турбінах і інш.

Деревослоїсті пластики (ДСП) складаються з тонких листів деревного шпону, просочених крезольноформальдегідними ($CH_3C_6H_4OH$ (крезол) + CH_2O (формальдегід)) смолами і спресованих у вигляді листів і плит. Деревослоїсті пластики мають високі фізико-механічні властивості, низький коефіцієнт тертя і з успіхом замінюють текстоліт, а також кольорові метали і сплави. Підшипники з ДСП не утворюють задирів на поверхні металевого валу (коефіцієнт тертя $f = 0,004 - 0,2$) в залежності від змащення). Недоліком ДСП є чутливість до вологи (рис. 12.144). З ДСП виготовляють шківів, втулки, повзуни лісопильних рам, корпуси насосів, підшипники, деталі автомобілів, залізничних вагонів, човнів, деталі текстильних машин, матриці для витягування і штампування.

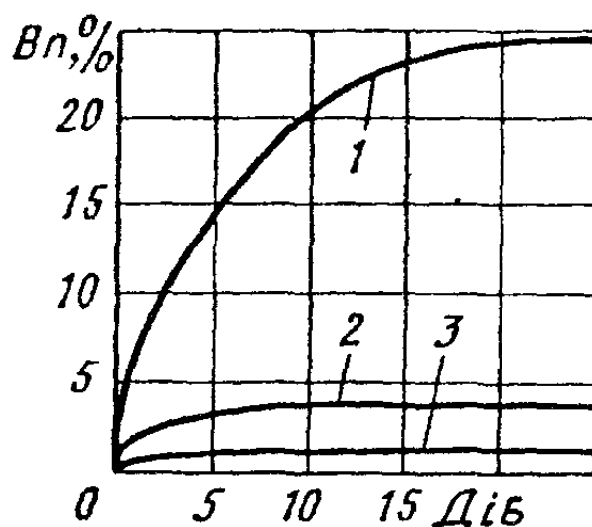


Рис. 12.144. Водопоглинення (Вп) шарових (слоїстих) пластиків:
1 - деревошаровий, 2 - текстоліт, 3 – склопластик.

Азботекстоліт містить 38...43% зв'язуючого. Азботекстоліт є конструкційним, фрикційним і термоізоляційним матеріалом. Найбільшою теплостійкістю володіє матеріал на кремнійорганічному зв'язуючому (300° С). З азботекстоліту виготовляють лопатки ротаційних бензонасосів, фрикційні диски, гальмівні колодки (без змащення $f = 0,3...0,38$, з мастилом $f = 0,05...0,07$). Азботекстоліт короткочасно витримує високі температури і застосовується як теплозахисний і теплоізоляційний матеріал (протягом 1...4 год. витримує температуру 250...500°С і короткочасно 800 °С і вище).

Склотекстоліт на фенолформальдегідному зв'язуючому недостатньо вібраційно-міцний, але в порівнянні із звичайним текстолітом він більш теплостійкий і має більш високі електроізоляційні властивості. Склотекстоліти на основі кремнійорганічних смол (СТК, СК-9Ф, СК-9А) мають відносно невисоку механічну міцність, але відрізняються високою теплостійкістю і морозостійкістю, володіють стійкістю до окислювачів і інших хімічно активних реагентів, не викликають корозії металів. Епоксидні зв'язуючі ($-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$) (ЗД-8, ЗД-10) забезпечують склотекстолітам високі механічні властивості і дозволяють виготовляти з них великогабаритні деталі. Склотекстоліти на основі ненасичених поліефірних (ефір-продукт взаємодії кислот та спиртів) смол (ПН-1) також не вимагають високого тиску при пресуванні і застосовуються для виготовлення великогабаритних деталей. Фізико-механічні властивості термореактивних пластмас та склотекстолітів наведені в табл. 12.61.

Таблиця 12.61. Назва, хімічний склад та фізико-механічні властивості термореактивних пластмас.

Назва	Наповнювач	Зв'язуюч	Питома вага, г/см ³	Робоча температура, °C	Міцність при, МПа		
					розтягу	стисканні	згину
Азбоволокніт	Азбестове волокно ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Фенолформальдегідна смола ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{фенол}) + \text{CH}_2\text{O}(\text{формальдегід}) = \text{C}_6\text{H}_5-(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH} + \text{фенол} = \dots + \text{формальдегід} = \dots$ і так далі)	1,95	200	-	110	70
Скловолокніт	Скляне волокно (кварцове та кремнеземне (SiO_2) або алюмосилікатне ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$))	Епоксидні ($-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$) смоли	1,7...1,9	280	80...500	130	120...250
Текстоліт	Бавовняні (хлопок) тканини	Фенолформальдегідна або епоксидна ($-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$) смоли	1,3...1,4	125	65...100	120...150	120...160
Деревослоїсті пластики ДСП	Листи деревного шпону	Крезол ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) формальдегідні (CH_2O) смоли	1,3...1,4	140...200	130...300	100...180	140...280
Склотекстоліт	Кремнійорганічні смоли	Фенолформальдегід	1,6...1,9	200...300	250...600	210...260	150...420

Особливістю склопластиків є неоднорідність механічних властивостей, зумовлених різними причинами: складом, структурою, технологією виготовлення. Склопластики можуть працювати тривалий час при температурах 200...400°C, однак короткочасно - протягом кількох десятків секунд склопластики витримують кілька тисяч градусів. При дії високих температур поверхневі шари матеріалу вигорають. Теплопровідність пластиків в сотні разів менша, ніж металів, тому при короткочасній дії високої температури внутрішні шари матеріалу нагріваються до 200...350°C і зберігають міцність. Особливість поведінки склопластиків в умовах високих температур є їх перевагою над іншими конструкційними матеріалами (жароміцними сплавами) і дозволяє застосовувати як конструкційний і теплоізоляційний матеріал. Склопластики є конструкційним матеріалом, який використовується для силових виробів в різних галузях техніки (несучі деталі літаків, кузови і кабіни автомашин, автоцистерни, залізничні вагони, корпуси човнів, судів). З склопластиків виготовляють корпуси машин, кожухи, захисні огорожі, вентиляційні труби, бачки, рукоятки, контейнери і інше.

Газонаповнені пластмаси - це гетерогенні дисперсні системи, складаються з твердої і газоподібної фаз. Така структура пластмас зумовлює загальні властивості, а саме - надзвичайно малу масу і високі теплозвукоізоляційні характеристики. В залежності від фізичної структури газонаповнені пластмаси ділять на дві групи: *пінопласти* – матеріали з ячеїстою структурою, в яких газоподібні наповнювачі ізолювані один від одного і від навколишнього середовища тонкими шарами полімерного зв'язуючого; *поропласти* - губчасті матеріали з відкритою пористою структурою, внаслідок чого присутні в них газоподібні включення вільно контактують один з одним і з навколишньою атмосферою.

Полімерні зв'язуючі можуть бути як термореактивними, так і термопластичними. Для термопластичних пінопластів найбільш небезпечні температури, близькі до температури текучості, коли значно знижується міцність матеріалу і надмірний тиск газу всередині може зруйнувати пінопласт. Для отримання еластичних матеріалів вводяться пластифікатори.

Пінопласти отримали найбільш широке застосування. Об'ємна маса пінопластів становить від 0,02 до 0,2 г/см³. Замкнено-ячеїста структура забезпечує хорошу плавучість і високі теплоізоляційні властивості. Механічна міцність пінопластів невисока і залежить від густини матеріалу. Найбільш поширеними термопластичними

пінопластами є пінополістирол (ПС) і пінополівінілхлорид (ПХВ), які можуть використовуватися при температурах $\pm 60^{\circ}\text{C}$.

Термореактивні пінопласти на основі фенолоформальдегідної смоли (ФФ) і фенолокаучукові (ФК- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{фенол})+(\text{C}_5\text{H}_8)_{1000-3000}$ (каучук) працюють до температур $120\ldots 160^{\circ}\text{C}$. Введення до їх складу алюмінієвої пудри підвищує робочу температуру пінопласту до $200\ldots 250^{\circ}\text{C}$. Самопінящимися матеріалами є пінополіуретан (ПУ) ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) і пінополієпоксид ($-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$), що відрізняються хімічною стійкістю, високими електроізоляційними властивостями, низьким водопоглинанням. Фізико-механічні властивості газонаповнених пластмас наведено в таблиці 26.3.

Пінопласти застосовують для теплоізоляції кабін, контейнерів, приладів, холодильників, рефрижераторів, труб і т.п. Пінополіуретани і пінополієпоксиди використовуються для заливки деталей електронної апаратури.

Пінопласти отримали широке застосування в будівництві і при виробництві виробів, що не тонуть. Пінопласт, як легкий заповнювач, підвищує питому міцність, жорсткість і вібростійкість силових елементів конструкцій. Він використовується в авіабудівництві, суднобудуванні, на залізничному транспорті і т. д. М'які і еластичні пінопласти (типу поролону) застосовують для амортизаторів, м'яких сидінь, губок. *Поропласти* - це газонаповнені пластмаси з порами. Їх питома вага від $25\ldots 60$ до $0.13\ldots 0.5 \text{ г/см}^3$. Еластичні поропласти випускають на основі складного полієфіру (ППУ-Е). На основі полівінілформалей випускають поропласт ТПВФ, що має водопоглинання $400 - 700 \%$ за 2 години.

Таблиця 12.62. Назва, хімічний склад та фізико-механічні властивості газонаповнених пластмас

Назва	Хімічна формула наповнювача	Питома вага, г/см^3	Робоча температура, $^{\circ}\text{C}$	Міцність при, МПа		
				розтягу	стисканні	згину
Пінополістирол (ПС-1)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_n$	$0,1\ldots 0,2$	$-60\ldots +65$	$22\ldots 42$	$1\ldots 27$	-
Пінополівініл (ПХВ-1)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl})_n$	$0,06\ldots 0,13$	$-60\ldots +60$	$1,5\ldots 3,5$	$0,23\ldots 1$	$1,5\ldots 4$
Пінополіуретан (ПУ-101Т)	$(-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-)$	$0,2$	$-60\ldots +200$	$2,8$	$3,3\ldots 3,4$	-
Пінополієпоксид (ПЄ-7)	$(-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-)$	$0,023\ldots 0,05$	$-60\ldots +100$	-	$0,06\ldots 0,18$	$0,04\ldots 0,7$

Глава 13. ГУМА

13.1. Загальні положення

Гумою називається продукт спеціальної обробки (вулканізації) суміші каучуку і сірки з різними добавками.

Гума як технічний матеріал відрізняється від інших матеріалів високою еластичністю, яка властива каучуку - головному вихідному компоненту гуми. Вона здатна до дуже великих деформацій (відносне видовження досягає 1000 %), які майже повністю зворотні. При кімнатній температурі гума знаходиться у високо еластичному стані і її еластичні властивості зберігаються в широкому діапазоні температур.

Модуль пружності гуми знаходиться в межах $0,1-1 \text{ кгс/мм}^2$ (1...10 МПа). Він в тисячі і десятки тисяч разів менший, ніж для інших матеріалів. Особливістю гуми є її мале стискання (для інженерних розрахунків гуму вважають не стискуваною); коефіцієнт Пуассона рівний 0,4 ... 0,5, тоді як для металу ця величина становить 0,25...0,30. Іншою особливістю гуми як технічного матеріалу є релаксаційний-характер деформації. При кімнатній температурі час релаксації може становити 10...4 секунд і більше.

При роботі гуми в умовах багаторазових механічних напружень частина енергії, що поглинається виробом, втрачається на внутрішнє тертя (в самому каучуку та між молекулами каучуку і частинками добавок). Це тертя перетворюється в теплоту і є причиною гістерезисних втрат. При експлуатації товстостінних деталей (наприклад, шин), внаслідок низької теплопровідності матеріалу, наростання температури в масі гуми знижує її роботоздатність.

Для гумових виробів характерні висока стійкість до стирання, газо- і водонепроникність, хімічна стійкість, електроізоляційні властивості і невелика питома вага.

Сукупність технічних властивостей гумових матеріалів дозволяє застосовувати їх для амортизації і демпфування, ущільнення і герметизації в умовах повітряних і рідких середовищ, хімічного захисту деталей машин, різних трубопроводів (шлангів), для покриттів і камер коліс літаків, автотранспорту і т. д. Номенклатура гумових виробів нараховує понад 40000 найменувань.

За призначенням в машинобудуванні гумові деталі поділяють на такі групи: ущільнювачі; вібро- і звукоізолятори; протиударні; силові (шестерні, корпуси насосів, муфти, шарніри); антифрикційні; фрикційні деталі і інструмент; несилові і захисні; декоративні.

13.2. Склад і класифікація гум

Основою гуми є каучук натуральний (НК-) або синтетичний (СК), який визначає основні властивості гумового матеріалу. Для покращення фізико-механічних властивостей до каучуку вводяться різні добавки (інградієнти).

- *вулканізуючі речовини* (агенти) беруть участь в утворенні просторовосітчастої структури вулканізата. Вулканізуючими речовинами є сірка і селен, для деякого каучуку – перекиси (H_2O_2). Для гуми електротехнічного призначення замість елементарної сірки (яка взаємодіє з міддю) застосовують органічні сірчисті сполуки - *тиурам* (тиурамої гуми).

Прискорювачі процесу вулканізації: полісульфіди, оксиди свинцю, магнію та інші впливають як на режим вулканізації, так і на фізико-механічні властивості вулканізаторів. Прискорювачі виявляють найбільшу активність в присутності оксидів деяких металів (цинку та ін.), які в складі гумової суміші називають активаторами.

Протистарники (антиоксиданти) сповільнюють процес старіння гуми, який веде до погіршення її експлуатаційних властивостей. Існують речовини, що уповільнюють старіння хімічної і фізичної дії. Дія перших полягає в тому, що вони затримують окислення каучуку внаслідок окислення їх самих або за рахунок руйнування перекисей каучуку, що утворюються (застосовуються альдоль, неозон Д та ін.). Фізичні протистарники (парафін, віск) утворюють поверхневі захисні плівки.

Розм'якшувачі (пластифікатори) полегшують переробку гумової суміші, збільшують еластичні властивості каучуку, підвищують морозостійкість гуми. Як розм'якшувачі у гуму вводять парафін, вазелін, стеаринову кислоту, бітуми, дибутилфталат, рослинні масла. Кількість розм'якшувачів складає 8...30% від маси каучуку.

Наповнювачі за впливом на каучук поділяють на активні (посилиючі) і неактивні (інертні). Активні наповнювачі (вуглецева сажа і біла сажа, кремнієва кислота, оксид цинку та ін.) підвищують механічні властивості гум: міцність, опір стиранню, твердість. Неактивні наповнювачі (крейда, тальк, барит) вводяться для здешевлення вартості гуми.

Часто до складу гумової суміші вводять регенерат - продукт переробки старих гумових виробів і відходів гумового виробництва. Крім зниження вартості регенерат підвищує якість гуми, знижуючи її схильність до старіння.

Барвники мінеральні або органічні вводять для забарвлення гум. Деякі фарбуючі речовини (білі, жовті, зелені) поглинають

короткохвильову частину сонячного спектру і цим захищають гуму від світлового старіння.

Будь-який каучук є неграничним високо полімерним з'єднанням з подвійним хімічним зв'язком між атомами вуглецю в елементарних ланках макромолекули. Структура макромолекул лінійна або слабо розгалужена і складається з окремих ланок. Така форма молекул є причиною високої еластичності каучуку.

За призначенням гуми поділяють на гуми загального призначення і гуми спеціального призначення (спеціальні).

Гуми загального призначення

До групи гум загального призначення відносять наступні вулканізати каучуку:

НК - *натуральний каучук*, є полімером ізопрену $(C_5H_8)_n$. Він розчиняється в жирних і ароматичних розчинниках (бензині, бензолі, хлороформі, сірковуглеці та ін.), утворюючи в'язкі розчини, які використовують як клеї. При нагріванні до температури вище 80...100 °С каучук стає пластичним і при 200°С починає розкладатися. При температурі -70°С *натуральний каучук* стає крихким. Звичайно *натуральний каучук* аморфний. Однак, при тривалому зберіганні можлива його кристалізація. Кристалічна фаза виникає також при розтягуванні каучуку, що значно збільшує його міцність. Для отримання гуми *натуральний каучук* вулканізують сіркою. Гуми на основі *натурального каучуку* відрізняються високою еластичністю, міцністю, водо- і газонепроникністю, високими електроізоляційними властивостями.

СКБ - *синтетичний каучук бутадієновий* (дивінільний), отримують за методом С. В. Лебедева. Формула полібутадієну $(C_4H_6)_n$. Він є некристалічним каучуком і має низьку межу міцності при розтягуванні. В гуму на його основі необхідно вводити посилюючі наповнювачі (сажу, оксид цинку та ін.). Морозостійкість СКБ невисока (-40 ... - 45°С). Він набухає в тих же розчинниках, що і *натуральний каучук*.

СКС - *бутадієностирольний каучук*, отримують при спільній полімеризації бутадієну $(C_4H_6)_n$ і стиролу $(CH_2 = CH - C_6H_5)$. Залежно від вмісту стиролу каучук випускають кількох марок: СКС-10, СКС-30, СКС-50. Властивості каучуку залежать від вмісту стирольних ланок. Чим більше стиролу, тим вища його міцність, але нижча морозостійкість.

З найбільш поширеного каучуку СКС-30 отримують гуми з високим опором старінню, які добре працюють в умовах циклічних деформацій. За газонепроникністю і діелектричними властивостями

вони рівноцінні гумах на основі НК. Каучук СКС-10 можна використовувати при низьких температурах $-74...-77\text{ }^{\circ}\text{C}$.

СКИ - синтетичний каучук ізопренів, продукт полімеризації ізопрену C_5H_8 . Отримання СКИ стало можливим в зв'язку із використанням нових видів каталізаторів (наприклад, літію). За будовою, хімічними і фізико-механічними властивостями СКИ близький до натурального каучуку. В промисловості випускають: каучук СКИ-3, СКИ-ЗП, найбільш близький за властивостями до *натурального каучуку*; каучук СКИ-ЗД призначений для електроізоляційних гум; СКИ-ЗВ - для вакуумної техніки.

Гуми загального призначення можуть працювати в середовищі води, повітря, неконцентрованих розчинів кислот і лугів. Інтервал робочих температур становить від $-35...-50$ до $+80... 130\text{ }^{\circ}\text{C}$. З таких гум виготовляють шини, паси, рукави, транспортні стрічки, ізоляцію кабелів, різні гумотехнічні вироби.

Гуми спеціального призначення. Спеціальні гуми поділяють на: маслобензостійкі, теплостійкі, світлоозоностійкі, зносостійкі, електротехнічні, стійкі до гідравлічних рідин.

Маслобензостійкі гуми отримують на основі каучуку хлоропренового ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}$ -наїрит), СКН ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ -*бутадієннітрильний каучук*) і тіоколу ($\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$).

Наїрит ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}$) є хлоропреновим каучуком. Вулканізація може проводитися термообробкою, навіть без сірки, оскільки під дією температури каучук переходить в термостабільний стан. Гуми на основі наїриту мають високу еластичність, вібростійкість, озоностійкість. Вони стійкі до дії палива і мастил, чинять опір тепловому старінню. Окислення - каучуку сповільнюється екрануючою дією хлору на подвійні зв'язки. За термостійкістю і морозостійкістю ($-35...-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) вони поступаються як натуральний каучук, так і іншим синтетичним каучукам. Електроізоляційні властивості гуми на основі полярного наїриту нижчі, ніж гуми на основі неполярного каучуку.

СКН - ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ -*бутадієннітрильний каучук*), продукт спільної полімеризації бутадієну з нітрилом акрилової кислоти.

В залежності від складу каучук випускають таких марок: СКН-18, СКН-26, СКН-40. Присутність в молекулах каучуку групи СМ надає йому полярних властивостей. Чим вища полярність каучуку, тим вищі його механічні і хімічні властивості і тим нижча морозостійкість (наприклад, СКН-18 від -50 до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, СКН-40 від -26 до $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Вулканізують СКН за допомогою сірки. Гуми на основі СКН мають високу міцність ($\sigma_{\text{в}} = 3,5\text{ кгс/мм}^2$ (35 МПа)), добре чинять опір

стиранню, але за еластичністю поступаються гумах на основі натурального каучуку, перевершують їх по стійкості до старіння і дією розбавлених кислот і лугів. Маслобензостійкі гуми працюють в середовищі бензину, палива, мастил в інтервалі температур від - 30 ... -50 °С до 100... 130 °С. Гуми на основі СКН застосовують для виробництва пасів, транспортних стрічок, рукавів, маслобензостійких гумових деталей (ущільнюючі прокладки, манжети тощо).

Тіокол ($\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$). Механічні властивості гуми на основі тіоколу невисокі. Еластичність гум зберігається при температурі -40...-60°С. Теплостійкість не перевищує 60...70°С.

Морозостійкими є гуми на основі каучуку, що мають низькі температури склування. Наприклад, гуми на основі СКС-10 і СКД можуть працювати при температурі до - 60 °С; НК, СКБ, СКС - 30 °С, СКН до - 50°С; СКТ нижче - 75°С.

Світлоозоностійкі гуми виробляють на основі насиченого каучуку-фтормісткі СКФ і етиленпропиленові СКЕП.

СКЕП - сополімер етилену з пропиленом, є білою каучукоподібною масою, яка має високу міцність і еластичність, стійка до теплового старіння, має високі діелектричні властивості. Гуми на основі фторкаучуків і етиленпропілену стійкі до дії сильних окислювачів (HNO_3 , H_2O_2 та ін.), застосовуються для ущільнюючих виробів, діафрагм, гнучких шлангів і т. д. Вироби з них не руйнуються при роботі в атмосферних умовах протягом кількох років.

Зносостійкі гуми отримують на основі поліуретанових каучуків SKU- $(\text{CH}_2)_n\text{N}_2\text{C}_2\text{O}_2+(\text{CH}_2)_n(\text{OH})_2$. Поліуретановий каучук має високу міцність, еластичність, опір стиранню, маслобензостійкість. В структурі каучуку немає ненасичених зв'язків, тому він стійкий до кисню і озону, його газонепроникність в 10...20 разів вища за натуральним каучуком. Робочі температури гум на його основі складають від -30 до +130 °С. Гуми на основі SKU застосовують для автомобільних шин, транспортних стрічок, обкладання труб і жолобів для транспортування абразивних матеріалів, взуття тощо.

13.3. Властивості гум

За властивостями каучук нагадує термопластичні полімери. Наявність у молекулах каучуку неграничних зв'язків дозволяє переводити його в термостабільний стан. *Процес хімічної взаємодії каучуку з сіркою називається вулканізацією.*

Залежно від кількості сірки, що вводиться в гуму, виходить різна частота сітки полімеру. При введенні 1...5% сірки утворюється рідка сітка, і гума виходить високо еластичною, м'якою. Із

збільшенням процентного вмісту сірки сітчаста структура стає все більш частою, гума більш твердою. При максимально можливому (приблизно 30%) насиченні каучуку сіркою утворюється твердий матеріал, що має назву ебоніт. Залежність типу отриманої гуми від кількості сірки наведена на рис 13.145.

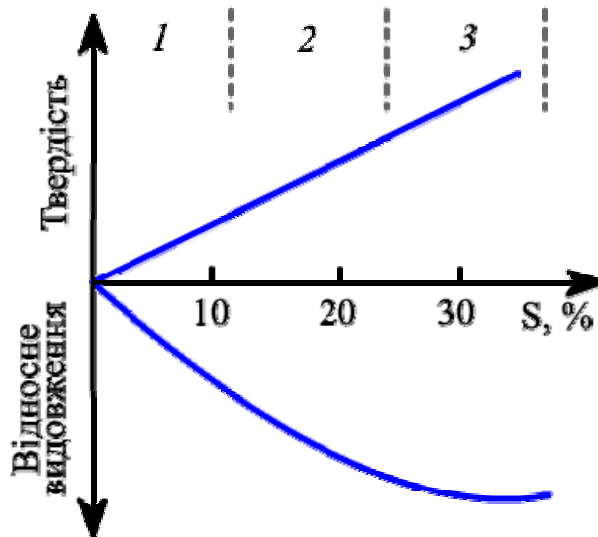


Рис. 13.145. Залежність типу отримуваних гум від кількості сірки 1 - гума; 2 - пів ебоніт; 3 - ебоніт

При вулканізації змінюється молекулярна структура полімеру (утворюється просторова сітка), що веде до зміни його фізико-механічних властивостей: різко зростає міцність на розтяг і еластичність каучуку, а пластичність майже повністю зникає (наприклад, натуральний каучук має $\sigma_b = 0,10 \dots 0,15 \text{ кгс/мм}^2$ (1...1,5 МПа), після вулканізації $\sigma_b = 3,5 \text{ кгс/мм}^2$ (35 МПа)). Крім того, збільшується твердість і опір зношуванню.

Більшість каучуків розчинні в розчинниках, а гуми тільки набухають в них, але більш стійкі до хімікатів. Гуми мають вищу теплостійкість (натуральний каучук розм'якшується при температурі 90 °С, а гума працює при температурі понад 100 °С).

На зміну властивостей гуми впливає взаємодія каучуку з киснем. Зміна фізико-механічних властивостей каучуків при вулканізації показана на рис.132.146.

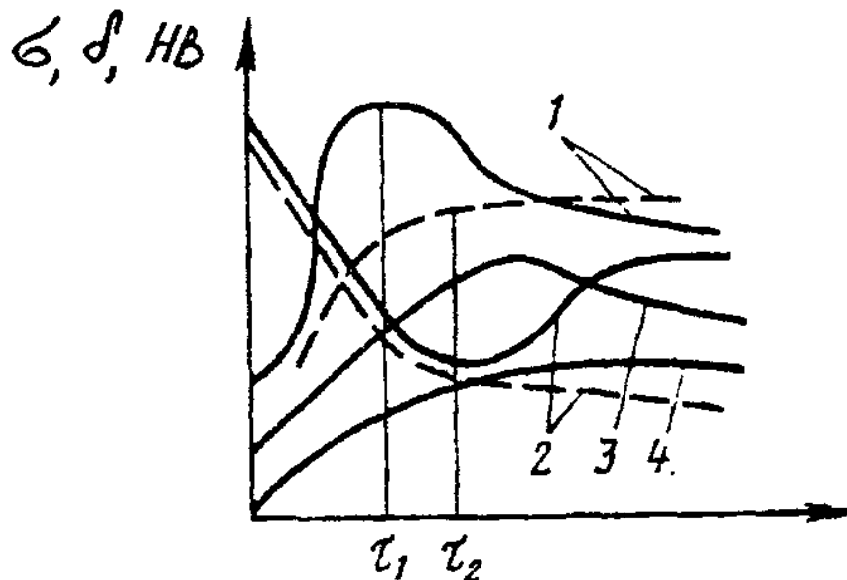


Рис. 13.146. Зміна фізико-механічних властивостей каучуків в процесі вулканізації.

— натуральний каучук; - - - синтетичний бутадієновий каучук;
1 - міцність; 2 - відносне видовження; 3 - еластичність; 4 - твердість

Як і пластмаси, гуми схильні до процесу *старіння*, яке спостерігається при зберіганні та експлуатації гумових виробів під впливом світла, тепла, кисня і озону. Старіння по-різному позначається на механічних властивостях гум. Температура і тривалість старіння звичайно сприяють зниженню міцності і підвищенню твердості різних гум (рис.13.147 і рис.13.148).



Рис. 12.147. Зміна твердості гум при термічному старінні (200 °C):
1- хлоропреновий каучук; 2,3- нітрильний каучук, 4- бутилкаучук;
5-силиконовий каучук; 6- натуральний каучук

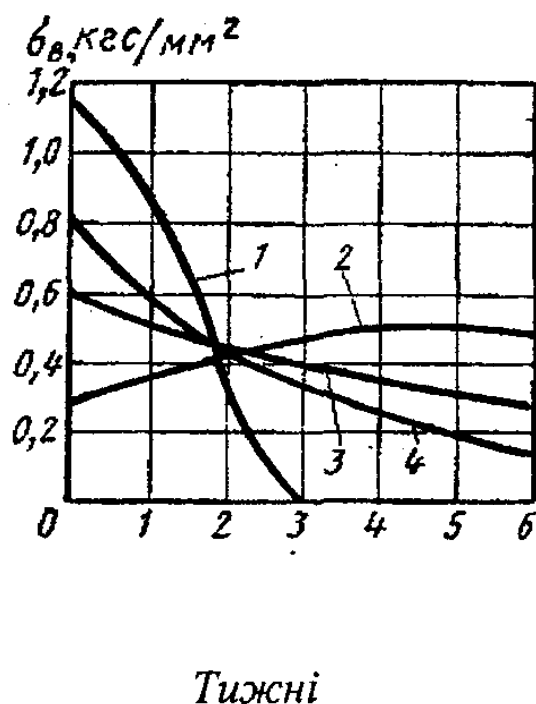


Рис. 13.148. Зміна міцності гум при термічному старінні (125 °C):
1 - хлоропрен; 2 - СКТ; 3 - бутилкаучук; 4 - СКН.

Фізико-механічні властивості різноманітних гум наведені в табл. 13.63.

13.4 Технологічні процеси виготовлення гумових виробів

Вперше в миру, в 1932 році, технологію штучного виготовлення каучуку відкрив радянський вчений С.В. Лебедев.

В даний час найбільше розповсюдження у виробництві шин і інших гумових виробів отримали поліізопреновий і бутадиєнстирольні каучуки. Сумісна полімеризація здійснюється у водному середовищі при температурі від 5 до 50°C в батареї послідовно сполучених між собою полімеризаторів. Приготована наперед суміш дивинила (бутадиєн (C_4H_6)) із стиолом змішується з водою і емульгатором (наприклад, каніфольне мило) в апараті попереднього емульгування. Готова емульсія разом з розчином ініціатора і регулятора безперервно закачується в перший по ходу полімеризатор. З 12 апаратів батареї завжди працюють 11. Кожний полімеризатор, виготовлений з біметала або покритий кислототривкою емаллю, місткістю 12-20 м³ забезпечений мішалкою (рис.13.149).

Таблиця 13.63. Фізико-механічні властивості каучуків та саженаповнених гум

Призначення	Каучук		Питома вага, г/см ³	Міцність, МПа	Відносне видовження, %	Залишкове видовження, %	Температура, °С	
	Тип	Назва та формула					робоча	крих-кості
Загального призначення	НК	натуральний каучук (C ₅ H ₈) _n	0,91-0,92	24-34	600-700	25-40	80-130	-40 -55
	СКБ	синтетичний каучук бутадієновий (C ₄ H ₆) _n	0,90 - 0,92	13-16	500-600	50-70	80-150	-42
	СКС	синтетичний каучук бутадієностирольний (C ₄ H ₆) _n + (CH ₂ = CH-C ₆ H ₅)	0,92-0,94	19-32	500-830	12-20	80-130	-48
	СКИ	синтетичний каучук ізопренів (C ₅ H ₈)	0,91-0,92	31,5	710-880	28	130	-58
Спеціального призначення								
Бензо масло стійкі	Найрит	хлоропеновий каучук- C ₅ H ₅ Cl	1,225	20-26,5	600-750	12	100-130	-34
	СКН	синтетичний каучук нітрильний- C ₃ H ₃ N ₂	0,94-0,986	22-33	450-700	15-30	100-130	-48
	Тіокол	Cl ₂ C ₂ H ₄	1,3-1,4	3,2-4,2	250-410	40-80	60-130	-40
Хімічностійкі	Бутіл-каучук	ізопрен (C ₅ H ₈) _n + ізобутілен (C ₄ H ₈)	0,92	16-24	650-800	30-45	до 130	-30 - 70
Теплостійкі	СКТ	Сілікооксанові-кремній органічні сполуки SiH ₂ O ₂ R ₂	1,7-2	3,5-8	360	4	250-316	-74
Зносостійкі	СКУ	синтетичний каучук уретановий (CH ₂) _n N ₂ C ₂ O ₂ +(CH ₂) _n (OH) ₂	-	21-60	350-550	2-28	130	-21-50

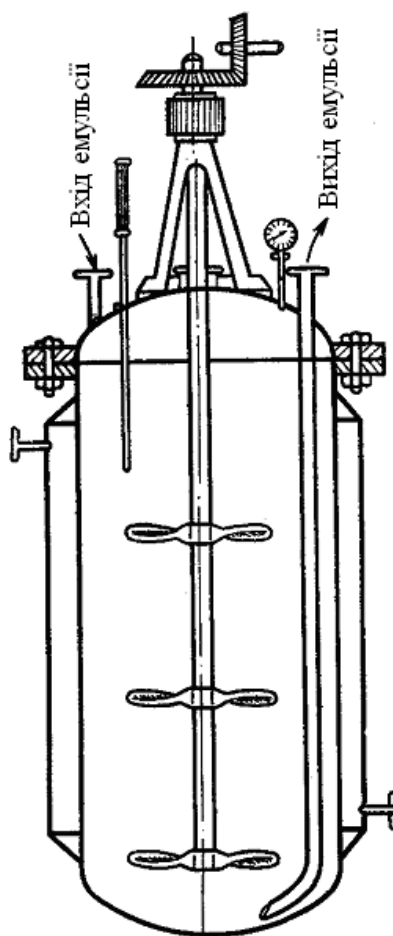


Рис. 13.149. Апарат для полімеризації в емульсії.

Мішалка може давати від 50 до 1450 об/хв. Полімеризатор має водяну сорочку, куди подається гаряча (під час пуску) або холодна вода (для відведення теплоти реакції). Процес здійснюється в режимі повного змішення і при безперервним перетіканні всієї суміші з добавкою регулятора через всю батарею полімеризаторів з такою швидкістю, що за час протікання полімеризується приблизно 58–60 % суміші вуглеводнів.

З отриманого латексу віддаляються не полімерізовані мономери, після чого латекс прямує на подальшу переробку. Для виділення каучуку до латексу додаються електроліти (NaCl або H_2SO_4 і H_2SO_4 і CH_3COOH). Скоагулеваний каучук поступає (рис. 13.150) на сталеву сітку, де відмивається, обезводнюється і формується у вигляді стрічок каучуку, які після сушки гарячим повітрям припудрюються тальком і згортаються в рулони.

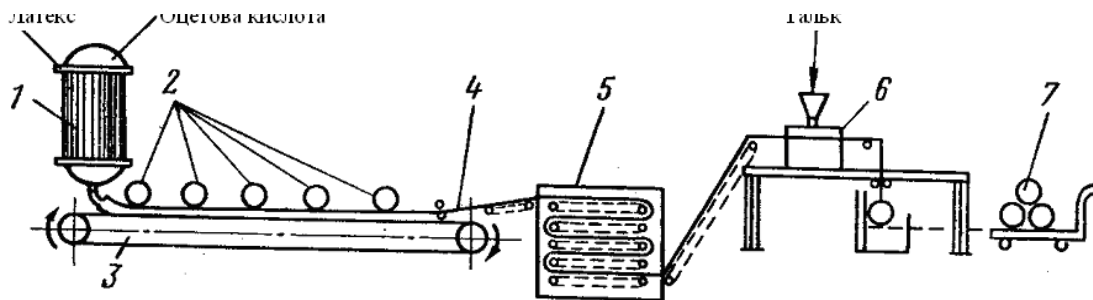


Рис. 13.150. Отримання каучуку з латексу на стрічковиливній машині:
1 - коагуляція; 2 - равнительні валки; 3 - нескінченна сітчаста стрічка;
4 - стрічка каучуку; 5 - сушарка; 6 - опудривание тальком; 7 - рулони каучуку

Бутадиєнстірольні каучуки розрізняються як за умов полімеризації, так і по співвідношенню мономерів в початковій суміші вуглеводнів. Так, полімеризація при низьких температурах (5°C або навіть нижче за нуль) дозволяє отримати "холодний або «низькотемпературний» каучук", що володіє більш високою молекулярною масою і даючи більш міцні гуми з кращою зносоустійкістю. Найбільш часто застосовується масове співвідношення бутадиєн/стирол = 70/30. При подальшому збільшенні вмісту стиrolу еластичність гуми зменшується. Застосовуються і інші види бутадиєнстірольних каучуків: маслонаповнені, саженаповнені і з добавками масла і сажі «сажемасляні». Для цього до штучного латексу додають у вигляді емульсії від 10 до 30% нафтових масел.

По сукупності своїх експлуатаційних і технологічних властивостей, особливо по динамічних і еластичних властивостях, в не-наповнених вулканізаторах СКИ практично рівноцінний натуральному каучуку, маючи міцність при розтягуванні в межах $270\text{--}300\text{ кг/см}^2$.

Технологічні процеси виготовлення гумових виробів.

Виробництво гумових виробів складається з трьох основних стадій: приготування сирової гумової суміші, формування виробу і його вулканізація. Головною складовою частиною, що визначає властивості майбутньої гуми, є каучук, до якого додаються вулканізуючі речовини, прискорювачі, пом'якшувальні засоби, протистарітелі, наповнювачі і інші з'єднання. В процесі вулканізації при підвищених температурі ($130\text{--}160^{\circ}\text{C}$) і тиску ($0,3\text{--}0,6\text{ МПа}$) сірка хімічно приєднується до лінійних молекул каучуку, «зшиваючи» їх в тривимірну структуру, утворюючи гуму.

Гума є продуктом вулканізації суміші, що містить каучук, наповнювачів, пластифікатори, активатори вулканізації, антиоксиданти і інші інгредієнти. Найважливішою властивістю гуми є її висока

пружність, тобто здібність до великих оборотних деформацій. До інших цінних спеціальних властивостей гуми, залежних, головним чином, від типу каучуку, відносяться тепло-, масло-, бензо-, морозостійкість, стійкість до дії агресивних середовищ і радіації, газо-непроникність, діелектричні властивості і ін. Механічні властивості гуми залежать від типу і особливостей будови вживаного каучуку, типу і дозування наповнювача і пластифікатора, характеру вулканізуючої групи і інших чинників.

Каучук є основою гуми. Розрізняють синтетичний і натуральний каучук. Натуральний каучук одержують з молочного соку каучконосних рослин. Синтетичний каучук – речовина, по властивостях близька до натурального, одержують шляхом синтезу простих органічних речовин, так званих каучукогенів (бутадиєн, стирол, хлоропрен, бутилен і ін.), і полімеризацією їх в каучукоподібний продукт. Сировиною для отримання каучукогенів служать нафтопродукти, природний газ, деревина і ін.

Гума підрозділяється на дві групи: загального призначення, вживана для виготовлення автомобільних шин, конвеєрних стрічок, приводних ременів, рукавів, виробів побутового призначення і т. д., і спеціального призначення, вживана для виготовлення виробів» які повинні володіти одним або декількома із згаданих вище спеціальних властивостей.

Процес виробництва виробів з гуми включає наступні операції: пластифікацію каучуку, приготування гумових сумішей, їх переробку в напівфабрикат і вироби, вулканізацію. Основні види переробки гумової суміші:

- каландрование (формування гумової суміші на многовальцових машинах-каландрах);

- шприцевание (безперервне видавлювання);

- формування (пресування, литво під тиском);

- прогумовування тканин.

Вулканізація є завершальною операцією при виготовленні гумових виробів. Вона може *бути гарячою* (процес проходить при 120...200°C) і *холодною* (виріб занурюють на короткий час в розчин хлористої сірки (SCl_2) в сірковуглеці (CS_2) або чотирьоххлористому вуглеці (CCl_4 -тетрахлорметан)). При холодній вулканізації до складу гумової суміші сірка не входить. Холодний спосіб вулканізації застосовують для тонкостінних виробів.

Вулканізація – складний фізико-хімічний процес, в результаті якого макромолекули каучуку утворюють певну просторову структуру. В наслідок вулканізації підвищуються міцність, твердість,

еластичність, тепло- і морозостійкість каучуку, знижується ступінь його набухання в органічних розчинниках.

Основна вулканізуюча речовина – сірка. Змінюючи її кількість у складі гумових сумішей, можна отримати гуму, що має різні ступені еластичності. При добавці 2...8 % сірки одержують м'яку гуму, при 12...20 % - напівтверду і при 25... 50 % - тверду гуму (ебоніт).

Для потреб сучасної техніки застосовують м'які, жорсткі (ебоніт), пористі і пастоподібні (для герметизації і ущільнення) гуми.

Розрахувати необхідне зусилля пресування $P_{\text{п}}$ можливо по формулі:

$$P_{\text{п}} = p \cdot S_{\text{пр}},$$

де p – тиск пресування (МПа) залежно від складу гумової суміші вибирається в межах 1... 2 МПа;

$S_{\text{пр}}$ – площа перетину пресування, перпендикулярного до напрямку додатку зусилля пресування, м^2

Розрахувати необхідний манометровий тиск $p_{\text{м}}$ по формулі:

$$p_{\text{м}} = p S_{\text{пр}} / S_{\text{пл}},$$

де $S_{\text{пл}}$ – площа поперечного перетину пресуючого плунжера, м^2 .

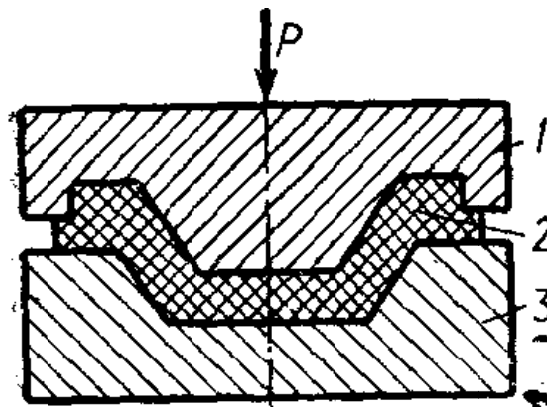


Рис. 13.151. Схема прямого пресування гумового виробу:
1– пуансон; 2 – виріб; 3 – матриця

Устаткування до вулканізації: прес гідравлічний (зусиллям 5...10 кН), прес-форма, терези технічні, електропіч з робочою температурою до 300 °С, гумові суміші певного складу. Наприклад, з вмістом сірки від 5 до 30 %.

Порядок вулканізації. Провести дозування зважуванням гумової суміші (сирої гуми з вулканізатором) певного складу. Підігріти прес-

форми в печі на 10...15 °С вище температури вулканізації (160 – 165 °С). Завантажити гумову суміш в нагріті прес-форми і провести пресування (рис. 13.151) з витримкою 20...30 с.

Зняти прес-форми з пресу, стиснути їх струбцинами (рис. 13.152) і помістити в піч, нагріту до 150 °С, для вулканізації протягом 40 мін.

Витягнути прес-форми з печі, звільнити від струбцин, витягнути вироби з прес-форм. Вироби з гуми різного складу випробувати на твердість.

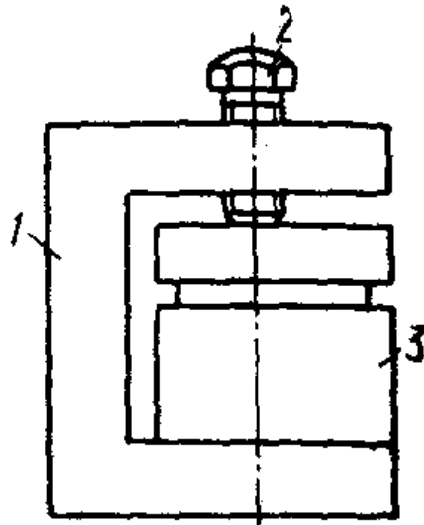


Рис. 13.152. Схема стиснення прес-форми при вулканізації:
1 - струбцина; 2 - притискний гвинт; 3 - прес-форма

Глава 14. ДЕРЕВИНА

14.1. Будова деревини

Деревина з давніх часів використовується як конструкційний матеріал в різних галузях промисловості і застосовується як в натуральному вигляді, так і у вигляді різноманітних деревних матеріалів.

Перевагами деревини як конструкційного матеріалу є достатньо висока механічна міцність і невелика об'ємна маса і, отже, висока питома міцність, високий опір ударним і вібраційним навантаженням. Теплофізичні властивості деревини характеризуються малою теплопровідністю і в 23 рази меншим, ніж у сталі, температурним коефіцієнтом лінійного розширення. Деревина має високу хімічну стійкість до ряду кислот, солей, мастил, газів. Важливими властивостями деревини є її здатність до склеювання, можливість швидкого з'єднання цвяхами, шурупами, легкість механічної обробки і гнуття.

Нарівні з вказаними перевагами деревина володіє рядом недоліків, що обмежують її застосування як конструкційного матеріалу. Слід відмітити такі недоліки: гігроскопічність, яка є причиною відсутності у деталей з деревних матеріалів стабільності форми, розмірів і міцності, що змінюються із зміною вологості; схильність до грибкових захворювань; відсутність вогнестійкості; низький модуль пружності; анізотропія механічних властивостей, які внаслідок волокнистої будови деревини різні в різних напрямках дії сил; неоднорідність будови, внаслідок чого властивості матеріалу різні не тільки в межах однієї породи, але і в межах одного стовбура.

Деревина складається з органічних речовин: 43...45% целюлози ($C_6H_{10}O_5$), 19...29 % лігніну (від латинського *lignum* – деревина є складна полімерна сполука яка міститься в клітках судинних рослин), низькомолекулярних вуглеводів та інших компонентів. Властивості деревини зумовлені її будовою. Оскільки деревина є волокнистим матеріалом, її будову вивчають у трьох розрізах: торцевому (поперечному), перпендикулярному до волокон; радіальному, що проходить через вісь стовбура, тангентальному, що йде вздовж стовбура на деякій відстані від нього (рис.14.153).

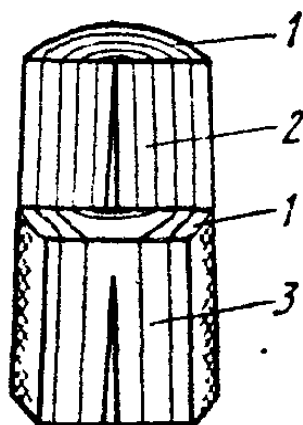


Рис.14.153. Основні перерізи деревини:
1- торцевий; 2 - радіальний; 3 – тангентальний

Будова деревини, ширина річних кілець, вміст літньої зони деревини зумовлюють механічну міцність як хвойних, так і листяних порід. На властивості деревних матеріалів впливає наявність в деревині різних недоліків. Недоліками деревини називаються відхилення від нормальної будови і пошкодження мікологічного й механічного характеру. Недоліки знижують властивості деревини. У конструкційних матеріалах вони допускаються з обмеженнями, передбаченими технічними умовами. На механічні властивості здорової деревини впливають сучки, тріщини, нахил волокон (косошар).

До паразитних недоліків належать грибкові (мікологічні) пошкодження деревини. Для розвитку грибів потрібні певні умови: температура 2...4 °С, вологість 30...60% і наявність повітря, без якого розвиток гриба неможливий. Внаслідок грибової поразки деревина руйнується, гниє. При неправильному зберіганні деревини часто виникає синява, яка розповсюджується і проникає в матеріал. Пошкодження комахами (червоточина) зустрічаються в деревині всіх порід. Наявність червоточини впливає на сортність деревини.

14.2. Властивості деревини

Для деревини як конструкційного матеріалу основне значення мають вологість, зміна розмірів, форми, об'ємна маса.

Вологістю деревини називається кількість води, що знаходиться в ній, виражена у відсотках. Вологість (W) визначається за формулою:

$$W = (m - m_0) \cdot 100\% / m_0,$$

де: m - маса вологого зразка при даній вологості, г;

m_0 - маса зразка в абсолютно сухому стані, г (за m_0 приймається маса зразка, висушеного при $100 \pm 5^\circ\text{C}$).

Вода, що міститься в деревині, буває двох видів: вільна (капілярна) вода, що заповнює внутрішні порожнини, і пов'язана (гігроскопічна), що знаходиться в клітинних оболонках. При висиханні дерево втрачає спочатку вільну воду, а потім починає втрачати пов'язану.

Стан деревини, при якому в ній є тільки пов'язана волога, називається точкою насичення волокон. Для різних порід деревини максимальна кількість пов'язаної вологи є в межах від 23 до 30%. Свіжозрубана деревина має вологість 50... 100%; в деревині, що пролежала довгий час на повітрі (повітряно-суха), встановлюється вологість 10...20%, в кімнатних умовах (кімнатно-суха деревина) вологість 7... 10%, а для абсолютно сухої деревини вологість нульова. Вологість, що відповідає умовам виробничого приміщення, носить назву *виробничої вологості*. За стандартну вологість деревини прийнята вологість 15%, що є вологістю повітряно-сухої деревини. Всі властивості деревини для порівняння визначають при *стандартній вологості* 15%. Виробнича вологість повинна бути рівна експлуатаційній або на 2% нижчою (інакше деревина усихатиме).

Зміна розмірів і форми деревини пов'язана із зміною її вологості. Це виражається в усиханні, розбуханні і викривленні. При висиханні деревини з неї спочатку видаляється вільна волога, при цьому розміри кліток не змінюються (зменшується тільки маса); з моменту точки насичення стінки волокон деревини втрачають пов'язану вологу і скорочуються в розмірах.

Усиханням (У) деревини називається зменшення лінійних розмірів і об'єму деревини при висиханні (виражається у відсотках). Усихання залежить від напрямку: так, найбільше усихання відбувається в тангентальному напрямі, найменше - вздовж волокон.

Для визначення усихання практично користуються коефіцієнтом усихання K , який є середнім при зміні вологості на 1%, і визначається за формулою:

$$K = U/W,$$

Для різних порід повне усихання в радіальному напрямку $U_p = 3...5\%$, в тангентальному - $U_t = 6...10\%$.

Коефіцієнти усихання в радіальному напрямку $K_p = 0,09...0,31\%$; в тангентальному $K_t = 0,17...0,43\%$; коефіцієнт об'ємного усихання $K_{об} = 0,32...0,7\%$. Усихання вздовж волокон становить $0,1...0,35\%$ і практично не враховується.

Усушка - це негативне явище, по-перше, тому, що її необхідно враховувати при виготовленні деталей, і, по-друге, вона є причиною

появи в деревині внутрішніх напружень, що викликають тріщини і викривлення.

Деревина різних порід має однаковий хімічний склад, тому густина речовини, що утворює стінки клітин деревини, приймається - $1,54 \text{ г/см}^3$. Для практичних цілей важливо знати *питому вагу* γ , яка залежить від вологості матеріалу і коефіцієнта об'ємного усихання. Значення γ для деревини становить $0,34 \dots 0,98 \text{ г/см}^3$. Більш легкими породами є сосна, ялина, ялиця, липа, осика, вільха; дуже важкими - граб, груша, самшит. Чим більша питома вага, тим щільніша деревина і тим краще вона чинить опір навантаженням.

Механічні властивості деревини. Деревина анізотропна і її властивості залежать від вологості та інших факторів. У зв'язку з цим показники механічних властивостей для можливості їх порівняння і застосування в розрахунку дерев'яних деталей на міцність відносять до деревини, що не має вад і при однаковій вологості 15%.

Для приведення показників міцності, отриманих для деревини з вологістю від 8 до 20% до стандартної вологості 15%, користуються формулою:

$$\sigma_{15} = \sigma_w [1 + \alpha(W - 15)],$$

де: σ_{15} та σ_w - показники даної властивості;

α - поправочний коефіцієнт на вологість ($\alpha = 0,01 - 0,05$);

W - вологість матеріалу в момент випробування.

Механічні властивості найбільш поширених порід деревини при W = 15% наведені в табл. 14.64.

Таблиця 14.64. Фізико-механічні властивості поширених порід деревини

Порода деревини	Питома вага, г/см ³	Міцність (в напрямку волокон), МПа					Міцність при ударному згинанні, N·см/см ²
		при стис- канні	при роз- тягу	при зги- нанні	при сколюванні		
					раді- альна	тангентальна	
Хвойні							
Сосна	0.51	41.4	100.9	75.8	6.9	6.7	2.0
Ялина	0.46	39.6	106.1	71.7	6.2	6.2	2.0
Кедр	0.44	36.3	82.0	64.8	6.0	6.4	1.4
Листяні							
Дуб	0.76	51.9	-	89.1	11.0	12.5	4.6
Клен	0.70	52.0	-	105.3	11.3	12.9	3.7
Ясень	0.69	49.9	139.0	108.3	12.6	12.2	4.3
Бук	0.68	47.4	117.8	-	10.6	13.2	3.9
Береза	0.64	46.7	161.0	96.7	8.5	10.2	4.5

При ударних навантаженнях опір ударному згину в'язких порід (ясена, дуба) в 1,5...3 рази вищий, ніж крихких хвойних порід (сосни, ялини).

Міцність деревини залежить від швидкості навантаження: чим повільніше прикладається навантаження, тим менше величина границі міцності. Потім опір деревини поступово зменшується і досягає певної межі довготривалого опору, при якій дерев'яна деталь може працювати невизначено довгий час. Для всіх видів напруженого стану деревини величина тривалого опору приймається рівною 2/3 границі міцності. При вібраційних навантаженнях враховують втому деревини. Границя витривалості σ_v завжди менше статичної границі міцності σ_b . Відношення $\sigma_v/\sigma_{ст}$ при згині для різних порід є 0,24...0,38.

Захист деревини від зволоження, загнивання і запалення

В умовах експлуатації або зберігання деревини на відкритому повітрі її вологість може значно збільшуватися і спричиняти загнивання дерев'яних елементів. Для боротьби з цим недоліком застосовують гідроізоляційні прокладки, лакофарбові покриття і антисептичну обробку.

Антисептики - це водні розчини мінеральних солей (фтористого натрію, хлористого цинку, мідного купоросу, інші) і спиртові розчини оксидифенілу і ртутноорганічних з'єднань. Антисептичну обробку проводять шляхом змазування, обприскування, просочення під тиском.

Деревина легко запалюється від вогню (температура запалення 330...470°C). Для підвищення її вогнестійкості застосовують ряд засобів. Перший і найбільш ефективний - просочення хімічними речовинами - *антипіренами*, другий - фарбування вогнезахисними фарбами. Як антипірени використовують амонієві солі і солі фосфорної або борної кислот. Вогнезахисні фарби повинні бути негорючими і нетеплопровідними. До них належать силікатні фарби на основі рідкого скла і перхлорвінілові лакофарбові покриття.

14.3. Застосування деревини

Матеріали з натуральної деревини застосовують у вигляді пиломатеріалів і заготовок. Залежно від розмірів поперечного перерізу розрізняють *бруси*, ширина і товщина яких більша 100 мм; *бруски* шириною не більшою подвійної товщини; *дошки* при ширині, більшій подвійної товщини (тонкі вузькі дошки називаються *планками*).

Пиломатеріали хвойних порід використовують більш широко, вони мають високу міцність, менш схильні до загнивання, особливо

сосна; з листяних порід - дуб і ясен добре піддаються гнуттю; бук і береза є їх заміниками.

Хвойні і тверді листяні породи використовують для силових навантажених деталей. М'які породи (липа) є несиловими матеріалами. Хвойні пиломатеріали використовують в суднобудуванні, автотранспорті (деталі вантажних автомобілів), конструкціях вантажних залізничних вагонів, сільськогосподарських машин і т. д.

Шпон - широка рівна стружка деревини, яку отримують шляхом лущення або стругання. Товщина листів шпону - від 0,55 до 1,5 мм. Шпон є напівфабрикатом для виготовлення фанери, деревних шаруватих пластиків і клейових гнутих деталей. Шпон з красивою текстурою (дуб, бук та ін.) використовується як облицювальний матеріал для виробів з деревини.

Фанера - листовий матеріал, який отримують шляхом склеювання шарів шпону. Товщина фанери від 1 до 12 мм, більш товсті матеріали називають плитами. Залежно від клею, яким клеять шпон, і міри водостійкості, фанера випускається таких марок: ФСФ на фенолоформальдегідному клеї з підвищеною водостійкістю, ФК на карбамідному і ФБА на альбуміноказеїновому клеї з середньою водостійкістю та ФБ на білкових клеях з обмеженою водостійкістю.

Пресована деревина виходить при гарячому пресуванні брусків, дощок, заготовок, при цьому вона зазнає спеціальної термообробки в ущільненому стані. Пресована деревина має такі властивості: об'ємну масу $1,1...1,42 \text{ г/см}^3$, границю міцності вздовж волокон при розтягуванні - $14...23 \text{ кгс/мм}^2$ ($140...230 \text{ МПа}$), при стисканні - $9...13 \text{ кгс/мм}^2$ ($90-130 \text{ МПа}$), при згині - $15...20 \text{ кгс/мм}^2$ ($150-200 \text{ МПа}$), ударну в'язкість $600...800 \text{ Н*см/см}^2$. Пресована деревина є заміником чорних та кольорових металів і пластмас. Вона використовується для виготовлення деталей машин, що працюють при ударних навантаженнях (кулачки, сегменти зубчастих передач, підшипники, втулки). Вкладиші з деревини порівняно з бронзовими мають вдвоє менше спрацювання, при цьому знижується витрата мастил.

Дерево-стружкові плити виготовляють гарячим пресуванням деревної стружки з речовинами, що зв'язують. Плити випускають одношарові (ПС-1, ПТ-1), тришарові (ПС-3, ПТ-3) і облицьовані шпоном, фанерою, папером (ЭС, ЭМ).

Дерево-стружкові плити легкі, мають об'ємну масу $0,35...0,45 \text{ г/см}^3$; володіють теплоізоляційними властивостями. Для важких і надважких плит об'ємна маса досягає $0,75...1,1 \text{ г/см}^3$. Деревостружечні плити застосовують для підлоги і бортів вантажних машин і причепів, у вагонобудуванні, будівництві, для виробництва меблів.

Дерево-волокнисті плити виготовляють з деревних волокон (роздрібної деревини), іноді з добавками зв'язуючих речовин. Під дією високої температури і тиску деревні волокна спресовуються в міцний матеріал. Плити поділяють на м'які пористі (М-4, М-12), напівтверді (ПТ-100), тверді (Т-350, Т-400) і надтверді (СТ-500). У позначенні марки плит цифри означають σ_v (кгс/см²). У промисловості випускають також акустичні плити, що мають коефіцієнт звукопоглинання 0,2...0,3 при частоті коливань 300 Гц та 0,4...0,5 при 1000 Гц. Деревоволокнисті плити застосовують для облицювання пасажирських вагонів, автобусів, в радіотехніці, будівництві т.д.

Глава 15. КЛЕЄВІ МАТЕРІАЛИ

15.1 Загальні положення

Клеями називають колоїдні розчини плівкоутворюючих полімерів, здатних при затвердінні утворювати міцні плівки, які добре прилипають до різних матеріалів.

Клейові з'єднання в порівнянні з іншими видами нероз'ємних з'єднань (клепаними, зварними і іншими) мають ряд переваг: можливість з'єднання різних матеріалів (металів та сплавів, пластмас, скла, кераміки тощо) як між собою, так і в різних сполуках; атмосферостійкість і стійкість проти корозії клейового шва; герметичність з'єднання; можливість з'єднання тонких матеріалів; зниження вартості виробництва; економія маси і значне спрощення технології виготовлення виробів.

Недоліками клейових з'єднань є відносно низька тривала теплостійкість (до 350 °C), зумовлена органічною природою плівкоутворювача; невисока міцність склеювання при нерівномірному відриві; часто необхідність проведення склеювання з підігріванням; схильність до старіння.

Міцність склеювання залежить від явища адгезії, когезії і механічного зчеплення плівки з поверхнею матеріалів, що склеюються.

Адгезія (прилипання) - це здатність плівки клею міцно утримуватися на поверхні матеріалів, що склеюються. Адгезія - результат дії електростатичних і Ван-дер-Ваальсових сил. Електростатичні сили завжди виникають при контакті різнорідних тіл.

Когезія – це власна міцність плівки. Робота когезії - це робота, що затрачається на подолання сил зчеплення між частинками всередині однорідного тіла. Міцність склеювання можна підвищити шляхом механічного зчеплення плівки клею з шорсткою поверхнею матеріалу. Для цього перед склеюванням поверхні деталей часто фрезерують, піскострують або зачищають наждачним папером.

На процес склеювання впливає природа матеріалів, що склеюються. Так, для склеювання полярних матеріалів застосовують полярні клеї. Адгезійні властивості металів різні. За ступенем зменшенню цих властивостей метали та сплави можна розташувати в такій послідовності: сталь → бронза → алюмінієві сплави → мідь → залізо → латунь. При склеюванні пластику кращим клеєм є розчин або розплав цього ж пластику.

15.2 Склад і класифікація клеїв

До складу клеючих матеріалів входять такі компоненти:

- *плівкоутворююча речовина* - основа клею, яка визначає адгезійні, когезійні властивості клею і основні фізико-механічні характеристики клейового з'єднання (в основному є синтетичні смоли, а також каучук. Найкращі показники досягаються при застосуванні як плівкоутворюючої речовини полярних термореактивних смол (фенолоформальдегідної, епоксидної та ін.);

- *розчинники*, що створюють певну в'язкість клею (спирти, ацетон, бензин);

- *пластифікатори* (5-30%) - для усунення усадочних явищ в плівці і підвищення її еластичності (складні ефіри, низькомолекулярні смоли, полісульфіди);

- *затвердники* - і *каталізатори* для переведення плівкоутворюючої речовини в термостабільний стан (низькомолекулярні поліамідні смоли);

- *наповнювачі* - для зменшення усадки клейової плівки, підвищення міцності склеювання (порошки Fe, Al, Al₂O₃, SiC₂, цемент, молота слюда, графіт, окис заліза, газова сажа, волокна, тканини).

Металеві порошки підвищують теплопровідність клейових з'єднань, а срібло, мідь, нікель і графіт надають плівці електропровідності.

Класифікація клеїв

Клеї класифікують за:

- плівкоутворюючою речовиною - смоляні і гумові;
- адгезійними властивостями - універсальні, що склеюють різні матеріали (наприклад, клеї БФ) і з вибірковою адгезією (білкові, гумові);

- відношенням до нагрівання - зворотні (термопластичні) і незворотні (термостабільні) плівки;

- умовами затвердіння - холодного і гарячого склеювання;

- зовнішнім виглядом - рідкі, пастоподібні і плівкові;

- за призначенням - конструкційні силові і несилові.

Смоляні клеї можуть бути термореактивними і термопластичними.

Термореактивні смоли (фенолоформальдегідні, епоксидні та ін.) дають міцні, теплостійкі плівки та використовуються для склеювання силових конструкцій з металів і неметалевих матеріалів. Клеї на основі *термопластичних смол* (полівінілацетат, акрилат та ін.) мають невисоку міцність, особливо при нагріванні, і використовуються для несилових з'єднань неметалевих матеріалів.

Гумові клеї, в яких основним плівкоутворювачем є каучук, відрізняються високою еластичністю і використовуються для склеювання гуми з гумою або гуми з металами.

Конструкційні смоляні і гумові клеї.

Смоляні клеї. Як плівкоутворюючі речовини в цій групі клеїв застосовують термореактивні смоли, які тверднуть в присутності каталізаторів і твердників при нормальній або підвищеній температурі. Клеї холодного склеювання володіють недостатньою міцністю, особливо при підвищених температурах. При гарячому склеюванні відбувається більш повне затвердіння смоли, і клейове з'єднання набуває міцності і термостійкості. Теплостійкість клею підвищують також введенням мінеральних наповнювачів. Термостійкі клеї отримують на основі ароматичних полімерів, а також на основі карборанмістких полімерів ($B_nC_2H_{n+2}$). Карборанмісткі фенольні, епоксидні кремнійорганічні і інші клеї, застосовують переважно для склеювання металевих силових елементів конструкцій та склопластиків.

Феноло-каучукові клеї є еластичними теплостійкими плівками з високою адгезією до металів. До них належать клеї 8К-32-200, ВК-3, ВК-4, ВК-13 та ін. Такі з'єднання теплостійкі, добре витримують циклічні навантаження, завдяки еластичності плівки забезпечується міцність з'єднання при нерівномірному відриві. Ці клеї водостійкі і можуть використовуватися в різних кліматичних умовах для склеювання конструкцій з склопластиків.

Фенолополівінілацеталеві композиції найбільш широко використовуються в клеях БФ. Клеї БФ-2 і БФ-4 - це спиртові розчини фенолоформальдегідної смоли з полівінілбутиралем (бутваром). Клеї БФ-2 і БФ-4 використовують для склеювання металів, пластмас, кераміки та інших твердих матеріалів. Теплостійкість клейових з'єднань невисока, водостійкість задовільна.

Більш теплостійкий клей ВР-10Т, який відрізняється високою міцністю, витривалістю і термостабільністю при склеюванні металів і теплостійких неметалевих матеріалів.

Фенолокремнійорганічні клеї містять як наповнювач азбест, алюмінієвий порошок і інші. Ці клеї термостійкі, вони стійкі до води і тропічного клімату, володіють високою вібростійкістю і міцністю. Клеї ВК-18 і ВК-18М можуть працювати при температурах 500...600 °С (їх застосовують для склеювання інструментів).

Клеї на основі епоксидних смол. Затвердіння клеїв відбувається за допомогою твердників без виділення побічних продуктів, що майже не дає усадочних явищ в клейовій плівці. Затвердіння смоли можна

вести як холодним, так і гарячим способом. Внаслідок полярності, епоксидні смоли володіють високою адгезією до всіх матеріалів. До клеїв холодного затвердіння належать Л-4, ВК-9, КЛН-1, ВК-16, ЭПО. Епоксидні клеї гарячого затвердіння ВК-32-3М, К153, ФЛ-4С, ВК-1 є конструкційними силовими клеями. Їх використовують для склеювання металів, склопластиків, кераміки. Клеї ВК-1 і ФЛ-4С використовують для клейзварних з'єднань. Епоксидно-кремнійорганічні клеї ТКМ-75, ТКС-75, Т-73 використовують для приклеювання різальних пластин при виготовленні інструменту.

Для всіх епоксидних клеїв характерна висока механічна міцність, стійкість до атмосфери, стійкість до палива і мінеральних мастил, високі діелектричні властивості. Однак, ці матеріали з часом «старіють». В умовах експлуатації і при зберіганні склеєних виробів настає окрихчування клею, яке протікає тим швидше, чим вища температура (рис. 15.154).

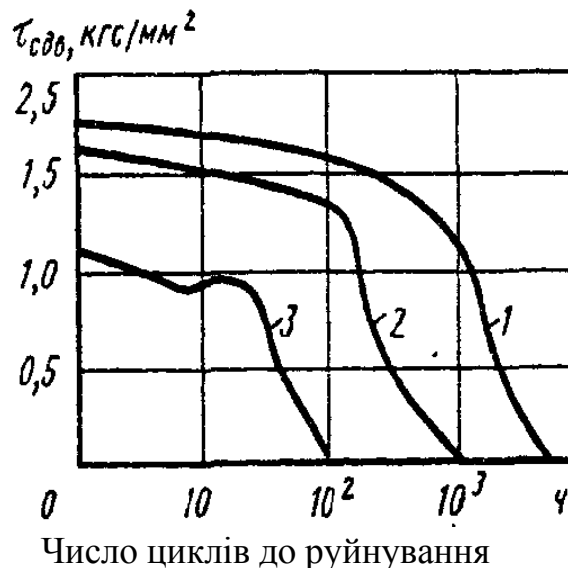


Рис.15.154. Залежність руйнуючого напруження при зсуві клейових з'єднань на поліамідному клеї від часу і температури старіння: 1 - 204°C; 2 - 260°C; 3 - 315 °C

Фенолокаучукові і епоксидні клеї працюють тривалий час (до 30000 год.) при температурі 150 °C і вище. Поліароматичні і елементоорганічні клеї витримують температуру 200...400 °C протягом 2000 год.; карборанмісткі клеї - до 600 °C протягом сотень годин. *Поліуретанові клеї.* Композиції можуть бути холодного і гарячого затвердіння. До складу клею входять поліефіри, поліізоціанати і наповнювач (цемент). При змішуванні компонентів

відбувається хімічна реакція, внаслідок якої клей затвердіває. Такі клеї токсичні. Клеї володіють універсальною адгезією (полярні групи NHCO), високою вібростійкістю і міцністю при нерівномірному відриві, стійкістю до нафтових палив і мастил. Прикладом поліуретанових клеїв є ПУ-2, ВК-5, ВК-11, ВК-20, які тривалий час можуть працювати при температурі 350...400 °С і короткочасно при 800 °С.

Клеї на основі кремнійорганічних з'єднань. Ці клеї є тепло-стійкими. Кремнійорганічні полімери не володіють високими адгезійними властивостями. Тому їх поєднують з іншими смолами. Багато клеїв містять мінеральні наповнювачі. Клеї ВК-2, ВК-18, ВК-15 тверднуть при високій температурі. Клеї стійкі до мастил, бензину, високі діелектричні властивості, не викликають корозії металів і застосовуються для склеювання легованих сталей, титанових сплавів, скла, азбопластиків, графіту та неорганічних матеріалів.

Клеї на основі полікарборансилоксанів володіють стійкістю до термоокисної деструкції, здатні тривалий час працювати при 600 °С, короткочасно при 1200 °С, мають високу адгезію до різних матеріалів.

Клеї на основі гетероциклічних полімерів. Полібензимидазольні і поліімідні клеї міцні, стійкі до термічної, термоокисної і радіаційної деструкції, хімічно стійкі. Клейові з'єднання можуть працювати протягом сотень годин при 300 °С, а також при криогенних температурах. Полібензимидазольний клей марки ПБИ-1К і поліімідний СП-6 застосовують для склеювання корозійностійких сталей, титанових сплавів, склопластиків і різних композиційних матеріалів.

Більш термостійкі клеї (фосфатні, силікатні, керамічні, металеві) отримують на основі неорганічних з'єднань. Деякі з них можуть витримувати температуру до 3000 °С. Однак за міцністю вони поступаються смоляним клеям.

Алюмохромсилікатофосфатні композиції забезпечують достатню міцність з'єднання при температурах 1250...1500 °С. Фізико-механічні властивості конструкційних смоляних клеїв подані в табл. 15.65.

Гумові клеї. Гумові клеї призначені для склеювання гуми з гумою і для кріплення гуми до металу, скла і інш. Гумові клеї - це розчини каучуку або гумових сумішей в органічних розчинниках. До складу клеїв гарячої вулканізації входить *вулканізуючий агент*. Склеювання проводять при температурі вулканізації 140...150 °С. З'єднання виходить міцним, не поступається міцністю основному матеріалу. При введенні до складу клейової композиції *активаторів* і *прискорювачів* отримують самовулканізуючийся клей (процес вулканізації проходить при нормальній температурі).

15.65. Фізико-механічні властивості конструкційних смоляних клеїв.

Тип клею	Міцність, МПа		Тепло- стій- кість, °С	Водо- стійкість (порів- няна)	Темпе- ратура склею- вання, °С
	при зсуві	при розтягу			
Фенолоформальдегідний	13-15	-	60-100	Добра	20-60
Фенолокаучуковий	14-25	17-20	200-350	Відмінна	165-205
Фенолополівініл- ацеталевий	17-18	3.6-6.0	200-350	Добра	180
Фенолополівініл- бутиральний	22	32-35	60-80	Задовільна	120-140
Фенолокремній- органічний	12-17	28-30	250-600	Добра	180-200
Епоксидний	10-30	10-60	60-350	Задовільна	80-210
Поліуретановий	11-20	22-35	60-100	Добра	20-105
Поліуретановий карборанмісткий	10-20	-	350-1000	Добра	150
Кремнійорганічний	9-17.5	15-22	350-1200	Задовільна	180-270
Карбамідний	13	-	60	Низька	15-30
Полібензимидазольний	15-30	-	350-540	Відмінна	150-400
Поліаїмідний	15-30	-	300-375	Відмінна	180-260

Для збільшення адгезії в клей вводять синтетичні смоли. З'єднання виходить досить міцним. Недоліком клею 88Н є нестійкість плівки до гасу, бензину і мінеральних мастил. Клей 88НП утворює з'єднання, стійке до морської води. Високою клеючою здатністю і стійкістю до дії мастил і палив володіють клеї 9М-35Ф, ФЭН-1.

При склеюванні теплостійких гум на основі каучуку і приклеювання їх до металів застосовують клеї, що містять в своєму складі кремнійорганічні смоли (КТ-15, КТ-30, МАС-1В) і працюють при температурах від -60 до 200...300 °С.

Глава 16. НЕОРГАНІЧНЕ СКЛО, ЛАКОФАРБОВІ ТА ЕЛЕКТРОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

16.1. Неорганічне скло

Неорганічне скло - це затверділий розчин, що є складним розплавом кислотних і основних оксидів високої в'язкості.

Склоподібний стан є різновидом аморфного стану речовини. При переході скла з розплавленого рідкого стану в тверде аморфне в процесі швидкого охолодження і наростання в'язкості структура, наче "заморожується". У зв'язку з цим неорганічне скло характеризується неупорядкованістю і неоднорідністю внутрішньої будови.

Склоутворюючий каркас скла є неправильно просторовою сіткою, що утворена кремнійкисневими тетраедрами $[\text{SiO}_4]^4$. На рис. 16.155а, показана така сітка кварцового скла. При частковому заміщенні кремнію в тетраедрах, наприклад, на алюміній або бор, утвориться структурна сітка алюмосилікатного $[\text{Si}_x\text{AlO}_4]^2$ або боросилікатного $[\text{Si}_x\text{BO}_4]^2$ скла.

Іони лужних (Na, K) і лужноземельних (Ca, Mg, Ba) металів називаються модифікаторами. У структурній сітці скла вони розташовуються в проміжках тетраедричних угруповань (рис. 16.155,б). Введення Na_2O або інших модифікаторів розриває міцні зв'язки Si-O-Si і знижує міцність, термо- і хімічну стійкість скла, одночасно полегшуючи технологію його виробництва. Більшість скла має пухку структуру з внутрішньою неоднорідністю і поверхневими дефектами.

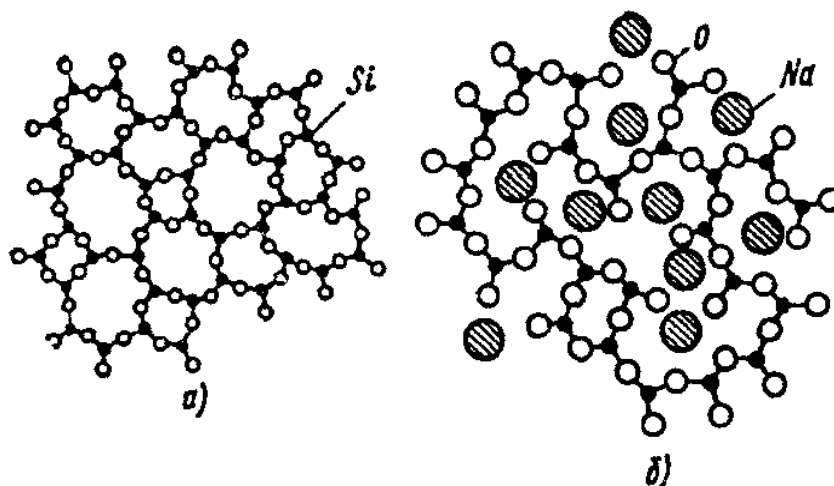


Рис. 16.155. Структура неорганічного скла: а - кварцового; б - натрійсилікатного

До складу неорганічного скла входять склоутворюючі оксиди кремнію, бору, фосфору, германію, миш'яку. Крім того, до складу скла вводять оксиди алюмінію, заліза, свинцю, титану, берилію. Ці елементи самотійно не утворюють структурний каркас, але можуть частково замінити склоутворюючі і цим надають склу потрібних технічних характеристик. У зв'язку з цим промислове скло є складною багатокомпонентною системою.

Скло класифікують за: склоутворюючою речовиною, за вмістом модифікаторів і призначенням.

Залежно від хімічної природи склоутворюючої речовини скло поділяють на *силікатне* (SiO_2), *алюмосилікатне* ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), *боросилікатне* ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), *алюмоборосилікатне* ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), *алюмофосфатне* ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$) та ін.

За вмістом модифікаторів скло буває *лужним* (що містить оксиди Na_2O , K_2O), *безлужним та кварцовим*.

За призначенням все скло поділяють на:

- *технічне* (оптичне, світлотехнічне, електротехнічне, хіміко-лабораторне, приладове, трубне);
- *будівельне* (віконне, вітринне, армоване, склоблоки);
- *побутове* (склотара, посуд, побутові дзеркала).

Технічне скло належить до алюмоборосилікатної групи і відрізняється різноманітністю вхідних оксидів. Скло випускається промисловістю у вигляді готових виробів, заготовок або окремих деталей.

Загальні властивості скла

При нагріванні скло плавиться в певному температурному інтервалі, який залежить від його складу. Температура, нижче якої скло стає крихким, називається *температурою склування* t_c . Для промислового силікатного скла температура склування $t_c = 425\ldots 600$ °С, *температура розм'якшення* t_p знаходиться в межах $600 \ldots 800$ °С. В інтервалі температур між t_c і t_p скло знаходиться у високов'язкому пластичному стані.

При температурах вище t_p ($1000\ldots 1100$ °С) проводяться всі технологічні процеси переробки скломаси у вироби.

Механічні властивості скла характеризуються високим опором стисканню ($500\ldots 2000$ МПа), низькою міцністю при розтягуванні ($30\ldots 90$ МПа) і згинанні ($50\ldots 150$ МПа). Твердість скла, як і інших неорганічних матеріалів, часто визначається методом дряпання і дорівнює $5\ldots 7$ одиницям за мінералогічною шкалою Мооса (за 10 одиниць прийнята твердість алмаза, за 1 одиницю - тальку).

Ударна в'язкість скла низька, воно крихке ($a_k = 15...25 \text{ N}\cdot\text{см}/\text{см}^2$). Густина становить $2,2 \dots 6,5 \text{ г}/\text{см}^3$ (з оксидами свинцю або барію - до $8 \text{ г}/\text{см}^3$). Більш високі механічні характеристики має безлужне і кварцове скло.

Найважливішими специфічними властивостями скла є його *оптичні властивості*: світлопрозорість, відзеркалення, розсіювання, поглинання і преломлення світла. Звичайне незабарвлене скло пропускає до 90%, відзеркалює приблизно 8% і поглинає біля 1% видимого і частково інфрачервоного світла; ультрафіолетові промені поглинає майже повністю. Кварцове скло є прозорим для ультрафіолетових променів. Коефіцієнт приломлення скла становить 1,47... 1,96; коефіцієнт розсіювання (дисперсії) знаходиться в інтервалі від 20 до 71. Скло з великим вмістом PbO поглинає рентгенівські промені.

Термостійкість скла характеризує його довговічність в умовах різних змін температури. Вона визначається різницею температур, яку скло може витримувати без руйнування при його, різкому охолодженні у воді (0°C). Для більшості видів скла термостійкість коливається від 90 до 170°C , а для кварцового скла вона становить $800... 1000^\circ\text{C}$.

Хімічна стійкість скла залежить від компонентів, що входять до його складу: оксиди SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , ZnO забезпечують високу хімічну стійкість, а оксиди Li_2O_3 , Na_2O_3 , K_2O , BaO і PbO , навпаки, сприяють хімічній корозії скла.

Механічна міцність і термостійкість скла можуть бути підвищені шляхом *гартування і термохімічного зміцнення*.

Гартування полягає в нагріві скла до температури вище t_c і подальшому швидкому і рівномірному охолодженні в потоці повітря або в маслі. При цьому опір статичним навантаженням збільшується в 3...6 разів, ударна в'язкість в 5...7 разів. При гартуванні підвищується також термостійкість скла.

Термохімічне зміцнення ґрунтується на глибокій зміні структури скла і властивостей його поверхні. Скло зазнає гартування в підігрітих кремнійорганічних рідинах, внаслідок чого на поверхні матеріалу утворюються полімерні плівки. Це додатково зміцнює скло.

Підвищення міцності і термостійкості можна отримати протравлюванням загартованого скла плавиковою кислотою, внаслідок чого зникають поверхневі дефекти, що підвищує його якість.

Використання технічного скла

В транспортних засобах використовують переважно триплекси, термопан і загартоване скло.

Силікатні триплекси - це два листи загартованого скла (завтовшки 2-3 мм), склеєні прозорою, еластичною полімерною плівкою. При руйнуванні триплексу негострі уламки, що утворилися, утримуються на полімерній плівці. Триплекси бувають плоскими і гнучими.

Термопан - тришарове скло, що складається із двох шарів скла і повітряного проміжку між ними. Цей повітряний прошарок забезпечує теплоізоляцію.

Оптичне скло використовують в оптичних приладах та інструментах. Його поділяють на крони, які відрізняються малим преломленням, і флінти з високим вмістом окислу свинцю і великими значеннями коефіцієнту преломлення. Важкі флінти не пропускають рентгенівські і γ - промені. Світлорозсіююче скло містить фтор.

Для скління кабін і приміщень, де знаходяться пульти управління мартенівських і електричних дугових печей, прокатних станів і підймальних кранів в ливарних цехах, використовується скло, що містить оксиди заліза і ванадію, які поглинають близько 70% інфра-червоного випромінювання в інтервалі довжин хвиль 0,7...3,0 мкм.

Кварцове скло завдяки високій термічній і хімічній стійкості застосовують для тиглів, чаш, труб, наконечників, лабораторного посуду. Близьке за властивостями до кварцового скла, але більш технологічне є кварцеподібне скло, яке використовують для електроколб, форм для точного лиття.

Електропровідне (напівпровідникове) скло (халькогенідне і оксидне ванадієве) знаходить широке застосування як термістори, фотоопори.

Теплозвукоізоляційні скловолокнисті матеріали мають нещільну волокнисту структуру з великою кількістю повітряних прошарків, де волокна розташовуються безладно. Така структура надає матеріалам малу питому вагу (від 20 до 130 кг/м³) і низьку теплопровідність $\lambda=0,030 - 0,0488$ ккал/(м·ч·°C)).

Різновидами *скловолокнистих матеріалів* є скловата, застосування якої обмежене її крихкістю; матеріали АСИМ, АТИМС, АТМ-3, що складаються з скловолокна, розташованого між двома шарами склотканини або склосітки. Їх використовують в інтервалі температур від - 60 до 450.. 600 °C.

Скловату, мати, плити застосовують для теплозвукоізоляції кабін літаків, кузовів автомашин, залізничних вагонів, тепловозів, електровозів, корпусів судів, в холодильній техніці, ними ізолюють різні трубопроводи, автоклави і т.п.

16.2. Лакофарбові матеріали

Лакофарбові матеріали використовують для захисту конструкцій та матеріалів від впливу атмосферної корозії та надання виробу товарного вигляду. Розрізняють такі види лакофарбових матеріалів: олійні фарби; емалеві; порошкові; лаки.

Основою лакофарбових покриттів є плівкоутворювачі. Класифікація лакофарбових матеріалів по плівкоутворювачам показана в табл. 16.66.

Таблиця 16.66. Класифікація лакофарбових матеріалів по плівкоутворювачам (ДСТУ 9825-73)

Вид плівкоутворювача	Умовне позначення	Вид плівкоутворювача	Умовне позначення
Нітроцелюлозний плівковий утворювач	НЦ	Фенолалкідна смола	ФА
Гліфталтова смола	ГФ	Епоксидна смола	ЭП
Пентафталева смола	ПФ	Полівінілацетальна смола	ВЛ
Меламіноалкідна смола	МЛ		
Сечовинна смола	МЧ	Полівінілхлоридна і перхлорвінілова смоли	ХВ
Алкидностірольний плівковий утворювач	МС	Бітуми і асфальти	БТ
Фенолова смола	ФЛ	Оліфа і рослинні масла	МА

Олійні фарби – це суспензії, виготовлені ретельним розтиранням мінеральних або органічних пігментів в оліях, які слугують плівкоутворюючою речовиною. Пігменти додають фарбі відповідного кольору (Колор залежить від розташування та зв'язку між молекулами, а також додаткових гідроксильних (ОН) та аміних (NH₂) груп). Ними є оксид цинку, свинцеві білила, вохра і т. д.

Оліфа-продукт термічної переробки при 100-275 °С натуральних олій або нафти, вугілля. Рослинні олії варять із добавкою пластифікаторів та сикативів. Отриману олію називають оліфою. Як пластифікатори застосовують рицинову олію, дібутилфталат та діоктилфталат. Речовини, які застосовуються для прискорення процесу твердіння плівок, називають *сикативами* (солі свинцю, кобальту, марганцю, цинку, кальцію та ін.). Для підвищення тривкості й стійкості шару фарби до складу додають наповнювачі (тальк, каолін).

Лаки – це розчини природних або синтетичних смол у різних розчинниках. За типом розчинників розрізняють *спиртові* і *масляні*

лаки. Перші являють собою розчин смоли в спирті (КФ-274, МФ-15, ГФ-13, МА-22), другі - в оліфі (БТ-100, БТ-99, БТ-177 та інші). Після нанесення лаку на поверхню виробу розчинник (ацетон) звітрюється і на ній утворюється міцна плівка.

Переваги лаків порівняно з фарбами полягають в утворенні більш блискучих поверхонь та прискоренні процесу сушіння. Плівки лаків, виготовлених на основі штучних смол, витримують високі температури, вплив лугів і кислот. Недолік багатьох лаків – слабка адгезія до металів, крихкість захисної плівки.

Емалеві фарби (або емалі) – це розчини лаків в органічних розчинниках із добавкою пігментів. Подібно лакам емалі дають блискучі плівки і можуть утворювати теплостійкі і корозійностійкі покриття. Емалеві фарби дешевше лаків. Залежно від зв'язуючої речовини розрізняють такі види емалевих фарб: масляні (на масляних лаках), гліфталеві (на гліфталевих лаках) і нітроемалі (на нітроцелюлозних лаках). Нітроемалі – це матеріали, що швидко висихають та тверднуть вже через кілька хвилин після нанесення на поверхню. Їх недоліки – легка займистість, невисокі теплостійкість і стійкість до дії ультрафіолетових променів.

Порошкові фарби – це тверді порошкоподібні композиції на основі епоксидних, поліефірних та інших смол, які використовують для отримання захисних та декоративних покриттів. Порошкові фарби мають певні переваги над іншими видами лакофарбових матеріалів, а саме: стабільність щодо властивостей, екологічної безпеки, малої трудомісткості при нанесенні. Такі фарби наносять електростатичним напыленням та сушать при 180...200 °С протягом 20...30 хв.

Технологічний процес нанесення лакофарбових матеріалів включає підготовчі операції, а саме: фарбування та сушіння. Безпосередньо перед фарбуванням наноситься *грунтувальний шар* (15...20 мкм) для поліпшення зчеплення фарби з металевою поверхнею та зниження шпаристості лакофарбового покриття. Для чорних металів застосовується гліфталева ГФ-220 і пентафталева ПФ-020, ПФ-033, ПФ-099 ґрунтовки.

Рамні конструкції та корпуси різних машин фарбують пентафталевами ПФ-133, алкідно-акриловими АС-182 та етрифталевами ЗТ-199 емалями. При фарбуванні кабін, крил і лицювальних частин машин та агрегатів застосовують нітроемалі НЦ різних марок.

Деталі, що піддаються впливу високих температур (блоки двигунів, головки, колектори та інші), покриваються лаками з добавками алюмінієвої пудри.

Найпоширеніший спосіб нанесення захисних покриттів – це фарбування розпиленням, яке здійснюється через сопло пістолета з використанням стиснутого повітря. Тиск повітря в системі становить 3...5 атм. Даний спосіб є продуктивним і використовується для виробів будь-яких габаритів.

Після фарбування виріб піддається природному або штучному сушінню. Для скорочення тривалості процесу застосовують штучне сушіння в спеціальних камерах. Вибір способу, тривалості та температури сушіння залежать від характеру та об'єму виробництва, розмірів оброблюваних поверхонь та властивостей лакофарбових матеріалів.

16.3. Електроізоляційні матеріали

Для електроустановок застосовують різні електроізоляційні матеріали (лаки, слюда, миканит, ізоляційну стрічку, папір, лакотканини, електротехнічний текстоліт і гетинакс, гуму і пресшпан. *Ізоляційні лаки* виготовляються на асфальтобитумних (БТ 980; 987; 988; -99), гліфталевих (ГФ-95), каніфольних (КФ-965) плівкоутворювачах.

Властивості та типи ізоляційних лаків приведені в табл.16.67.

Застосовують: МЛ-92 і БТ-99 як лаки для покриття при ремонті електрообладнання; БТ-980, -987, -988 і ГФ-95 як просочувальні для просочення ізоляції обмоток електродвигунів і трансформаторів; ВЛ-941-як електроізоляційні покриття для мідних дротів.

Таблиця 16.67. Властивості та типи ізоляційних лаків.

Тип лаку	ГОСТ	Сушка		Електроміцність при 20°C, кВ/мм		Питомий опір, Ом·см
		Температура	час, год	до впливу води	після впливу води	
БТ-99	8017-56	18-22	3	≤ 50	≤ 12	-
БТ-980	6244-70	105-110	10	≤ 60	≤ 22	≤ 1·10 ¹⁴
БТ-987	6244-70	105-110	6	≤ 55	≤ 22	≤ 1·10 ¹⁴
БТ-988	6244-70	105-110	3	≤ 55	≤ 20	≤ 1·10 ¹⁴
КФ-965	15030-69	200-210	0,2	≤ 70	≤ 30	-
ГФ-95	8018-70	105-110	2	≤ 70	≤ 20	≤ 1·10 ¹⁴
ВЛ-941	10760-76	100-110	2	-	-	-
МЛ-92	15865-70	105-110	1	≤ 65	≤ 30	≤ 1·10 ¹⁴

Слюда є алюмосілікатним прозорим мінералом, здібним до розщеплювання на тонкі гнучкі пластинки.

Властивості слюди

Густина	2700 - 3200 кг/м ³
Твердість	2 - 3 (по шкалі Мооса)
Теплостійкість	500 - 800 °С
Межа міцності:	
на розрив	200 - 310 МПа
на стискання	до 1200 МПа
Питомий електричний опір	10 ¹³ - 10 ¹⁴ Ом·см
Електрична міцність	до 300 - 400 кВ/мм
Тангенс кута діелектричних втрат	0,0003 - 0,004

Міканіт виготовляють склеюванням пластинок слюди за допомогою різних зв'язуючих: глифталевої смоли, маслоритума і рідкого скла. Міканіт підрозділяється на колекторний, формувальний, прокладочний, гнучкий жаротривкий і мікастрічку (табл. 16.68).

Ізоляційна стрічка (ГОСТ 2162-68) є міткаллю просочений з однією або з двох сторін м'якою сировою гумовою сумішшю.

Липка ізоляційна стрічка (ТУ МХП 2898-55) є полівінілхлоридним плівковим пластиком, покритим шаром перхлорвінілового клею. Випускається чотирьох марок: ПХЛ-020; ПХЛ-030; ПХЛ-040 і ПХЛ-045, товщиною від 0,2 до 0,45 мм і вширшки від 15 до 50 мм.

Таблиця 16.68 Властивості міканіту.

Тип міканіту	Стандарт	Товщина, мм	Електроміцність, кВ/мм
Колекторний	2196-75	0,4 - 3,0	≤ 18
Формувальний	6122-75	0,15 - 3,0	≤ 15 - 40
Прокладочний	6121-75	0,5 - 10,0	≤ 15 - 20
Гнучкий	6120-75	0,15 - 0,5	≤ 16 - 28
Мікастрічка	4268-75	0,08 - 0,17	≤ 14 - 20

Межа міцності на розрив не менше 80 кгс/см². Питомий об'ємний електричний опір не нижче 10¹³ Ом·см. Клейкість стрічки не нижче 30 с. Морозостійкість не нижче - 40° С.

Картон електротехнічний (ГОСТ 2824-75) випускається чотирьох марок: ЕВС, ЕВП, ЕВТ і ЕВ. Він виготовляється в листах товщиною від 0,2 до 0,4 мм. Щільність картону 1200 - 1250 кг/м³, вогкість не більше 10%, межа міцності при розриві 10-13 кгс/см² і електрична міцність 10- 12 кВ/мм див. Табл.16.69.

Лакоткані електроізоляційні (кембрик) виготовляють з бавовняних, шовкових, капронових і скляних тканин, що просочуються

електроізоляційними лаками. Випускаються у вигляді рулонів шириною 690-990 мм. Товщина лакотканей: бавовняних 0,15-0,30 мм, шовкових 0,04-0,15 мм, капронових 0,10-0,15 мм (ГОСТ 2214-70) і скляних 0,05-0,24 мм (ГОСТ 10156-70). Пробивна напруга для тканин бавовняних - 6-10 кВ в залежності від їх товщини, шовкових - 0,4 - 9,3, капронових – 5 - 9 і скляних - 0,8-10,8 кВ.

Таблиця 16.69. Склад та властивості електроізоляційних матеріалів.

Склад	Марка	Товщина, мм	Пробівна напруга, кВ/мм
Ізоляційні лаки			
Асфальтобітумни	БТ-980; 987; 988;-99	-	50-60
Гліфталъовіє	ГФ-95	-	70
Каніфольні	КФ-965	-	70
Слюда			
Алюмосилікатний прозорий мінерал	-	-	300-400
Ізоляційна стрічка			
Полівінілхлоридний плівковий пластикат, покритий шаром перхлорвинилового клею	ПХЛ-020	0,2	30-40
	ПХЛ-030	0,3	
	ПХЛ-040	0,4	
	ПХЛ-045	0,45	
Картон ізоляційний			
Картон просочений електроізоляційним лаком	ЕВС	0,2 - 0,4	10-12
Лакотканини електроізоляційні			
Бавовняні тканини, просочені електроізоляційним лаком	ГОСТ 2214-90	0,15–0,30	33-40
Шовкові тканини, просочені електроізоляційними лаками		0,04–0,15	10-62
Капронові тканини, просочені електроізоляційними лаками		0,10–0,15	50-65
Скляні тканини, просочені електроізоляційними лаками	ГОСТ 10156-90	0,05–0,24	16-45

Глава 17. МЕТАЛЕВІ НАНОЧАСТИНКИ ТА ЇХ БУДОВА

Нанооб'єктами називають речовини, які мають наномасштабні розміри (довжина, ширина, товщина) хоча б в одному вимірі. Формування нанооб'єктів може відбуватися в газі, рідині та твердій речовині.

17.1 Утворення нанооб'єктів у газі

Формування нанооб'єктів у газі відбувається внаслідок випаровування металів та їх сполук, а також хімічних реакцій і дисоціації в ньому сполук.

При випаровуванні металів та їх сполук утворення зародків нанооб'єктів може відбуватися як за гомогенним, так і гетерогенним механізмами. При гомогенному утворенні зародків, тобто без зіткнення з поверхнею будь-якого твердого тіла в результаті взаємодії атомів і неоднорідності розподілу в об'ємі температур, вмісту елементів і тиску, утворюються і розпадаються багатоатомні (молекулярні) асоціації. За умови досягнення критичного ($r_{кр}$) розміру асоціації стають стабільними і є зародками нанооб'єктів, зростання яких супроводжується зменшенням вільної енергії (ΔG) системи (рис.17.156).

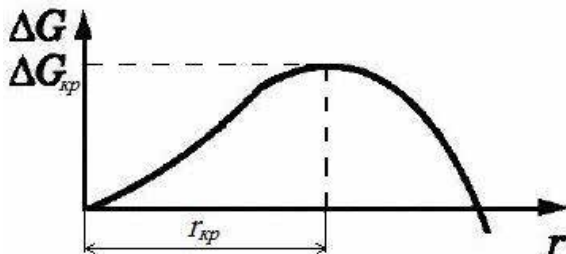


Рис.17.156. Вплив радіусу зародка на зміну вільної енергії.

Критичні радіуси плоского двовимірного ($r_{кр2}$), об'ємного сферичного ($r_{крсф}$) й кубічного ($r_{кркуб}$) зародків визначаються такими залежностями:

$$r_{кр2} = \gamma M / \Delta G_f \rho, \quad (17.1),$$

$$r_{крсф} = 2\sigma M / \Delta G_f \rho, \quad (17.2),$$

$$r_{кркуб} = 4\sigma M / \Delta G_f \rho, \quad (17.3),$$

де γ – робота подолання лінійного натягнення при утворенні периметра l ; σ – питома поверхнева енергія; ρ – щільність; M – атомна

або молекулярна маса зародка; ΔG_f – зміна вільної енергії системи при утворенні нової фази, яка дорівнює різниці вільних енергій початкової ($\Delta G_{\text{и}}$) фази та фази, що утворюється (ΔG_3):

$$\Delta G_f = \Delta G_{\text{и}} - \Delta G_3, \quad (17.4).$$

Для гомогенного утворення фази при конденсації пари

$$\Delta G_f = kT \ln(p/p_0), \quad (17.5),$$

де p і p_0 – поточний і рівноважний тиск у системі; k – константа Больцмана; T – температура.

Швидкість гомогенного утворення сферичних зародків критичного радіусу визначається наступною залежністю:

$$J = \alpha_c (4\pi r_{\text{крсф}}^2) [p / (2\pi M k T)]^{1/2} n \exp(-\Delta G_{\text{кр}} / kT), \quad (17.6),$$

де α_c – коефіцієнт конденсації, який показує вірогідність того, що при зіткненні із зародком атом або молекула будуть адсорбованими й утриманими на поверхні; n – число атомів або молекул у зародку.

Зміни вільної енергії зародків критичного розміру визначаються такими співвідношеннями:

$$\Delta G_f = \gamma M / \rho r_{\text{кр}2}, \quad (17.7),$$

$$\Delta G_f = 2\sigma M / \rho r_{\text{крсф}}, \quad (17.8),$$

$$\Delta G_f = 4\sigma M / \rho r_{\text{кркуб}}, \quad (17.9).$$

Аналіз рівнянь 17.7-17.9 показує, що при однаковому зниженні вільної енергії найбільш прийнятне утворення двомірних, потім сферичних і кубічних зародків.

При дисоціації металевих сполук відбувається розкладання складної твердої речовини ($AB_{\text{ТВ}}$) з утворенням простої ($A_{\text{ТВ}}$) і газу ($B_{\text{Г}}$) за такою реакцією:



де $AB_{\text{ТВ}}$ – хлориди, карбонати, оксиди, сульфідиди, карбідиди, нітриди металів і інші сполуки; $A_{\text{ТВ}}$ – метали або їх нижчі сполуки; $B_{\text{Г}}$ – гази (наприклад, CO , CO_2 , N_2 , H_2 , O_2 та ін.).

Дисоціація речовин починається з появою на поверхні початкового реагенту ($AB_{\text{ТВ}}$) молекул газу ($B_{\text{Г}}$), після чого відбувається зародження нової твердої фази ($A_{\text{ТВ}}$) і десорбція газу ($B_{\text{Г}}$).

За умови хімічної взаємодії початкового реагенту з газом відбуваються реакції типу



де $C_{\text{Г}}$ і $BC_{\text{Г}}$ – гази (наприклад, CO , CO_2 , N_2 , H_2 , O_2 та ін.).

Наприклад, реакція відновлення металів (Me) воднем:



Атомні або молекулярні асоціації, що утворилися розпадаються внаслідок дисоціації або хімічних реакцій, якщо їх радіус менший від критичного ($r_{\text{кр}}$), і стають стабільними при більших значеннях. Механізм зародження нанооб'єктів при цьому аналогічний наведеному вище.

Гетерогенне утворення зародків, яке відбувається на поверхні твердого тіла (підложки), є найбільш поширеним. Зміна вільної енергії системи при гетерогенному утворенні зародка (ΔG) є сумою об'ємної енергії фазового перетворення (ΔG_{vf}), при утворенні зародків з наночастинок ($\Delta G_{\text{vf}} = n\Delta G_{\text{f}}$), енергії утворення поверхні розділу між новою та вихідною фазою ($\Delta G_{\text{пов}}$) і енергії утворення межі між зародком і підложкою ($\Delta G_{\text{з-п}}$).

$$\Delta G = -n\Delta G_{\text{f}} + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{з-п}}, \quad (17.13).$$

У випадках, коли поверхнева енергія на межі кристала та підложки $\Delta G_{\text{з-п}}$ менша, ніж на межі кристала та початкової фази $\Delta G_{\text{пов}}$, спостерігається утворення зародків при менших енергетичних витратах. Якщо розташування атомів на поверхні підложки близьке до розташування атомів на суміжній поверхні кристала, то виграш в енергії буде особливо значним.

Конденсація зародків на поверхні твердого тіла (підложки) відбувається тоді, коли тиск пари над підложкою (p) більший від рівноважного (p_0). Вплив різниці тиску, коефіцієнта конденсації (α_c),

атомної (молекулярної) маси зародка (M) і температури підложки (T_n) на швидкість конденсації (J_c) описується наступною формулою:

$$J_c = \alpha_c (p - p_0) / (2\pi M k T_n)^{1/2}, \quad (17.14).$$

Залежно від температури та типу підложки фаза, що осаджується, може конденсуватися на ній у вигляді кристалів (механізм – «пара → кристал») або рідини, яка кристалізується протягом часу (механізм – «пара → рідина → кристал») [3]. Механізм «пара → кристал» припускає, що перші частинки конденсованої фази мають кристалічну будову, і в процесі подальшого росту конденсату спостерігається тільки кристалічна будова. Механізм «пара → рідина → кристал» полягає в тому, що утворення конденсованої фази на підложці починається з появи рідких крапель, які надалі кристалізуються.

Зміна механізмів конденсації відбувається при температурі підложки $T_n \approx 0,667T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавлення масивного металу). Так, при $T_n < 0,667T_{пл}$ за механізмом «пара → кристал» конденсуються Bi, Sn, Pb, Au, Ag, Cu, Al, Zn, Mg, Cd, Sb. При $T_n > 0,667T_{пл}$ за механізмом «пара → рідина → кристал» конденсуються Bi, Sn, Pb, Au, Ag, Cu, Al.

Конденсатами, що утворилися на підложці, в початковий момент часу є нерівноважні високодисперсні системи, форма яких змінюється в процесі росту і збільшення маси конденсованої речовини. Форми росту частинок конденсованої фази визначаються, в основному, силами зв'язку в кристалі, тиску насиченої пари, швидкістю конденсації, температурою підложки та її структурою.

При початку конденсації за механізмом «пара → кристал» частинки мають плоску форму (рис.17.157).

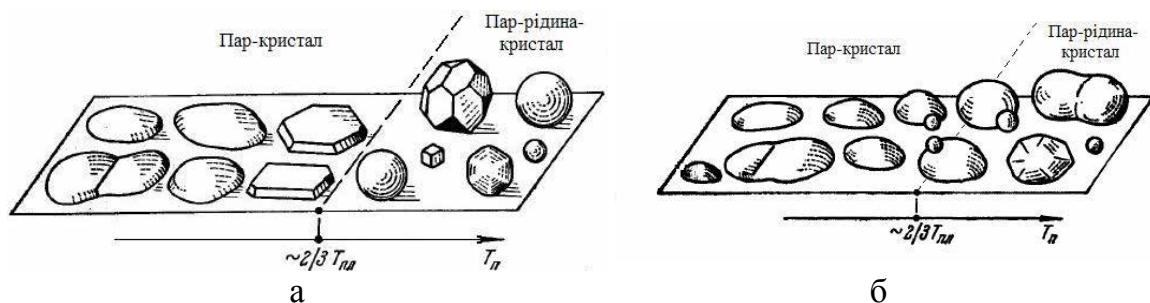


Рис.17.157. Схема зміни форми частинок конденсатів металів при підвищенні температури підложки (T_n): а - Bi, Sn, Pb; б - Au, Ag, Cu, Al, Ni, Cr.

Усередині частинок виявляються межі зерен і дефекти кристалічної будови. Плоска форма частинок пояснюється тим, що зародок росте по поверхні підложки шляхом приєднання атомів, мігруючих по вільній від зародків поверхні підложки. Частинки, що виникають за механізмом «пара→ кристал», можуть мати криволінійні контури або кристалографічне ограновування. Тенденцію до утворення огранованих форм зростання проявляють усі метали і тим сильніше, чим більше анізотропія поверхневого натягу і лінійної швидкості росту для різних граней.

Перехід від плоских форм, характерних для механізму «пара→ кристал», до об'ємних сферичних форм, характерних для механізму «пара → рідина → кристал», відбувається на ділянці температур підложки $T_{\text{п}} \approx 0,667T_{\text{пл}}$ для вісмуту, олова, свинцю у вузькому ($\approx 0,05$ K), а для золота, срібла, міді, алюмінію, нікелю і хрому в широкому (≈ 200 K) інтервалі температур (рис.17.157).

Кристали з металевим зв'язком (вісмут, олово, свинець, золото, срібло, мідь, алюміній, нікель і хром) ростуть в умовах конденсації шляхом коалесценції. Кристалічні речовини з високим тиском насиченої пари (Zn, Sb, Cd, Mg, Be та інші) ростуть шляхом зрощення частинок без коалесценції.

Під коалесценцією розуміється явище, при якому дві або декілька ізольованих частинок конденсованої фази зливаються в одну зі зменшенням відношення вільної поверхні до об'єму.

На рис.17.158 показана схема коалесценції конденсатів. Після зіткнення конденсатів (рис.17.158, а), відбувається їх злиття (рис. 17.158, б) і витіснення міжконденсатної межі $\Gamma - \Gamma$ за межі конденсованої фази (рис.17.158, в), що утворилася.

Процес конденсації таких металів, як срібло й золото, починається з утворення кристалічних зародків діаметром від 2 до 5 нм через 1-2 с після осадження. Щільність зародків складає від 10^{10} до 10^{11} штук/см².

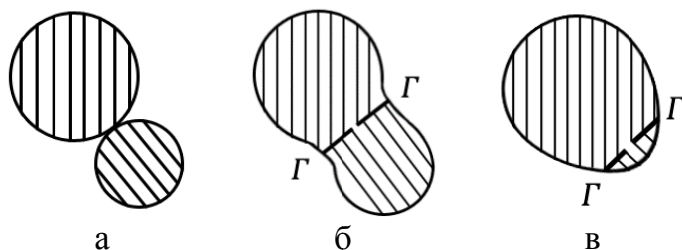


Рис.17.158 Схема коалесценції конденсатів: Г-Г - міжконденсатна межа.

При контакті зародків починається коалесценція, яка описується схемою, приведеною на рис.17.158. Коалесценція зародків триває

близько 0,1 с і характеризується зменшенням площі, займаної зародками на підложці. На поверхні підложки, що звільнилася завдяки коалесценції, з'являються нові зародки, що розростаються до зіткнення з великими утвореннями, після чого з'єднуються з ними. Зародки можуть коалесцювати без контакту поверхнями. Перенос речовини в цьому випадку здійснюється шляхом поверхневої дифузії по підложці. Такі зародки можуть переміщатися по підложці та об'єднуватися один з одним.

Дифузія - сомовільне вирівнювання концентрації, що відбувається під впливом теплового руху.

Коалесценція конденсованих фаз розміром більше від 20 нм відбувається при контакті їх поверхонь за допомогою поверхневої дифузії й перенесення маси через контакт. Одночасно протікає об'ємна самодифузія. При цьому утворюється сітчаста структура, яка пронизана каналами й порожнинами. Заповнення каналів і порожнин відбувається як шляхом утворення в них нових зародків, так і шляхом приєднання атомів з адсорбованого шару.

При коалесценції двох конденсатів з різним орієнтуванням виникає межа ($\Gamma - \Gamma$ на рис.17.158, б), яка переміщується й виходить із частинки, що утворилася, шляхом об'ємної дифузії. При цьому конденсат, що утворився, має єдине орієнтування й стає зерном суцільної плівки. Кінцевий розмір зерна в плівці визначається не стільки щільністю зародкових утворень, скільки інтенсивністю процесу коалесценції.

Специфічні форми частинок спостерігаються при конденсації елементів, які створюють високий тиск насиченої пари. Наприклад, при конденсації цинку, сурми, кадмію, магнію і берилію за механізмом «пара→ кристал» відбувається формування фаз із виразною кристалографічною огранкою (рис. 17.159, а). Такий процес посилюється при конденсації фаз, що утворюють кристали з ковалентними зв'язками.

Головна особливість конденсації речовин з високою пружністю насиченої пари полягає в тому, що процес утворення зародків припиняється на самій ранній стадії і формування конденсатів відбувається не в результаті виникнення нових зародків, а шляхом зростання існуючих.

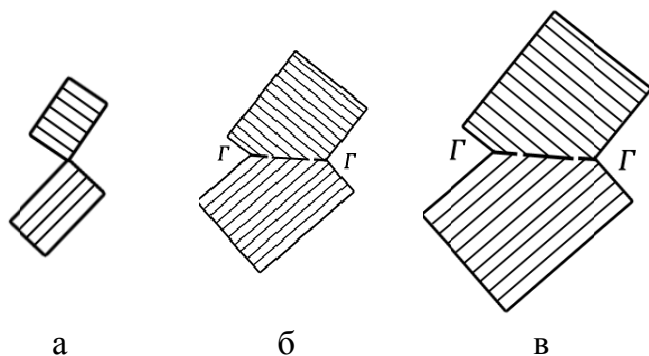


Рис.17.159 Схема зростання частинок без коалесценції: Г-Г - межа розділу.

Кристалічні частинки можуть зростатися одна з одною і без зміни огранки, взаємного розташування й орієнтування. Якщо частинки мають різне орієнтування, то об'єднана частинка є фазою, розділеною межею на блоки з різним кристалографічним орієнтуванням (межа Г – Г на рис.17.159, б і в).

Зростання частинок, що утворилися на підложці в напрямку, протилежному до конденсації, може відбуватися в кінетичному, дифузійному або змішаному режимах.

Кінетичний або бездифузійний режим реалізується тоді, коли ріст частинки визначається процесами на межі розподілу фаз, наприклад, адсорбцією, хімічною реакцією тощо. Швидкість росту в цьому разі пропорційна концентрації атомів навколо частинки C і частоті ν , з якою ці атоми вбудовуються в ґратку частинки: $V = \nu C$. У цьому разі лінійні розподіли частинки пропорційні часу (t) її росту.

За умови *дифузійного* механізму росту швидкість росту частинок визначається швидкістю дифузії атомів до їх границь. При цьому розмір зростаючих частинок збільшується як $t^{1/2}$.

На практиці зустрічаються також і проміжні режими утворення та зростання нової фази, а також зміна одного режиму іншим у ході процесу. Наприклад, при конденсації частинок Pb з пересиченої пари в інтервалі температур від 990 до 1180 °K і пересиченнях $S = p/p_0$ від 30 до 683 кінетика зростання середнього розміру частинок від часу t мала вигляд, наведений на рис.17.5. З рисунка видно, що при часі конденсації до 10^{-4} с залежність середнього розміру частинок від часу лінійна, тобто ріст частинок контролюється кінетикою процесу.

Зі збільшенням часу конденсації концентрація атомів частинок зменшується – внаслідок їх витрачання, і зростання частинок Pb переходить у дифузійний режим: швидкість росту падає, а середній розмір збільшується залежно від часу як $t^{1/2}$.

Дані, наведені на рис. 17.160, показують, що в кінетичному режимі частинки ростуть швидше. Тому для призупинення їх росту доцільно проводити процес у дифузійному режимі. Для цього

частинки, що утворилися, необхідно перемістити в зону меншого пересичення, тобто видалити з простору, де відбувається процес.

Наночастинки, отримані конденсацією пари металів, мають, в основному, форму усіченого поліедру або піраміди. Ступінь усікання (Δl) визначається як доля довжини ребра в %, яка відділяється від поліедру або піраміди січною площиною. Форми частинок Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Au, Al, In і Pb, отриманих шляхом випару металів при тиску пари 10 Па і конденсації при значеннях, наведених в таблиці 17.156, показані на рис. 17.161 і 17.62.

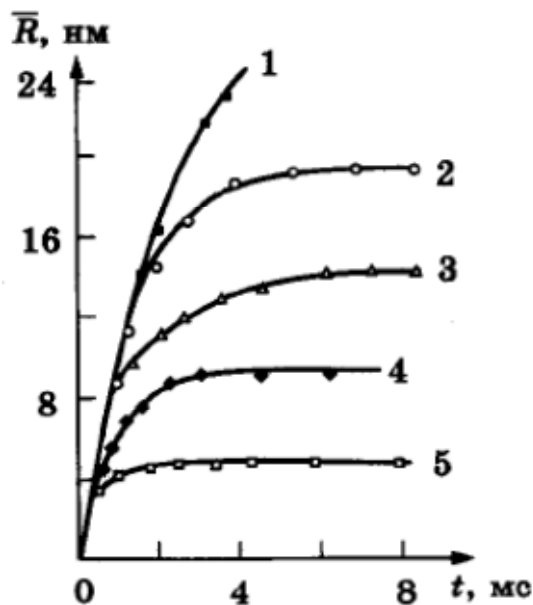


Рис.17.160. Закономірності росту частинок свинцю з газової фази при різних температурах T і пересиченнях S :

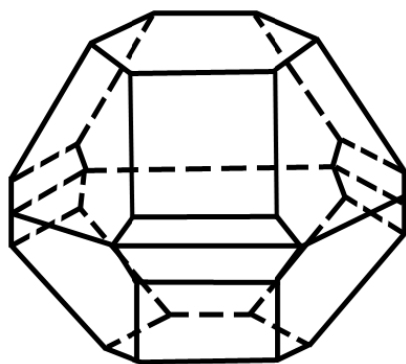
- 1 - $T = 1184$ К, $S = 30$;
- 2 - $T = 1140$ К, $S = 54$;
- 3 - $T = 1140$ К, $S = 60$;
- 4 - $T = 1123$ К, $S = 94$;
- 5 - $T = 990$ К, $S = 683$

Таблиця 17.70. Тиск при конденсації парів металів.

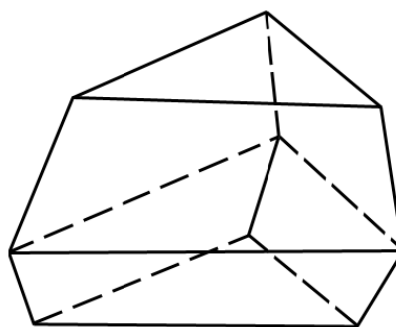
Метал	Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Au	Al	In	Pb
Р, Па	0,8	0,266	0,04	2,66	0,266	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$5,33 \cdot 10^{-7}$

Для частинок Co, Ni, Cu, Pd, Ag і Au характерна форма октаедра, усіченого площиною $\{100\}$ (рис.17.6 а). Параметр усікання для октаедра Pd складає $\Delta l = 15$ %; для Cu $\Delta l = 40$ %. Формування наночастинок Al, In і Pb відбувається в основному у вигляді біпірамід зі зрізом до 30% (рис.17.161 б).

Типові форми наночастинок кремнію і германію, отримані конденсацією з пари, показані на рис.17.162.

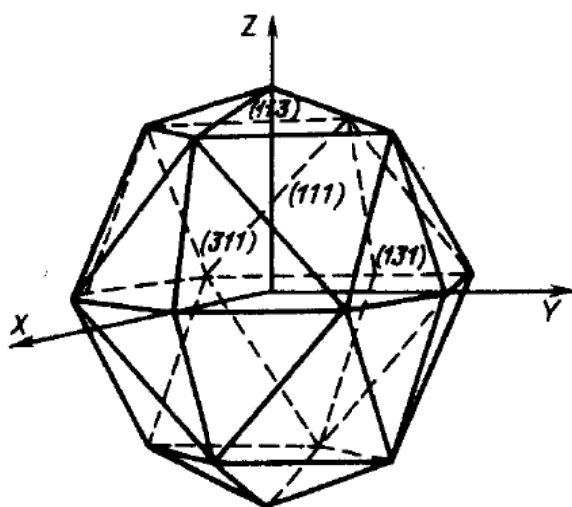


а

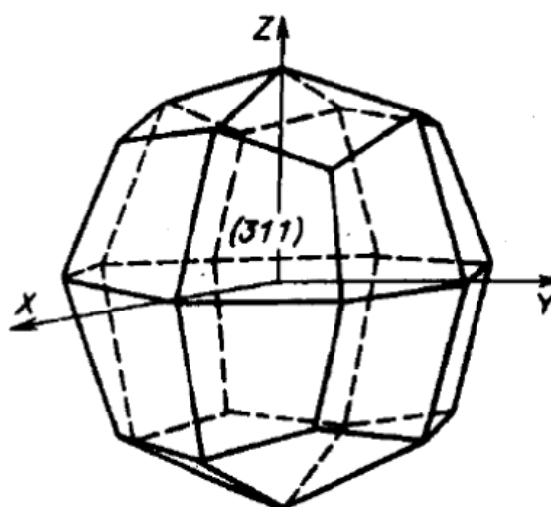


б

Рис.17.161. Характерна форма наночастинок, які утворилися з пари металів:
а - Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Au; б - Al, In і Pb.



а



б

Рис.17.162. Типові форми наночастинок кремнію (а) і германію (б), які отримані конденсацією з пари.

Частинки германію мають форму тетраедра, огранованого 24 площинами $\{311\}$. Частинки кремнію обмежені 8 площинами $\{111\}$ і 24 площинами $\{311\}$.

17.2 Зародження та ріст наноб'єктів у рідині

Утворення металевих наноб'єктів у рідині можливе в результаті фізичних взаємодій і (або) хімічних реакцій, що призводять до утворення в рідині твердих частинок, або кристалізації металів з розплаву.

Колоїдні розчини

При певних концентраціях початкових речовин у рідині, умов їх обробки та взаємодії, температури й тиску можливе утворення колоїдних розчинів.

Колоїдним розчином (колоїдом, зоєм, ліозоєм) називається високодисперсна рідка система, яка містить тверді дисперсні частинки, розміром від 1 до 1000 нм, оточені оболонкою з молекул (атомів, іонів) дисперсного середовища. Колоїдні розчини на основі води називаються гідрозолями, на основі органічного середовища – органозолями.

За характером взаємодії дисперсного середовища з твердими частинками колоїдні розчини розділяють на *ліофобні*, які слабо взаємодіють з дисперсійним середовищем (наприклад, метали) і *ліофільні*, які можуть утворюватися мимовільно, в результаті інтенсивної взаємодії дисперсної фази і дисперсійного середовища (наприклад, розчини високомолекулярних сполук). Ступень ліофільності збільшується при зменшенні крайового кута змочування на поверхні частинки (θ) і натягнення між поверхнею розділу частинки і середовищем (θ). Розчин вважається ліофільним (у разі водного середовища – гідрофільним), якщо $\theta < 90^\circ$.

Виділення і ріст твердих дисперсних частинок можливі в будь-якій метастабільній (нестабільній, нерівноважній) рідині. Метастабільна система, пов'язана з ступенем відхилення від стану стійкої рівноваги і може бути викликана зміною хімічного складу фаз (пересичення), температури або тиску. Перехід рідини в новий стабільний стан, з виділенням дисперсних фаз, супроводжується зниженням хімічного потенціалу системи ($\Delta\mu$)

$$\Delta\mu = \mu_{\text{н}} - \mu_{\text{и}}, \quad (17.15),$$

де $\mu_{\text{и}}$ і $\mu_{\text{н}}$ – хімічні потенціали початкової рідини й нового розчину з дисперсною твердою фазою відповідно.

Хімічний потенціал – це похідна термодинамічних потенціалів (енергії Гіббса) за числом молей. При постійних температурі, тиску та кількості молей усіх компонентів хімічний потенціал i -го компонента дорівнює похідній енергії Гіббса по числу молей i -го компонента ($\mu = \frac{\partial G_i}{\partial N_i}$).

Для розчинів, близьких до ідеальних,

$$\Delta\mu = RT \ln(C/C_0), \quad (17.16),$$

де R – газова постійна; C і C_0 – концентрація пересиченого й насиченого розчинів.

Розчин називається ідеальним, якщо характеристики міжмолекулярних взаємодій його компонентів однакові. Для неідеальних розчинів концентрації виражаються через термодинамічні активності. Термодинамічною активністю називається добуток концентрації на коефіцієнт активності.

Формування нових міжфазних поверхонь при виділенні частинок дисперсної фази з рідких розчинів супроводжується підвищенням вільної енергії системи (ΔG), а збільшення числа частинок дисперсної фази, що беруть участь у броунівському русі в рідині, – зниженням ΔG .

Броунівський рух – хаотично-поступальний і обертальний рух малих частинок внаслідок ударів молекул навколишнього середовища. Інтенсивність броунівського руху не залежить від часу й природи дисперсної фази, але зростає зі збільшенням температури середовища, зменшенням його в'язкості й розмірів частинок.

Зміна вільної енергії системи в процесі утворення $N_{\text{дф}}$ частинок дисперсної фази, радіусом r і поверхневою енергією σ при температурі T і ентропії ΔS (ступінь вірогідності перебування системи в цьому стані) описується такою формулою:

$$\Delta G = N_{\text{дф}} 4\pi r^2 \sigma - T \Delta S, \quad (17.17),$$

де $\Delta S \approx k N_{\text{дф}} (\ln(N_{\text{мр}}/N_{\text{мдф}}) + 1) \approx k N_{\text{дф}} (\ln(N_{\text{мр}}/N_{\text{мдф}}))$; k – постійна Больцмана; $N_{\text{мр}}$ і $N_{\text{мдф}}$ – кількість молей розчинника й дисперсної фази відповідно.

Із формули 17.17 видно, що, залежно від співвідношення початкових чинників, зміна розміру дисперсної фази може призводити як до підвищення, так і пониження вільної енергії системи. При малих розмірах частинок можлива поява області станів рідкого розчину з дисперсною фазою, для яких $\Delta G < 0$, тобто термодинамічно більш стійких (мають нижчу вільну енергію), ніж вихідний рідкий розчин. Такі стани реалізуються за наступної умови:

$$r < \sqrt{\frac{kT \ln \frac{N_{\text{мр}}}{N_{\text{мдф}}}}{4\pi\sigma}}, \quad (17.18).$$

У процесі формування сферичної частинки радіусом r відбувається поглинання енергії, яка витрачається на утворення поверхні розділу ($A_n = 4\pi r^2 \sigma$), і виділення енергії, пов'язане зі

зменшенням вільної енергії q хімічного потенціалу на величину $\Delta\mu$, у зв'язку з переходом системи в більш стабільний стан. Робота утворення сферичної частинки нової фази ($A_{з\phi}$) визначається такою формулою:

$$A_{з\phi} = A_n - \Delta\mu N_{м\phi} = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3V_m}, \quad (17.19),$$

де $N_{м\phi} = V_{1ч}/V_m = \frac{4\pi r^3}{3V_m}$ – кількість молей дисперсної фази; $V_{1ч}$ – об'єм однієї частинки; V_m – молярний об'єм компонента, з якого складається дисперсна фаза.

Зміна розміру частинок чинить протилежний вплив на складові роботи зародження дисперсної фази, та існує таке критичне значення $r_{кр}$, при більших значеннях якого ($r > r_{кр}$) частинка стає стабільною і створюються умови для її зростання. При $r < r_{кр}$ відбувається розчинення частинки.

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{\Delta\mu}, \quad (17.20).$$

Враховуючи формулу (1.20), роботу утворення частинки критичного розміру ($A_{зкр}$) можна представити в такому вигляді:

$$A_{зкр} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\Delta\mu^2}, \quad (17.21).$$

Аналіз рівнянь 17.19 – 17.21 показує, що зі зменшенням критичного розміру частинок ($r_{кр1} > r_{кр2} > r_{кр3} > r_{кр4} > r_{кр5}$) і збільшенням ступеню метастабільності ($\Delta\mu$) робота зародження дисперсної фази знижується ($A_{зкр1} > A_{зкр2} > A_{зкр3} > A_{зкр4} > A_{зкр5}$) (рис.17.163).

Повне змочування спостерігається при $\theta = 180^\circ$, відсутність змочування – при $\theta = 0$.

Вищевикладене *гомогенне* утворення частинок спостерігається тоді, коли в системі немає поверхонь, на яких може з достатньою швидкістю відбуватися утворення та ріст зародків нової фази. Якщо в системі присутні поверхні (стілки судин або тверді включення), тоді утворення зародків нової фази відбуватиметься на них і реалізується *гетерогенний* механізм зародження.

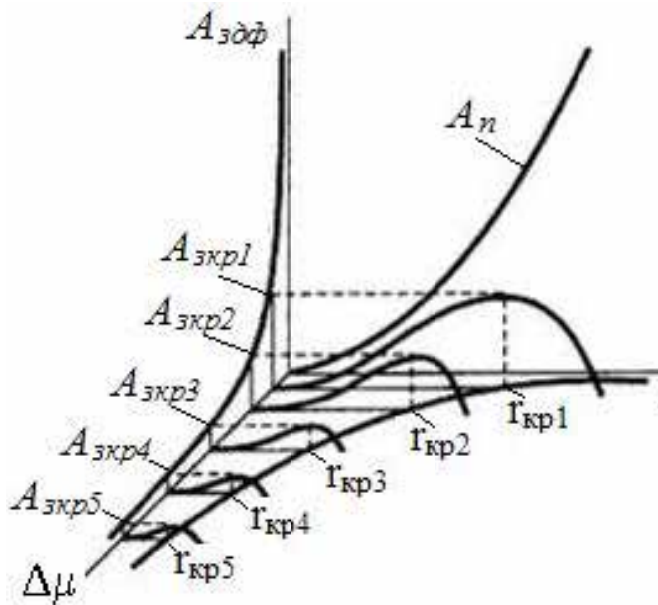


Рис.17.163. Вплив розміру частинок (r) і ступеню метастабільності системи ($\Delta\mu$) на роботу утворення критичного зародка.

При виникненні зародка нової фази на існуючій в системі поверхні розділу можливі випадки, коли нова фаза добре змочує поверхню (рис.17.9 а), погано (рис.17.9 б) і не змочує її (рис.17.9 в).

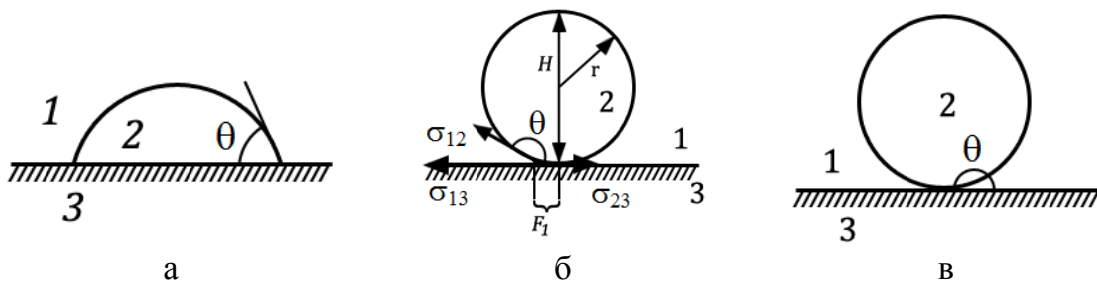


Рис.17.164. Форма зародків нової фази при різних видах змочування поверхні: а – добре змочування; б – погане; в – відсутність змочування.

1 - початкова фаза, 2 – зародок нової фази, 3 - включення.

$\sigma_{13}, \sigma_{23}, \sigma_{12}$ - питомі енергії поверхонь розділу відповідних фаз.

Робота гетерогенного утворення критичного зародка ($A_{зкр}^{zet}$) дорівнює роботі гомогенного утворення критичного зародка ($A_{зкр}^{zom}$), помноженій на відношення їх об'ємів $f(\theta)$:

$$A_{зкр}^{zet} = f(\theta) A_{зкр}^{zom}, \quad (17.22),$$

де $f(\theta) = 0.25(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)$ – відношення об'ємів усіченого сферичного і повного сферичного зародків з однаковим радіусом кризисної поверхні; $f(\theta)$ зменшується від 1 до 0 при зміні θ від 180 до 0° .

За різних умов утворення зародків (гомогенне або гетерогенне) існує енергетичний бар'єр, що перешкоджає появі зародків. Частота виникнення зародків нової фази (J) залежить від числа молекул або атомів (іонів) в одиниці об'єму метастабільної фази (n_0), часу існування критичного зародка ($t_{кр}$) і роботи утворення критичного зародка ($A_{зкр}^{зет}$):

$$J = \frac{n_0}{t_{кр}} \exp\left(-\frac{A_{зкр}^{зет}}{kT}\right), \quad (17.23),$$

де $t_{кр}$ – середній час, необхідний для приєднання до критичного зародка однієї молекули або групи атомів (іонів), що переводять його в надкритичний стан.

Формування зародків нової фази внаслідок одночасного зіткнення великого числа молекул або атомів (іонів) маловірогідне. Реальнішим представляється існування в початковому розчині частинок, які виникають і розчиняються, не досягнувши критичного розміру, і частинок, які внаслідок флуктуації перетворюються на критичні зародки й надалі – в частинки нової фази.

Хімічний потенціал речовини в зародку, розміром більшому від критичного (після подолання енергетичного бар'єру), нижчий від хімічного потенціалу речовини в початковій (матковій) фазі. Під дією цієї різниці потенціалів відбувається зростання зародка (колоїдної частинки) нової фази. При збільшенні розміру частинки хімічний потенціал речовини, що утворює її, зменшується, і рушійна сила її зростання (різниця хімічних потенціалів між довкіллям і частинкою) збільшується.

При виділенні з рідкого розчину нової фази, що складається з i -го компоненту, збільшення розміру частинки призводить до збіднення області маткового розчину, який оточує частинку i компонентом. При цьому зростання частинки виявляється лімітованим дифузійним перенесенням i -го компонента з об'єму маткової фази до поверхні частинки і швидкістю адсорбції молекул або атомів (іонів) на поверхню частинки. Якщо концентрації компонентів у початковій і новій фазах близькі, то швидкість росту частинки нової фази визначається в основному швидкістю переходу молекул або атомів (іонів) через міжфазну поверхню.

При виділенні з рідкого розчину сферичної частинки швидкість збільшення її радіусу r пов'язана із загальним потоком речовини до її поверхні (j_s , моль/с) наступним співвідношенням

$$\frac{dr}{dt} = \frac{j_s V_m}{4\pi r^2}, \quad (17.24)$$

де t – час; V_m – молярний об'єм частинки речовини.

Залежно від концентрації розчину, можуть реалізуватися два режими процесу росту частинок: дифузійний, при якому швидкість її росту лімітується дифузією молекул або атомів (іонів) з розчину до частинки, і кінетичний, коли швидкість росту визначається процесами на поверхні частинки.

При дифузійному режимі швидкість росту частинок, що складаються з i -го компонента, визначається співвідношенням їх розмірів (r), різницею концентрацій i -го компонента в об'ємі та на поверхні частинки (ΔC), коефіцієнтом дифузії (D) і молярним об'ємом i -го компонента (V_m).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\Delta C V_m}{r}, \quad (17.25)$$

Кінетичний режим зростання частинок характерний для незначних пересичень.

Зростання твердих частинок не є простим приєднанням молекул або атомів (іонів) до поверхні зародка, оскільки вірогідність такого приєднання незначна через низьку енергію взаємодії. Зростання зародків відбувається, в основному, в результаті виникнення двовірних центрів конденсації на дефектах поверхні кристала (дислокації, вакансії, дефекти ґраток тощо) і через доставку речовини до цих центрів, які внаслідок росту по поверхні створюють нові шари на зародку.

Переважаюче утворення й ріст двовірних зародків пов'язані з тим, що робота їх утворення на поверхні частинок менша, ніж у тривірних зародків, а ріст можливий шляхом добудови не лише однієї (А), але і двох (В), трьох (С) площин (рис.17.165). Видно, що для добудови однієї площини потрібне підведення енергії для утворення п'яти площин, а для добудови трьох площин – двох.

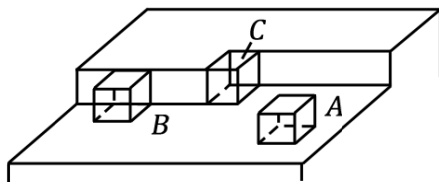


Рис.17.165. Схема росту твердих частинок шляхом добудови існуючих на поверхні площин: А - одна площина; В - дві площини; С - три площини.

Лінійна швидкість росту зародків визначається такою залежністю:

$$\frac{dr}{dt} = B \exp - \frac{\Delta G_2 + E_\eta}{RT}, \quad (17.26),$$

де B – коефіцієнт пропорційності; ΔG_2 – вільна енергія (Гіббса) утворення двомірних центрів конденсації; E_η – енергія активації в'язкої течії.

Для отримання колоїдної системи швидкість утворення зародків має бути велика, а швидкість їх росту – мала, інакше утворюється невелике число зародків, які переростають у крупні кристали. У першому випадку утворюються переважно монодисперсні, а в другому – полідисперсні системи.

При малій швидкості утворення зародків і великій швидкості їх росту на початку процесу утворення золів виникає невелике число зародків, які до кінця процесу виростають до великих розмірів, тоді як кристали, що утворюються на зародках, які виникли у кінці процесу, залишаються маленькими.

Істотне значення для отримання колоїдних розчинів має концентрація компонентів. У сильно розчинених розчинах для зародження й накопичення на поверхні кристалів кількості речовини, достатньої для зростання, потрібен час. За цей час утворюється досить велике число зародків, і швидкість їх росту невелика. У концентрованих розчинах швидкість утворення й зростання зародків приблизно однакові, внаслідок чого відбувається утворення відносно великих частинок.

Змінюючи концентрацію компонентів, можна управляти швидкістю утворення зародків і їх ростом, а отже, ступенем дисперсності системи. При малій швидкості утворення зародків і великій швидкості їх росту, що спостерігається при невеликих пересиченнях або переохолодженнях, виникає невелика кількість великих частинок. При великій швидкості утворення зародків і малій швидкості їх росту, що відбувається при великих пересиченнях, утворюється велике число дрібних частинок.

При незначній розчинності компонентів у рідині і, як наслідок, низькому градієнті концентрацій, досягаються істотні пересичення та низькі швидкості масопереносу, що призводить до утворення високодисперсної твердої фази. Збільшення розчинності, яке супроводжується зниженням пересичення і зростанням градієнта концентрацій, призводить до утворення системи з великими частинками. Якщо утворення зародків і їх ріст відбуваються тривалий час, то виходить полідисперсна система, оскільки в той момент, коли

одні зародки тільки починають формуватися, інші вже досягли великих розмірів, тому що ростуть з моменту початку утворення нової фази.

Обмеження часу утворення нової фази і введення додаткових зародків сприяють отриманню монодисперсної системи. Дисперсність можна регулювати також зміною в'язкості рідини і внесенням різних поверхнево-активних речовин, що адсорбуються на поверхні зародків і гальмують їх ріст.

Особливості утворення зародків твердої металевої фази в рідкому середовищі внаслідок відновлення металів зі сполук полягають у тому, що процес відбувається в місцях найбільшого їх скупчення, наприклад, в угрупованнях в окремих ділянках розчину або адсорбційних шарах на поверхні фаз, що контактують із цим розчином.

Адсорбовані або згруповані сполуки мають меншу енергію, ніж окремі з'єднання чи іони в розчині, і перехід електронів від молекул відновника до таких груп найбільш вірогідний. Мабуть, у цих місцях відбувається процес одночасного відновлення групи атомів металу. Електрони, що переходять від молекул відновника до групи сполук, не розподіляються за окремими з'єднаннями або їх іонами, утворюючи окремі атоми металу, а колективізуються, надаючи групі сполук у міру її розвитку властивості конденсованого металу.

Групи атомів (іонів), що утворилися, знаходяться в перехідному стані і стають зародками, досягши розмірів, що сприяють збільшенню рухливості колективізованих електронів і прояви вираженої фізичної поверхні розділу, яка адсорбує іони, що відновились, і молекули відновника. Наприклад, у разі відновлення хлористого золота колективізовані групи іонів проявляють характерні властивості зародків лише після накопичення в них трьохсот і більше атомів золота.

Виділення металу відбувається після індукційного періоду, необхідного для формування зародків нової фази. Індукційний період залежить від часу встановлення контакту молекул відновника зі з'єднаннями або іонами, що відновлюються. Цей процес пов'язаний із заміною у відновлюваних шарах молекул розчинника молекулами відновника і подоланням певного енергетичного бар'єру. Індукційний період збільшується при зменшенні концентрації початкових розчинів.

Зародки, що утворюються внаслідок значних сил зчеплення між атомами металу, дуже стійкі, на відміну від зародків твердих фаз неметалевої структури, які в момент виникнення з пересиченого

розчину є нестійкими й часто розпадаються. Чинники, що сприяють упорядкуванню атомів (іонів) і молекул у відновлюваному розчині, одночасно інтенсифікують процес його відновлення.

У процесі відновлення атомів (іонів) металу й окислення молекул відновника зародки грають роль переносників електронів, що значно прискорює процес відновлення. Зростання зародків, що утворилися, зумовлене не лише ступенем пересичення розчину атомів металу та їх конденсацією на поверхні граней зародку, але й адсорбцією сполук металу та їх іонів на цих поверхнях і відновленням останніх в адсорбційному шарі.

Концентрація сполук металів визначає величину їх адсорбції на поверхні граней зародка. Ця залежність виражається звичайною ізотермою, відповідно до рівняння мономолекулярної адсорбції. При збільшенні концентрації сполук металів і їх іонів адсорбція на поверхнях граней зародків зростає, досягаючи граничного значення, і надалі не залежить від збільшення концентрації. Тому для отримання високодисперсних частинок металів необхідно, щоб початкові концентрації перевищували концентрацію відповідної граничної адсорбції. Збільшення швидкості відновлення, яке при цьому відбувається, впливає, в основному, на швидкість утворення зародків і практично не впливає на швидкість їх росту.

Оскільки в процесі адсорбції сполук металів на поверхні граней зародків відбувається їх відновлення, то адсорбційна рівновага порушується і спостерігається переміщення сполук металів і їх іонів з глибини шару до поверхонь граней зростаючих зародків. Таким чином, початкова концентрація постійно зменшується в процесі формування колоїдних частинок, і, ймовірно, швидкість цієї стадії відповідає швидкості мономолекулярної реакції.

Нині відомо багато речовин, які застосовують для відновлення різних сполук металів і утворення відповідних колоїдних частинок. Відомі відновники (H_2 , CO тощо) мають свої особливості й діють по-різному, залежно від окислювально-відновного потенціалу системи та умов проведення реакції.

При підборі відновника слід брати до уваги закономірність адсорбції його молекул або атомів на поверхнях граней зародків і можливість виникнення побічної взаємодії між відновлюваними атомами (іонами) металу та продуктами реакції. Це ускладнює процес формування колоїдних частинок і, як правило, призводить до сильного забруднення золів сторонніми речовинами.

Ефективне відновлення металів спостерігається при такій максимальній концентрації відновника, яка забезпечує найбільшу

швидкість відновлення сполук металів і їх іонів, не викликаючи зменшення стійкості колоїдних частинок, що утворюються, до коагуляції й седиментації.

У присутності високомолекулярних сполук (желатин, білкові речовини і продукти їх гідролізу, крохмаль тощо), а також сполук, що розчиняються в органічних середовищах (каучук, ланолін, нафтенові кислоти тощо), відбувається адсорбція відновлюваних атомів (іонів) макромолекулами високомолекулярних сполук і створюються умови для одночасного виникнення великої кількості зародків колоїдних частинок металів.

Відновлюваний в одиницю часу метал витрачається переважно на формування зародків, і лише невелика частина на ріст, що призводить до утворення високодисперсних частинок металу. Крім того, присутність високомолекулярних сполук збільшує агрегативну стійкість золів металів, що утворюються, створюючи перешкоди для взаємної агрегації колоїдних частинок.

Формування металевої частинки в рідині супроводжується взаємодією її поверхні з довкіллям. Практично всі метали розчиняються в рідині, проте їх розчинність змінюється в широких межах. Наприклад, лужні метали (Na та ін.) інтенсивно взаємодіють з водою, утворюючи водень і розчин гідроксиду. Срібло практично не розчиняється у воді, проте при його контакті з водою спостерігається перехід іонів срібла у воду.

Відомо, що в кристалічній ґратці металу присутні слабо пов'язані з атомами електрони й позитивно заряджені іони металу. Якщо металеву частку, наприклад, мідну, занурити у воду, то спостерігається перехід позитивно заряджених іонів Cu^{2+} з поверхні частинки у воду (рис.17.166), внаслідок чого частинка набуває негативного заряду. Між негативно зарядженою частинкою й позитивно зарядженими іонами, що перейшли в розчин, виникає електростатична взаємодія, що призводить до утворення подвійного електричного шару, який перешкоджає подальшому переходу іонів міді в розчин і розчиненню металу (рис.17.166).

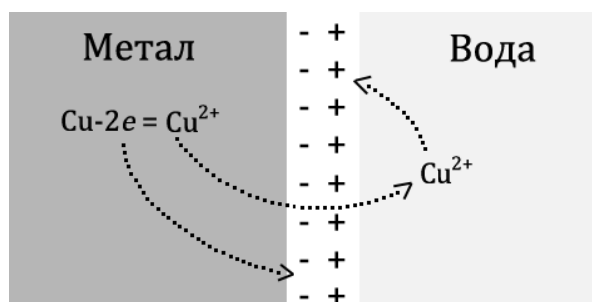


Рис.17.166. Утворення подвійного електричного шару на поверхні міді

Виникнення подвійного електричного шару можливе також унаслідок адсорбції іонів розчину на поверхні й дисоціації поверхневих груп молекул.

При зануренні металу в розчин електроліту, що містить іони цього металу, встановлюється електрохімічна рівновага. Якщо хімічний потенціал іонів металу μ_m більший від хімічного потенціалу цих же іонів у розчині μ_p , то іони переходять із металу в розчин, і поверхня металу заряджається негативно. У разі, коли $\mu_p > \mu_m$, металева поверхня заряджається позитивно, наприклад, при зануренні мідної пластинки в розчин CuSO_4 з досить малою концентрацією Cu^{2+} . Фосфат заліза, сульфат міді, діатоміт, каолін, бентоніт заряджуються негативно навіть у кислому середовищі. Гідроксид заліза й целюлоза заряджаються позитивно.

Процес утворення подвійного електричного шару є мимовільним і призводить до зниження поверхневої енергії колоїдних систем. Збільшення абсолютного значення електричного потенціалу супроводжується зменшенням поверхневої енергії.

Накопичення на поверхні металевої частинки (*агрегату*) іонів призводить до формування на ній електричного заряду, що досягає 1 В. Іони, які створюють на поверхні агрегату заряд, називаються *потенціаловизначальними іонами*, а агрегат разом із ними – *ядром* (рис.17.167, а). Заряджене ядро притягує протилежно заряджені іони (*протиіони*), що залишилися в розчині та які, адсорбуючись на поверхні створюють щільну частину подвійного електричного шару на поверхні ядра та формують *адсорбційний шар*. Товщина адсорбційного шару δ визначається розмірами протиіонів і не перевищує 1 нм.

Протиіони, які слабше пов'язані з ядром (лише за рахунок сил електростатичного притягання), розміщуються у рідкій фазі розмито із закономірно падаючою концентрацією і формують *дифузний шар* (рис.17.167, б). Тип протиіонів і потенціаловизначальних іонів залежить від умов отримання зола, складу вихідних розчинів, наявності стабілізаторів, електролітів тощо. У дифузному шарі протиіони рухаються хаотично та їх положення змінюється. Залежно від концентрації електролітів у дисперсійному середовищі товщина дифузного шару може тягнутися вглиб дисперсійного середовища на відстань значно більшу, ніж діаметр іонів. За товщину дифузного шару приймають відстань, відповідну зниженню ϕ -потенціалу в e разів, тобто в 2,718 разу.

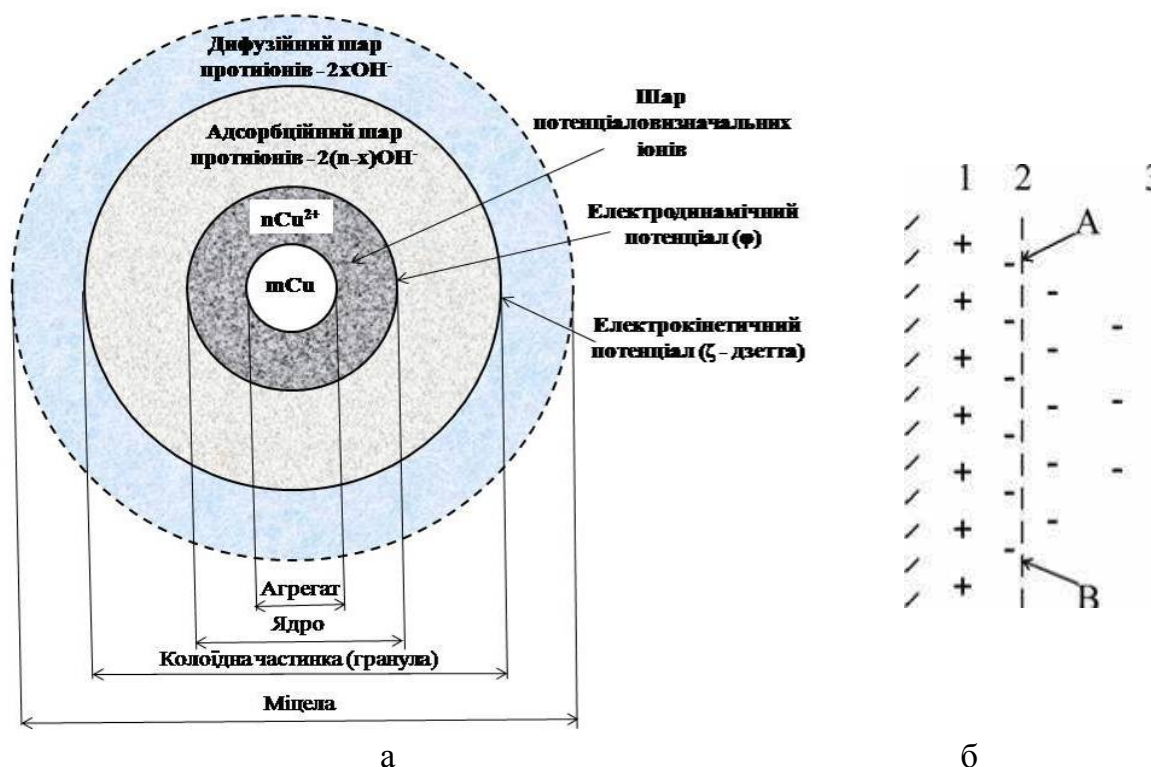


Рис.17.167. Приклад будови міцели міді (а) та подвійного електричного шару на поверхні ядра (б): б - 1 – потенціаловизначальні іони; 2 - адсорбційний шар протиіонів; 3 - дифузійний шар протиіонів; АВ - межа ковзання колоїдної частинки (гранули)

Ядро разом з протиіонним адсорбційним шаром називається *колоїдною частинкою* або *гранулою*, а разом із дифузним шаром – *міцелою* (рис.17.167 а). Загалом міцела електронейтральна, але за рахунок переходу частини іонів дифузного шару в розчин на її поверхні існує надмірний заряд, який і перешкоджає коагуляції міцел у більші частинки. Міцели можуть існувати у вигляді кулі, циліндра та інших форм (рис.17.168).

Під час руху гранули відбувається розрив подвійного електричного шару по площині ковзання АВ (рис.17.167 б), частина рідини разом із адсорбційним шаром протиіонів переміщується разом з нею по межі ковзання, а іони дифузного шару залишаються в дисперсному середовищі. Розрив подвійного електричного шару може статися внаслідок молекулярно-кінетичного руху частинок дисперсної фази, наприклад, броунівського руху, або внаслідок дії електричного поля (рис.17.169). У результаті дисперсійне середовище і дисперсна фаза виявляються протилежно зарядженими.

Потенціал, що виникає на площині ковзання, називається *електрокінетичним* або ζ (*дзета*) - *потенціалом*, а різниця потенціалів

між ядром і розчином – *термодинамічним потенціалом* (ϕ). Зміна електричних потенціалів по перерізу міцели показана на рис. 17.170. Видно, що максимальний потенціал спостерігається на поверхні ядра, а мінімальний – на межі дифузного шару міцели.

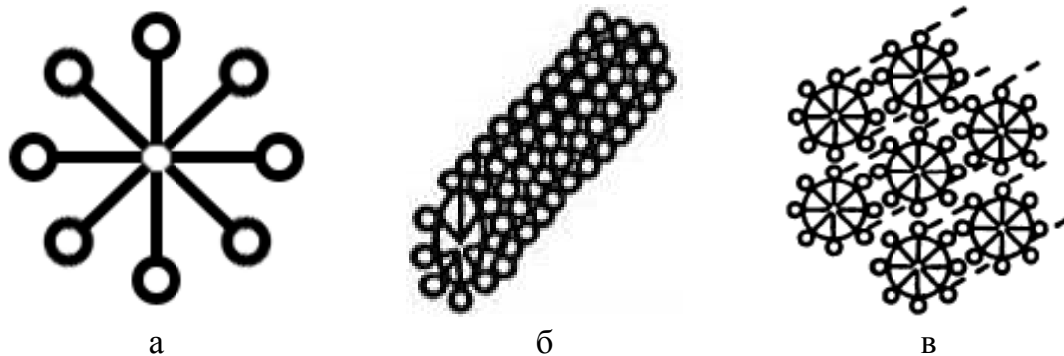


Рис.17.168. Форми міцел : а - куля, б - циліндр; в - гексагональна призма

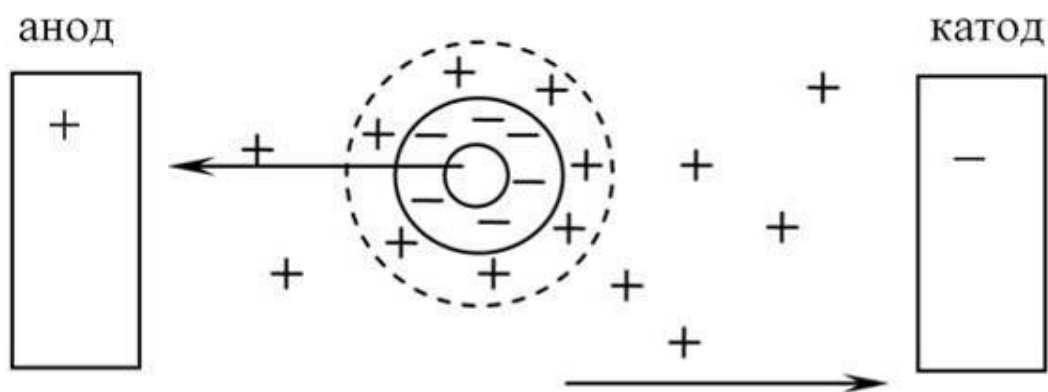


Рис.17.169. Схема руху колоїдних частинок в електричному полі.

Дзета-потенціал визначає можливість і швидкість відносного переміщення дисперсної фази і дисперсійного середовища, інтенсивність електрокінетичних явищ, стійкість золів і руйнування дисперсних систем електролітами. Знак ζ -потенціалу визначається знаком заряду потенціаловизначального шару: якщо потенціаловизначальний шар формується з аніонів, ζ -потенціал буде негативним, якщо він утворюється з катіонів – позитивним.

Величина ζ - потенціалу залежить від загального заряду, адсорбційної здатності, валентності та розподілу протиіонів у дифузному шарі, відстані, на якій знаходиться площина ковзання від міжфазної поверхні, товщини дифузного шару, кількості потенціаловизначальних іонів, температури та іонної сили розчину, полярності частинок, швидкості руху фаз, в'язкості середовища, природи фаз та інших чинників.

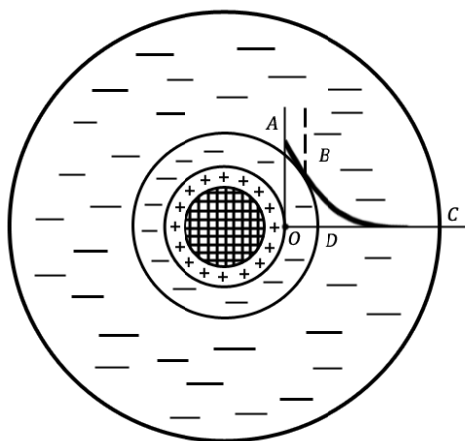


Рис.17.170. Зміна електричних потенціалів в міцелі:

АО - максимальний електродинамічний потенціал на поверхні ядра міцели (ϕ);

AB - падіння потенціалу в адсорбційному шарі;

DB –електрокінетичний потенціал (ζ - потенціал)на поверхні гранули;

BC - падіння потенціалу в дифузному шарі

Іонна сила розчину – це ступінь інтенсивності електричного поля, що створюється іонами в розчині, яка дорівнює півсумі добутків концентрації іонів у розчині на квадрат їх заряду.

Адсорбція на поверхні дисперсної фази протиіонів призводить до стискування дифузного шару й зниження ζ -потенціалу. У разі рівності величини зарядів протиіонів адсорбційного та іонів потенціаловизначального шарів відбувається їх компенсація, і ζ -потенціал стає рівним нулю (рис.17.171, лінія 1). Точку, в якій $\zeta = 0$, називають ізоелектричною точкою.

Додавання багатовалентних катіонів, наприклад, Fe^{3+} , може привести до адсорбції протиіонів у надеквівалентних кількостях. У цих умовах відбувається перезарядка поверхні (рис.17.171, лінія 2) і зміна знаку ζ -потенціалу з негативного на позитивний (рис.1.171). У наведеній схемі потенціаловизначальні іони мають негативний заряд. Аналогічна перезарядка, але зі зворотним знаком, спостерігається за умови позитивно зарядженого потенціаловизначального шару.

Вплив концентрації компонента (с) на величину ζ -потенціалу в розчинах, які не змінюють стан досліджуваної речовини і не реагують з нею (індиферентні електроліти), виражається такою формулою:

$$\zeta \sim \ln c \quad (17.27).$$

З підвищенням концентрації індиферентного електроліту ($c_1 < c_2 < c_3 < c_4$) число протиіонів у дифузному шарі збільшується, і еквівалентний заряд для компенсації потенціаловизначальних іонів досягається при меншій товщині дифузного шару (рис. 17.172 а). Індиферентні електроліти не змінюють загальний потенціал колоїдних частинок, проте при їх введенні відбувається перерозподіл протиіонів від дифузного до адсорбційного шару.

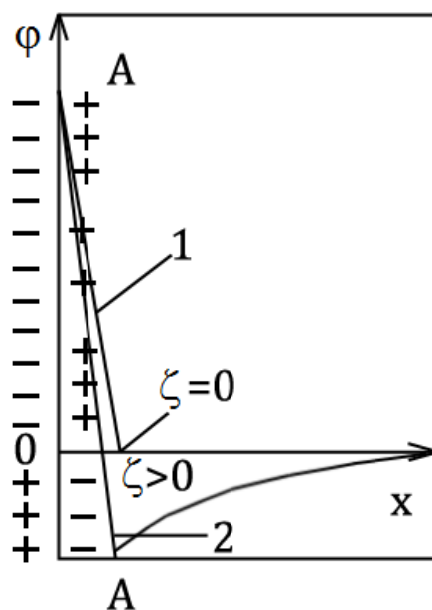


Рис.17.171. Схема перезарядки межі ковзання (А-А) на різній відстані від поверхні гранули:
1 - умови досягнення ізоелектричності;
2 - умови перезарядки поверхні.

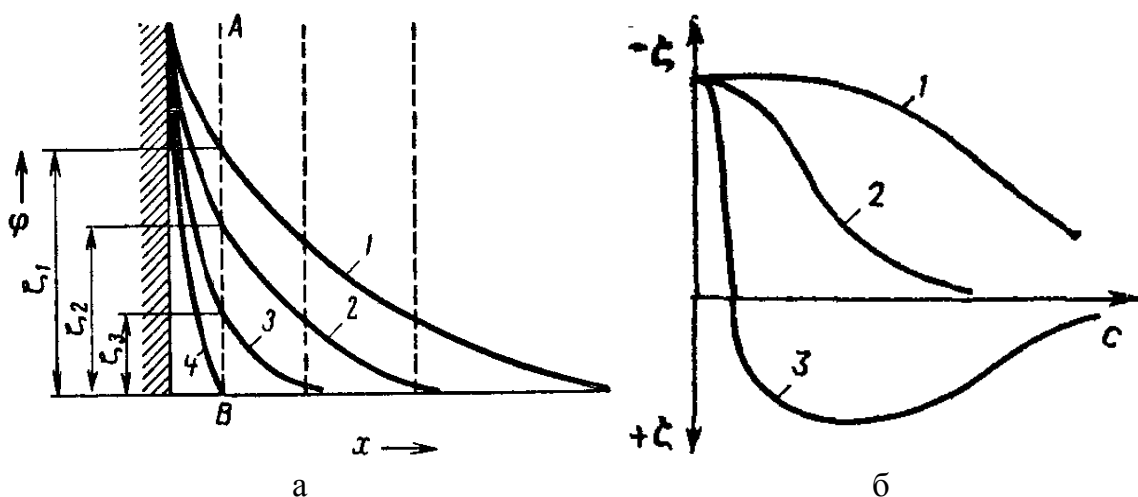


Рис.17.172. Залежність ζ - потенціалу від концентрації протиіонів в індиферентному електроліті (а) і потенціаловизначальних іонів (б) в електроліті, що містить одно - (1), два - (2) і три - (3) зарядні іони:
а-криві 1, 2, 3, 4 відповідають концентрації c_1, c_2, c_3, c_4 .

Залежно від складу електроліту можливі два механізми дії на колоїд. Перший – коли при введенні індиферентних електролітів, що містять іони ідентичні протиіонам міцел, дифузний шар стискується і ζ -потенціал знижується. Другий – коли в систему вводиться електроліт-стабілізатор, що не містить загальних з колоїдом іонів, відбувається обмін протиіонів у дифузному й адсорбційному шарах колоїдної частинки на еквівалентне число однакових за знаком іонів введеного електроліту.

Інтенсивність обміну визначається валентністю іонів. Якщо багатозарядні іони є досить маленькими (наприклад, Al^{3+} та ін.), вони заміщають в адсорбційному шарі на поверхні частинок нееквівалентну за зарядом кількість іонів. При досить високій концентрації багатозарядних іонів заряд, який вони утворюють в адсорбційному шарі, може стати більшим (за модулем), ніж заряд потенціаловизначальних іонів, що приведе до зміни знаку ζ -потенціалу. Подальше підвищення концентрації багатозарядних іонів супроводжується зростанням іонної сили розчину, зменшенням (за модулем) ζ -потенціалу та стійкості частинок.

У разі, коли негативно заряджена дисперсна фаза знаходиться в розчині, що містить два види одновалентних іонів, то відношення концентрацій цих іонів у довільній точці подвійного шару має бути таким же, як і їх відношення в глибині розчину. Якщо валентність протиіонів неоднакова, то рівновага при обміні зміщується в бік катіона з вищою валентністю, який у більшій кількості накопичується в місцях із негативним потенціалом.

У загальному випадку іонний обмін описується такою залежністю:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{c_1}{c_2} \exp\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{RT}\right), \quad (17.28),$$

де g_1 і g_2 , c_1 і c_2 – концентрація іонів 1 і 2 видів у подвійному шарі та розчині відповідно; θ_1 і θ_2 – адсорбційні потенціали іонів.

При великому адсорбційному потенціалі іонів, заряд яких за знаком протилежний до заряду дисперсної фази, можлива перезарядка колоїдних частинок. При цьому електроліти, що містять одно- і двовалентні катіони, в основному, тільки знижують ζ -потенціал, а які мають трьох- і чотирьох валентні катіони, викликають зміну його знаку.

Якщо в колоїд вводяться розчини з потенціаловизначальними іонами, які змінюють ϕ -потенціал (*неіндиферентні електроліти*), то іони, які здатні добудовувати кристалічну ґратку колоїдної частинки, підвищують ζ -потенціал, а іони, однакові за знаком із зарядом протиіонів, стискають подвійний електричний шар. Тому при введенні в колоїд і збільшенні в нім кількості неіндиферентного електроліту ζ -потенціал спочатку зростає, а потім падає, проходячи через максимум. При цьому відбувається зміна ζ - і ϕ -потенціалу і можлива перезарядка колоїдних частинок (рис.17.172 б).

Значення pH дисперсійного середовища чинить істотний вплив на ζ - потенціал колоїдних частинок, оскільки водневі (H^+) і гідроксильні (OH^-) іони мають високу здатність адсорбуватися; перші – завдяки малому радіусу, що дозволяє їм близько підходити до поверхні твердої фази; другі внаслідок великого дипольного моменту.

Водневий показник, pH - ступінь активності (у розбавлених розчинах ступінь концентрації) іонів водню $[H^+]$ в розчині та характеристика його кислотності $pH = - \lg[H^+, M/л]$.

Особливе значення має вплив pH для лізолів, у яких дисперсна фаза є амфотерною сполукою, наприклад золі $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Th(OH)_4$, у яких зі зміною pH дисперсійного середовища може відбуватися перезарядка частинок унаслідок зміни характеру іонізації дисперсної фази.

Амфотерність - здатність деяких хімічних сполук проявляти кислотні або основні властивості залежно від речовин, які з ними реагують. Амфотерні речовини (амфоліти) поведуться як кислоти по відношенню до лугів і як луги по відношенню до кислот. Наприклад, у присутності кислот $Al(OH)_3$ поведеться як луг $[Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O]$, у присутності лугів - як кислота $[Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O]$.

Наприклад, у розбавленому кислому середовищі надлишок водневих іонів пригнічує іонізацію за кислотним типом і гідроокис $Al(OH)_3$ дисоціює як луг.



Потенціаловизначальним іоном у цьому разі є іон $Al(OH)_2^+$, а протиіоном – OH^- . Колоїдна частинка при цьому заряджається позитивно.

У середовищах з низьким pH утворюються іони Al^{3+} за реакцією



що на початку процесу призводить до збільшення загального позитивного заряду поверхні, наступного розчинення гідроокису алюмінію і переходу колоїдного розчину в істинний (розчин, у якому розмір частинок менший від $1 \times 10^{-9} м$).

У лужному середовищі гідроокис алюмінію поведеться як кислота, і іонізація $Al(OH)_3$ відбувається за такою схемою:



Іон $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}^-$ є потенціаловизначальним, а H^+ – протиіоном. Колоїдна частинка за таких умов заряджається негативно.

У середовищах з високим рН відбувається утворення іона AlO_2^- за схемою:



Зі збільшенням концентрації гідроксильних іонів гідроокис алюмінію розчиняється в розчині луку з утворенням алюмінату, і колоїдний розчин також переходить в істинний. Перехід від кислого до лужного розчину супроводжується зміною заряду ζ -потенціалу з позитивного на негативний.

Наведений приклад перезарядки дисперсної фази показує можливість зміни знаку ζ -потенціалу при введенні неіндиферентного електроліту, внаслідок утворення потенціаловизначального іона з речовини дисперсної фази і зміни характеру іонізації.

Зміна концентрації компонентів у колоїдній системі робить неоднозначний вплив на ζ -потенціал. Розбавлення дисперсної системи знижує іонну силу розчину й посилює десорбцію протиіонів із частинки, що призводить до пониження ζ -потенціалу. Водночас унаслідок зменшення концентрації протиіонів у розчині збільшується товщина подвійного електричного шару, що викликає зростання ζ -потенціалу. Співвідношення ефективності розширення (стискування) подвійного електричного шару або десорбції (адсорбції) потенціаловизначальних іонів зумовлює напрям зміни ζ -потенціалу при розбавленні або насиченні колоїдного розчину компонентами.

Підвищення температури призводить до зростання інтенсивності теплового руху протиіонів, розширення дифузного шару та збільшення ζ -потенціалу. Одночасно зростає десорбція потенціаловизначальних іонів, що створює передумови до зменшення ζ -потенціалу. При зниженні температури спостерігається зворотна закономірність. Загалом зміна ζ -потенціалу визначається співвідношенням ефективності впливу наведених вище чинників.

Збільшення полярності розчинника, яке характеризується діелектричною проникністю й дипольним моментом молекули, призводить до зростання ζ -потенціалу дисперсної фази. Зменшення діелектричної проникності середовища, наприклад, додавання у водний розчин спиртів, ефірів та інших органічних речовин знижує ζ -потенціал.

Зі збільшенням полярності частинки зменшується електрокінетичний потенціал, оскільки виникають додаткові адсорбційні сили

між твердою фазою і наведеним диполем, а іон може ближче підійти до поверхні.

Електрокінетичний потенціал залежить від природи поверхні контактуючих фаз. На активній поверхні містяться іоногенні групи, ступінь дисоціації яких визначає заряд поверхні (оксиди кремнію, алюмінію, заліза і інші). На таких поверхнях значення ζ -потенціалу може досягати 100 мВ. На інертних поверхнях (графіт, масла та ін.) іоногенні групи відсутні, і за умови адсорбції протиіонів ζ -потенціал зменшується, оскільки протиіони мають заряд, протилежний до заряду поверхні. Така адсорбція може призвести до перезарядки поверхні, тобто потенціал дифузного шару і ζ -потенціал матимуть знаки, протилежні до знаку міжфазного потенціалу.

Значення ζ -потенціалу широко використовується для характеристики електричних властивостей поверхонь при аналізі адсорбції, адгезії, агрегативної стійкості дисперсних систем, структуроутворення та інших процесах. При цьому потенціал дифузної частини подвійного електричного шару вважають приблизно рівним ζ -потенціалу.

Утворення колоїдів є необхідною, але недостатньою умовою отримання нанооб'єктів, оскільки для їх тривалого стабільного існування та зберігання потрібне забезпечення стійкості колоїдних систем. Під стійкістю (стабільністю) дисперсної системи розуміють постійні в часі склад і стан, характер взаємодії між частинками, дисперсність і розподіл частинок твердої фази в об'ємі дисперсійного середовища. Стабільність колоїду визначається, в основному, хімічним складом, властивостями розчину і твердої дисперсної фази, поверхневим натягненням між частинками й розчином, наявністю та властивостями плівки на поверхні частинок, значенням ζ -потенціалу й ступенем однорідності розподілу частинок дисперсної фази в об'ємі.

Розрізняють *агрегативну* й *кінетичну* стійкість колоїдних систем. *Агрегативна стійкість характеризує здатність колоїду протистояти коагуляції дисперсної фази. Коагуляція (від лат. згортання, згушення) – об'єднання частинок дисперсної фази в агрегати внаслідок зчеплення (адгезії) частинок при їх зіткненнях у результаті броунівського руху, осадження або спливання, переміщення в електричному полі (електрокоагуляція), механічної дії на колоїд (перемішування, вібрація) і інших дій.*

Речовина, що коагулює дисперсну фазу колоїдної системи, називається *коагулянт*ом, а іон, що викликає цей процес, – *коагулятором*.

Агрегативна стійкість колоїдних систем обумовлюється концентрацією розчину, величиною ζ - і ϕ - потенціалу, товщиною

дифузного шару, природою взаємодії частинок і електричними властивостями дисперсного середовища.

Стійкість дисперсних систем визначається балансом енергії притягнення (сили Ван-дер-Ваальса) і відштовхування (електростатичні сили) між частинками. *Міжмолекулярна взаємодія (сила Ван-дер-Ваальса) має електричну природу і відрізняється від хімічного тим, що вона проявляється на відстанях більше 0,4-0,7 нм і характеризується невеликими енергіями зв'язку (8-50 кДж/моль).*

Для області малих електричних потенціалів сумарна енергія взаємодії частинок ($U(h)$) дорівнює

$$U(h) = U_{\text{отталк}} + U_{\text{прит}} = 2\varepsilon_0 \varepsilon \chi \varphi_{\delta}^2 e^{-\chi h} - \frac{A}{12\pi h^2}, \quad (17.33),$$

де φ_{δ} – електричний потенціал дифузного шару; χ – величина, обернена товщині дифузного шару; A – постійна Ван-дер-Ваальса, яка враховує природу взаємодіючих частинок, виражається в одиницях енергії і має значення близько 10^{-19} Дж; h – відстань між частинками; ε – діелектрична проникність дисперсного середовища; ε_0 – електрична постійна.

При великих потенціалах і відстанях між частинками ця енергія визначається рівнянням

$$U(h) = U_{\text{отталк}} + U_{\text{прит}} = \frac{64c_0 RT}{\chi} v^2 e^{-\chi h} - \frac{A}{12\pi h^2}, \quad (17.34),$$

де c_0 – концентрація розчину; v – параметр, який залежить від потенціалу частинок.

Сумарна потенційна енергія взаємодії частинок негативна на близьких ($l \approx 1$ нм) і далеких відстанях ($l > 100$ нм), де переважає енергія притягнення, і позитивна на середніх відстанях ($l \approx 100$ нм), де переважає енергія відштовхування (рис. 17.173).

Максимум потенційної кривої (рис. 17.173) відповідає потенційному бар'єру відштовхування ΔE . Мінімум I відповідає безпосередньому зіткненню частинок, а мінімум II – притягненню частинок, між якими є прошарки середовища.

При зближенні частинок дисперсної фази в тонкої міжчастинної плівці розчинника виникає тиск (P_p), що роз'єднує, а значення якого визначається величиною та знаком електричних зарядів протиіонів дифузного шару (P_{dc}) і ступенем деполяризації розчинника (рис. 17.174).

$$P_p = P_{дс} + P_{дп}, \quad (17.35).$$

Потенційний бар'єр відштовхування (ΔE) чинить істотний вплив на агрегативну стійкість колоїдів металів. У стійких колоїдних системах сили притягання менші, ніж сили відштовхування, величина яких пропорційна товщині дифузного шару та значенню дзета-потенціалу.

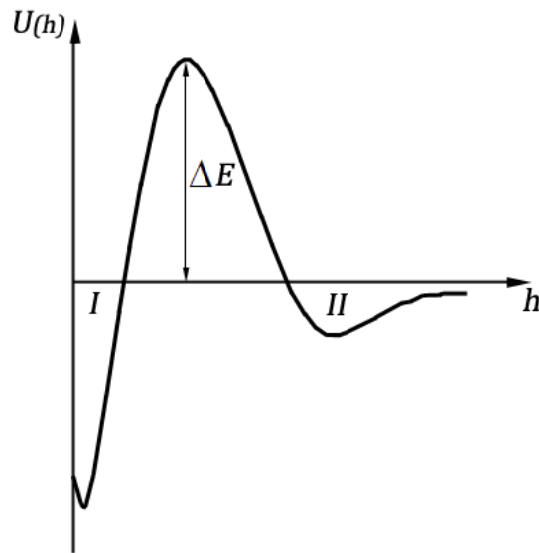


Рис.17.173. Залежність енергії взаємодії U двох частинок від відстані між ними h .

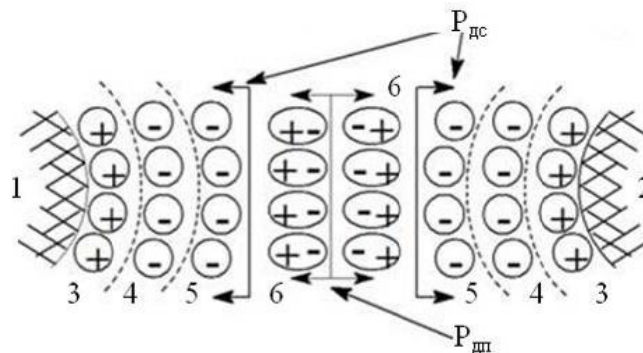


Рис.17.174. Схема виникнення розклинюючого тиску, що роз'єднує, між 1 і 2 частинками дисперсної фази в колоїді:

3 – потенціаловизначальні іони; 4, 5 – протиіони адсорбційного і дифузного шарів, відповідно; 6 – диполі розчинника (наприклад, води).

Кінетика броунівської (без зовнішньої дії) коагуляції ліюфобних колоїдних систем описується рівняннями Смолуховського. Час t , за який число частинок або агрегатів зменшується удвічі, визначається виразом.

$$t = \frac{3\eta}{4kTn_0\alpha}, \quad (17.36),$$

де η – в'язкість середовища, n_0 – початкова концентрація частинок, α – коефіцієнт уповільнення коагуляції.

При $\alpha = 1$ швидкість коагуляції дорівнює числу зіткнень частинок в одиницю часу q відбувається безбар'єрна («швидка») коагуляція, у разі $\alpha < 1$ процес об'єднання частинок здійснюється за наявності енергетичних бар'єрів, і коагуляція називається «повільною».

Швидкість коагуляції –

$$V_k = \frac{v_0}{1 + K v_0 t}, \quad (17.37),$$

де V_k – сумарне число частинок дисперсної фази до часу t ; v_0 – первинне число частинок; K – константа швидкості коагуляції.

Вплив концентрації колоїду (c) і ζ -потенціалу на схильність колоїдної системи до коагуляції показано на рис.17.175.

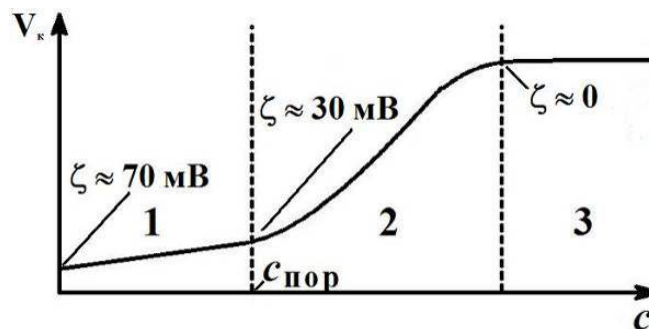


Рис.17.175. Схема впливу концентрації і ζ - потенціалу на швидкість коагуляції колоїду :

1, 2, 3 - прихована, повільна і швидка коагуляція, відповідно;

$c_{пор}$ – порогова концентрація колоїду

В інтервалі концентрацій, при яких значення ζ -потенціалу змінюються від 30 до 70 мВ, колоїдні розчини існують у вигляді агрегативних стійких систем (1 – область прихованої коагуляції на рис.17.175).

Після досягнення порогової концентрації ($c_{пор}$) колоїд переходить в область повільної коагуляції, яка обмежується концентрацією, в якій $30 \text{ мВ} > \zeta\text{- потенціал} > 0$ (2 – область на рис.17.175). Порогова концентрація розчину визначається за такою формулою:

$$C_{\text{нор}} = \frac{cV_1}{V_1 + V_2}, \quad (17.38),$$

де V_1 – об’єм розчину, що додається в колоїдну систему, необхідний для початку повільної коагуляції; V_2 – початковий об’єм зола; c – концентрація електроліту в розчині, що додається.

Мінімальна концентрація іона (поріг коагуляції іона (γ)), при якій колоїд переходить у стадію повільної коагуляції, визначається такою залежністю:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon^3 (KT)^5}{A^2 e^6 z^6}, \quad (17.39),$$

де C і A – константи; ε – діелектрична постійна; K – константа Больцмана; e – заряд електрона; z – заряд іона, що коагулює.

Повільна коагуляція характеризується зміною забарвлення, появою каламуті, пластівців і випаданням осаду.

Подальше підвищення концентрації до значень, при яких ζ -потенціал ≈ 0 , супроводжується переходом до швидкої коагуляції, у якій швидкість агломерації не залежить від концентрації, і відбувається розподіл фаз колоїду (3 – область на рис.17.175).

Коагуляція колоїдів інтенсифікується внаслідок:

- підвищення температури розчину та механічної дії (перемішування), які призводять до прискорення руху частинок, частіших ефективних зіткнень, подолання сил відштовхування й агломерації частинок;
- збільшення концентрації частинок, початкових компонентів і продуктів реакції в колоїді, оскільки зі зростанням кількості частинок дифузні шари навколо них стискаються, потенційні бар’єри відштовхування знижуються і збільшується число ефективних зіткнень між міцелами;
- сильного розбавлення колоїдів, оскільки в місцях дуже маленьких концентрацій подвійний електричний шар практично відсутній;
- додавання в колоїд іонів або об’єднання колоїдних систем із протилежно зарядженими гранулами, що призводить до зниження заряду частинки і зменшення товщини дифузного шару, які обумовлюють пониження тиску, що розклинає і збільшення швидкості коагуляції.

Оцінка поведінки руху іонів, що коагулюють, показує, що коагуляцію викликають іони, заряд яких однойменний із зарядом протиіонів міцели. Іони вищої валентності викликають коагуляцію при набагато менших концентраціях, ніж іони нижчої валентності, що пояснюється сильнішим ефектом стискування подвійного електричного шару, який супроводжується переходом протиіонів в адсорбційний шар і зменшенням значення ζ -потенціалу. Здатність двовалентних іонів, що коагулюють, у десятки разів, а тривалентних – у сотні разів більша, ніж одновалентних. Збільшення радіусу іонів однакової валентності супроводжується зростанням їх здатності до коагуляції.

Здатність іонів до коагуляції виражається ліотропними рядами (таблиця. 17.70) й пов'язана з їх енергією й ступенем гідратації, які залежать від величини радіусу й здатності іонів до поляризації.

Таблиця. 17.70. Ліотропні ряди катіонів і аніонів

Здатність іонів до коагуляції			
Валентність			
4	3	2	1
Катіони			
Sn >	Al >	Ba > Sr > Ca > Cd > Mg > Be > UO ₂	Ag > Cs > Rb > K > NH ₄ > Na > Li
Аніони			
-	-	HPO ₄ > SO ₄ > C ₂ O ₄	I > NO ₃ > Br > Cl > HCOO > CH ₃ COO > F

Залежно від концентрації, заряду іонів і виду розчину, що додається в колоїд, можлива нейтралізаційна і концентраційна коагуляція.

Нейтралізаційна коагуляція спостерігається здебільшого в колоїдних системах, що містять слабо заряджені частинки, і реалізується при додаванні в колоїд малої кількості розчинів із багатозарядними іонами й неіндиферентних розчинів. Іони розчинів накопичуються в адсорбційному шарі й нейтралізують ϕ - і ζ -потенціали колоїдних частинок.

Концентраційна коагуляція характерна для колоїдів, що містять сильно заряджені частинки, і досягається при високих концентраціях індиферентних однозарядних електролітів, що вводяться. Коагуляція

відбувається внаслідок зміни іонної сили колоїду, стискування дифузного шару до адсорбційного і зниження ζ -потенціалу.

Додавання в колоїд багатозарядних іонів, заряджених протилежно заряду поверхні ядра, наприклад, катіонів Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} , гідроксидів заліза, алюмінію й інших металів до негативно зарядженого золу може привести до їх накопичення в адсорбційному шарі в кількості, достатній для нейтралізації заряду й перезарядки частинки (рис.17.176).

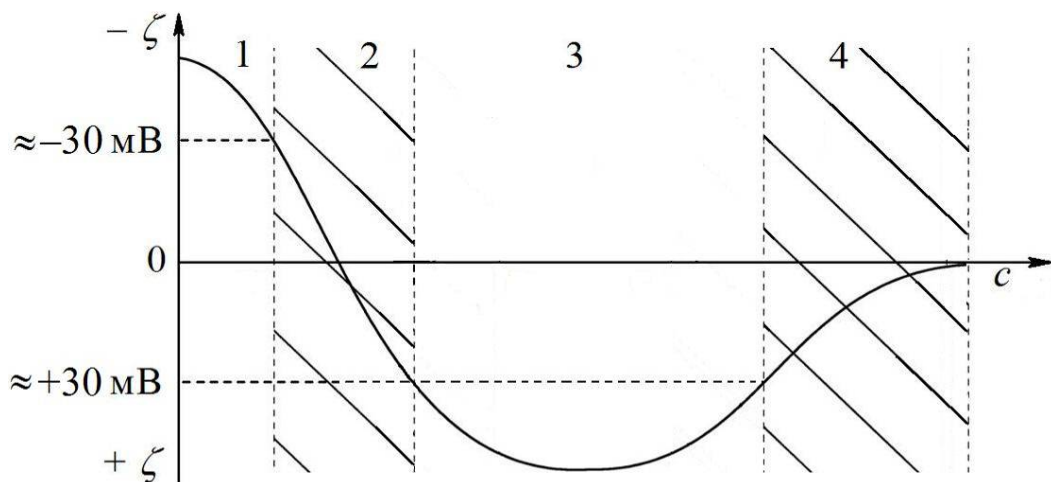


Рис.17.176. Вплив концентрації іонів на ζ -потенціал і агрегативну стійкість негативно заряджених колоїдів:

- 1 - зона стійкого стану; 2 - зона нейтралізаційної коагуляції;
- 3 - зона стійкого стану після перезарядки подвійного електричного шару;
- 4 - зона концентраційної коагуляції.

Залежно від концентрації іонів можливі ділянки стійкого стану (зона 1, рис.17.176), нейтралізаційної коагуляції (зона 2, рис.17.176), стійкого стану після перезарядки подвійного електричного шару (зона 3, рис.17.176) і концентраційної коагуляції (зона 4, рис.17.176).

У разі додавання одного колоїду до іншого з протилежним зарядом можлива взаємна коагуляція. У цьому випадку кожен колоїд по відношенню до іншого виконує роль коагулятора. Повна коагуляція настає, коли загальне число зарядів частинок одного колоїду нейтралізує загальне число протилежних зарядів частинок іншого колоїду. При інших співвідношеннях частинки розчину будуть мати заряд тих колоїдних частинок, які опиняться в надлишку.

Процес коагуляції залежить також від форми й однорідності частинок. Колоїди, що містять неоднорідні (полідисперсні) частинки неправильної форми, коагулюють швидше, ніж ті, які містять однорідні (монодисперсні) сферичні частинки.

Підвищення стійкості колоїдних систем досягається введенням у них стабілізаторів (електролітів, поверхнево-активних речовин, високомолекулярних сполук тощо), які знижують поверхневий натяг унаслідок адсорбції та (або) електролітичної дисоціації, збільшують однорідність розподілу частинок дисперсної фази в об'ємі, що призводить до збільшення відстані між частинками й зменшення вільної енергії системи. Крім того, при введенні стабілізаторів, які збільшують в'язкість і щільність розчину, відбувається зниження швидкості руху частинок.

Стійкість колоїдних систем підвищують шляхом введення *стабілізаторів*, які уповільнюють або запобігають процесу коагуляції. *Ефективність стабілізатора визначається захисним числом, яке дорівнює числу міліграмів сухого стабілізатора, достатньому для захисту 10 мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1 мл 10%-го розчину NaCl. Чим більше захисне число, тим слабша захисна дія стабілізатора.*

У ролі стабілізаторів застосовують поверхнево-активні речовини та високомолекулярні з'єднання. Наприклад, мило й милоутворюючі речовини, білкові з'єднання (желатин, альбумін тощо), високомолекулярні вуглеводи (крохмаль, полівініловий спирт, казеїн натрію тощо), глюкозиди і дубильні речовини, емульсії, розчини полімерів, полімерні композити, плівки, неорганічні й органічні гелі тощо.

Гелі - дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем, у яких частинки дисперсної фази утворюють просторову структурну сітку. Вони є твердоподібними («як желе») тілами, здатними зберігати форму, та мають пружність (еластичність) і пластичність. Гелі з водним дисперсійним середовищем називаються гідрогелями, а з вуглеводним - органогелями.

Найбільш сильну захисну дію мають білки: желатин, казеїнат натрію (захисні числа 0,01 – 0,1), а слабшу – крохмаль, декстрин, сапоніни (захисні числа 20 – 45). При додаванні до золів золота й срібла невеликої кількості желатину золи стають стійкими й не коагулюють навіть при додаванні до них електролітів.

Механізм дії стабілізатора полягає в тому, що на поверхні частинки адсорбується шар стабілізатора, який чинить «бар'єрну» дію або послаблює адгезію частинки з середовищем у результаті зниження питомої міжфазної енергії. При цьому можливе диспергування коагуляту.

Полімери вінілового ряду, желатин, казеїн та інші утворюють на поверхні частинок двомірну плівку з високими механічними властивостями. При стабілізації желатином, деякими білками, милом,

водорозчинними ефірами, целюлозою й смолами на поверхні частинок можливе утворення гелевої плівки.

Адсорбція на поверхні частинок молекул стабілізаторів сприяє зменшенню поверхневого натягнення й утворенню сольватного шару, який надає поверхні частинок властивості речовини-стабілізатора.

Сольватація (у водних середовищах - гідратація) – це взаємодія молекул розчиненої речовини (чи їх асоціатів) з молекулами розчинника. Сольвати (у водних середовищах – гідрати) – це продукти приєднання розчинника до розчинених речовин.

Необхідно відмітити, що залежно від хімічного складу дисперсної системи, рН, температури та інших чинників вплив стабілізаторів змінюється, і можливі випадки не лише стабілізації, але й коагуляції розчину.

Збільшення сили закріплення молекул стабілізатора на поверхні частинок дисперсної фази та ступеня її заповнення підвищує стійкість системи. Проте надлишок стабілізатора може привести до формування другого шару молекул стабілізатора, орієнтованого протилежним чином, що знижує стійкість системи. При слабкому закріпленні стабілізатора можлива велика рухливість його молекул. Під час зближення частинок, якщо час їх контакту порівняно з часом знаходження молекул стабілізатора на поверхні частинок, можлива їх агрегація внаслідок переходу молекул поверхнево-активних речовин на зовнішню поверхню агрегату.

Додавання органічних речовин у колоїд може призводити як до підвищення, так і зменшення агрегативної стійкості, оскільки при низьких концентраціях компоненти цих речовин виконують роль іонів, що коагулюють, які мають вищу здатність до коагуляції, ніж неорганічні іони. Крім того, можлива адсорбція молекули органічної речовини на декількох колоїдних частинках одночасно, що призводить до їх укрупнення. Молекули високомолекулярних сполук, як правило, дуже сильно закріплюються на поверхнях частинок, і при достатньому заповненні поверхні є надійними стабілізаторами. При недостатній кількості введенного стабілізатора стійкість дисперсної системи може знизитися. Окремі гілки однієї макромолекули можуть бути на різних частинках, що сприяє їх коагуляції.

Методи стабілізації колоїдів металів і їх сполук залежать від типу дисперсної системи. Оксиди багатьох елементів, наприклад, кремнію, алюмінію та заліза мають велику гідрофільність. Їх поверхня у воді зазвичай покрита гідроксильними групами (гідрооксильована), які, взаємодіючи з водою, утворюють шари гідратів. Стійкість їх колоїдних систем змінюється в залежності від рН середовища.

Наприклад, гідрозоль кремнезему при рН 7,0-8,0 стійка, внаслідок утворення на поверхні частинок адсорбційного шару, і не коагулює навіть при додаванні електроліту у великих концентраціях (1 М і більше). Із збільшенням рН розчину гідроксильні групи на поверхні частинок дисоціюють, і стійкість гідрозолу визначається вже його електростатичними характеристиками, що супроводжується більшою чутливістю до електролітів.

Для основних оксидів спостерігається збільшення позитивного заряду на поверхні зі зростанням кислотності середовища. Відбувається десорбція гідроксильних груп з поверхні та їх нейтралізація іонами водню в розчині. Наприклад, золь оксиду заліза більш стійкий у кислому середовищі, де частинки мають позитивний заряд.

Менш основні оксиди, такі, як кремнезем, унаслідок адсорбції іонів водню на гідроксильних групах поверхні набувають у кислому середовищі позитивний заряд (нижчий від ізоелектричної точки).

Кінетична стійкість колоїдних систем визначається швидкістю процесів осадження (*седиментації*) або спливання дисперсної фази.

Седиментацією (осадженням) називається процес виділення у вигляді твердого осаду з розчину або розплаву одного або декілька компонентів. *Спливання фаз (наприклад, крапель в емульсіях)* називається зворотною седиментацією.

Швидкість осадження дисперсної твердої фази в рідині залежить від розміру частинок, щільності частинок (ρ) і середовища (ρ_0), а також в'язкості середовища (η) і згідно з законом Стокса, для сферичної частинки радіусом r , дорівнює

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}, \quad (17.40),$$

де g – прискорення вільного падіння.

Вплив розміру на швидкість седиментації сферичних частинок SiO_2 у воді показаний на рис.17.177. Видно, що зменшення радіуса частинок, наприклад, з 100 до 10 нм супроводжується зниженням швидкості седиментації в 100 разів.

При відомій швидкості осадження радіус частинки визначається таким рівнянням:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2g(\rho - \rho_0)}}, \quad (17.41).$$

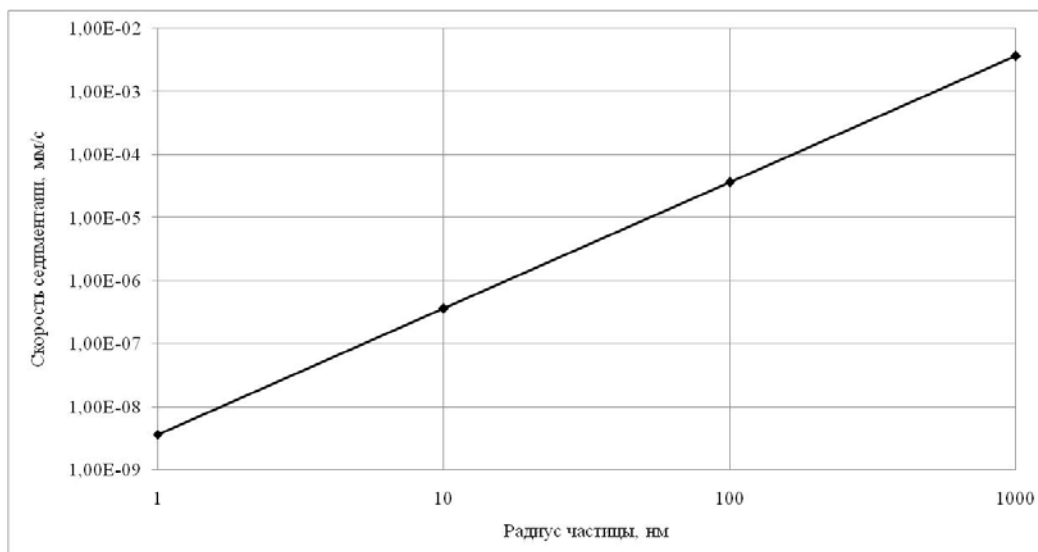


Рис.17.177. Швидкість седиментації сферичних частинок SiO_2 у воді

За умови частинки довільної форми за рівнянням Стокса-Ейнштейна обчислюють її гідродинамічний діаметр (d), який дорівнює діаметру сфери, що має відношення зовнішньої поверхні до об'єму і швидкість осадження, ідентичні реальній частинці.

$$d = k T / 3 \pi \eta D, \quad (17.42),$$

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, η – в'язкість, D – коефіцієнт дифузії.

У реальних колоїдах (полідисперсних системах) існують частинки різної форми та розмірів. Тому при седиментаційному аналізі визначають розподіл частинок за розміром у фракціях і відносний вміст різних фракцій у полідисперсній системі.

Фракцією називається сукупність частинок, що мають розміри в певних інтервалах, наприклад, фракція 10-50 нм, фракція 51-100 нм і так далі.

Дисперсність колоїдних систем характеризується середніми значеннями розмірів частинок ($\bar{Y}_{сч}$), їх поверхні ($\bar{Y}_{сп}$), об'єму або маси ($\bar{Y}_{см}$), які визначаються такими формулами:

– середньочисельне значення

$$\bar{Y}_{сч} = \frac{\sum n_i Y_i}{\sum n_i} = \sum \frac{n_i}{\sum n_i} Y_i = \sum X_{чi} Y_i, \quad (17.43),$$

– середньоповерхнєве значення

$$\bar{Y}_{cn} = \frac{\sum n_i x_i^2 Y_i}{\sum n_i x_i^2} = \sum \frac{n_i x_i^2}{\sum n_i x_i^2} Y_i = \sum X_{ni} Y_i, \quad (17.44),$$

– середньооб’ємне або середньомасове значення

$$\bar{Y}_{cm} = \frac{\sum n_i x_i^3 Y_i}{\sum n_i x_i^3} = \sum \frac{n_i x_i^3}{\sum n_i x_i^3} Y_i = \sum X_{mi} Y_i, \quad (17.45),$$

де Y – величина, середнє значення якої ($\bar{Y}$) розраховується; n_i – число частинок у цій фракції; x_i – розмір частинок i -ої фракції; X_{ni} , X_{mi} – відповідно чисельні, поверхнєві та масові (об’ємні) долі від загального числа частинок, їх поверхні та маси (об’єм).

У монодисперсній системі, $\bar{Y}_{cn}$, $\bar{Y}_{cm}$ і $\bar{Y}_{cm}$ мають однакові значення, а в полідисперсній системі вони різні. Чим вища полідисперсність, тим сильніше розрізняються ці величини. Така закономірність зумовлена відносним зростанням ролі поверхні й ще більше – числа частинок у порівнянні з об’ємом або масою при зменшенні їх розміру.

Полідисперсність систем характеризують коефіцієнтом полідисперсності (Π), який визначається як відношення

$$\Pi = \bar{Y}_{cn} / \bar{Y}_{cm}, \quad (17.46).$$

Для полідисперсної колоїдної системи $\Pi < 1$, для монодисперсної – $\Pi = 1$.

Процес седиментації супроводжується перерозподілом частинок за розмірами та накопиченням у верхніх шарах розчину переважно дрібних частинок, а в нижніх – великих. Проте розподілу частинок перешкоджають броунівський рух і дифузія, спрямовані на підвищення рівномірності розподілу частинок в об’ємі дисперсійного середовища.

Седиментаційно-дифузійна (молекулярно-кінетична) рівновага колоїду встановлюється тоді, коли седиментація компенсується дифузією і розподіл твердих частинок по висоті описується рівнянням

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_a V (\rho - \rho_0) g h}{RT}, \quad (17.47)$$

де $\frac{n_1}{n_2}$ – відношення зміни числа частинок в одиниці об’єму в двох шарах рідини, віддалених на відстані h (шар 2 вище шару1); N_a –

число Авогадро; V – об’єм частинки; ρ , ρ_0 – щільність частинок і середовища відповідно.

Схильність колоїдного розчину до седиментації визначається константою седиментації (S_{sed}), величина якої розраховується як відношення швидкості осадження до прискорення вільного падіння

$$S_{sed} = v/g, \quad (17.48).$$

Величина, зворотна константі седиментації, є мірою кінетичної стійкості колоїду.

Здатність дисперсної системи зберігати рівномірний розподіл частинок за об’ємом називається *седиментаційною* або *кінетичною стійкістю*. Вплив на кінетичну стійкість дисперсної системи дифузії і седиментації визначається співвідношенням дифузійного (i_d) і седиментаційного (i_c) потоків.

$$i_d = -D \frac{dc}{dx}, \quad (17.49),$$

$$i_c = Uc = \frac{mg}{f} c, \quad (17.50),$$

де U – швидкість седиментації; c – концентрація; m – ефективна маса частинки; g – прискорення сили тяжіння; f – коефіцієнт тертя між колоїдною частинкою й дисперсним середовищем.

$$\frac{i_c}{i_d} = -\frac{mg}{f} \frac{c}{D \frac{dc}{dx}} = -\frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT} \frac{c}{\frac{dc}{dx}}, \quad (17.51),$$

де V – об’єм частинки; ρ , ρ_0 – щільність дисперсної фази й дисперсійного середовища відповідно.

Аналіз формули 17.51 показує, що при $i_c/i_d \gg 1$ кінетична стійкість визначається процесом седиментації, а у разі $i_c/i_d < 1$ – дифузії. Якщо $i_c/i_d = 1$, $\Rightarrow i_c = i_d$, реалізується дифузійно-седиментаційна рівновага, для якої характерні певний розподіл дисперсної фази по висоті та градієнт концентрації згідно з формулою 17.47.

Переміщення частинок розміром від 1 до 10 нм визначається, в основному, броунівським рухом. У цьому випадку $i_d > i_c$ і система вважається седиментаційно стійкою. Якщо система грубодисперсна, то сила тяжіння переважає над броунівським рухом, $i_c/i_d \gg 1$, і дисперсна система вважається не стійкою. У разі, коли переміщення

частинок в результаті броунівського руху і седиментації порівняно, $i_e/i_0 \approx 1$, дисперсна система знаходиться в рівновазі та руйнується під дією сил тяжіння.

Вплив броунівського руху й дифузії (чинника ентропії) стає істотним при мінімальному значенні міжфазного натягу. У цьому випадку при зближенні частинок зростає впорядкованість системи й з'являються ділянки підвищеної й зниженої концентрації компонентів. Оскільки система постійно прагне до мінімуму вільної енергії, тобто до однорідного розподілу концентрацій, відбувається дифузія частинок з ділянок з великою концентрацією в ділянки з меншою концентрацією, що супроводжується відштовхуванням частинок дисперсної фази одна від одної.

Осади, що утворюються в процесі коагуляції й седиментації, можна переводити в колоїди. *Процес розпаду агрегатів на первинні частинки називається пептизацією.* Процес пептизації реалізується за таких умов:

$$zE < 2kT \ln(v_z / v_k), \quad (17.52),$$

де E – енергія зв'язку частинок в агрегаті, z – координаційне число частинки в просторовій структурі коагулянту, v_z – об'єм, що доводиться на одну частинку в золі (при концентрації частинок $nv_z = 1/n$), v_k – ефективний об'єм, у якому відбувається зміщення частинки відносно положення рівноваги в просторовій структурі коагулянту, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Пептизація можлива за таких умов, коли структура частинок у коагулянті не змінена порівняно з первинною і між ними є прошарки дисперсійного середовища.

Вибір способу пептизації визначається умовами отримання та властивостями осаду. Поверхні частинок осадів, отриманих при значному надлишку реагентів, характеризуються наявністю на них сильно стислих подвійних електричних шарів і слабким проявом сил електростатичного відштовхування. Для відновлення сил відштовхування між частинками необхідно знизити концентрацію електроліту, що досягається промиванням осаду чистим розчинником або дисперсійним середовищем, при цьому надлишок електроліту вимивається і утворюється стійкий золь.

Якщо осад утворився внаслідок зниження потенціалу поверхні частинок, то в систему вводять розчин, що містить потенціаловизначальні іони, що призводить до утворення поверхневого заряду. У результаті додавання до коагулянту електроліту, що містить потенціаловизначальні іони, заряд і товщина подвійного електричного шару на поверхні частинок дисперсної фази збільшується. Це

призводить до зростання сил відштовхування між частинками і розпаду агрегату. Наприклад, осад золю йодиду срібла пептизують добавкою розчинів AgNO_3 або KI , а гідроксиду заліза (III) – додаванням в систему солі заліза.

За умови, коли на поверхні частинок відсутній подвійний електричний шар, осад обробляють невеликою порцією реагенту, що розчинює поверхневий шар частинок. У результаті утворюється деяка кількість електроліту, яка пептизує частину осаду, що залишилася. Наприклад, для утворення електроліту–пептизатора осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обробляють невеликою кількістю розчину HCl . Це приводить до утворення оксохлориду $\text{Fe}(\text{III}) \text{FeOCl}$, що дисоціює на іони ($\text{FeOCl} \leftrightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$), які утворюють подвійний електричний шар навколо частинок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і переводять їх у колоїдний стан. При цьому необхідно враховувати, що кількість розчинювального реагенту має бути невеликою і недостатньою для розчинення всього осаду в справжній молекулярно-іонний розчин.

Кількість пептизаторів визначається їх типом і масою осаду. За умови електролітів існують оптимальні співвідношення між масою осаду і концентрацією електроліту. Перевищення оптимальної концентрації електроліту призводить до стискування подвійного електричного шару на частинках осаду і погіршення умов деагрегації. Застосування поверхнево-активних речовин як пептизаторів не має обмежень щодо концентрації, а обмежується лише за ефективністю деагрегації.

17.3 Кристалізація з розплаву

Кристалізацією з розплаву називається утворення кристалів унаслідок переходу атомів (іонів) від хаотичного розташування в розплаві до впорядкованого в твердій речовині і формування кристалічної ґратки.

Загальні закономірності формування нанооб'єктів при кристалізації металів і сплавів з розплавів аналогічні процесам їх виділення й зростання з розчинів. Особливість кристалізації металів і сплавів з розплавів полягає в істотному впливі на процес зародження й росту кристалів переохолодження розплавів відносно температури їх плавлення.

Збільшення переохолодження розплаву підвищує вірогідність існування твердої фази, оскільки більшому переохолодженню $\Delta T_2 = (T_{\text{пл}} - T_2) > \Delta T_1 = (T_{\text{пл}} - T_1)$ відповідає більше зменшення хімічного потенціалу системи $\Delta \mu_2 = (\mu_{\text{р2}} - \mu_{\text{кр2}}) > \Delta \mu_1 = (\mu_{\text{р1}} - \mu_{\text{кр1}})$ (рис.17.178).

При цьому відбувається екстремальна зміна швидкості зародження і росту твердої фази (рис. 17.179).

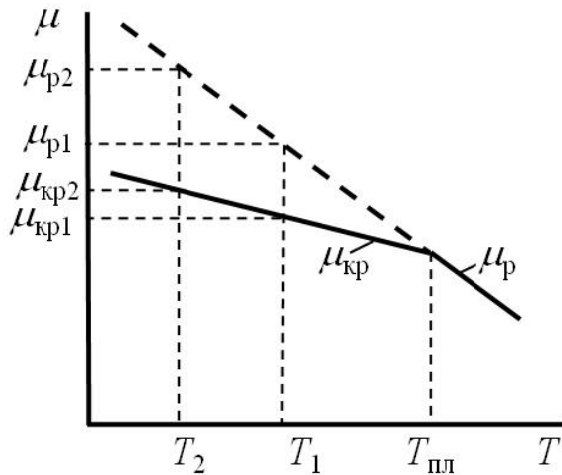


Рис.17.178. Вплив переохолодження на зміну хімічного потенціалу системи розплав (μ_p) - кристал ($\mu_{кр}$)

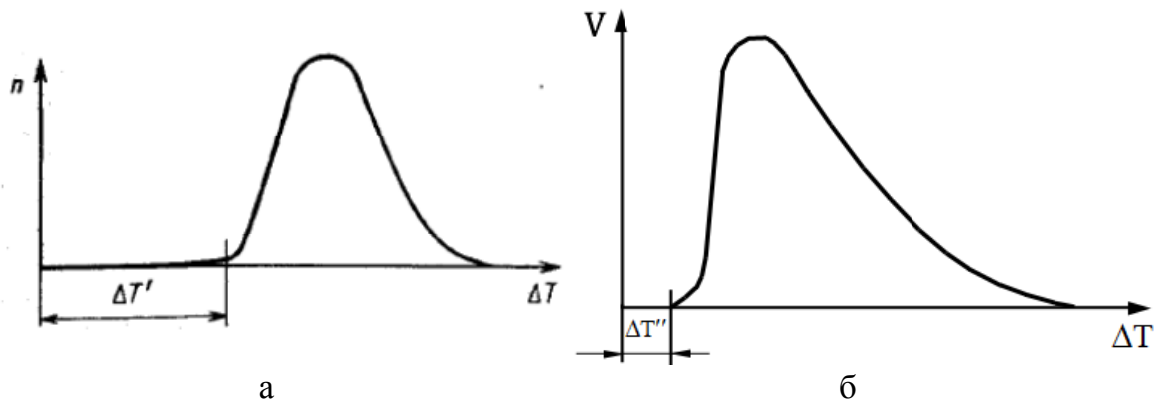


Рис.17.179. Вплив переохолодження розплаву на швидкість зародження центрів кристалізації (а) і лінійну швидкість росту кристалів (б).

Зі зростанням переохолодження швидкості зародження центрів кристалізації та лінійна швидкість росту кристалів збільшуються, досягають максимуму і при подальшому збільшенні переохолодження зменшуються до нуля. Безпосередньо поблизу температури плавлення речовини є ділянки переохолоджень, у яких швидкості зародження й росту практично дорівнюють нулю ($\Delta T'$ і $\Delta T''$ відповідно). Інтервали температур $\Delta T'$ і $\Delta T''$, у яких центри кристалізації практично не виникають і не ростуть, називаються інтервалами метастабільності розплаву речовини (рис.17.179).

Збільшення швидкості зародження центрів кристалізації та їх ріст від нуля до максимуму, при подальшому підвищенні переохолодження пов'язане, за умови зародження, зі зростанням вірогідності зародження і зменшенням критичного розміру зародка, а за умови росту – з підвищенням вірогідності утворення двовимірних

кристалів на центрах кристалізації, які ростуть пошарово. При глибших переохолодженнях швидкість зародження й росту зменшується, оскільки зі зниженням температури знижується швидкість обміну атомами між кристалами й розплавом.

Дані, наведені на рис.17.179, показують, що шляхом зміни величини переохолодження можна керувати процесом кристалізації металів і сплавів. Наприклад, при значному переохолодженні, коли швидкість зародження центрів кристалізації (n) і лінійна швидкість росту кристалів (v) прагнуть до нуля ($n \rightarrow 0$, $v \rightarrow 0$), можливе формування не лише дрібнодисперсного кристалічного, але й аморфного матеріалу.

Величина переохолодження металів і сплавів при кристалізації визначається, в основному, їх чистотою й швидкістю охолодження розплаву. За відсутності зовнішніх дій кристалізація виробів завтовшки від 5 до 40 мм з технічних сплавів відбувається при переохолодженні близько 10 – 40 °С (рис.17.180).

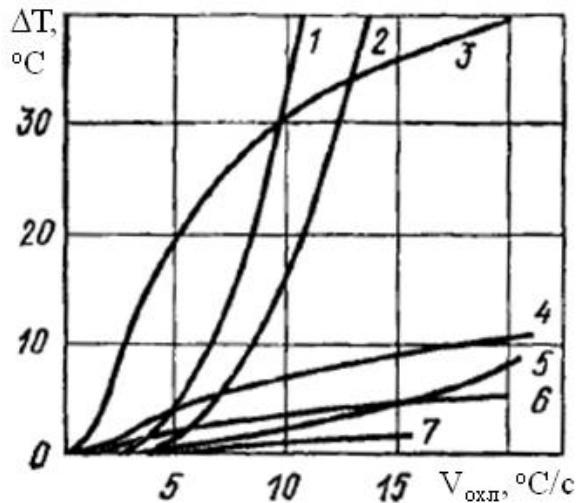


Рис.17.180. Залежність переохолодження розплавів технічних сплавів від швидкості охолодження:

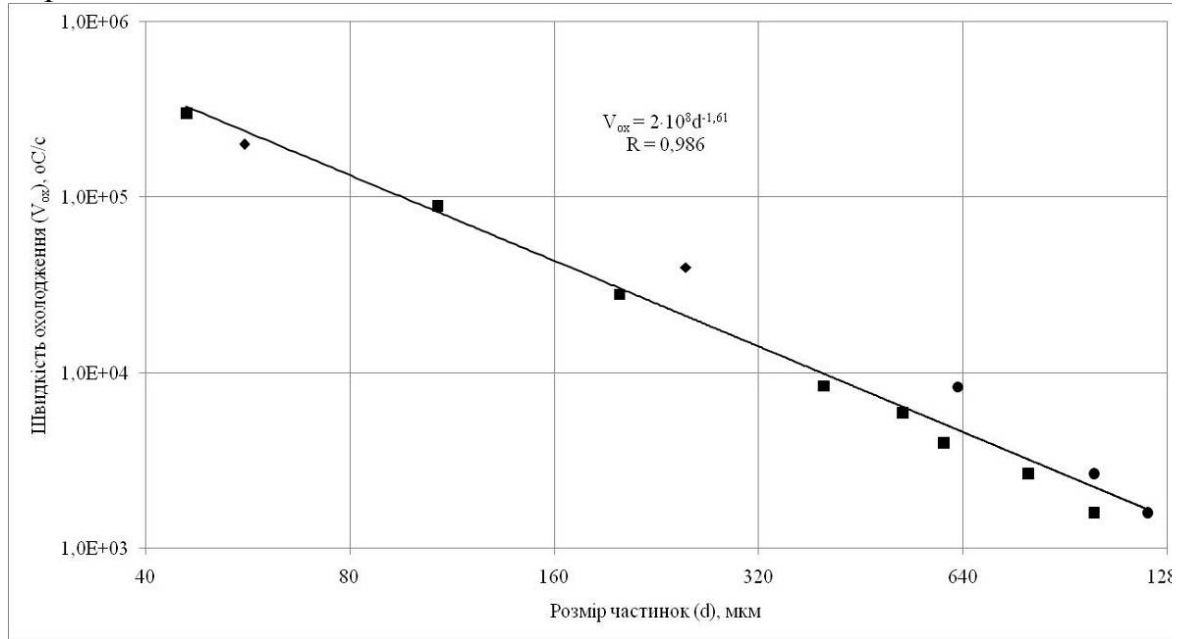
1 - залізо Армко; 2 - сталь 40Л; 3 - сурма; 4 - чавун; 5 - алюміній А995; 6 - сплав АЛ2; 7 - сплав АЛ8

Зменшення маси металу, що кристалізується, призводить до збільшення переохолодження. Наприклад, зміна маси розплаву заліза і нікелю з 100 – 500 г до 1 – 10 грамів збільшує переохолодження при кристалізації на 50 %. Це пов'язано з тим, що при зменшенні маси розплаву, що кристалізується, і, як наслідок, його об'єму й розмірів відбувається збільшення коефіцієнта тепловіддачі й швидкості охолодження матеріалу.

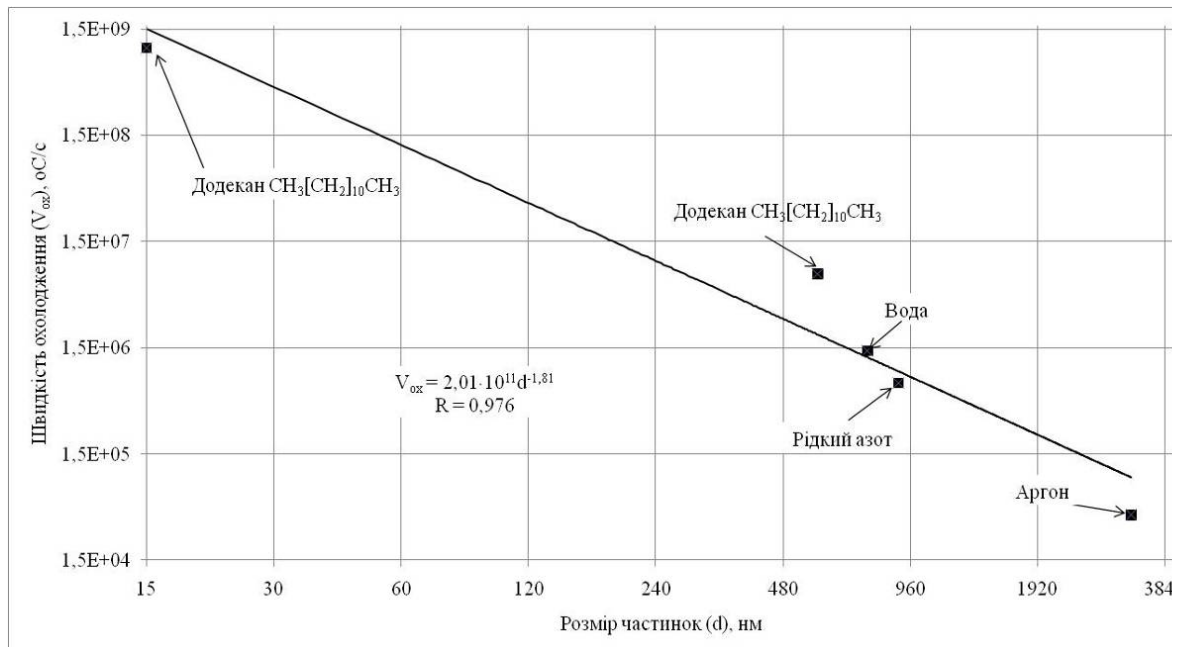
Швидкість охолодження розплаву істотно залежить від маси, розмірів матеріалу, виду охолоджуючого середовища та незначно від хімічного складу речовини (рис.17.181). Дані, наведені на рис.17.181 а, показують, що при зменшенні розміру частинок на 1 мкм їх

швидкість охолодження на повітрі збільшується на 0,1-3,6 %. За умови нанорозмірних частинок їх швидкість охолодження збільшується на 10 – 14% при зменшенні розмірів на 1 нм (рис. 17.181б).

Збільшення швидкості охолодження розплавів, що кристалізуються, супроводжується зростанням переохолодження, при якому починається кристалізація (рис. 17.182). Максимальні значення переохолодження для металів наведені в таблиці 17.71.



а



б

Рис.17.181. Вплив розмірів частинок на швидкість їх охолодження на повітрі (а) та інших середовищах (б) : а - ●- сталь 35; ♦ - сталь P18, 12X18H15, сплав ХН77ТЮР; ■- Al; б - нікелевий сплав.

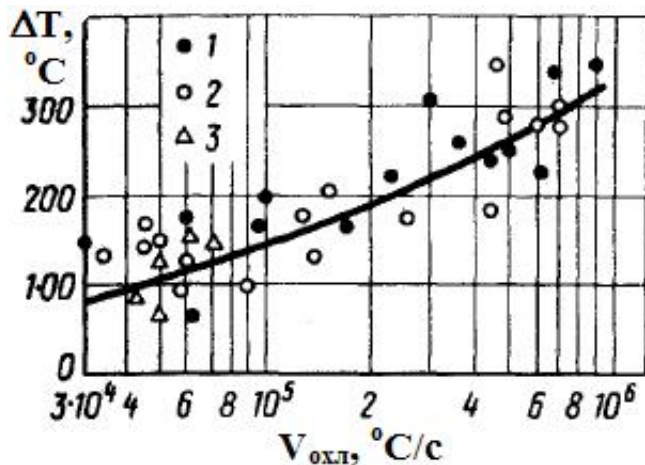


Рис.17.182. Вплив швидкості охолодження на переохолодження:
1 - Al + 6,8 % мас. Mg;
2 - Al + 12 % мас. Mg;
3 - Al + 15 % мас. Cu.

Таблиця. 17.71. Максимальні переохолодження металів

Метал	ΔT, °C	Метал	ΔT, °C
Алюміній	195	Нікель	480
Вісмут	115	Олово	132
Залізо	500	Паладій	332
Золото	230	Платина	370
Кобальт	480	Свинець	80
Марганець	308	Срібло	252
Мідь	277	Сурма	135

Реалізація глибоких переохолоджень створює передумови для зародження великої кількості дисперсних центрів кристалізації. Розрахунок критичного радіусу зародка при гомогенній кристалізації металу виконують за такою формулою:

$$r_{кр}^{гом} = \frac{2\sigma_{тж} T_{пл}}{L\Delta T}, \quad (1.53),$$

де $\sigma_{тж}$ – поверхнева енергія на межі розділу твердої і рідкої фаз; $T_{пл}$, ΔT – температура плавлення і величина переохолодження, відповідно; L – теплота плавлення.

Результати розрахунків показані на рис.17.183. З даних, наведених на рис.17.183, видно, що утворення центрів гомогенної кристалізації при переохолодженні від 150 до 500 °C відбувається на зародках радіусом від 30 до 120 нм. При таких розмірах радіус зародків може складати декілька атомних діаметрів.

Враховуючи, що поверхневий натяг залежить від металографічної орієнтації граней, що утворюють поверхню розділу між твердою

та рідкою фазами, відхилення від сферичної форми може бути значним. У роботах Б. Чалмерса показано, що найбільш вірогідною формою критичного металевго зародка при гомогенній кристалізації є поліедр, обмежений площинами $\{111\}$ і $\{100\}$ (рис. 17.184).

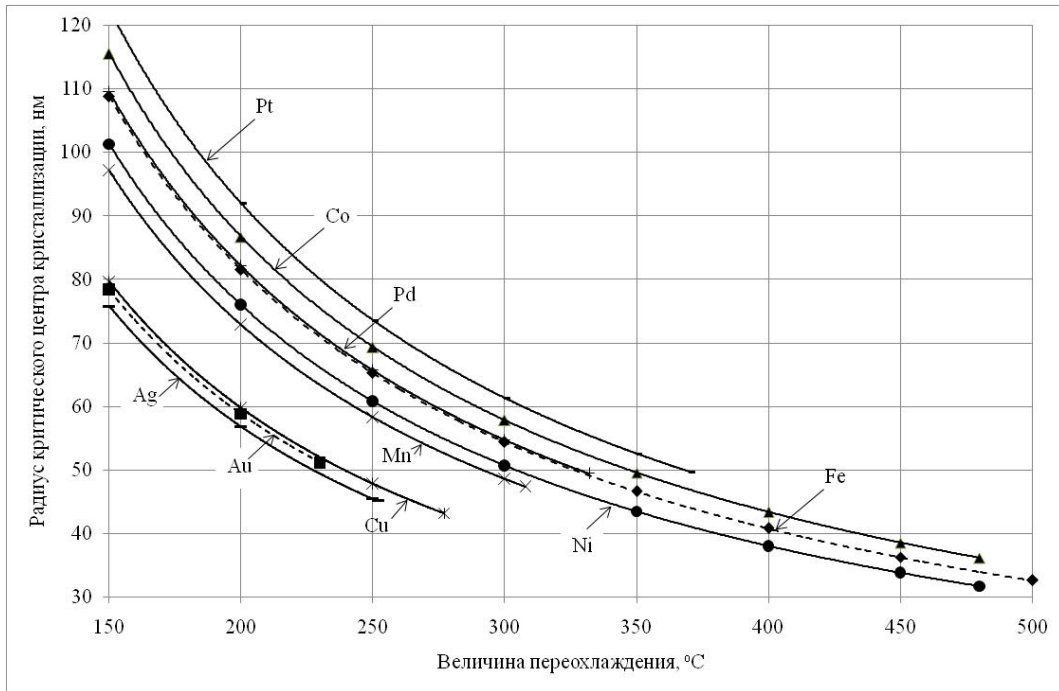


Рис.17.183. Вплив переохолодження на розмір центрів зародження гомогенної кристалізації

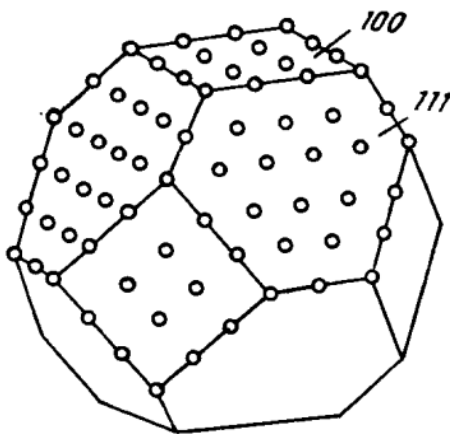


Рис.17.184. Вірогідна форма критичного металевго зародка.

Порівняння форм критичного металевго зародка (рис. 17.184) і наночастинок Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Au, Si, Ge (рис. 17.161a, 17.162), що отримуються конденсацією з газу, показує високу схожість і вірогідність реалізації висловлених припущень.

За умови гетерогенної кристалізації розмір зародків зменшується залежно від ефективності змочування розплавом центрів

кристалізації. З поліпшенням змочування (збільшенням кута змочування $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$) критичний радіус зародків центрів гетерогенної кристалізації зменшується $r_{кр1}^{гет} > r_{кр2}^{гет} > r_{кр3}^{гет}$ (рис. 17.185).

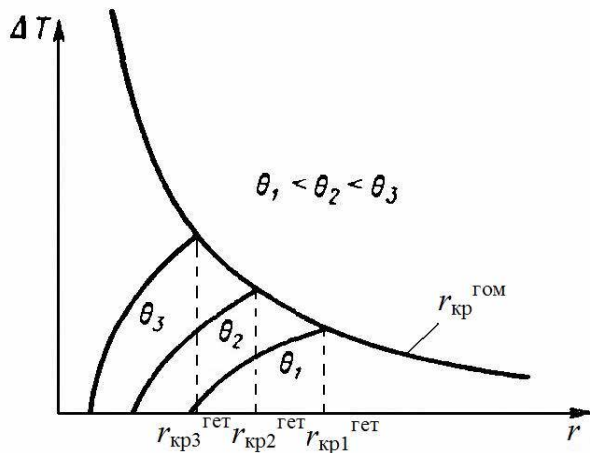


Рис.17.185. Вплив змочування розплавом твердої фази на розмір зародків центрів при гетерогенній кристалізації

Збільшення переохолодження одночасно зі зростанням швидкості зародження центрів кристалізації призводить до підвищення швидкості їх росту й формування макроструктури. Проте дослідженнями Б. Чалмерса встановлено, що, якщо переохолодження перевищує певну величину (наприклад, для нікелю більше 175 °С), характер кристалізації змінюється. Процес росту центрів кристалізації переривається зародженням нових кристалів, зростання яких також зупиняється внаслідок утворення нових кристалів тощо.

Реалізація вище викладеного механізму створює передумови для формування нанокристалічної структури при кристалізації металів і сплавів з високою швидкістю охолодження.

17.4 Формування нанооб'єктів у твердій фазі

Формування нанооб'єктів у твердій фазі можливе внаслідок кристалізації з аморфного стану, розпаду твердих розчинів і пластичної деформації та руйнування (подрібнення) матеріалу.

Кристалізація з аморфного стану

Аморфними називають матеріали, у яких існує неупорядковане розташування атомів і відсутній дальній порядок (рис.17.186).

Такий стан отримують на Al, Pb, Sn, Cu та інших сплавах. Для отримання аморфних матеріалів на основі Ni, Co, Fe, Mn, Cr до них додають такі аморфоутворюючі елементи, як C, P, Si, B, As, S та ін.

Аморфний стан металів досягається, в основному, високо швидким розпиленням металів з наступною конденсацією парів на поверхні, яка охолоджується, наприклад, рідким азотом; хімічним та

електричним осадженням іонів металів на підложці; гартування з рідкого стану.

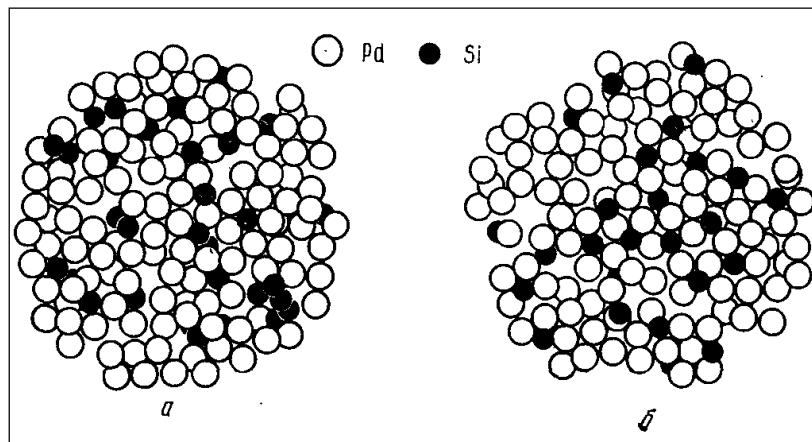


Рис.17.186. Схема структури аморфного сплаву Pd - 20% Si:
а - атоми Si контактують; б - атоми Si не контактують

Значення критичної швидкості охолодження для різних систем легування наведено в таблиці 17.72.

Таблиця 17.72. Критична швидкість охолодження ($V_{оха}$) для отримання аморфного стану сплавів різних речовин і систем легування.

Матеріал	$V_{оха}$ К/с	Матеріал	$V_{оха}$ К/с	Матеріал	$V_{оха}$ К/с
Ni	$3.0 \cdot 10^{10}$	Ge	$5.0 \cdot 10^5$	$Pd_{82}Si_{18}$	$1.8 \cdot 10^3$
$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$	$320 \cdot 10^{2.8}$	$Ni_{40}Pd_{40}P_{20}$	$120 \cdot 10^{2.8}$	$Ni_{75}Si_8B_{17}$	$1.1 \cdot 10^5$
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	$3.5 \cdot 10^5$	$Fe_{80}P_{20}$	$10^{4.9}$	$Fe_{80}B_{20}$	$10^{5.4}$
$Fe_{83}B_{17}$	10^6	$Fe_{80}P_{13}C_7$	$2.8 \cdot 10^4$	$Fe_{80}P_{13}B_7$	$10^{5.5}$
$Fe_{80}B_{13}P_7$	$10^{4.9}$	$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$	$1.8 \cdot 10^5$	$Fe_{91}B_9$	$2.6 \cdot 10^7$
$Fe_{89}B_{11}$	$3.0 \cdot 10^7$	Te	$3.2 \cdot 10^6$	$Au_{77.8}Ge_{13.8}Si_{8.4}$	$7.4 \cdot 10^5$
$Fe_{83}B_{17}$	$1.0 \cdot 10^6$	$Ni_{62.4}Nd_{37.6}$	$1.4 \cdot 10^3$	$Fe_{41.5}Ni_{41.5}B_{17}$	$3.5 \cdot 10^5$
$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$	$4 \cdot 10^3$	Pd-Cu-Ni-P	0.1	Fe-(Co,Ni)- (Zr,Hf,Nb)-B	200
La-Al- (Cu,Ni)	200	Mg-La- (Cu,Ni)	200	Zr-Ti-(Cu,Ni)-Be	1-5
Zr-Al- (Cu,Ni)	1-10	Zr-Ti-Al- (Cu,Ni)	1-5	Fe-(Al,Ga)- (P,C,B,Si)	400

Аморфний стан матеріалу є нестабільний, тому при нагріві відбувається його кристалізація з формуванням, за певних умов, нанокристалічної структури. Температура кристалізації (T_n) аморфних речовин залежить від способу отримання, хімічного складу, структури, дисперсності початкової фази й температури плавлення речовини (T_m).

Із підвищенням температури плавлення аморфних речовин до ≈ 250 К відносна температура їх кристалізації (T_n/T_m) зростає до 0.9, після чого зменшується до нижньої межі, яка визначається лінією 4 – ~ 0.05 (рис.17.187). При цьому для найбільш легкоплавких інертних газів $K_n \approx 0.23$, а для найбільш тугоплавкого вуглецю – $K_n \approx 0.08$.

Полімери й неорганічні речовини, що переходять в аморфний стан при швидкості охолодження розплавів меншій від $1^\circ\text{C}/\text{с}$, утворюють ділянку **A** (рис.17.187). Полімери, неорганічні речовини й елементи з ковалентним (іонно-ковалентним) зв'язком, розташовані в ділянці **B** (рис.17.187). Неорганічні речовини, які утворюють аморфні плівки при конденсації на холодну підложку, і метали, які формують аморфну структуру при швидкості охолодження $>10^6^\circ\text{C}/\text{с}$, – ділянку **C** (рис.17.187). У ділянці **D** розташовані матеріали, які утворюють стійкі аморфні металеві плівки товщиною більшою від 60 нм, у процесі їх напилення на підложки при гелієвих і кімнатних температурах (рис.17.187).

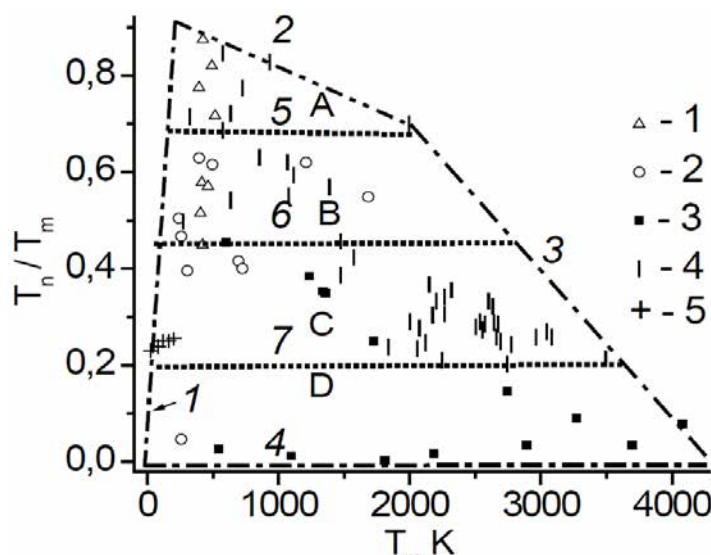


Рис.17.187. Вплив температури плавлення аморфних речовин (T_m) на відносну температуру їх кристалізації ($K_n = T_n / T_m$):

- 1 - полімери, 2 - елементи з ковалентним зв'язком і напівпровідники,
- 3 - метали, 4 - бінарні неорганічні сполуки, 5 - зріджені інертні гази.

Найбільш низька температура кристалізації полімерів $K_n = 0.46$ знаходиться на межі ділянок **В-С**, лінія 6, точка з серії 1. Дещо нижче розташовані точки K_n для Zn і Te : $\sim 0.4-0.42$, нижні точки з серії 2. Температурний критерій кристалізації T_n/T_m для ковалентних елементів Si , Se , Ge , S дещо вищий – 0.55 , 0.62 , 0.63 , 0.64 , відповідно (рис.17.187).

Значення для полівінілхлориду $K_n \approx 0.9$ T_n/T_m є найбільшими серед полімерів (ділянка **А**, верхня точка серії 1). Високе K_n спостерігається і для ряду неорганічних речовин: As_2S_3 ($K_n = 0.686 \div 0.846$, верхня точка серії 4). Вузловий перетин прямих ліній 2-3 відповідає $T_n/T_m = 0.74$ для SiO_2 (рис.17.187).

Найбільше значення K_n для об'ємних зразків металів $T_n/T_m = 0.445$ спостерігається для свинцю, точка серії 3 на межі ділянок **В – С**, тоді як найбільш низька – для нікелю й заліза $T_n/T_m = 0.25$, нижня точка серії 3 в ділянці **С**. Це вказує на те, що тільки окремі чисті метали здатні утворювати скло, аморфні фази і кристалізуватися в ділянці **С** (рис.17.187).

Значна частина аморфних неорганічних оксидів, що утворюються при дегідратації гідроокисів або при хімічному розкладанні аморфних осадів, схильна до кристалізації в ділянці **С** при нагріві цих фаз (точки серії 4) (рис.17.187).

Вплив хімічного складу аморфних сплавів на температуру кристалізації показаний на рис.17.33. Видно, що в сплавах на основі заліза кремній найсуттєвіше підвищує стабільність аморфної структури (рис.17.188 а, б). Збільшення вмісту металів у сплаві $Fe_{80-x}M_xP_{13}C_7$ призводить до того, що елементи, які стоять правіше від заліза в періодичній таблиці Менделєєва, знижують температуру кристалізації, а елементи, розташовані лівіше, підвищують її.

Характер і послідовність перетворення аморфної фази в кристалічну залежить від її хімічного складу, температури, часу витримки при термічній обробці і включає повністю або частково такі основні етапи:

1. Утворення мікрокристалічної фази (SS), яка є пересиченим розчином металоїду (C , Ge , P , Si , B та ін.) в основному металі й формується, як правило, при низьких температурах нагріву й тривалих витримках;

2. Виділення з аморфної матриці метастабільної (нестабільної) кристалічної фази ($MS - I$), яка складається з основного металу;

3. Перетворення метастабільної кристалічної фази $MS - I$ в метастабільну кристалічну фазу $MS - II$, яка за умови низької

температури утворення формується однорідною, а за умови високої – у вигляді евтектоїдної структури;

4. Перетворення метастабільної кристалічної фази MS – II при високих температурах у стабільну рівноважну структуру (ST).

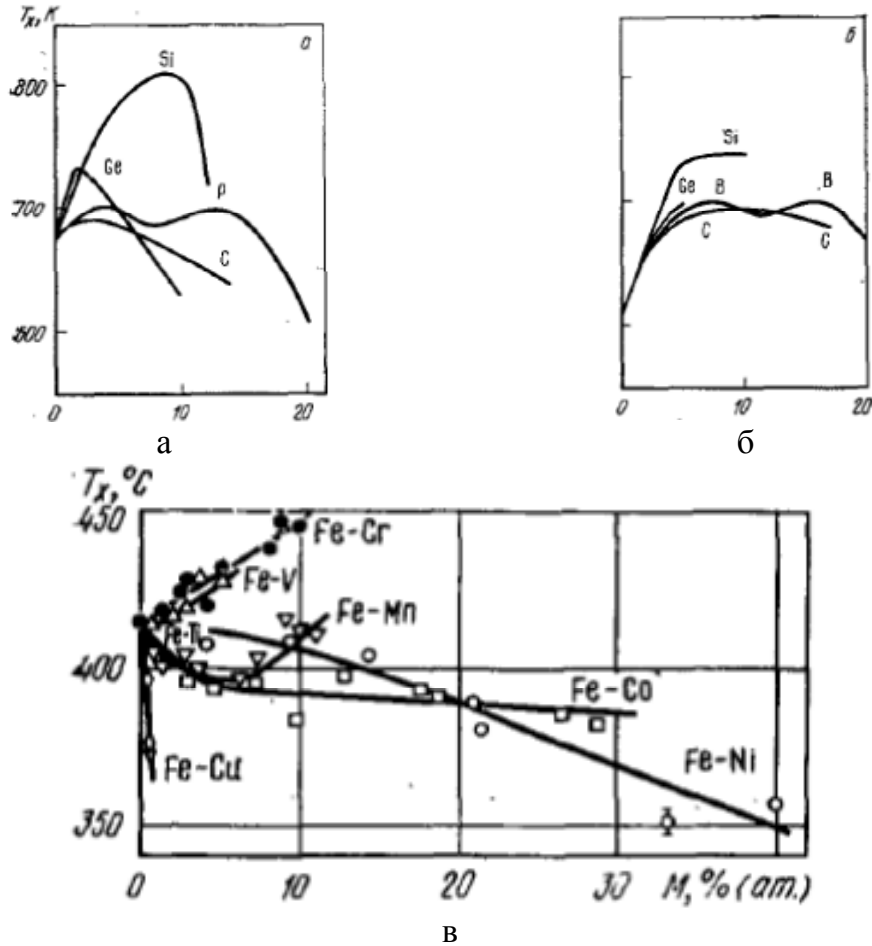


Рис.17.188. Вплив легування на температуру кристалізації аморфних сплавів $Fe_{80}B_{20-x}M_x$ (а), $Fe_{80}P_{20-x}M_x$ (б), $Fe_{80-x}M_xP_{13}C_7$ (в).

Швидкість утворення кристалів в аморфній матриці описується виразом типу рівняння Ареніуса:

$$v = ce^{\frac{-E}{RT}}, \quad (17.54),$$

де E – енергія активації процесу утворення кристалів, c – стала, яка не залежить від температури, R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура. Швидкість росту кристалів при ізотермічній кристалізації описується рівнянням Колмогорова-Авраамі:

$$V_t = V_0[1-\exp(-kt^m)], \quad (17.55),$$

де V_0 , V_t – об'єм початкової фази і фази, що утворилася до часу t ; k і m – коефіцієнти.

Кінетика кристалізації й росту кристалічних зерен в аморфній матриці при ізотермічних витримках показані на рис.17.34. Енергія активації утворення кристалічних зародків в аморфному сплаві $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$ складає 108.9, а росту – 75.4 кДж/міль.

Кристалізація аморфних сплавів $Ni - Mo - B$ починається з виділення із аморфної матриці кристалів твердого розчину бору і молібдену в нікелі. Розмір кристалічних зерен у початковий момент часу витримки при 600°C складає декілька нанометрів, а при витримці протягом 240 годин – від 17 до 28 нм (рис.1.34б). Дрібнозерниста нанокристалічна структура утворюється в сплаві $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$, крупнозерниста – в сплаві $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$. Структура сплавів складається з аморфної матриці, в якій рівномірно розподілені ізольовані зерна твердого розчину з ГЦК - граткою.

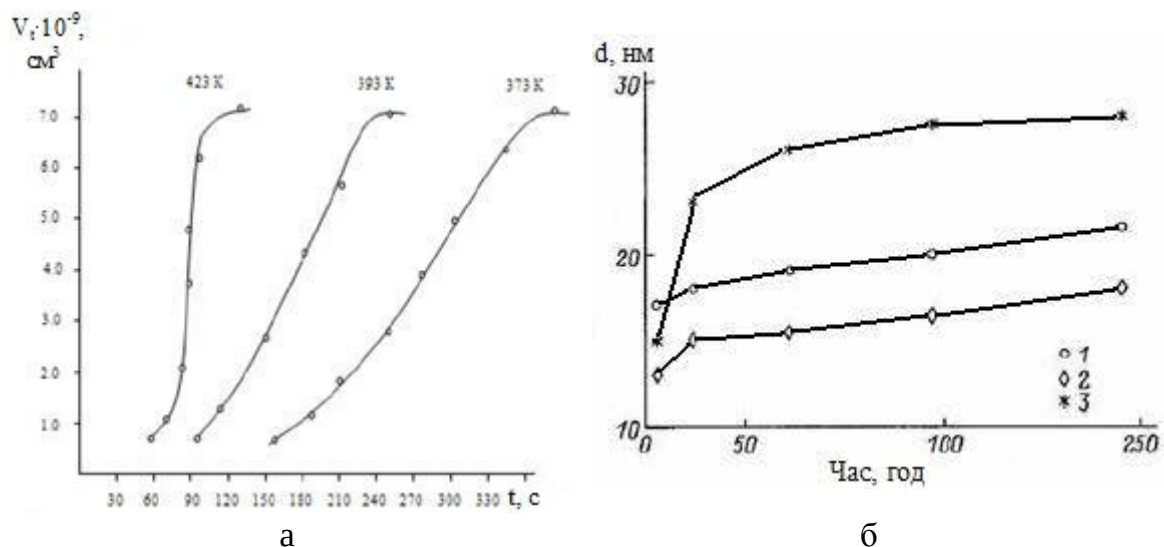


Рис.17.189. Кінетика кристалізації (а) і росту кристалічних зерен в аморфній матриці (б) при ізотермічних витримках:

а - сплав $Yb_{1-x}Sm_xAs_4Se_7$; б - температура 600 °С.

1 - сплав $(Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$; 2 - $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$; 3 - $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$.

Термокінетичні параметри кристалізації аморфних сплавів на основі Co , Ni , Fe і Pd наведені на рис.17.190. Процес кристалізації аморфних сплавів, наведених на рис. 17.190, починається з утворення кластерів розміром 3 – 5 нм, які ростуть до 10 нм. При низьких температурах подальший ріст кристалів основного металу, що виділилися, не відбувається внаслідок їх пересичення атомами металоїду. Наступним етапом є виділення з аморфної фази дисперсної кристалічної фази MS-I, яка містить основний метал і практично не

містить металоїду. При подальшій витримці нижче певної температури з аморфної матриці, що залишилася, виділяється фаза MS-II, швидкий ріст якої призводить до зникнення аморфної фази.

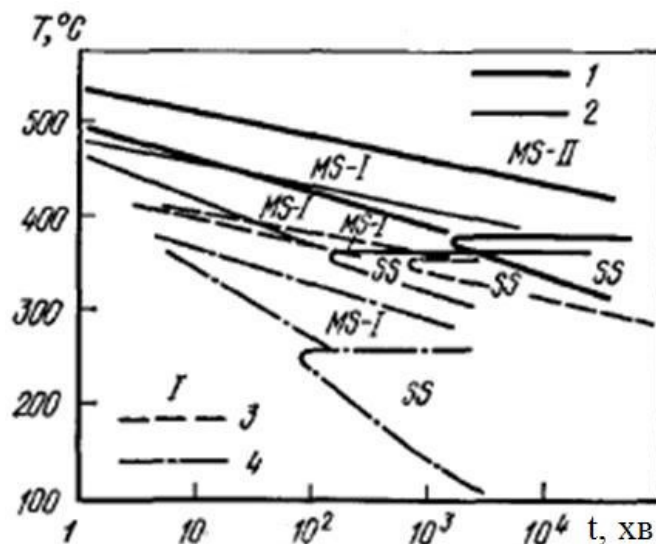


Рис.17.190. Термокінетичні параметри кристалізації аморфних сплавів: I - аморфна фаза; 1 - $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$; 2 - $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$; 3 - $\text{Fe}_{70}\text{P}_{13}\text{C}_{17}$; 4 - $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$.

Хімічний склад аморфних сплавів чинить істотний вплив на процес їх кристалізації. Наприклад, залежно від вмісту бору в залізі можливі три напрямки кристалізації аморфних сплавів (рис.17.191).

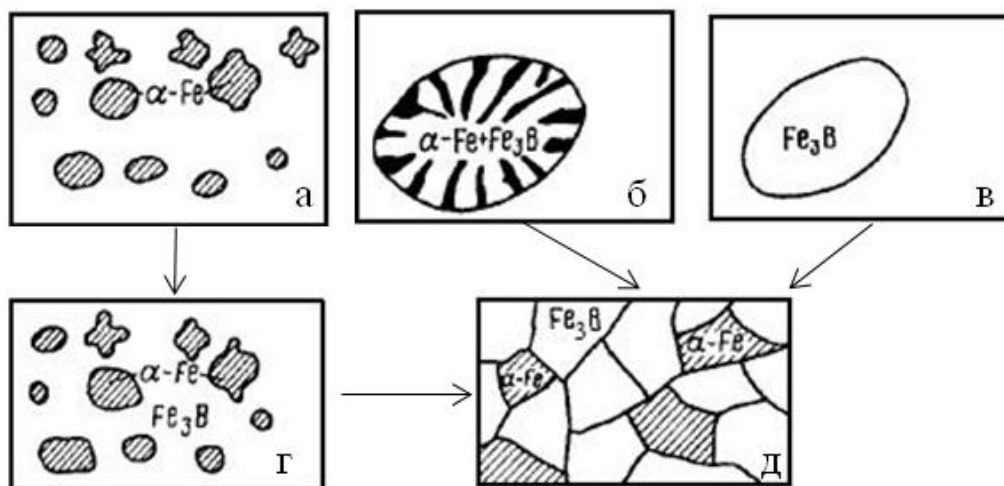


Рис.17.191. Вплив бору на кристалізацію аморфних сплавів Fe - B:
Вміст бору: а, г - 14 % ат.; б - 20 % ат.; в - 25 % ат.
Температура: а - 340 °C; б - 370 °C; в - 390 °C; г - 400 °C; д - 800 °C.
Структура після витримки протягом 1 години

При вмісті бору в залізі до 14 % (ат. %) аморфний стан сплаву нестабільний, і його кристалізація починається з виділення α -заліза (рис.17.191 а). Швидкість кристалізації при цьому пропорційна квадратному кореню з часу, а енергія активації незначна. Збільшення температури до 400 °С призводить до утворення кристалів Fe_3B (рис.17.191 г).

Зі зростанням концентрації бору розмір зерен α -заліза зменшується. У аморфному сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ відбувається евтектична кристалізація з утворенням кристалів α -заліза і Fe_3B (рис.17.191 б). При подальшому підвищенні концентрації бору швидкість евтектичної реакції зменшується, і при концентрації бору 25 % ат. кристалізація починається з виділення фази Fe_3B (рис.17.191 в).

Стабільний стан сплавів Fe-B після кристалізації досягається при температурі 800 °С, коли мікроструктура сплавів складається з евтектики і фази Fe_3B (рис.17.191 д).

Наведені результати показують, що в процесі кристалізації аморфних сплавів можливе отримання нанорозмірних фаз. Розмір фаз, отриманих унаслідок кристалізації аморфних сплавів, наведений у таблиці 17.73.

Таблиця 17.73. Розмір фаз, отриманих при кристалізації аморфних сплавів

Матеріал	Розмір кристалічних фаз, нм
Ni-P	9-120
Se	8-120
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	25-156
Fe-Cu-Si-B	30-100
Fe-Mo-Si-B	45-150
Ni-Zr	19-100
$\text{Ni}_{75}\text{W}_{25}$	2-800
$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$	50-200
Fe-Cu-Nb-Si-B	1-10
Al-Cr-Ce-M (M - Fe, Co, Ni, Cu)	5-12
$\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$	40
Ni-Mo-B	13-28

Розпад твердих розчинів

Отримання нанорозмірних об'єктів (карбідів, нітридів, інтерметалідів тощо) при розпаді твердих розчинів відоме давно і використовується при виготовленні загартованих і відпущених матеріалів та дисперсійно-твердих сплавів.

Процес отримання нанорозмірних об'єктів полягає в нагріві сплаву до високої температури (як правило, вищої від температури фазових перетворень) для розчинення великих первинних фаз і гомогенізації твердого розчину, фіксації отриманого стану швидким охолодженням (загартуванням) і виділенні з твердого розчину дисперсних вторинних фаз у процесі відпуску або старіння. Типовий розподіл вторинних фаз (карбідів, нітридів, інтерметалідів тощо) показаний на рис.17.192.

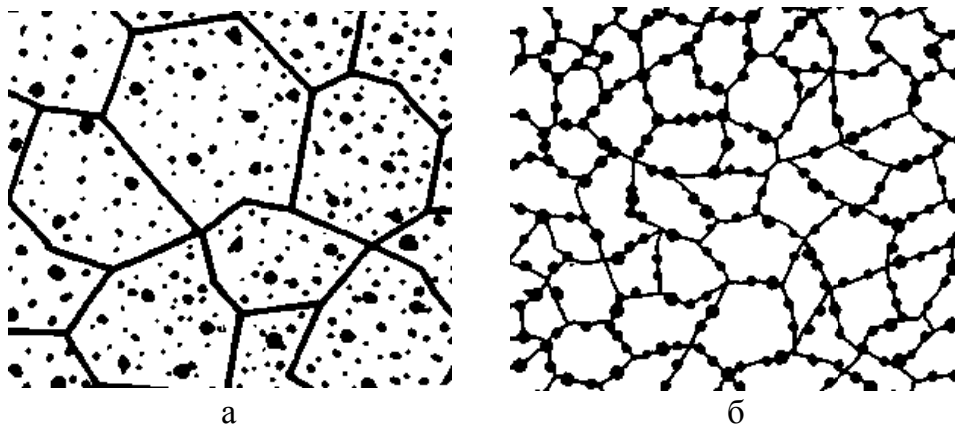


Рис.17.192. Дисперсна (а) і агрегатна (б) структура дисперсійно-твердих сплавів

Одним із відомих прикладів розпаду твердого розчину є формування в Al - Cu сплавах зон Гін'є-Престона, товщиною 0,5-1,0 нм і діаметром 4-10 нм, їх перетворення при нагріві і витримці в метастабільну фазу товщиною 10 нм і діаметром до 150 нм, яка в процесі подальшого нагріву і витримки перетворюється на стабільну фазу Al_2Cu .

Іншим характерним прикладом є виділення з твердих розчинів сплавів карбідів, нітриду, інтерметалідів та інших фаз розміром від 1 нм і більше.

Термічна обробка сплавів, властивості яких визначаються дисперсністю і розподілом вторинної фази, має ряд особливостей. Температура нагріву та витримка сплавів перед загартуванням визначаються умовами максимального розчинення вторинних фаз у матриці та мінімальним розміром зерна. Збільшення температури нагріву та часу витримки під загартування призводить до

інтенсифікації процесу розчинення вторинних фаз і одночасно до росту зерен. Відпуск або старіння після загартування призводить до виділення і коагуляції вторинних фаз, розмір і розподіл яких істотно залежать від режимів термічної обробки та хімічного складу сплаву.

Процес виділення вторинних фаз залежить від зміни вільної енергії системи і термодинамічних параметрів фазових перетворень, які визначають послідовність структурних станів сплаву і закономірності зародження центрів нових фаз та їх ріст. Параметри термічної обробки й хімічний склад матеріалу чинять неоднозначний вплив на дисперсність і розподіл вторинних фаз.

Температура рівноваги різних фаз у метали істотно залежить не стільки від абсолютної зміни вільної енергії системи, скільки від співвідношення зміни вільних енергій початкової фази та фази, що утворюється. Якщо зміна вільної енергії початкової фази, наприклад, при легуванні фериту, повністю або значною мірою унаслідкується в процесі фазового перетворення фазою, що утворюється, наприклад, аустенітом, то зміщення температури початку фазового перетворення при нагріві відбуватиметься в сферу вищих температур. У випадку, якщо унаслідкується частина зміни вільної енергії, початок процесу зміщуватиметься в сферу нижчих температур.

Необхідною умовою отримання дисперсних фаз є їх розчинення в процесі високотемпературного нагріву. Температура рівноваги вторинних фаз і твердого розчину визначається термодинамічною активністю компонентів фази та вільною енергією її утворення в розчині, які, у свою чергу, залежать від хімічного складу. Наприклад, температури рівноваги нітриду алюмінію, ванадію і церію, а також карбідів ванадію в аустеніті можуть бути розраховані за такими рівняннями:

$$T_{VN} = (-9473 + 2436[V] + 8950[N] + 932[C] + 160[Mn] - 67[Si] + 419[Cr] + 1610[Al] + 411[Ce] - 535[Ni] + 2659[Mo]) / (\lg[V \cdot N] - 3,97 + 1,5[V] + 5,44[N] + 0,059[Si] + 0,128[Cr] + 0,0598[Mn] + 0,831[Al] + 0,196[Ce] + 0,408[C] - 0,0344[Ni] + 1,5[Mo]); \quad (17.56),$$

$$T_{AlN} = (-11794 + 1558[Al] + 310[N] - 73[C] + 2461[V] + 108[Si] + 325[Mn] + 281[Cr] + 411[Ce]) / (\lg[Al \cdot N] - 5,0 + 0,861[Al] + 1,6[N] + 0,118[C] + 1,5[V] + 0,18[Si] + 0,171[Mn] + 0,086[Cr] + 0,196[Ce]); \quad (17.57),$$

$$T_{VC} = (-9500 - 66[Si] + 38[Mn] + 212[Cr] + 9323[N]) / (\lg[V \cdot C] - 6,72 + 6,5 \cdot 10^{-3}[Mn] + 0,0524[Cr] + 0,0932[Si] + 5,79[N]); \quad (17.58),$$

$$T_{\text{CeN}} = (-9040 + 700[\text{C}] - 271[\text{Si}] - 80[\text{Mn}] + 312[\text{Cr}] + 2461[\text{V}]) / (\lg[\text{Ce} \cdot \text{N}] - 4,25 + 0,654[\text{C}] - 0,097[\text{Si}] + 0,106[\text{Cr}] + 1,5[\text{V}] + 0,067[\text{Mn}]) \quad (17.59),$$

де - [V], [N], [C], [Mn], [Si], [Cr], [Al], [Ce], [Ni], [Mo] вміст елементів в аустеніті, мас. частка, %.

Наведені залежності в нерівноважних умовах характеризують температури початку виділення вторинної фази при охолодженні та повного розчинення при нагріві сталі.

Виділення вторинних фаз із твердих розчинів починається при переохолодженні їх нижче від температури рівноваги. Нині фундаментально розвинені дві теорії розпаду пересичених твердих розчинів:

1) розпад за механізмом зародження і росту (нормальний механізм), коли утворення критичних зародків нової фази може відбуватися лише завдяки флуктуаційному подоланню енергетичного бар'єру;

2) розпад за спіноїдальним (безбар'єрним) механізмом, коли склад фаз, що виділилися, змінюється безперервно, а сам розпад здійснюється одночасно по всьому об'єму сплаву.

Уявлення про існування двох механізмів розпаду і наявність двох характеристик типів мікроструктур призвели до того, що до недавнього часу була поширена думка, що кожному виду розпаду відповідає йому властива мікроструктура:

- спіноїдальному – модульована структура в напрямках <100> матриці;

- механізму зародження і росту – дископодібні виділення, розташовані хаотично по площинах {100} матриці.

Аналіз опублікованих робіт показує, що не існує чітких відмінностей у морфології сплавів, що розпадаються за спіноїдальним механізмом або механізмом зародження-росту. Це, найвірогідніше, відмінності між ранньою та пізньою стадіями розпаду, тобто між процесами виділення та росту.

Експериментальні дані показують, що розпад сплавів починається з формування зон атомів заміщення або атомів втілення, а також змішаних зон атомів заміщення і втілення. Зонна стадія розпаду має місце практично в усіх сплавах, а там, де вона ще не виявлена, існує не якийсь інший механізм розпаду, а просто експериментальне дослідження проведено не на належному рівні.

Зонами скупчення атомів розчиненого елементу в твердому розчині (кластери) є не флуктуації складу, час утворення яких порівняний з часом їх розчинення, а відносно стійкі утворення, поява

яких знижує вільну енергію сплаву і зумовлена хімічною взаємодією між атомами, що складають сплав. Кластери мають таку ж, як і матриця, ґратку, але спотворену внаслідок заміни в них частини атомів розчинника атомами розчиненого елементу. Флуктуації виникають абсолютно випадково, як результат хаотичного руху атомів легуючого елементу, та їх виникнення не обумовлене хімічною взаємодією між складовими компонентами сплаву. Їх не можна зафіксувати жодним із структурних методів дослідження. Кластери можна реєструвати за допомогою автоіонної мікроскопії, ядерного γ -резонансу, електронної мікроскопії й електронної дифракції. Про існування кластерів у твердому розчині може свідчити зростання електроопору та твердості пересичених розчинів.

Рушійною силою процесу розпаду є зміна активності елементів. Відомо, якщо утворення розчину відбувається з виділенням тепла (негативне відхилення від закону Рауля), тобто енергія розчину менша від енергії суми компонентів, то число пар типу АВ (А і В – атоми двох компонентів сплаву) збільшується, і в сплаві спостерігається тенденція до ближнього впорядкування. Якщо при змішуванні компонентів енергія розчину більша від суми енергій чистих металів (позитивне відхилення від закону Рауля), то число пар типу АВ зменшується, а в сплаві виникає негативний ближній порядок або розшарування (утворення ділянок, що складаються з чистих компонентів А і В).

Якщо склад сплаву, що має негативні відхилення від закону Рауля, відрізняється від складу A_mB_n у бік зменшення концентрації розчиненого елементу, то розрізняються два випадки, що визначаються ступенем відхилення сплаву від складу A_mB_n :

1) сплав відрізняється від складу A_mB_n у такій мірі, що при температурі та часі витримки, достатніх для завершення дифузійних процесів у сплаві, утворюється фаза A_mB_n у локальних об'ємах;

2) сплав відрізняється від складу A_mB_n настільки, що ні за яких умов фаза A_mB_n не утворюється, а утворюються тільки скупчення кластерів, концентрація розчиненого елементу в яких ніколи не досягне складу A_mB_n , і в результаті формується тільки локальний ближній порядок, а за структурою ці сплави мало відрізнятимуться від тих, у яких за аналогічних умов відбувається утворення збагачених ділянок унаслідок розшарування.

У першому випадку процес утворення в локальних об'ємах фази A_mB_n протікає в дві стадії:

а) утворення шляхом висхідної дифузії скупчень атомів розчиненого елементу (утворення збагачених і збіднених областей);

б) формування далекого порядку (формується ґратки фази $A_m B_n$ шляхом нормальної дифузії), коли всередині скупчень досягається склад $A_m B_n$.

За умови, коли температура або час витримки недостатні для завершення дифузійних процесів, що призводять до формування в локальних об'ємах матриці фази $A_m B_n$ в сплавах, що мають негативні відхилення від закону Рауля, фіксуються тільки кластери атомів розчиненого елементу.

Якщо ж дифузійні процеси в сплавах, що розпадаються, приводять систему до рівноважного стану, то в ході цього процесу склад кластерів наближається до складу фази $A_m B_n$. Ґратки кластерів при цьому стають більш викривлені внаслідок збільшення концентрації розчиненого елементу в кластерах. При цьому викривлення ґраток ростуть до тих пір, поки структурі кластерів не буде відповідати нова ґратка фази $A_m B_n$.

Термодинамічна активність і дифузійна рухливість компонентів, що утворюють вторинну фазу, є одними з основних чинників, що визначають кінетику процесу.

Відомо, що відношення об'єму нової фази, якщо виділилася в момент часу τ до рівноважного об'єму (ξ), описується рівнянням А.Н. Колмогорова :

$$\xi = 1 - \exp\left\{-[(X_\beta - X_\alpha^p)/(X_\alpha^o - X_\alpha^p)] \int_0^\tau J(\tau) V(\tau - \tau_0) d\tau\right\}, \quad (71.60),$$

де $J(\tau)$ – швидкість утворення вторинної фази; $V(\tau - \tau_0)$ – об'єм нової фази, що виникла в момент часу τ_0 , до моменту часу τ ; X_β , X_α^p , X_α^o – відповідно, мольна доля фазоутворюючого елементу у вторинній фазі, в розчині рівноважному з вторинною фазою і в початковому метастабільному розчині.

При цьому швидкість зародження нової фази довільної форми описується рівнянням:

$$J = A \cdot N_v (kT/h) \exp[-(W+U)/RT], \quad (17.61),$$

де A – стала, залежна від величини енергетичного бар'єру зародження вторинної фази (W); h – стала Планка; N_v – число атомів

фазоутворюючих елементів в одиниці об'єму; U – енергія активації дифузії (близька до енергії активації дифузії найменш рухливого компоненту); k – стала Больцмана.

Швидкість росту сферичної частинки (радіусом r), згідно з розрахунками Б.Я. Любова, описується рівнянням

$$dr / d\tau = [(X_{\alpha}^o - X_{\alpha}^p) / (X_{\beta} - X_{\alpha}^p)](D / r), \quad (17.62)$$

де D – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини.

Наведені залежності показують, що кінетика виділення вторинних фаз із твердого розчину контролюється вмістом фазоутворюючих елементів у твердому розчині, температурою, яка визначає величину термодинамічного стимулу реакції виділення, дифузією компонентів, що утворюють вторинну фазу, і часом процесу.

Вплив температури на кінетику виділення вторинних фаз пов'язаний не лише з абсолютним значенням температури (T), але і з відхиленням процесу від температури рівноваги вторинних фаз із твердим розчином (T_p).

При невеликих значеннях переохолодження ($\Delta T = T_p - T$) величина енергетичного бар'єру W має велике значення, отже, множник $\exp(-W/RT)$ буде близький до нуля, що приводить, незважаючи на високу дифузійну рухливість атомів фазоутворюючих елементів, до нескінченно малої швидкості зародження. Зі збільшенням значень (ΔT) величина енергетичного бар'єру зародження нової фази зменшується, і якщо дифузійна рухливість атомів буде досить велика, то швидкість розпаду зростатиме. У разі інтенсивного росту енергії активації (U), що перевищує прискорюючу дію зниження величини W , швидкість розпаду після досягнення максимуму почне зменшуватися.

Враховуючи, що процеси розчинення й виділення вторинних фаз в аустенітній області відбуваються в умовах відносно високої дифузійної рухливості атомів, можна припустити, що в цьому випадку вплив температурного чинника в основному проявлятиметься у відхиленні температури процесу від рівноважної.

Отже, кінетика розчинення і виділення вторинних фаз в аустеніті повинна визначатися наступними чинниками: вмістом фазоутворюючих елементів, відхиленням температури процесу від температури рівноваги фаз, часом процесу й активністю компонентів у твердому розчині.

Наприклад, зміна вмісту нітриду ванадію (q_{VN}^a) при нагріві низько- і середньолегованих сталей визначається значеннями коефіцієнтів

термодинамічної активності азоту (f_N) і ванадію (f_V), ступенем відхилення температури аустенізації від рівноважної температури розчинення нітридної фази ($\Delta T = T_{VN} - T$), тривалістю нагріву (τ) і описується такою залежністю:

$$q_{VN}^a = 3,63 + 5,56 \cdot 10^{-2} \tau - 4,36 \lg(f_N \cdot f_V) + 0,176 \Delta T, \quad (17.63).$$

Наведена закономірність дозволяє оцінювати вплив легування на процес розчинення й виділення нітриду ванадію в аустеніті середньолегованих сталей при різних термочасових параметрах нагріву.

Особливість виділення вторинних фаз при високотемпературному відпуску загартованих залізовуглецевих сплавів полягає в тому, що процес починається з утворення ізоморфних матриць дископодібних зон елементів заміщення і втілення, перетворення їх у «змішані» зони, що включають елементи заміщення і втілення і, нарешті, виділення вторинної фази з кристалічною решіткою B1 незалежно від її рівноважного стану з наступною перебудовою в рівноважну структуру.

Механізм зародження фаз втілення в залізі не залежить від типу елементу втілення. Розпад починається з формування ізоморфних матриць кластерів зон. Утворення кластерів карбідо- і нітридо-утворюючих елементів, а також вуглецю і азоту, змінює термодинамічні співвідношення в сплаві, що є однією з причин дифузії атомів вуглецю і азоту до місць скупчення атомів карбідо- і нітридоутворюючих елементів, що мають більшу спорідненість до вуглецю і азоту, ніж залізо. Скупчення атомів стають змішаними, і при цьому вільна енергія сплаву знижується.

Змішані зони мають ту ж, що і матриця, ґратку, спотворену внаслідок заміни певної частини атомів заліза атомами карбідо- або нітридоутворюючого елементу й елементу втілення. Змішані зони спотворюють також пов'язані з ними ділянки ґратки матриці. При виділенні фази, що має в рівноважному стані той же тип ґратки, що і матриця, структура всередині зон у міру наближення концентрації в зонах до стехіометричного складу фази, що виділяється, спотворюється таким чином, що параметр ґратки в зонах поступово наближається до параметра ґратки фази, що виділяється.

У разі виділення фази, що має в рівноважному стані інший тип ґратки, ніж матриця, змішані зони трансформуються не в рівноважну структуру відповідного карбіду або нітриду, а в проміжну ГЦК-структуру B1 (типу NaCl). Це пов'язано з тим, що для формування фаз

втілення зі структурою В1 не потрібна перебудова початкової ґратки матриці в місцях зародження фаз. У міру збільшення концентрації легуючого елементу втілення в змішаних зонах зростає тетрагональне викривлення ОЦК-ґратки зон, до тих пір, поки співвідношення с/а не стане рівним величині 1,414; відповідній ГЦК-виділенню в ОЦК-матриці.

Утворення в α -Fe структур В1, навіть якщо фаза втілення в рівноважному стані має інші ґрати, наприклад, Mo_2C ; Cr_7C_3 ; AlN , обумовлено тим, що мінімум вільної енергії деформації при виділенні нової фази в ґратці α -Fe досягається лише в тому разі, коли частинки нової фази мають форму дисків, розташованих паралельно площинам $\{100\}_{\alpha\text{-Fe}}$. При цьому невідповідність між напрямками $\langle 001 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$ і $\langle 110 \rangle$ В1-фази складає близько 3%, а розбіжність атомного об'єму фази В1 у порівнянні з атомним об'ємом матриці ($\Delta V/V$), що оточує її, складає 44%. Для фази з ГПУ-ґраткою цей показник складає 56%. Відомо, що всі нітриди в матриці α -Fe спочатку мають структуру В1, у тому числі й нітрид алюмінію, який, як відомо, в рівноважному стані має гексагональну структуру. У процесі подальшого відпуску відбувається перебудова структури В1 метастабільних фаз у рівноважну.

У разі виділення вторинних фаз в умовах низьких значень розчинності і дифузійної рухливості елементів, наприклад, у процесі відпуску або старіння загартованих сплавів, термодинамічні та кінетичні умови виділення визначаються, в основному, впливом хімічного складу й температури на зміну розчинності та дифузійної рухливості компонентів, що утворюють фази. При цьому лімітуючою ланкою процесу виділення, наприклад, карбідної й нітридної фаз, є дифузійна рухливість і розчинність вуглецю й азоту у фериті.

Результати досліджень показують, що кінетика виділення карбідів і нітридів при відпуску загартованої конструкційної сталі описується, відповідно, дифузійною рухливістю (D_{C}^{Φ} , D_{N}^{Φ}) і межею розчинності ($[\text{C}]_{\text{p}}^{\Phi}$, $[\text{N}]_{\text{p}}^{\Phi}$) вуглецю і азоту в фериті, а також тривалістю процесу (τ). Аналітичні залежності мають такий вигляд:

$$q_{\text{k}}^{\Phi} = 19,3 + 0,848 \cdot \ln D_{\text{C}}^{\Phi} - 3,01 \cdot \lg [\text{C}]_{\text{p}}^{\Phi} + 4,75 \cdot 10^{-3} \tau, \quad (17.64),$$

$$q_{\text{VN}}^{\Phi} = 57,6 + 0,356 \cdot \ln D_{\text{N}}^{\Phi} - 9,17 \cdot \lg [\text{N}]_{\text{p}}^{\Phi} + 7,79 \cdot \tau, \quad (17.65),$$

$$d_{\text{k}} = 294,79 + 23,776 \cdot \ln D_{\text{C}}^{\Phi} + 0,48 \cdot (\ln D_{\text{C}}^{\Phi})^2, \quad (17.66),$$

$$d_{\text{VN}} = 0,866 + 4,96 \cdot 10^{-2} \cdot \ln D_{\text{N}}^{\Phi} + 7,44 \cdot 10^{-5} \cdot (\ln D_{\text{N}}^{\Phi})^2, \quad (17.67),$$

$$\lambda_k = -4,87 + 28,81 \cdot \lg[C]_p^\phi + 1,23 \cdot \lg[C]_p^\phi \cdot \ln D_c^\phi + 8,62 \cdot d_k, \quad (17.68),$$

$$\lambda_{VN} = -0,963 + 1,31 \cdot \lg[N]_p^\phi + 3,33 \cdot 10^{-2} \cdot \lg[N]_p^\phi \cdot \ln D_N^\phi + 23,47 \cdot d_{VN}^\phi, \quad (17.69),$$

де q_{VN}^ϕ і q_k^ϕ , d_{VN} і d_k , λ_{VN} і λ_k – масова частка, розмір і міжчасткові відстані нітриду ванадію і карбідів, відповідно.

Вищенаведені закономірності забезпечують прогнозування кінетики виділення нанорозмірних карбідної та нітридованадієвої фаз у низько- й середньолегованих конструкційних сталях і оптимізацію температурно-часових параметрів їх поліпшення з метою рівномірного розподілу нанорозмірних дисперсних вторинних фаз у матриці.

17.5 Пластична деформація та руйнування

Створення в металах і сплавах нанорозмірної мікроструктури можливе при реалізації в процесі їх виготовлення операцій підвищення вільної енергії матеріалу. Одними з методів, що включають указані операції, є пластична деформація та подрібнення (руйнування) матеріалів.

Відомо, що пластична деформація приводить до подрібнення зерен металів і сплавів, збільшення в структурі дефектів кристалічної будови (вакансії, дефекти упаковки, дислокації, низько- і висококутові границі) і підвищення напруги.

Для отримання нанорозмірних елементів структури потрібна висока інтенсивність та істотна немонотонність пластичної деформації, яка здійснюється при температурах, не вищих від температури протікання процесу повернення, а також наявність високого гідростатичного тиску, необхідного для запобігання утворенню тріщин і пор.

Перший процес забезпечує необхідне генерування дислокацій і еволюцію дислокаційної структури, а другий – активізацію нових систем ковзання дислокацій ґратки і їх взаємодію з малокутовими границями фрагментів, що утворюються при деформації, яка призводить до їх перебудови у висококутові границі загального типу.

Для досягнення великих деформацій використовують кручення під гідростатичним тиском, рівноканальне кутове пресування, прокатування, кування та ін. Суть цих методів полягає в багатократній інтенсивній пластичній деформації зсувом оброблюваних матеріалів, при температурі $T < (0,3-0,4) T_{\text{плавл}}$, ступеню деформації $\varepsilon > 6-8$ і гідростатичному тиску $P > 1$ ГПа. У процесі інтенсивної пластичної деформації підвищується щільність дислокацій, відбувається подрібнення зерна, зростає концентрація точкових дефектів і дефектів

упаковки. Сукупність цих змін сприяє утворенню специфічної структури (рис.17.193).

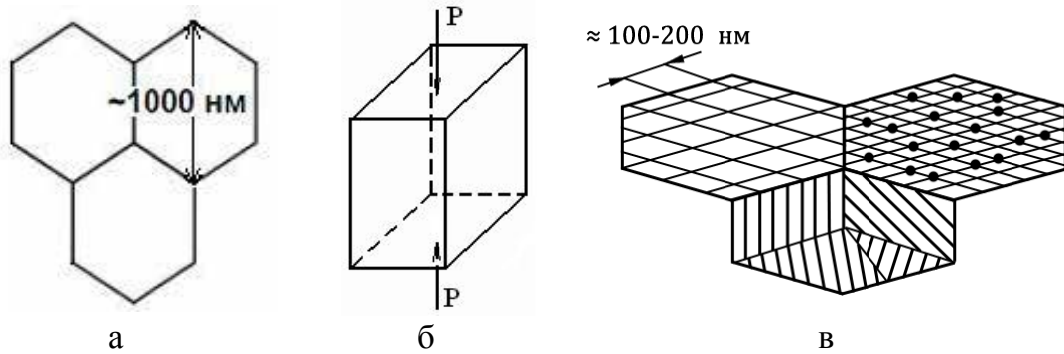


Рис.17.193. Зміна мікроструктури матеріалу при інтенсивній пластичній деформації: а - початкова структура; б - інтенсивна пластична деформація; в - структура після інтенсивної пластичної деформації.

Дисперсність структури після пластичної деформації визначається початковим структурним станом матеріалу, умовами деформації і механікою процесу деформування. При забезпеченні однорідності напруженого і деформованого станів у повному об'ємі матеріалу процес інтенсивної пластичної деформації є найбільш ефективним.

Формування нанорозмірної структури при інтенсивній пластичній деформації відбувається в декілька стадій. Перша стадія відповідає невеликому ступеню деформації, наприклад, при крученні це $\frac{1}{4}$ – 1 обертавання, для рівноканального кутового (РКК) пресування – 1-2 проходи. Для цієї стадії характерне виникнення комірчастої структури з кутом розорієнтації між комірками $2-3^\circ$. При збільшенні ступеня деформації відбувається утворення клубків і сплеть дислокацій, що поступово заповнюють вісь об'єм зерен.

Друга стадія відповідає 1-3 обертаванням при крученні та 4-8 обертаванням при РКК-пресуванні. При цьому спостерігається формування перехідної структури з ознаками комірчастої та наноструктур з великими кутами розорієнтації. Збільшення ступеня деформації призводить до деякого зменшення середнього розміру комірок і зростання розорієнтації на границях комірок.

На третій стадії відбувається формування однорідної наноструктури. При цьому структура зерен випробовує сильні пружні спотворення, що викликане далекодіючою напругою, яка створюється границями зерен. Подальше збільшення числа проходів у процесі інтенсивної пластичної деформації не приводить до значних змін границь первинних кристалів і рівня мікроспотворень кристалічної ґратки.

Еволюція структури при інтенсивній пластичній деформації пов'язана з перетворенням дислокаційної комірчастої структури на

нанорозмірну структуру з великокутовими границями зерен. Трансформація границь у процесі інтенсивної пластичної деформації показана на рис.17.194.

На початковій стадії деформації формується комірчаста структура (рис.17. 39, а). У процесі інтенсивної пластичної деформації границі комірок трансформуються в більш вузькі та впорядковані стінки (рис.17.194, б). Проте при подальшій деформації щільність дислокацій на границях стає більш критичною, що призводить до розвитку повернення, при якому дислокації протилежного знаку анігілюють.

У результаті на границях комірок залишаються надлишкові дислокації двох типів (рис.17.194, в). Дислокації з вектором Бюргерса, перпендикулярним межі, збільшують кути розорієнтації комірок і перетворюють їх на зерна. Дислокації ковзання формують далекодіючі поля напруги, що призводить до зростання пружних мікроспотворень і атомних зміщень з вузлів кристалічної решітки. Крім того, зернограничні дислокації ковзання при своєму русі призводять до зернограничного просковзування і відносного зміщення зерен.

Інтенсивною пластичною деформацією отримують структури Cu, Pd, Fe, Ni, Co сплавів на основі алюмінію, магнію і титану, розмір зерен яких складає від 100 до 200 нм, а також багатошарові наноккомпозити типу Cu - Nb і Cu - Ag з товщиною волокон або шарів від 10 до 100 нм.

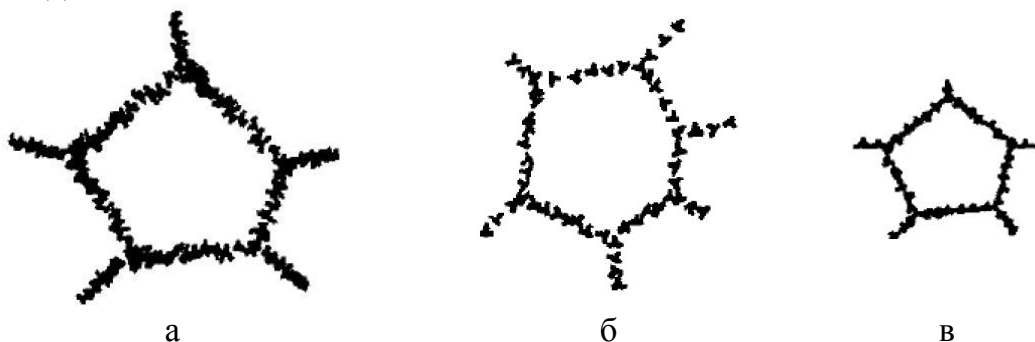


Рис.17.194. Трансформація границь у процесі інтенсивної пластичної деформації:
а - початкова структура; б - інтенсивна пластична деформація;
в - структура після інтенсивної пластичної деформації.

Необхідно відмітити, що при близькій за величиною інтенсивній пластичній деформації розмір зерен у крихких сполуках менший, ніж у металах.

Інтенсивна пластична деформація загартованих сплавів змінює кінетику розпаду пересичених твердих розчинів, при цьому спостерігається як виділення, так і розчинення вторинної фази. Наприклад, після інтенсивної пластичної деформації загартованого сплаву Cu -

1Cr - 0.7Al -0.2Zr відзначалося виділення вторинної фази розміром 18 нм.

Під подрібненням розуміють процес зменшення початкового розміру частинок матеріалу шляхом їх руйнування під дією зовнішніх сил. Механічна дія на матеріал при подрібненні, як правило, здійснюється імпульсно і локально з появою поля напруги в точці контакту тіл. Релаксація напружень відбувається внаслідок виділення тепла, створення нових поверхонь і утворення дефектів у кристалах. Робота A , яка витрачається на подрібнення твердих тіл, складається з енергії утворення нових поверхонь (E_p), деформації (E_d) і виділення теплоти (Q):

$$A = E_p + E_d + Q = \sigma \Delta S + K \Delta V + Q, \quad (17.70),$$

де σ – поверхнева енергія; ΔS – збільшення поверхні при подрібненні; K – робота деформації одиниці об'єму твердого тіла; ΔV – об'єм тіла, що деформується.

Механізм релаксації напруг залежить від властивостей речовини, умов навантаження (величини витраченої енергії і часу її дії, співвідношення між тиском і зсувом), а також від розмірів і форми частинок. Зі збільшенням потужності та часу дії відбувається перехід від релаксації напруги шляхом виділення тепла до зняття напруги внаслідок пластичної деформації й руйнування матеріалу.

Процес руйнування складається із зародження та росту дефектів кристалічної будови й неконтрольованого розповсюдження тріщини.

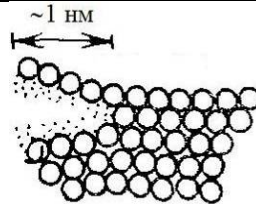
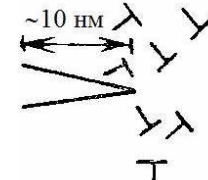
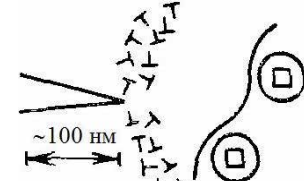
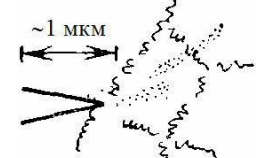
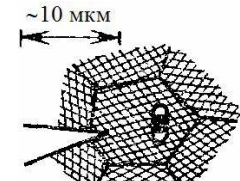
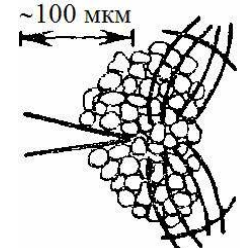
Зародження тріщин починається з розупорядкування структури речовини (зміна міжатомної відстані, параметрів ґратки, появи нових структурних дефектів), розмноження і руху дислокацій, об'єднання дефектів, виникнення та зростання тріщин.

У реальних металах і сплавах завжди існують дефекти кристалічної будови, які є зародками тріщин і, залежно від масштабу, їх можна трактувати як нано- і мікротріщини (таблиця. 17.75). Руйнування матеріалу під дією прикладених навантажень відбувається за умови, коли розмір дефектів кристалічної будови перевищує критичну довжину тріщин. Згідно з А. А. Гріффітсом, критична довжина тріщини ($l_{кр}$), в умовах плоского напруженого стану і плоскої деформації визначається таким рівнянням:

$$l_{кр} = \frac{2K_{Ic}^2}{\pi \sigma^2}, \quad (17.71),$$

де σ – напруга, прикладена до тіла; K_{Ic} – коефіцієнт інтенсивності напруги в гирлі тріщини, який показує величину напруги на відстані $(0,5 \cdot l_{кр})^{0,5}$ від гирла тріщини. Значення K_{Ic} для сталі, титану і алюмінію наведені на рис.17.195.

Таблиця 17.75. Дефекти кристалічної будови металів і сплавів, порядок розмірів і вид зародків тріщин.

Місце утворення	Вид і порядок розмірів
Кристалічні ґратки (вакансії, електронний газ)	
Дислокації	
Границі субзерен, вторинні дисперсні фази	
Субзерна, смуги ковзання	
Зерна, неметалічні включення, пори	
Ділянки пластичних деформацій декількох зерен	

Аналіз рівняння 17.71 показує, що критична довжина тріщини зменшується при збільшенні напруги, яка прикладається до матеріалу. Очевидно, також, що при збільшенні розміру тріщини руйнування відбуватиметься при нижчій нарузі.

Зі зменшенням розмірів частинок (X), які піддаються подрібненню, зменшується критична довжину тріщин (l_m), тобто при заданому рівні зовнішньої напруги небезпечними стають тріщини менших розмірів (рис. 17. 196).

Руйнування матеріалу при механічній дії починається, як правило, із поверхні виробу, оскільки відомо, що критична довжина поверхневої тріщини в $\approx 2,5$ рази менша за внутрішню. Крім того, за умови руйнування стисканням максимальна напруга розвивається на межі контакту частинки, що подрібнюється, з об'єктом, який здавлює або ударяє. Схема поширення тріщин у частинці неправильної форми, здавленої тілами, що мелють, показана на рис. 17.197.

При механічному подрібненні досягається певний рівень дисперсності матеріалу, після чого подальший процес стає неефективним (рис. 17.195). Межа подрібнення індивідуальна для кожної речовини і визначається, як правило, дослідним шляхом.

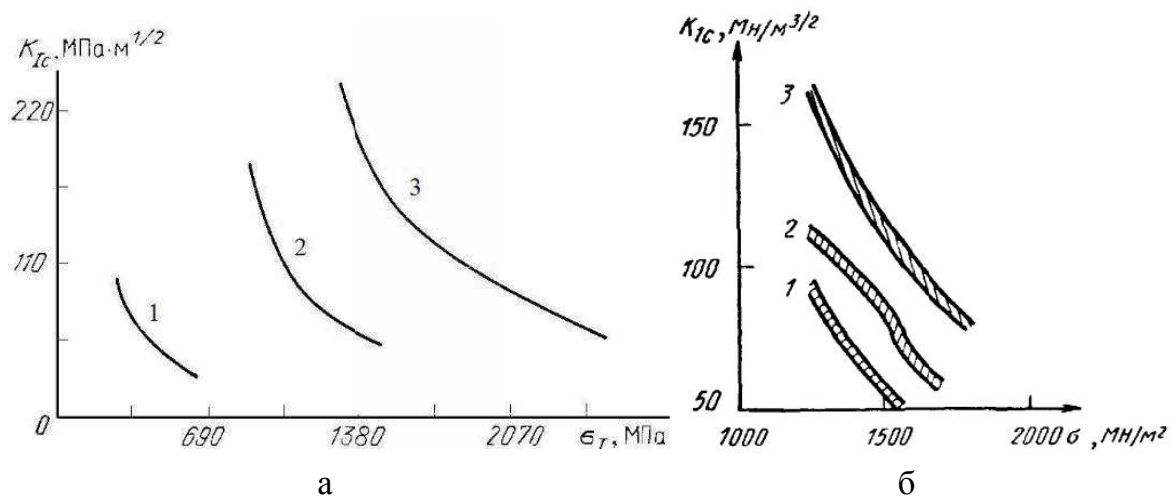


Рис.17.195. Залежність між коефіцієнтом інтенсивності напруги в гирлі тріщини (K_{IC}) і межею текучості металевих матеріалів:

а: 1 - алюміній, 2 - титан, 3-сталь;

б: 1 - нержавіюча сталь, зміцнена дисперсними виділеннями;
2 - загартована і відпущена сталь; 3 – мартенсито-старіюча сталь

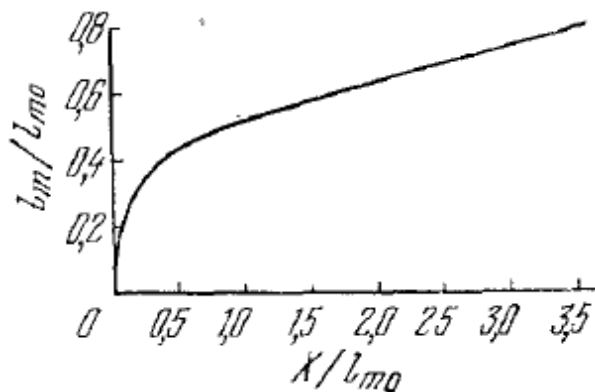


Рис.17.196. Залежність відносної довжини критичних тріщин від розмірів частинок. l_{m0} -критична довжина тріщин масивних зразків

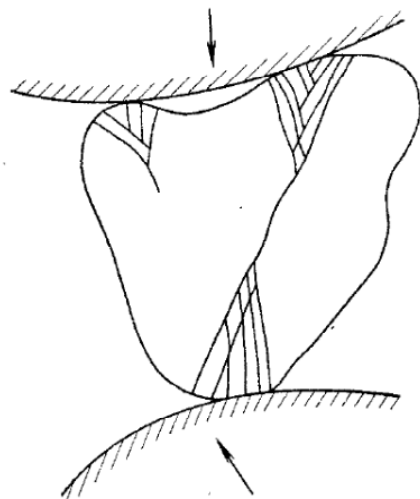


Рис.71.197. Схема поширення тріщини в частинці неправильної форми, здавленій тілами, що мелють

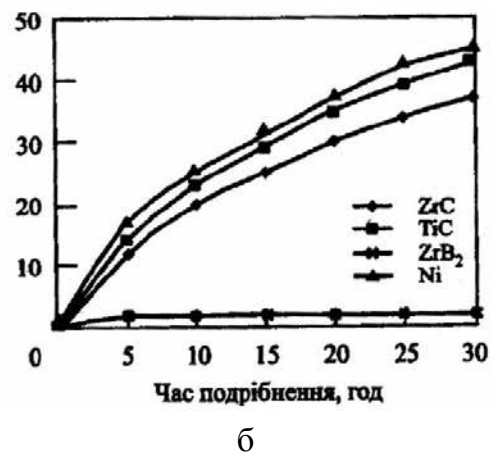
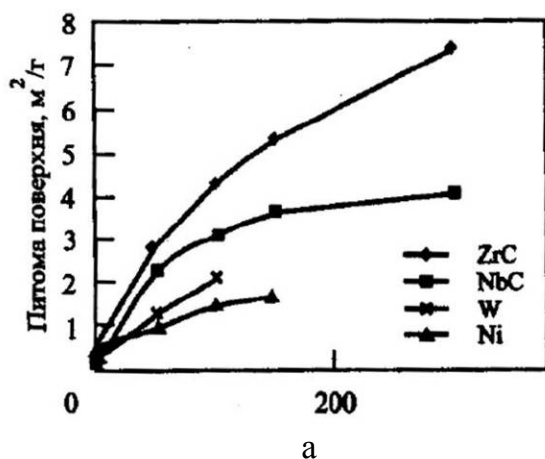


Рис.17.198. Кінетика диспергування порошків при подрібненні у вібраційному (а) і планетарному (б) млинах.

При деформації масивних тіл локалізація зсуву відбувається в малих ділянках біля перешкод і не поширюється на все тіло. Зі зменшенням розміру тіла ділянка локалізації зсуву зменшується, величина напруги зсуву, необхідна для утворення критичної тріщини, росте, а розмір тріщини, при якому відбувається руйнування, зменшується (рис.17.196).

Відомо, що робота деформації частинки витрачається на підвищення її внутрішньої енергії, зокрема, на збільшення кількості дефектів кристалічної будови (10-15%) і на нагрів (85-90%). При деформації малих частинок одночасно реалізуються два процеси, що діють у протилежних напрямках:

1. Диспергування зерен, додаткове утворення і ріст дефектів кристалічної будови, що створює передумови для подрібнення частинок внаслідок руйнування;

2. Нагрів частинок і рекристалізація структури, що призводить до часткового відновлення структури внаслідок анігіляції дефектів кристалічної будови й росту зерен.

Мінімальний розмір малих металевих частинок у процесі механічного подрібнення визначатиметься співвідношенням швидкостей вищенаведених процесів і характером ковзання дислокацій. При рівновазі основне подрібнення частинок відбуватиметься за механізмом втоми, коли збільшення витрат енергії на цей процес значно перевищує ефективність диспергування.

Здатність матеріалу до опору деформації характеризується модулем зрушення (G), а до рекристалізації в процесі нагріву – питомою теплотою рекристалізації (Q/m), яку необхідно витратити на нагрів одиниці маси матеріалу від нормальної температури (t_n) до температури рекристалізації ($t_{рек}$):

$$Q = cm(t_{рек} - t_n), \quad (17.72),$$

де c і m , відповідно, теплоємність і маса матеріалу.

Характер ковзання дислокацій залежить від типу кристалічної ґратки. Для металів з високою енергією дефектів упаковки і малою шириною розщеплених дислокацій (Al і Ni з металів з ГЦК ґраткою, Fe і більшість інших металів з ОЦК ґраткою) характерне легке поперечне ковзання. У металів з малою енергією дефектів упаковки (Cu, Ag, Au) поперечне ковзання ускладнене.

У роботі [13] показано, що мінімальний розмір частинок Co, Zr, Hf, Ru, Fe, Cr, Nb, W, Al, Ag, Cu, Ni, Si, Rh, Ir, Pd, отриманих механічним подрібненням у млинах, складає від 6 до 24 нм. Аналіз даних, наведених у роботі [13], показав, що максимальний ступінь механічного подрібнення металевих частинок ($d_{мин}^p$) з вірогідністю 95% і коефіцієнтом кореляції (R) від 0,786 до 0,984 визначається такими рівняннями:

- для металів з гексагональною ґраткою (**Co, Zr, Hf, Ru**)

$$d_{мин}^p = 12,061 + 0,00791Q/m - 0,00401G, R = 0,974, \quad (17.73),$$

- для металів з об'ємно центрованою кубічною (ОЦК) ґраткою (**Fe, Cr, Nb, W**)

$$d_{мин}^p = 8,489 + 0,00418Q/m - 0,01029G, R = 0,917, \quad (1.74),$$

- для металів з гранецентрованою кубічною (ГЦК) ґраткою:

(**Al, Ag, Cu**)

$$d_{\text{мин}}^p = 29,127 - 0,21014G, R = 0,984, \quad (17.75),$$

(Ni, Si, Rh, Ir, Pd)

$$d_{\text{мин}}^p = 6,641 + 0,01011Q/m - 0,00802G, R = 0,786, \quad (17.76),$$

Порівняння експериментальних і розрахованих (за формулами 17.73-17.76) значень мінімальних розмірів металевих частинок при механічному подрібненні показано на рис.17.199.

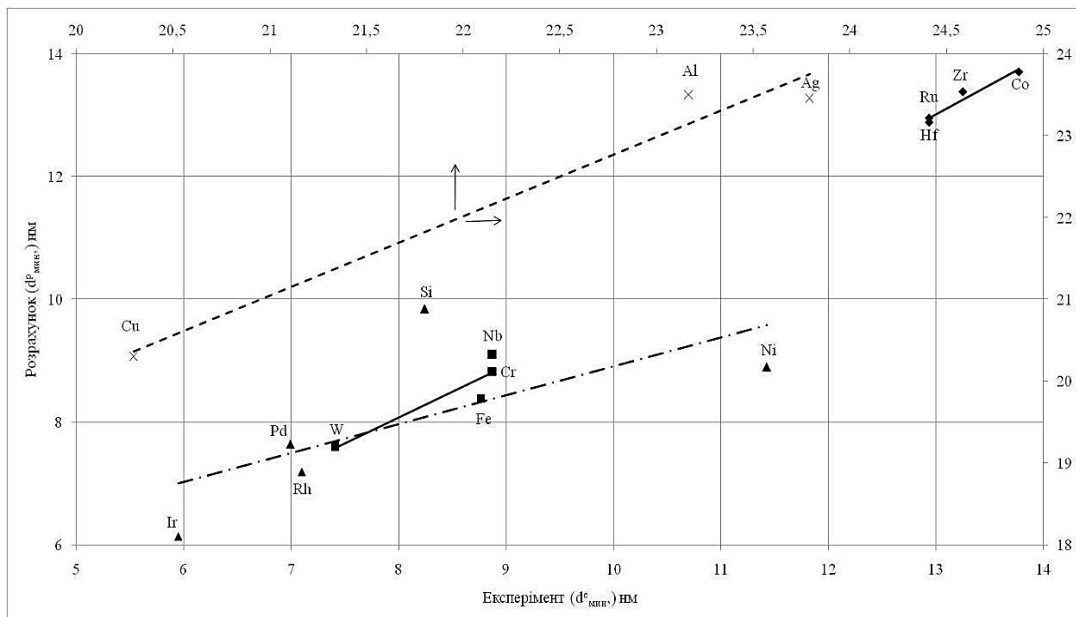


Рис.17.199. Експериментальні та розрахункові значення мінімальних розмірів частинок різних металів, які можна одержати при подрібненні в млинах.

Викладені закономірності формування нанооб'єктів у газоподібному, рідкому та твердому станах дають можливість цілеспрямовано керувати процесом їх отримання. При цьому особливий інтерес представляють комплексні методи отримання нанооб'єктів, які поєднують конденсацію матеріалу з газоподібного стану і кристалізацію розплаву при високій швидкості охолодження з деформацією нанооб'єктів. Унаслідок такої дії створюються передумови для формування високоенергонасичених наноматеріалів.

Глава 18. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЗБЕРІГАННЯ

Отримання наноматеріалів можливо хімічними, фізичними та фізико-хімічними методами. За технологічним принципом отримання означає консолідацію атомарних та молекулярних форм у більш крупні системи (кластери, наночастинки, агломерати та агрегати) або диспергування масивного матеріалу до нанорозмірного стану внаслідок хімічної, фізико-хімічної або фізичної взаємодії висхідних матеріалів з навколишнім середовищем.

18.1. Методи синтезу

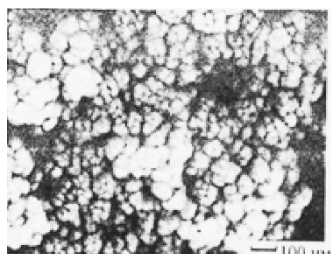
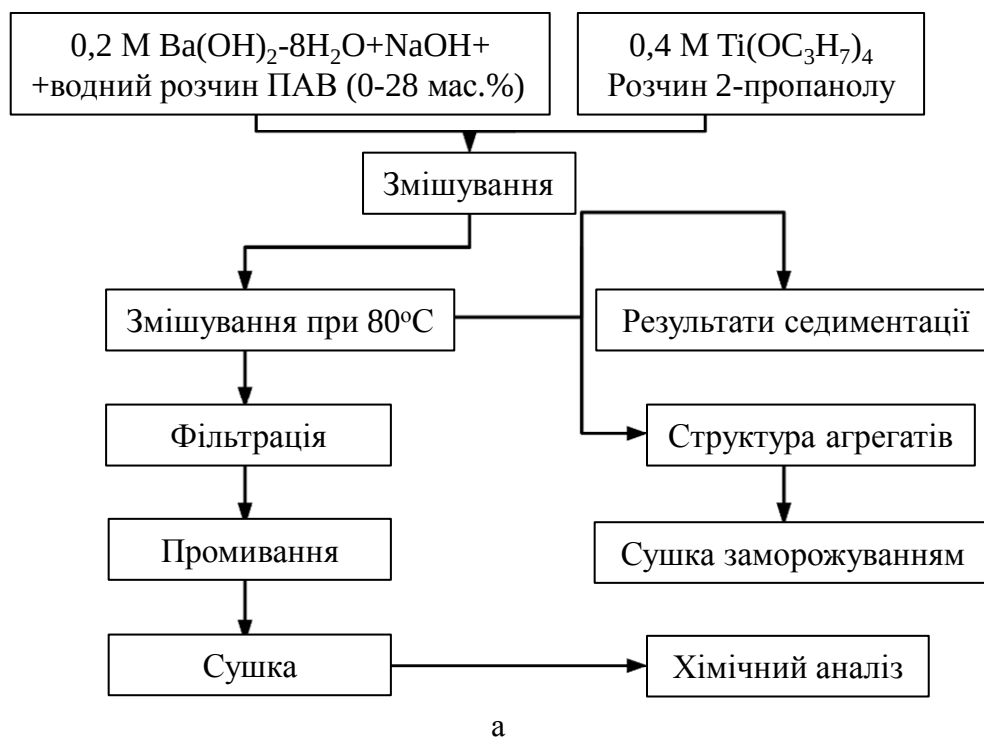
Серед хімічних методів найбільше використання отримали золь-гель метод, синтез наноструктур у нанореакторах, метод розчинення, хімічне осадження з парової фази та рідких розчинів, хімічне осадження та відновлення солей, термічне розкладення (піроліз).

Золь-гель метод полягає в тому, що виготовляється золь, який переводиться в гель. (Золь (ліозоль, колоїдний розчин) – рідка (ліозоль) або газоподібна (аерозоль) система, в об'ємі якої розподілена рідка, газоподібна або тверда дисперсна фаза, розмір якої становить від 1 до 100 нм. Гель (від лат. gelo – «застигаю») – структурована система, в котрій один із компонентів утворює безперервну тривимірну макромолекулярну сітку (каркас), порожнечі в якій заповнені дисперсійним середовищем (наповнювачем). Речовини, що утворюють макромолекулярну структуру гелів, називаються гелеутворювачами. До них належать неорганічні (діоксид кремнію, оксид алюмінію та інші) і органічні речовини, а також їх суміші (полівініловий спирт, поліакриламід, желатин, агар-агар, пектинові речовини та ін.). Дисперсійним середовищем (наповнювачем гелю) можуть бути вода, нижчі моно- та олігоспирти, вуглеводні. Гелі утворюються при коагуляції та наступній коалесценції золів унаслідок зниження температури, підвищення концентрації компонентів у розчинах або виділення дисперсної фази з пересичених розчинів. Гелі з водним дисперсійним середовищем називаються гідрогелями, зі спиртовим – алкогелями, з вуглеводневим – органогелями (загальна назва «ліогелі»).

Для отримання золю проводять гідроліз солей основ типу SiCl_4 , TiCl_4 або алкооксидів. (Гідроліз - хімічна реакція взаємодії речовини з водою, при якій відбувається його розкладання й утворення нових з'єднань).

Золі з низьким відношенням ОН/катіон отримують при швидкій екстракції кислоти, що утворюється органічними амінами типу R_3C-NH_2 (де R – алкільний радикал, що містить від 18 до 22 атомів вуглецю), і яка не змішується з водою. Для гальмування процесів взаємодії наночастинки з навколишнім середовищем воду замінюють на органічне середовище. Наприклад, нанопорошок оксиду титану отримують гідролізом титаніл-сульфату, після чого аморфний осад прожарюють при 1000 – 1300 К.

Перетворення золю в гель здійснюють при видаленні з нього частинок води на гріванням, екстракцією відповідним розчинником або розпиленням водного золю в нагріту рідину, яка не змішується водою, наприклад, гас. Зміна параметрів процесу дозволяє регулювати розмір частинок. Метод широко використовують для отримання нанопорошків (рис. 18.200).



б

Рис. 18.200. Схема виготовлення (а) та наночастинки (б) порошку BaTiO₃, які отримані золь-гель методом

Після отримання гелю його сушать і переводять у порошок, який використовують, наприклад, для плазмового напилення або виготовлення виробів методами порошкової металургії.

Золь-гель метод дозволяє отримувати наночастинки розміром від 100 до 200 нм.

Синтез у нанореакторах. У ролі колоїдних нанореакторів найбільш часто використовують зворотні міцели, рідкі кристали, адсорбційні шари, плівки Ленгмюра – Блоджетта й мікроемульсії (рис. 18.201).

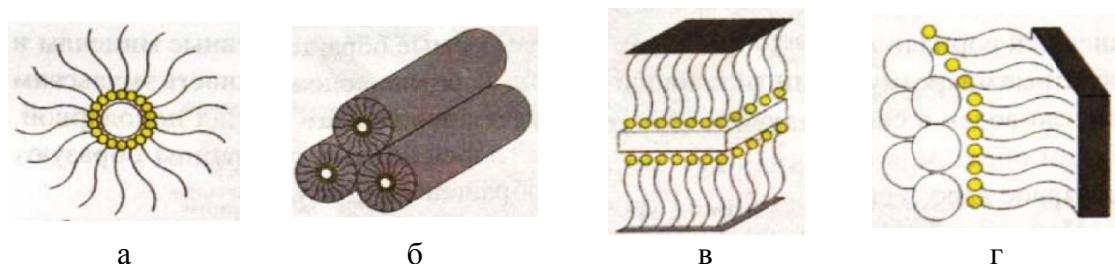


Рис. 18.201. Типи нанореакторів: а – зворотні міцели; б – рідкі кристали; в – моношари, які самі збираються; г - плівки Ленгмюра-Блоджетта

Основною перевагою обмеження реакційної зони в просторі, у якому відбувається утворення нанофаз, є високий ступінь дисперсності синтезованих частинок, оскільки розмір часток не може перевищувати розмір нанореактора.

Формування обмеженої реакційної зони в колоїдних системах відбувається внаслідок нековалентних (ліофільних/ліофобних, вандерваальсових, електростатичних) взаємодій атомів і молекул. На цьому принципі побудовані природні нанореактори й наноконтейнери. Нековалентні пов'язані системи обмежують реакційну зону, а мембрани, вбудовані в стінки реактора, служать для регулювання потоку речовини.

Метод розчинення. Усі хімічні методи отримання наноматеріалів, засновані на розчинних технологіях, складаються з приготування прекурсорів, видалення води та відпалу. Даний метод забезпечує високу селективність, стабілізацію отриманих кластерів та вузький розподіл частинок за розмірами, але є багатостадійним, що суттєво ускладнює технологічний процес отримання наночастинок.

Хімічне осадження з парової фази. Якщо осадження з газової фази відбувається зі зміною складу речовини, його називають хімічним (CVD – chemical vapor deposition), якщо хімічної реакції при осадженні немає, осадження іменують фізичним (PVD – physical vapor deposition) (рис. 18.202).

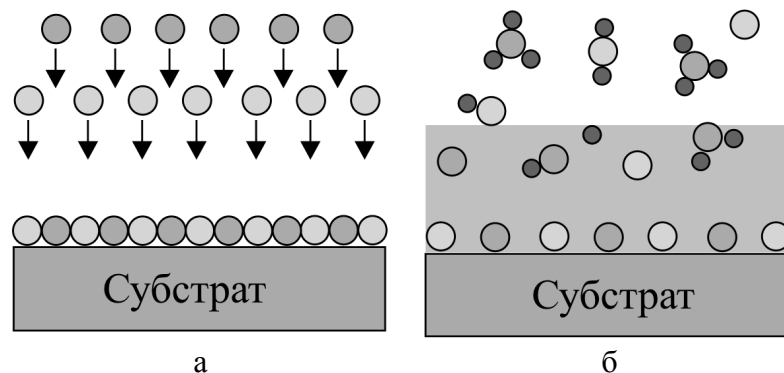


Рис. 18.202. Фізичне (а) та хімічне (б) осадження
б - на поверхні субстрату повний піроліз (розкладання)

При хімічному осадженні з газової фази на поверхні підкладки адсорбуються атоми й молекули речовин, що утворюються внаслідок хімічних реакцій, які протікають, як правило, при температурі від 600 до 1000 ° С. Реагенти, що використовуються для хімічного осадження, називають прекурсорами (в перекладі з латинської – попередники). Прекурсор випаровують при нагріванні й під тиском інертного газу спрямовують до реакційної зони, де відбувається його перетворення в нанопродукт (рис. 18.203). Численні реакції хімічного осадження відбуваються в присутності каталізатора, який грає роль центрів кристалізації.

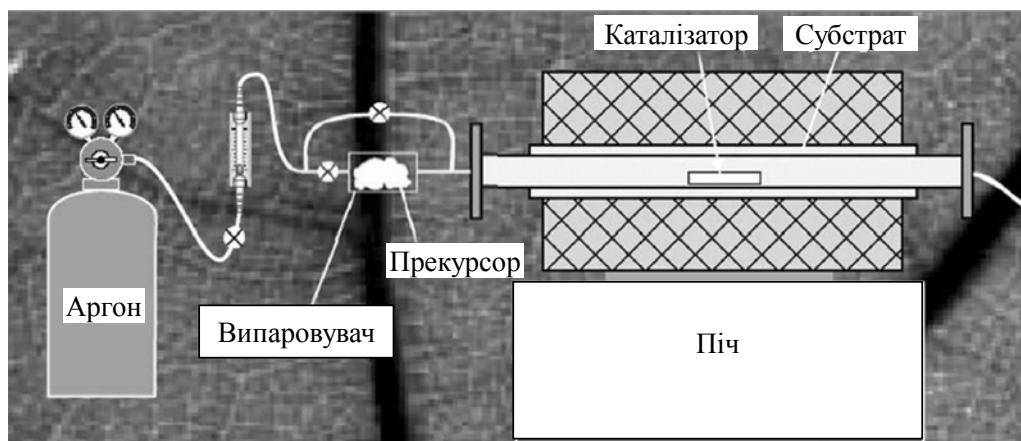


Рис. 18.203. Схема пристрою для хімічного осадження наночастинок з газової фази

На рис. 18.204 а показано пристрій, у якому відбувається розкладання газоподібного вуглеводню (наприклад, суміш ацетилену C_2H_2 або метану CH_4 з азотом) при температурі 600 – 1000 °С та його хімічне осадження. Розкладання вуглеводню, що відбувається внаслідок хімічної реакції, призводить до утворення на поверхні зразка нанотрубок із внутрішнім діаметром до 10 нм і довжиною до декількох десятків мікрон (рис. 2.5б). Геометричні параметри

нанотрубок визначаються, в основному, такими характеристиками процесу, як час, температура, тиск і тип буферного газу.

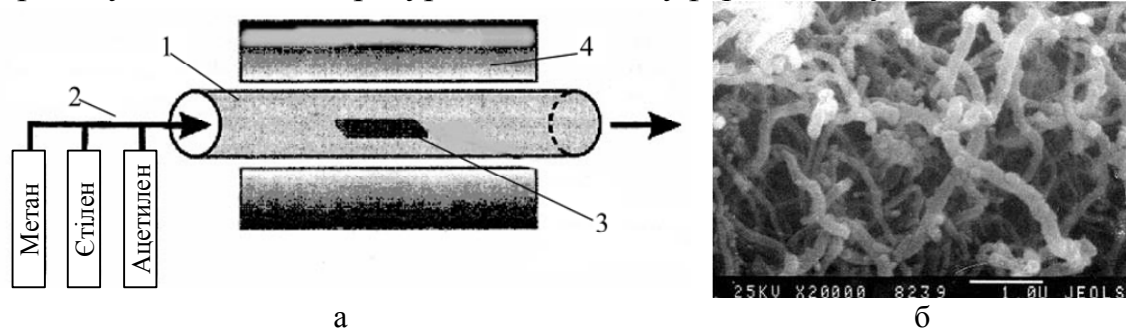


Рис. 18.204. Схема пристрою для отримання нанотрубок методом хімічного осадження з пару (а) і структура нанотрубок (б).

1 - кварцова ампула; 2 - джерело вуглецю (газ); 3 - зразок; 4 - піч.

При розкладанні газу утворюються вільні атоми вуглецю, які конденсуються на холодній підкладці. Цей процес дозволяє отримувати продукт безперервно в промислових масштабах.

Хімічне осадження з рідких розчинів. Методи хімічного осадження полягають у спільному осадженні (співосадження) компонентів продукту з розчину у вигляді нерозчинних солей або гідроксидів. Найбільшого поширення набули три типи хімічного осадження – гідрооксидний, оксалатний і карбонатний.

Для осадження гідроксидів як вихідних реагентів використовуються нітрати або ацетати, а в якості осаджувача – розчини аміаку або луг.

Для осадження оксалатів як вихідних реагентів використовуються нітрати або ацетати, а в ролі осаджувачів – суміші щавлевої кислоти й аміаку або триетиламіну, а також насичений розчин оксалату амонію або водний розчин діметилоксалату.

Осадження карбонатів аналогічно виділенню оксалатів. При цьому в ролі осадника використовують надлишок гідрокарбонату амонію, карбонату натрію або карбонату тетраметиламонію. Осадження проводять при $\text{pH} > 8$, цього досягають додаванням розчину аміаку або гідроксиду натрію. Після осадження осаду проводиться його промивка для видалення домішок лужних металів, які можуть змінювати властивості одержуваних матеріалів.

Наприклад, для синтезу оксиду $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ методом осадження як вихідні речовини використовують гексагідрат нітрату магнію $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксид ніобію Nb_2O_5 і гідроксид натрію. Оксид ніобію Nb_2O_5 розчиняється в мінімальній кількості плавикової кислоти (HF), нагрівається й охолоджується до кімнатної температури.

Одночасно гексагідрат нітрату магнію $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняється в дистильованій воді. Отримані розчини змішують у необхідних співвідношеннях і додають водний розчин лугу до $\text{pH} = 12$ для осадження гідроксидів. Після фільтрування розчин промивають водою й висушують у печі при 1000°C протягом 12 годин. Отриманий гідрооксидний прекурсор (попередник) відпалюють при 750°C протягом 6 годин і отримують порошок $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ із середнім розміром наночастинок 150 нм. (рис. 18.205).

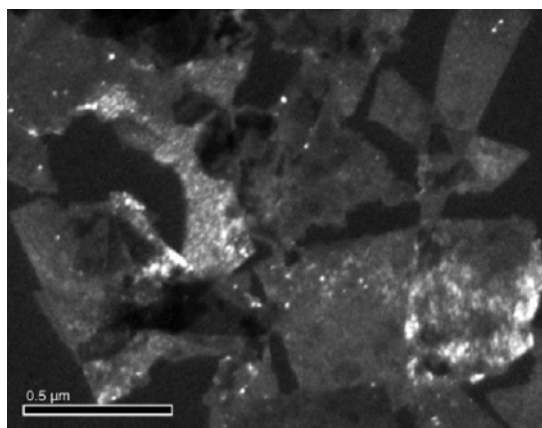


Рис. 18.205. Порошок $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, отриманий методом осадження з водного розчину та після відпалу при 750°C

Хімічне осадження багат шарових наночастинок проводять у рідких розчинах шляхом зміни концентрації іонів і кислотності середовища. Наприклад, синтез шаруватих частинок складу CdS/HgS реалізується за схемою, приведеною на рис. 18.206.

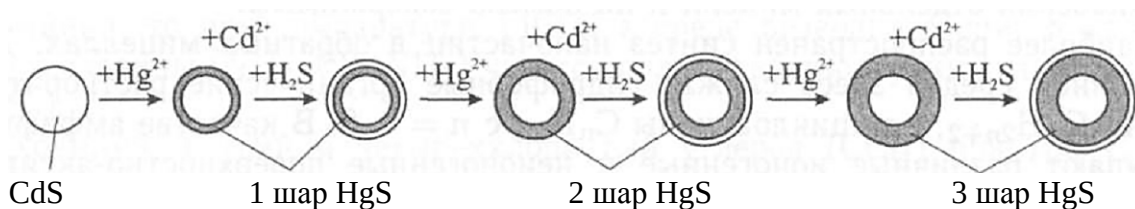


Рис. 18.206. Схема хімічного осадження із рідких розчинів багат шарових частинок $\text{CdS}/\text{HgS}/\text{CdS}$

На першому етапі при кімнатній температурі проводять реакцію взаємодії кадмію з сульфідами у водному розчині й готують суспензію наночастинок CdS . Потім додають NaOH і кислотність розчину доводять до нейтральної ($\text{pH} = 7$), після чого додають сіль ртуті ($\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$) і знову приводять pH до нейтрального значення. Іони Hg^{2+} витісняють іони Cd^{2+} в розчин із поверхневого шару наночастинок CdS і формують моношар HgS . Кадмій, який розчинився, знову осаджують у вигляді сульфідів шляхом додавання Na_2S або H_2S .

Товщину шару сульфїду ртутї регулюють кількістю циклів розчинення й осадження іонів Cd^{2+} . Як правило, реалізується три розчинення і осадження.

Методом хімічного осадження виробляють наночастинки $\text{Zr}(\text{OH})_4$, BaTiO_3 , CdS , HgTi , CdTe та інші.

Перевагою методу є його простота й відсутність складної апаратури. Однак розмір наночастинок, отриманих цим методом, становить більше сотні нанометрів, оскільки на заключній стадії процесу відбувається відпал прекурсору (гідроксиду, оксалату, карбонату) при температурі від 600 до 1100°C і спікання наночастинок.

Хімічне осадження та відновлення солей використовують для синтезу композиційних порошків металів. Для осаду солі у нанодисперсному стані та стабілізації хімічно інертного стану порошку до розчину солі металу вводять речовини, що знижують розчинність осаду в середовищі та забезпечують при відновлюваному відпалі утворення на поверхні наночастинок протекторних сполук. Це перешкоджає агрегуванню нанодисперсних частинок.

Метод термічного розкладення (піролізу). За допомогою методу термічного розкладення отримують нанопорошки простих оксидів термічною обробкою нестійких солей (нітратів, сульфатів, ацетатів, оксалатів) та гідроксидів. При розкладенні цих речовин виділяються газоподібні продукти, що призводить до диспергування твердого реагенту. Зниження температури процесу приводить до більшого диспергування наночастинок, що утворюються. Тому для отримання дрібнодисперсних матеріалів використовують гідроксиди, оскільки температура їх дисоціації, як правило, нижча від температури дисоціації солей металів.

Наприклад, у результаті розкладання гідроксиду нікелю при температурі 220 °C утворюються частинки оксиду нікелю розміром 5 нм. Дисоціація нітрату нікелю при 350 °C супроводжується формуванням порошку із середнім розміром зерен близько 40 нм, а розкладання ацетату нікелю при 375°C – порошку NiO з середнім розміром частинок порядку 23 нм (рис. 18.207).

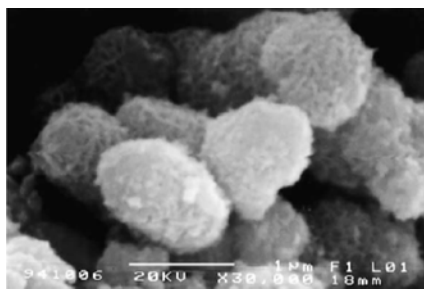


Рис. 18.207. Зображення порошку NiO , отриманого розкладанням нітрату нікелю

Метод піролізу полімерно-сольових композицій заснований на їх термічному розкладанні. У якості сольових компонентів використовують термічно нестійкі солі органічних (ацетати, формиати, тартрати) і неорганічних кислот. Для полімерної частини використовують полівініловий спирт, поліакриламід, метилцелюлозу.



Рис. 18.208. Схема синтезу (а), форма та розміри наночастинок $\text{Ba}_2\text{CeSnO}_6$ (б), $\text{Ba}_2\text{LaSnO}_{5.5}$ (в) $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$ (г), отриманих методом піролізу полімерів

Схема синтезу нанопорошків методом піролізу полімерно-сольових композицій показана на рис. 18.208 а, а форма і розміри наночастинок на рис. 18.208 б - г.

Термічне розкладання реалізується в дифузійних полум'яних реакторах або реакторах горіння низького тиску з плоским полум'ям.

Процеси горіння в дифузійному полум'яному реакторі обмежуються швидкістю взаємної дифузії окислювача й палива. У вершині факела полум'я відбувається плавлення агломератів, їх дисоціація й осадження на стінках реактора. Таким чином отримують нанорозмірні керамічні матеріали, наприклад, TiO_2 і SiO_2 .

Перевага дифузійного полум'яного реактора полягає в забезпеченні стабільного полум'я при різних умовах синтезу. Реактор горіння низького тиску з плоским полум'ям має гарячі стінки, що дозволяє збільшити його продуктивність (рис. 18.209).

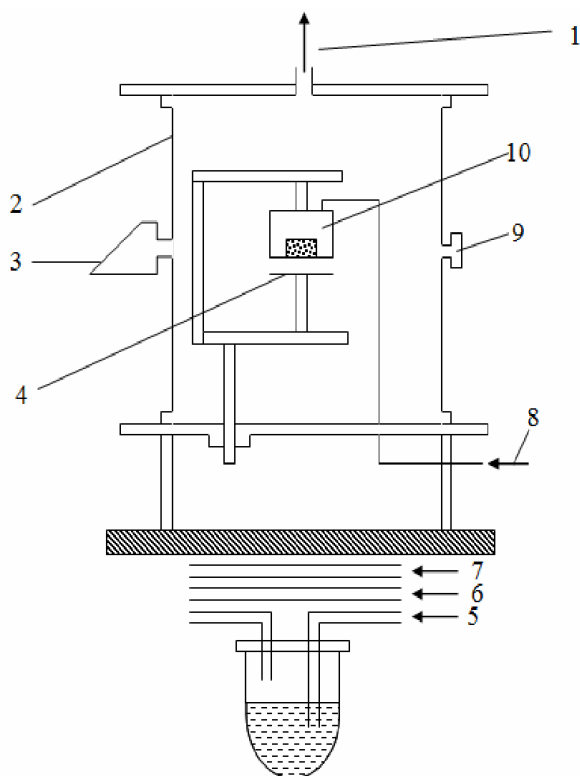


Рис. 18.209. Схема реактора горіння з плоским полум'ям:
 1 - вихід продуктів горіння;
 2 - камера, яка охолоджується водою;
 3 - вікно з плавленого кварцу;
 4 - підкладка;
 5 - газ;
 6 - кисень;
 7 - паливо;
 8 - суміш палива, кисню і газу;
 9 - вікно;
 10 - пальник з плоским полум'ям

Піроліз (розкладання) вихідних матеріалів і конденсація наночастинок відбуваються в газовій фазі, що усуває їх забруднення, яке можливе у разі формування нанооб'єктів на стінках реактора. При синтезі керамічних нанооксидів, наприклад, TiO_2 , SiO_2 і Al_2O_3 , у якості вихідних матеріалів застосовують хлориди і газоподібні гідриди металів.

Перевагою методу є низька вартість отримання нанопорошків. Недоліками – утворення газів, забруднення навколишнього середовища відходами галогенів, складність контролю морфології, складу та розмірів наночастинок.

Фізико-хімічні методи отримання

Серед фізико-хімічних методів найбільше поширення отримали плазмохімічний синтез і його різновиди, а також технології, які включають одночасно як фізичні, так і хімічні способи отримання.

Плазмохімічний синтез. Синтез у плазмі здійснюють при температурах до 6000 – 8000 К, що забезпечує високий рівень пересичення та швидкість реакцій і конденсаційних процесів. Для

реалізації методу використовують дугові плазмотрони й надвисоко-частотні (НВЧ) генератори плазми. Дугові апарати більш продуктивні й доступні, однак НВЧ установки забезпечують отримання більш дисперсних і чистих порошків. Схема НВЧ установки наведена на рис. 18.210. У якості вихідних продуктів для плазмохімічного синтезу використовуються хлориди металів, металеві порошки, кремній- і металоорганічні сполуки.

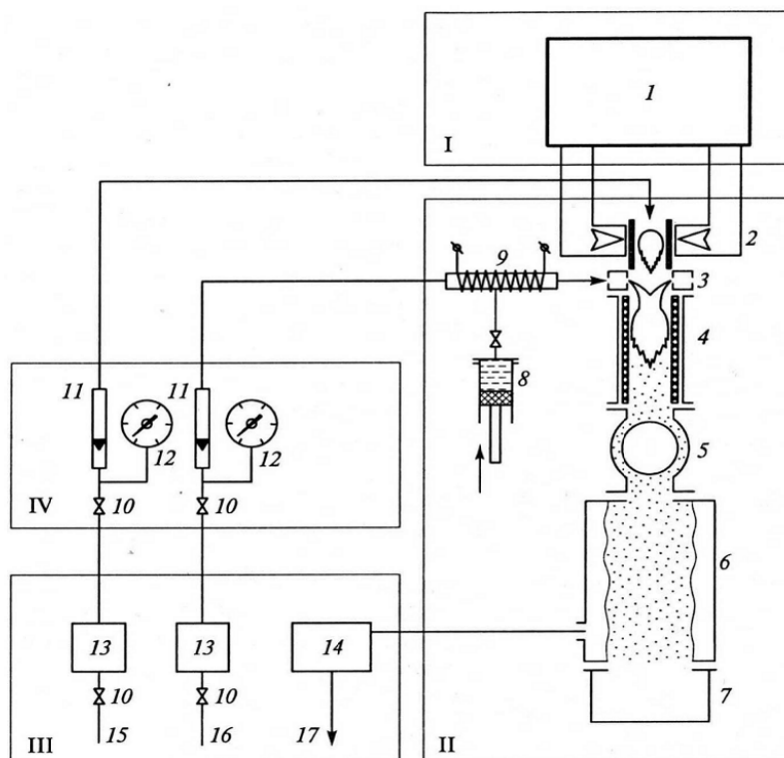


Рис. 18.210. Схема НВЧ установки плазмохімічного синтезу:

- I - силове обладнання: 1 - мікрохвильовий генератор;
- II - основне технологічне обладнання: 2 - плазмотрон,
- 3 - пристрій введення реагентів, 4 - реактор, 5 - теплообмінник,
- 6 - фільтр, 7 - збірник порошку, 8 - дозатор реагентів, 9 - випаровувач;
- III - допоміжне технологічне обладнання: 10 - вентилі,
- 13 - система очищення газів, 14 - скруббер, 15 - введення газу, який утворює плазму, 16 - введення газу-носія, 17 - виведення газів;
- IV - блок керування: 11 - ротаметри, 12 - манометри.

Інтенсивне охолодження (гартування) продуктів перетворення відбувається в теплообмінниках обдуванням холодними газами. Частинки, що отримуються, складаються з кристалічного ядра й аморфізованої оболонки та мають середній діаметр від 5 до 100 нм.

Плазмохімічна технологія забезпечує масштабне отримання нанорозмірних порошків тугоплавких металів (наприклад, W і Mo),

сполук (TiN , AlN , Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ тощо), композитів типу $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$, $\text{TiB}_2 + \text{TiN}$, цирконієвої кераміки, високотемпературних твердих електролітів. Однак розподіл розмірів одержаних наночастинок у більшості випадків достатньо широкий.

Комплексною технологією, що включає золь-гель метод, помел та обробку тиском, отримують наноконпозиційні матеріали, наприклад, 95 об. % Al_2O_3 і 5 об. % SiC . У якості вихідних матеріалів використовують нанорозмірні (180 нм) порошки SiC із нанесеним на них покриттям і промисловий золь беміт ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$). На порошок SiC попередньо наноситься шар беміту шляхом контрольованого гетерогенного осадження з розчину нітрату алюмінію.

Отриманий матеріал подрібнюється в золі беміт, після флокуляції переводиться в гель, прожарюється, ущільнюється при тиску 7 - 8 МПа і спікається в середовищі аргону.

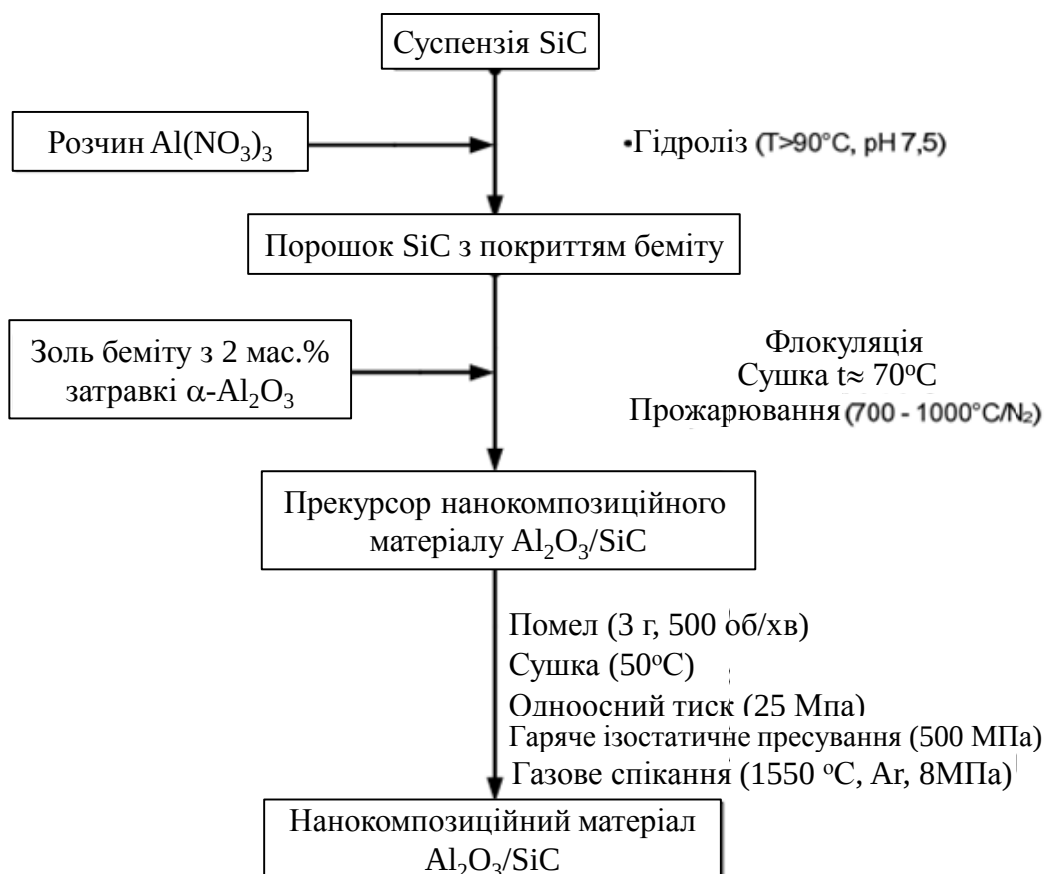
Флокуляція – вид коагуляції, при якій дисперсні частки, котрі у зваженому стані перебувають у рідкому або газовому середовищі, утворюють пухкі скупчення (флокули) пластівців. Флокуляція в рідких дисперсних системах (золях, суспензіях, емульсіях, латексах) відбувається під впливом спеціальних речовин – флокулянтів (розчинні полімери, поліелектроліти), які додаються в розчин, а також при теплових, механічних і електричних впливах.

На рис. 18.211 а представлена схема отримання, а на рис. 18.211 б структура наноконпозиційного матеріалу $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$. З рис. 18.211б видно, що поверхня наночастинок SiC повністю вкрита шаром Al_2O_3 .

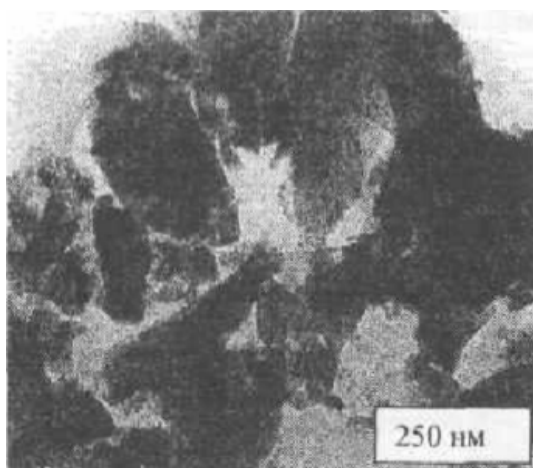
Фізичні методи отримання

Серед фізичних методів отримання нанооб'єктів найчастіше застосовують механічний розмел, гартування з рідкого стану, інтенсивну пластичну деформацію, випаровування та конденсацію, іонно-плазмовий та вибуховий синтез і електроіскрове диспергування.

Механічний розмел являє собою пластичну деформацію та подрібнення матеріалу внаслідок його руйнування під впливом зовнішнього зусилля. Механічний вплив при подрібненні матеріалів носить імпульсний характер і реалізується в момент зіткнення тіл, що мелють, і матеріалу, який подрібнюється або в момент зіткнення частинок, які утворилися. Механічний розмел є одним із найбільш продуктивних способів отримання нанокристалічних порошків різних металів, сплавів, інтерметалідів, композитів, оксидів, кераміки й полімерів.



а



б

Рис. 18.211. Схема комплексної технології (золь-гель метод + механічний помел + обробка тиском) отримання нанокмпозиційного матеріалу $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ (а) та його структура (б).

Різновидом механічного подрібнення є механосинтез або механічне легування, коли в процесі подрібнення відбувається взаємодія матеріалів, які подрібнюють з отриманням дисперсного сплаву нового складу. Таким чином отримують нанопорошки легованих сплавів, інтерметалідів, силіцидів і дисперснозміцнених композитів з розмірами частинок від 5 до 15 нм.

Для розмелювання й механо-хімічного синтезу застосовують (рис. 18.212) кульові (барабанні (а), планетарні (б), бігункові (в), вібраційні (г)), роликові (рис. д), молоткові (рис. 3 е), пальчикові (ж) і струменеві (з) млини. Робота млинів заснована на створенні короточасних ударних впливів на вихідний матеріал. У ролі активних тіл можуть служити кулі, ролики, керамічні вироби, а в струменевих млинах – частинки порошку.

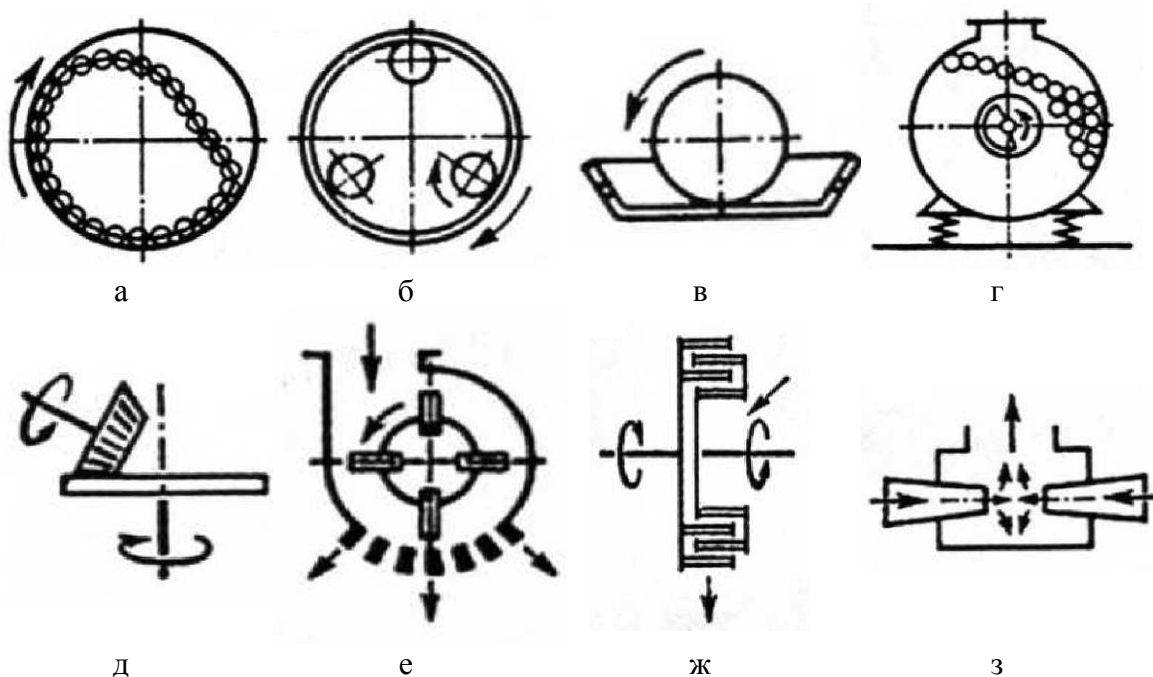


Рис. 18.212. Схеми барабанної (а), планетарної (б), бігункової (в), вібраційної (г), роликової (д), молоткової (е), пальчикової (ж) і струменевої (з) млинів

Ємність барабанів в установках досягає 400 - 600 л. Механо-хімічний синтез дозволяє отримати нанокристалічні карбіди TiC , ZrC , VC і NbC із сумішей порошків металів і вуглецю. Карбіди утворюються в процесі розмелювання порошків у кульовому млині протягом 4-12 годин.

Процес формування в кульовому млині нанорозмірних частинок, наприклад, карбідів титану, складається з 4 етапів. На першій стадії розмелювання порошкової суміші, що містить 44% титану і 56% графіту (рис. 18.213 а), у процесі розмелювання до 3 годин відбувається утворення композитних частинок Ti/C з середнім розміром близько 1000 нм (рис. 18.213 б). Частинки складаються з численних шарів титану та вуглецю. Друга стадія (час помелу від 3 до 5,5 годин) характеризується твердофазною реакцією, під час якої утворюються частинки карбиду титану розміром від 800 до 1000 нм. На третій стадії

(тривалість від 5,5 до 22,2 години) відбувається інтенсивне подрібнення частинок карбіду титану до 5-100 нм та утворення агломератів розміром від 5 до 10 мкм (рис. 18.213 в). У процесі четвертої стадії (тривалість від 22,2 до 278 годин) відбувається подальше диспергування й гомогенізація нанокристалічного порошку. Розмір часток карбідів титану становить 2 - 3 нм, які об'єднані в агломерати з середнім розміром менше від 300 нм (рис. 18.213 г).

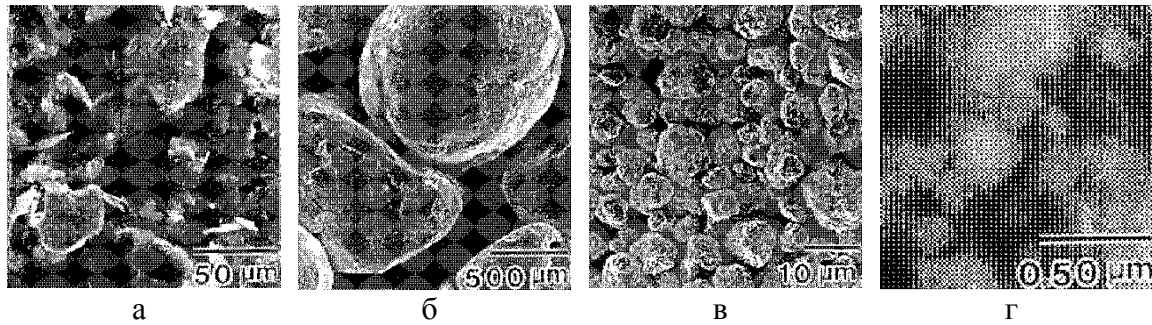


Рис. 18.213. Структура вихідної порошкової суміші (44% титану, 56% графіту) (а) і частинок порошку після помелу в кульовому млині протягом 3 (б), 11 (в) і 200 (г) годин

Середній розмір частинок після помелу залежить від виду матеріалу й змінюється від 5 до 200 нм. Для оксидів вольфраму і молібдену отримують частинки розміром близько 5 нм, а для заліза – від 10 до 20 нм.

Перевагою методу є простота установок і технології, висока продуктивність і можливість отримання сплавів елементів, взаємна розчинність яких при використанні рідкофазних методів незначна.

До недоліків слід віднести можливість забруднення порошку матеріалами, які мелють і велику кількість шкідливих домішок, а також складність отримання порошків з вузьким розподілом частинок за розмірами й регулювання складу продукту в процесі подрібнення.

Гартуванням з рідкого стану отримують, в основному, об'ємні (3D) матеріали в яких величина зерен має нанорозмірний порядок. Наприклад, після гартування металевих розплавів за схемою, наведеною на рис. 18.214 а, розмір зерен сплаву 25% Al + 75% Fe складає від 160 до 1050 нм (18.214 б), а після додаткового відпалу аморфного сплаву, який містить 17% В, 25% Ni, 58% Fe, - від 13 до 36 нм (18.214 в).

Інтенслагтична деформація призводить до ефективного диспергування структури загартованих із рідкого стану сплавів. Наприклад, у процесі накопичувальної прокатки за схемою, наведеною на рис. 18.215 а, зерна Ni-Fe-Co-Si-B сплаву, отриманого після гартування з рідкого стану, подрібнюються до 1 - 5 нм. (рис. 18.215 б).

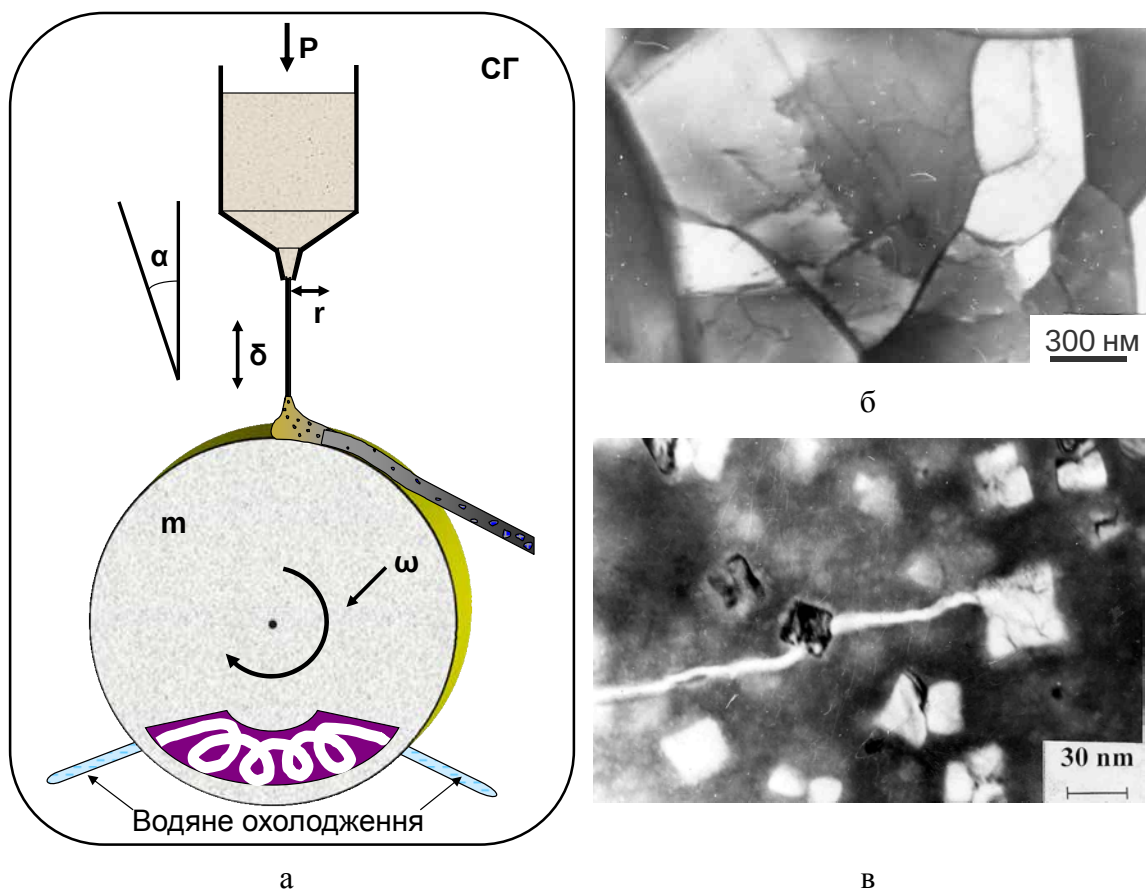
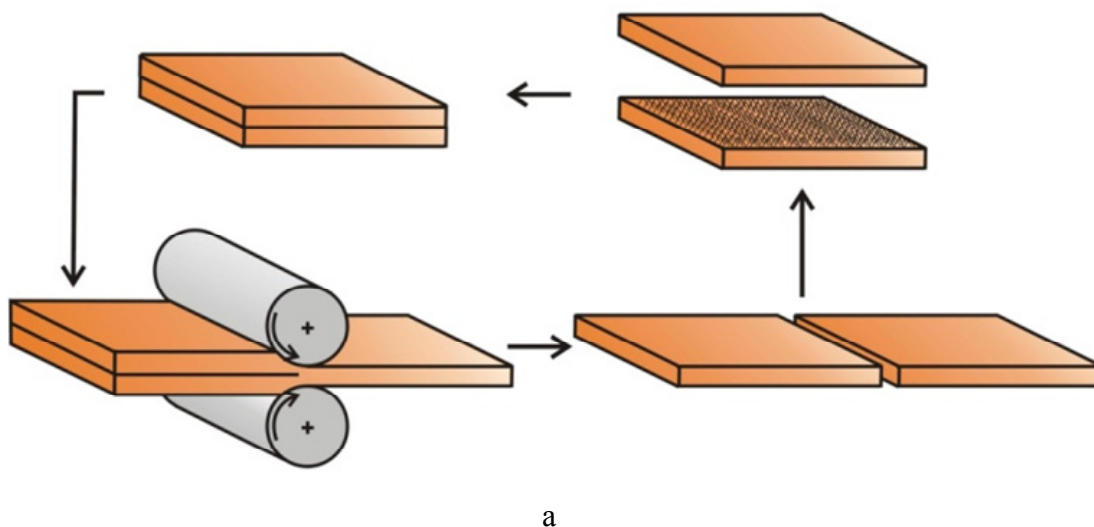


Рис. 18.214. Технологічні параметри установки (а) і структура сплавів (б, в) після гартування металевих розплавів. а: P - надлишковий тиск; r - ширина отвору сопла; δ - величина повітряного зазору; ω - швидкість обертання гартувального диску; m - матеріал гартувального диску; α - кут, під яким розташовано сопло; СГ - середовище гартування (інертний газ, вакуум, повітря);
 б - сплав (25% Al + 75% Fe) після гартування;
 в - сплав (17% B, 25% Ni, 58% Fe) після гартування та відпалу



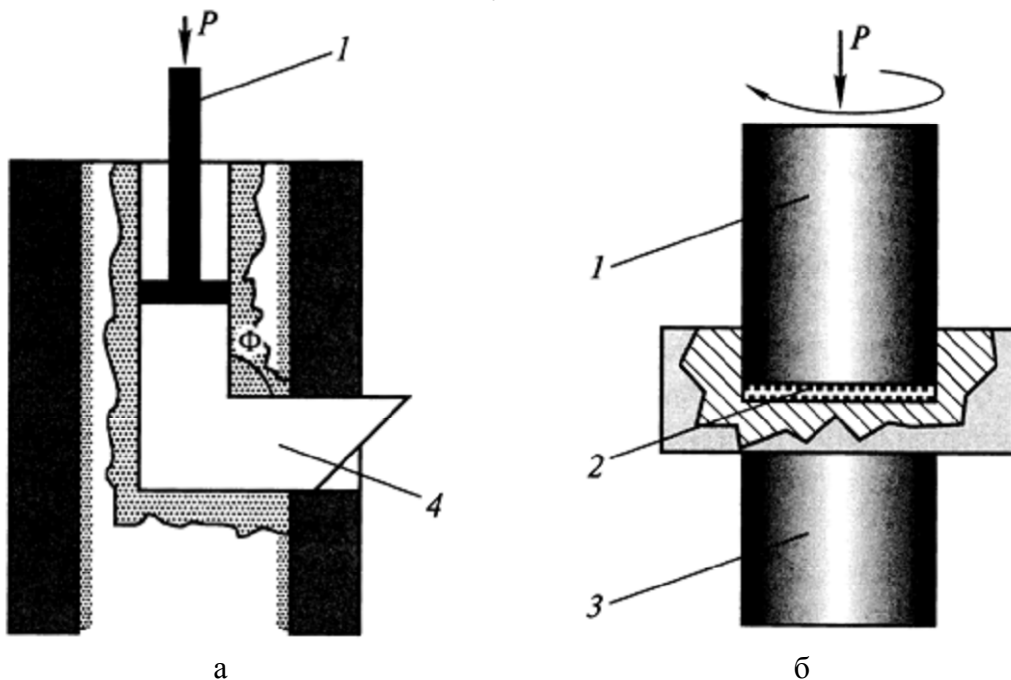


б

Рис. 18.215. Схема накопичувальної прокатки (а) і структура Ni-Fe-Co-Si-B сплаву (б) після гартування з рідкого стану і прокатки:

б - ступінь пластичної деформації $\varepsilon = 8$

Інтенсивна пластична деформація шляхом кутового пресування (рис. 18.216 а) і кручення під тиском (рис. 18.216 б) широко застосовується для диспергування структури об'ємних масивних матеріалів до нанорозмірного стану.



а

б

Рис. 18.216. Схеми процесів інтенсивної пластичної деформації ($\varepsilon > 1$):
а - рівноканальне кутове пресування; б - кручення (зсув) під високим тиском:
1 - пуансон, 2 - зразок, 3 - супорт, 4 – заготовка

У випадку рівноканального кутового пресування заготовка у вигляді стержню неодноразово продавлюється пуансоном через два пересічних канали однакового поперечного перерізу, які перетинаються під кутом 90-150° (рис. 18.216 а). Приклади диспергування структури різних матеріалів після рівноканального кутового пресування показані на рис. 18.217.

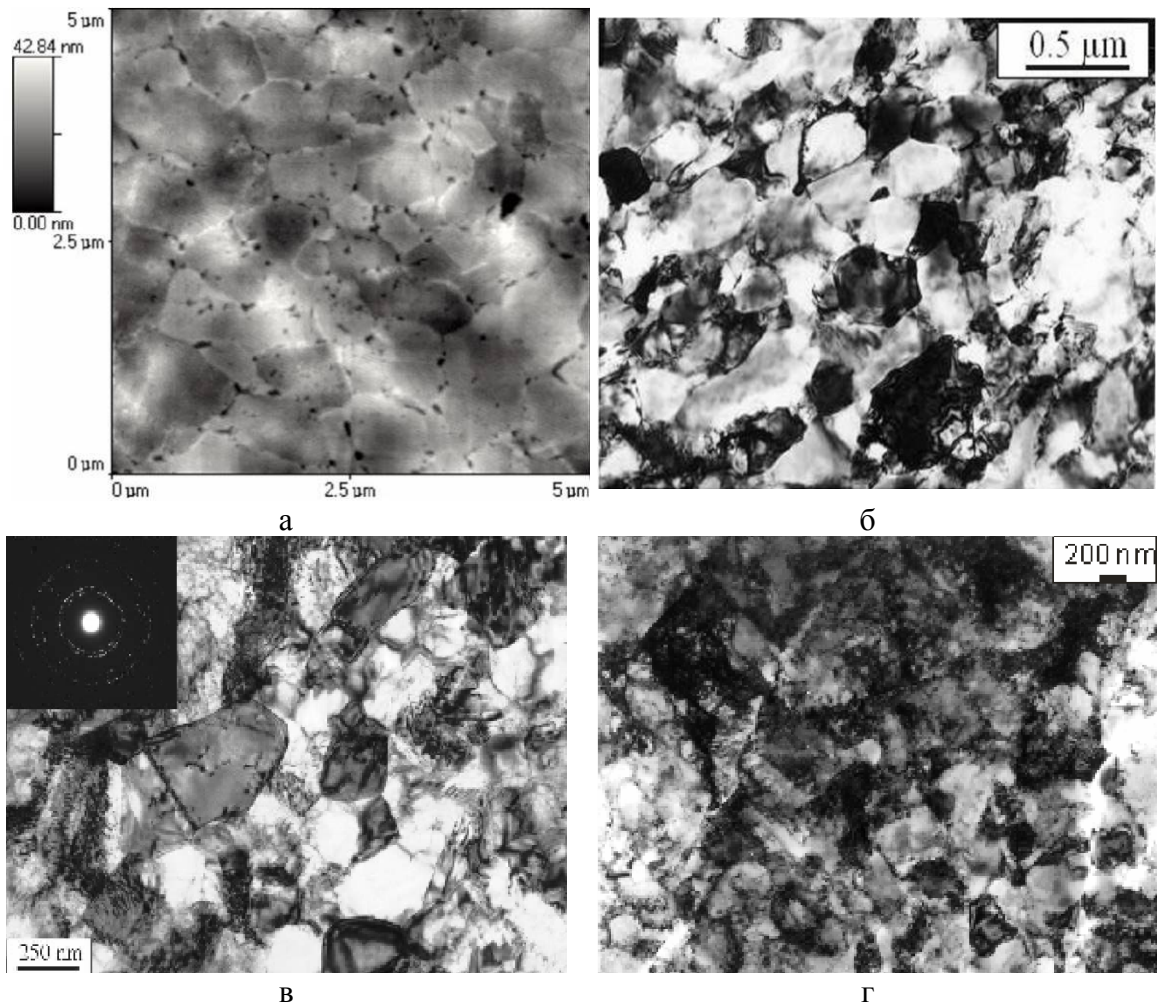


Рис. 18.217. Мікроструктура матеріалів після рівноканального кутового пресування: а – сплав Al, який містить 4.5% Mg, 0.22% Sc, 0.15% Zr (6 циклів при 200 ° C); б - нікель (8 циклів при 20 ° C); в - титан (8 циклів при 400 ° C); г - мідь (12 циклів при 20 ° C)

З рис. 18.217 видно, що залежно від кількості циклів деформування, природи і температури матеріалу розмір зерна металів і сплавів змінюється від 100 до 1000 нм.

При деформації крученням (рис. 18.216 б) заготовку поміщають між бойками і стискають тиском (P) у кілька гігапаскалів. Після навантаження нижній боек починає обертатися, і під дією сил поверхневого тертя відбувається інтенсивна пластична деформація ($\epsilon > 10$) зразка зсувом. Деформацією обертанням виготовляють, як правило, диски діаметром від 10 до 20 мм і товщиною від 0,2 до 0,5 мм.

У процесі інтенсивної пластичної деформації відбувається формування дисперсної фрагментованої та розорієнтованої структури. Перевагою методу інтенсивної пластичної деформації є можливість отримання масивних виробів з дисперсною й практично безпористою

структурою. Недоліком – наявність нерівноважних меж зерен, які є джерелами значних напруг.

Метод випаровування та конденсації тривалий час розглядався як один із основних способів отримання наночастинок металів. Руйнування поверхні металу відбувається під дією високоенергетичного променя, який викликає випаровування атомів та їх винос потоком інертного газу з наступним охолодженням і конденсацією із нього кластерів наночастинок металу (рис. 18.218).

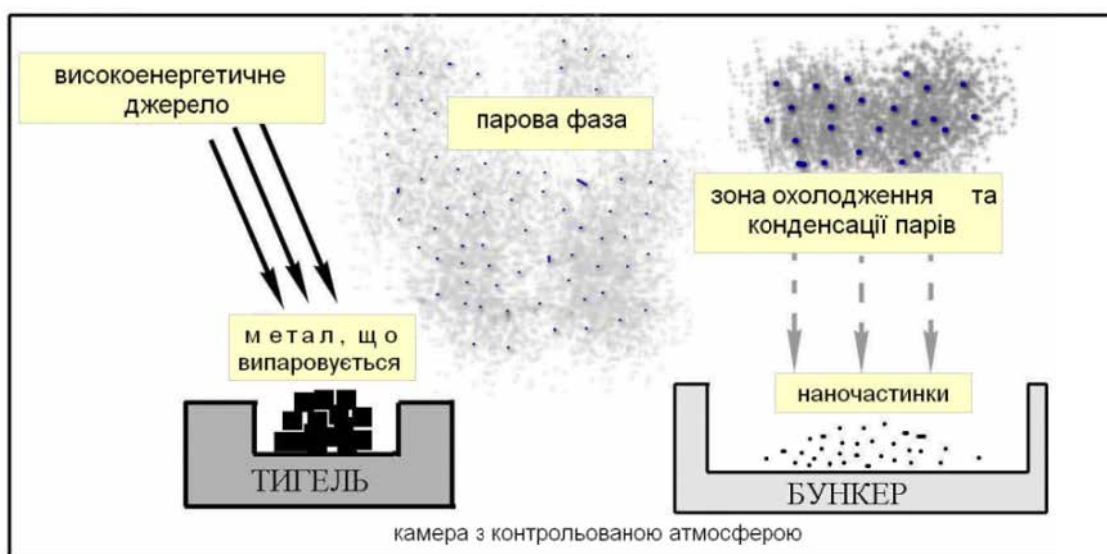


Рис18.218. Схема методу отримання частинок за принципом випаровування та конденсації

Даний метод дозволяє отримувати найбільш чисті від домішок частинки металів, але широкий розподіл за розмірами отриманих частинок та схильність до утворення конгломератів суттєво обмежує його використання.

Основні закономірності утворення наночастинок при випаровуванні та конденсації наступні:

1. Наночастинки утворюються при охолодженні пари в зоні конденсації, з визначеним ступенем переохолодження, який тим більший, чим менший тиск газу;
2. Середній розмір частинок спочатку збільшується зі збільшенням тиску газу до кількох сотень паскалів, після чого поступово наближається до мінімального значення при тиску більше 2500 Па;
3. При однаковому значенні тиску газу перехід до більш щільного газу призводить до росту розміру частинок у кілька разів.

Залежно від умов випаровування металу, його конденсація може відбуватись як в об'ємі реакційної камери, так і на її поверхні, що впливає на морфологію частинок. У першому випадку утворюються

сферичні, а в другому – багатогранні частинки. При однакових умовах випаровування й конденсації метали, що мають більш високу температуру плавлення, утворюють частинки меншого розміру в межах від 2 до декілька сотень нанометрів.

Метод молекулярних пучків малої інтенсивності дозволяє забезпечувати практично монодисперсний склад частинок, що утворюються. Можливість регулювання температурою процесу та підбір діафрагми дозволяє отримувати частинки в діапазоні від 5 до 100 нм. Однак указаний спосіб не знайшов широкого використання з огляду на низьку продуктивність та складність обладнання.

Для випаровування металеві мішені використовують іони високої енергії (десятки кеВ). Прискорені іони бомбардують мішень у вакуумі. Внаслідок вторинної іонної емісії з металеві поверхні витікають кластери іонів, які осаджуються на підложку. Вказаний метод застосовують для отримання функціональних покриттів.

Спосіб газодинамічного генерування кластерів (кластерних пучків високої інтенсивності) полягає у проходженні молекулярного пучка випарюваного металу крізь камери з різними температурами та тиском, з наступним охолодженням, що призводить до зародження кластерів в об'ємі насиченої пари (рис. 18.219).

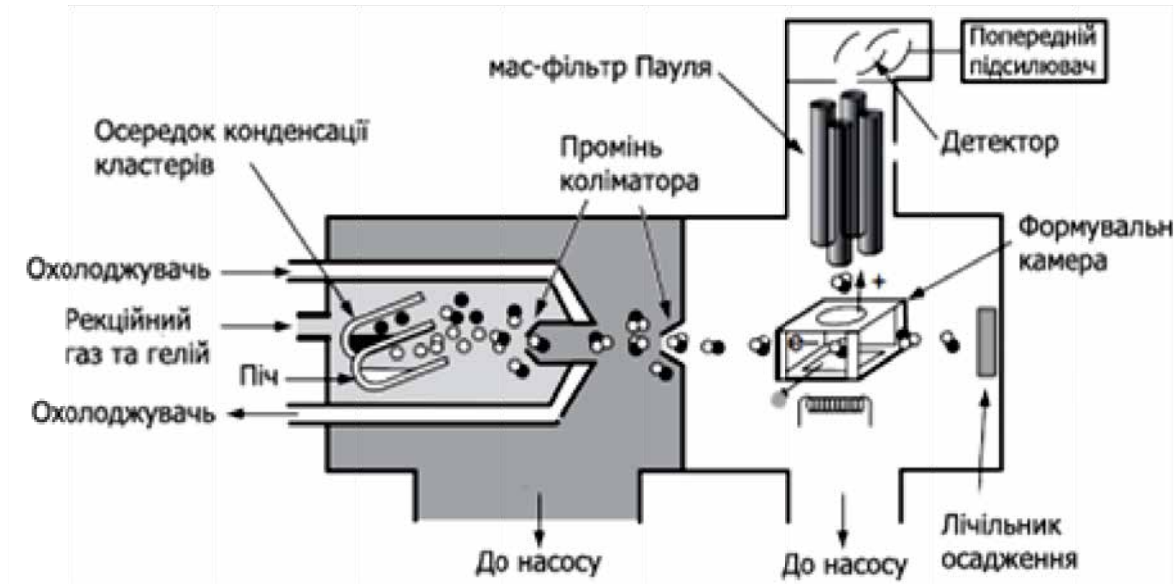


Рис. 18.219. Схема газодинамічного генерування кластерів

Це дозволяє отримувати кластери, які побудовані з двох та більше сотні атомів металу. Вказаний спосіб не дозволяє отримувати ізольовані наночастинки та використовується для утворення плівок на поверхні зразка.

Метод конденсації парів металу в контрольованій атмосфері інертного газу низького тиску з наступним охолодженням має різноманітні модифікації, в залежності від способу підводу енергії, робочого середовища, забезпечення процесу конденсації та системи збирання отриманих порошків металів (рис. 18.220).

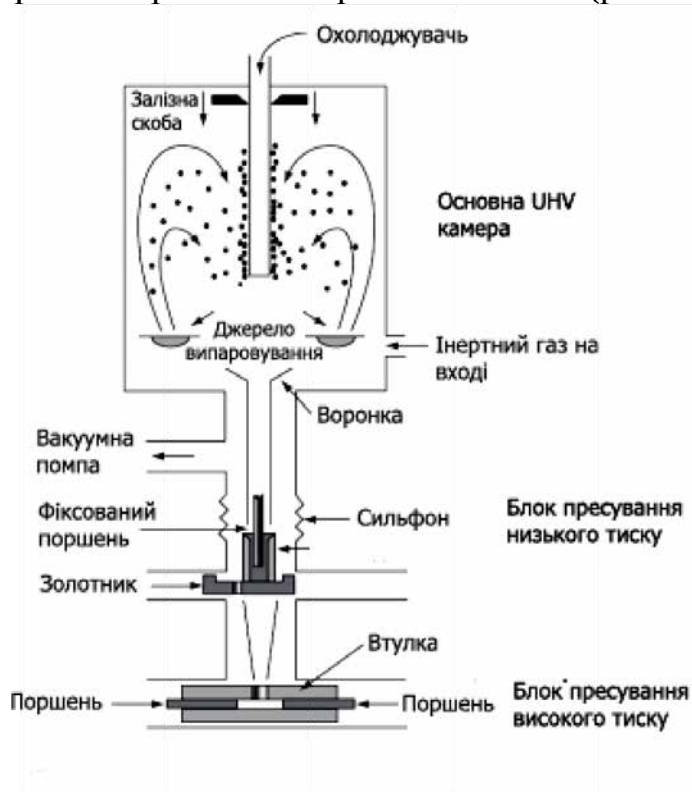


Рис. 18.220. Схема конденсації парів металу в контрольованій атмосфері

Низька продуктивність методу та широкий розподіл за розмірами не дозволяють його використати для промислового отримання наночастинок.

Використання різних за апаратним забезпеченням способів випаровування та конденсації отриманих частинок на поверхні органічних та неорганічних рідин дозволяє створювати суспензії, які перешкоджають процесу агломерації отриманих порошків. Застосування при цьому рідкого азоту забезпечує стабілізацію наночастинок. Реалізація вказаного методу дозволяє наблизити коефіцієнт конденсації металу до одиниці та отримувати наночастинок тугоплавких металів без використання джерел нагрівання. Однак складність обладнання та процесу збирання отриманих порошків суттєво обмежує широке застосування названого методу.

Синтез наночастинок металів та їх оксидів потужним випромінюванням і конденсацією (рис. 18.221). Перевагами вказаної технології є висока продуктивність та селективність способу, можливість отримання композитних частинок із заданою структурою та властивостями.

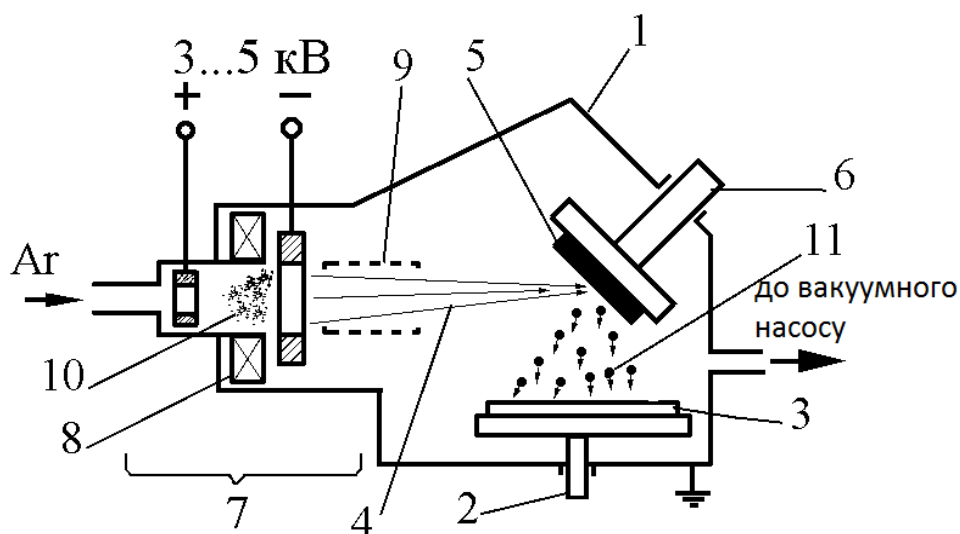


Рис. 18.221. Схема іоно-променевого розпилення: 1- вакуумна камера, 2- тримач, 3- підложка, 4- концентрований потік іонів, 5- матеріал, що розпилюють, 6- тримач мішені, 7- джерело іонів, 8- магнітна система концентрації плазми тліючого розряду, 9- фокусування проміння, 10- зона концентрації іонізованих частинок, 11- потік частинок

Метод іонно-плазмового синтезу нанодисперсій на основі органічної водорозчинної рідини. Це фізичний метод диспергування металевого катоду плазмовим струменем локалізованого тліючого розряду у вакуумі зі внесенням (імплантуванням) цим же струменем утворених наночастинок у вибрану рідку основу, розташовану певним чином у вакуумній камері (рис. 18.222). Це дає можливість уникнути додаткового технологічного циклу приготування нанодисперсій у рідині зі складними способами розмішування в ній сухих наночастинок.

Технологічний цикл приготування суспензії наноструктурних частинок електропровідних матеріалів у водорозчинних рідинах, поміщених у ємність 5, починається з досягнення необхідного тиску (розрядження) у вакуумній камері. Цикл відкачки продовжується протягом терміну, необхідного для дегазації рідини-носія 12, що підлягає обробці. По закінченню виходу розчинених у рідині газів (закінченню «кипіння» рідини) на катод 4 подається напруга від 0,3 до 2 кВ, що сприяє підпалюванню локалізованого плазмового розряду. Одночасно до газопідводу 2 постачається газ, що утворює плазму та витікає з сопла-аноду 3. Локалізований плазмовий розряд, який розпилює поверхню катода 4, вибиваючи нанорозмірні частинки, утворює плазмовий струмінь, котрий захоплює вибиті наноструктурні частинки матеріалу катода з робочого проміжку 4 та транспортує їх на поверхню оброблюваної рідини 12 з подальшим зануренням (імплантуванням).

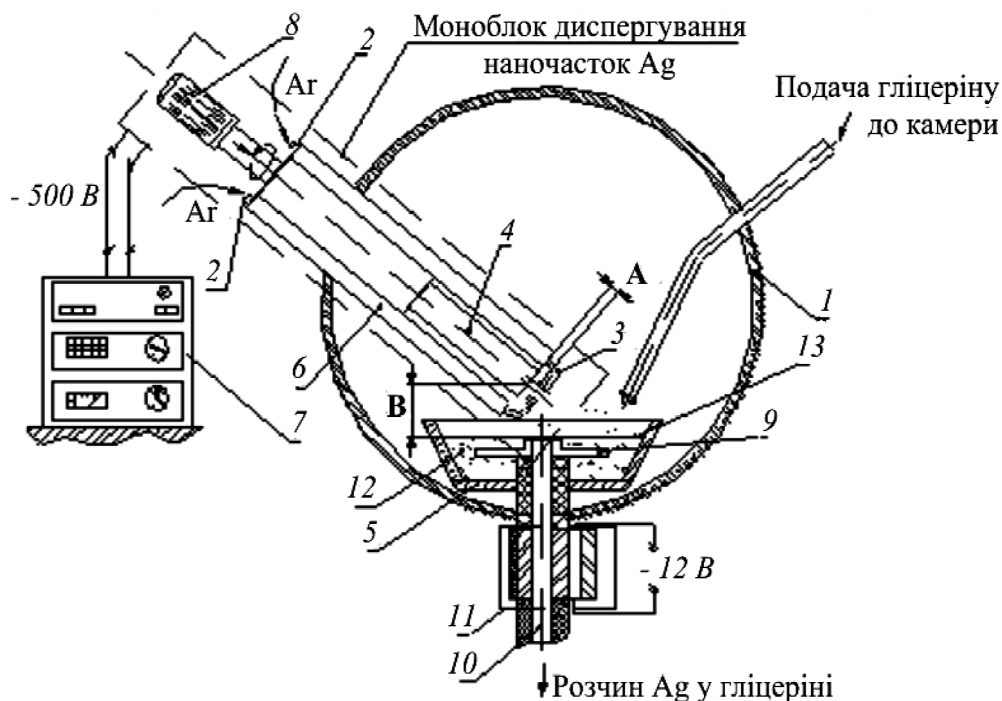


Рис. 18.222. Схема пристрою для іонно-плазмового синтезу нанорозмірних матеріалів: 1 - вакуумна камера, 2 – підвід газу, 3 - сопло-анод, 4 - катод, 5 – ємність, 6 - ізолятор, 7 - високовольтне джерело постійного струму, 8 – привід, 9 – теплообмінник, 10 - охолоджувана трубка, 11 - блок-генератор холоду, 12 - оброблювана рідина, 13 – дзеркало поверхні

Шляхом обертання катода 4 за допомогою приводу 8 та висування його вздовж осі обертання досягається рівномірність розпилення матеріалу катода та зберігається постійним регульований робочий проміжок А. У такий спосіб відбувається стабілізація струму плазмового розряду.

Вибуховий синтез. Окрему групу фізичних методів отримання наноматеріалів складають детонаційний (вибуховий) синтез та електричний вибух провідників (рис. 18.223).

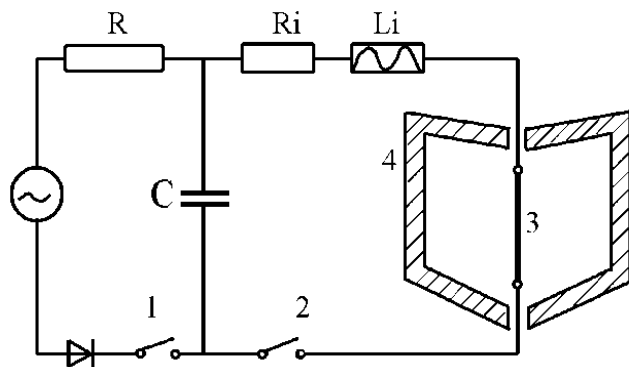


Рис. 2.223. Схема отримання порошку з проводу вибуховим випаровуванням:
1- зарядний контур,
2- розрядний контур,
3- провід,
4- камера з інертним газом

Внаслідок швидкого перебігу процесу названі технології дозволяють отримувати дисперсні порошки в динамічних умовах,

коли визначальними є кінетичні процеси. Наприклад, шляхом детонації вуглецевмісних вибухових речовин отримують синтетичні алмази промислового призначення. Алмазний порошок кубічних кристалів розміром близько 4 нм утворюється в зоні хімічного розкладення за час, не більший від 0,4 мкс.

Аналогічним чином отримують нанопорошки оксидів металів. У вибуховій хвилі відбувається прогрів та стискання високопористого металу, або розкладення сполук до оксидів із наступною стабілізацією оксидних фаз. Після виходу вибухової хвилі на вільну поверхню речовини матеріал потрапляє до газової атмосфери вибухової камери. Таким чином, синтезований нанокристалічний порошок ZrO_2 стабілізований оксидом ітрію із середнім розміром частинок 30 нм. Крім широкого розподілу отриманих матеріалів за розміром частинок, залишається складною задачею збирання порошку, що робить цей метод мало конкурентним у технологічному відношенні.

За простотою реалізації звертає на себе увагу метод електричного вибуху провідника. При проходженні потужного імпульсу електричного струму тривалістю від 10^{-5} до 10^{-7} с та щільністю від 10^4 до 10^6 А/мм² відбувається вибух провoda діаметром до 1 мм. Вибух провідника являє собою різку зміну фізичного стану металу внаслідок інтенсивного виділення енергії при проходженні імпульсного струму великої щільності. Такі умови підводу енергії забезпечують швидкість нагрівання до 10^7 К/с та температуру близько 10000 К. Розширення провідника відбувається зі швидкістю 5·км/с, та перегрітий метал (вище від температури плавлення) подрібнюється внаслідок вибуху. При конденсації в потоці пари, що швидко розширюється, утворюються дисперсні частинки з металу–провідника. Регулюючи умови вибуху, досягають розмірів частинок порошку від 50 нм до 100 мкм (рис. 18.224).

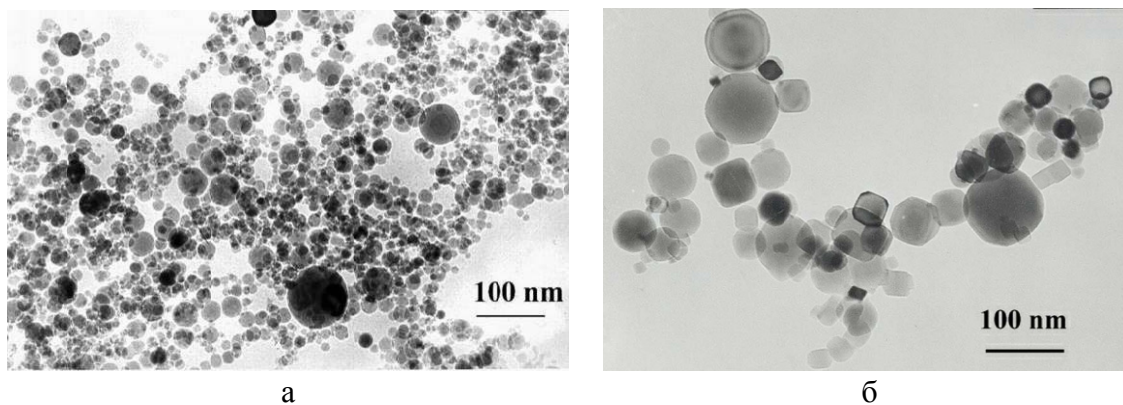


Рис. 18.224. Нанопорошки NiO (а) и Al_2O_3 (б), які отримані методом електричного вибуху провідів.

Недоліком методу є складність виділення продуктів вибуху та утримання їх від агломерації. Відсутність зручних способів збирання продуктів вибуху поки що не дозволяє отримувати нанопорошки у промислових обсягах.

Електроіскрове об'ємне диспергування струмопровідних матеріалів у рідині поєднує просте апаратне забезпечення, можливість керування параметрами процесу та розміром і кількістю нанорозмірних частинок.

Електричний пробій рідкого діелектрика, у тому числі води, відбувається при високій напруженості електричного поля між електродами. Перед пробоем рідкого діелектрика між електродами протікають струми від десятка до тисяч ампер. Це утворює умови виникнення між ними парогазової фази на стадії, що передує формуванню розряду, а також перед головкою розрядного каналу, що розвивається. Для води з питомою провідністю більш як $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при тривалості впливу напруги $t > 10^{-6} \text{ с}$ має місце електротепловий («кульковий») механізм розряду. У перехідній області від іонізаційного до електротеплового пробую істотну роль має газоутворення внаслідок електролізу (електрохімічний розряд).

При електротепловому та електрохімічному механізмі пробую у воді в умовах однорідного поля розряд запалюється на тому електроді, на якому газоутворення йде більш інтенсивно. При мікросекундній тривалості імпульсів напруги розряд відбувається у формі лідерного процесу, який має безперервний розвиток від електроду вглиб проміжку з утворенням первинних каналів діаметром від 1 до 5 мкм. Розрядні процеси являють собою розвиток від голки багаточисельних лідерних каналів, що утворюються з інтервалом 0,2 – 0,4 мкс. Лідер, який складається з каналу та сферичної головки, рухається вглиб розрядного проміжку зі швидкістю від 80 до 200 км/с.

Первинний канал є слабо іонізованою плазмою, яка має великий електричний опір і розвивається з позитивного електроду внаслідок автоіонізації рідини, а з негативного – ударної іонізації. При потенціалі електродів порядку 10 кВ напруженість поля поблизу головки каналу досягає 100 ГВ/м.

У момент, коли температура біля основи первинного каналу досягає критичної, починається рух хвилі іонізації з каналу та його перетворення на високопровідний стовп розряду. Тиск у каналі зростає до кількох тисяч атмосфер, канал зі швидкістю від 1 до 5 км/с розширюється з одночасним збільшенням струму на три порядки. Далі первинний канал розвивається з головки лідерного каналу й перетворюється в лідерний аналогічно описаному. Швидкість

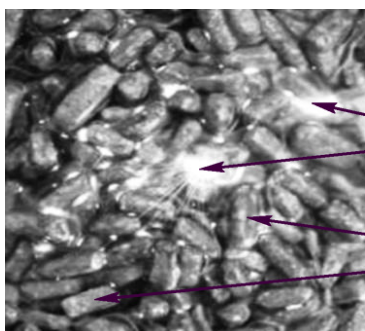
розвитку первинного каналу, паузи між стрибками лідера й швидкість просування лідерного каналу залежать від властивостей рідини та параметрів імпульсу напруги.

Електроіскрове диспергування розподіляється на системи з площинною та об'ємною електроіскровою ерозією. У системах із площинною електроіскровою ерозією гранули початкового матеріалу лежать в одній площині, що забезпечує при напрузі від 40 до 1000 В декілька паралельних гілок протікання електричного струму. Міграція іскрових каналів відбувається від однієї пари гранул до іншої, при скороченому часі існування одиничного іскрового каналу.

У системах з об'ємною електроіскровою ерозією гранули початкового матеріалу лежать у декількох площинах, утворюючи об'єм, у якому одночасно виникають десятки та сотні іскрових каналів при напрузі на шарі від 100 до 1000 В. Завдяки великому числу паралельних ланцюжків протікання струму спостерігається найвища швидкість міграції іскрових каналів, стабільність і продуктивність процесу. Крім того, спрощується процедура стабілізації параметрів шару гранул у процесі роботи. У таких умовах збільшенню частки наноструктурних і ультрадисперсних порошків сприяє зниження загальної тривалості розрядних імпульсів, а також підвищення швидкості міграції іскрових каналів.



а



Іскрові
розряди

Металеві
гранули

б

Рис. 18.225. Вигляд комплексу електроіскрового диспергування (а) та зображення локальних іскрових розрядів між гранулами (б): 1-блок керування параметрами розряду; 2-розрядна камера; 3-генератор розрядних імпульсів

Електроіскрове диспергування здійснюється на установці (рис. 18.225 а), до складу якої входять генератор розрядних імпульсів, який є ємнісним накопичувачем енергії (3), блок керування (1) та розрядна камера з рідиною (2), у яку завантажуються металеві гранули, між якими утворюються іскрові розряди при включенні пристрою (рис. 18.225 б).

Режими розрядів характеризуються високими швидкостями наростання напруги (до 10 В/мкс) та середніми – струму (від 20 до 45 А/мкс) (рис. 18.226). Тривалість імпульсів струму знаходиться в межах від 20 до 150 мкс.

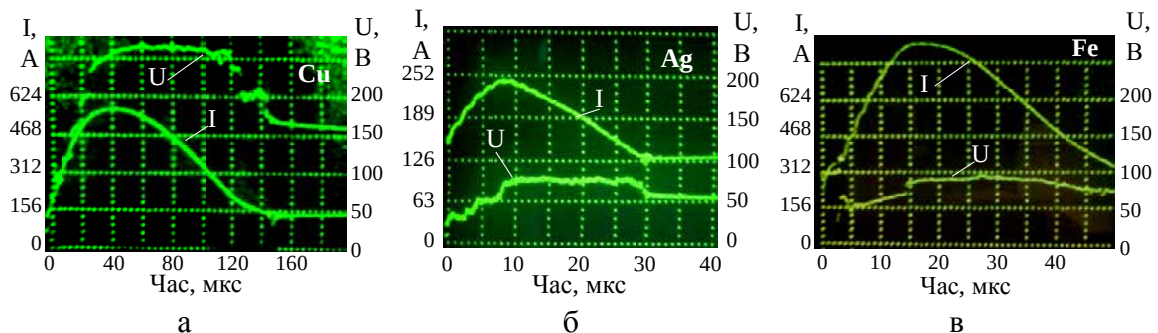


Рис. 18.226. Зміна напруги (U) та струму (I) в процесі електроіскрового розряду між гранулами міді (а), срібла (б) та заліза (в)

Найбільші значення діаметрів електроіскрових каналів наведені на рис. 18.227. Підвищення енергії, накопиченої на конденсаторі, призводить до збільшення діаметру пропалу.

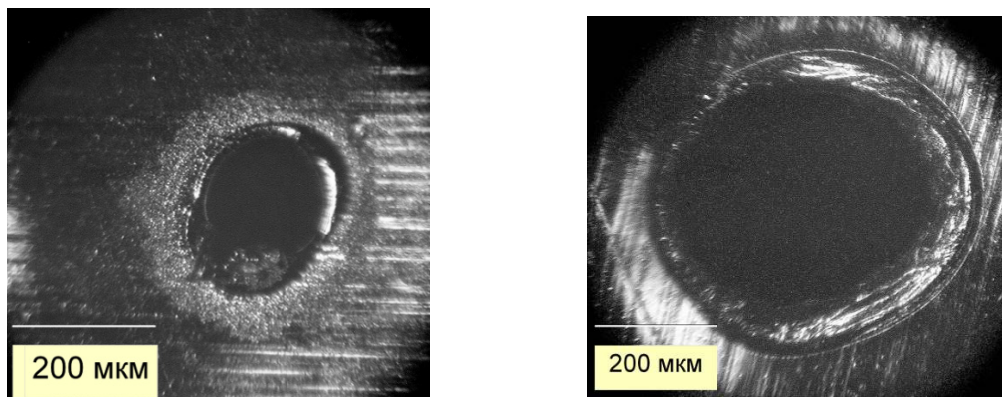


Рис. 18.227. Вид і розміри пропалів, отриманих під дією електроіскрових розрядів, у фользі, прокладеній між гранулами

Видно, що канали мають вигляд еліпсів з мінімальними діаметрами від 190 до 470 мкм і максимальними від 260 до 520 мкм. Коефіцієнти форми (відношення максимального розміру до мінімального) змінюються в межах від 1,1 до 1,4 (рис. 18.227).

Шляхом оптичної емісійної спектроскопії електроіскрового розряду встановлено, що, в залежності від матеріалу вихідних металевих гранул, максимальна температура в каналі розряду змінюється від 6000 до 9500 °С (табл. 18.76).

Таблиця 18.76. Вплив матеріалу вихідних металевих гранул на максимальну температуру ($t_{\text{макс}}$) в каналі електроіскрового розряду.

Матеріал гранул	Cu	Ag	Zn	Fe
$t_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	7500 – 8500	6000 – 6500	9000 – 9500	7000 – 7500

Дані, приведені в табл. 18.76 показують, що для цинку, який має мінімальну температуру плавлення (419 °С), температура в каналі досягає найбільших значень. Водночас срібло та мідь, різниця температур плавлення яких близько 100 °С, мають різницю в максимальній температурі в каналі розряду від 1500 до 2000 °С.

Під дією високоентальпійного джерела енергії (плазмового каналу) відбувається ерозія гранул шляхом утворення на її поверхні кратерів із формою, наближеною до сферичного сегменту (рис.18.228).

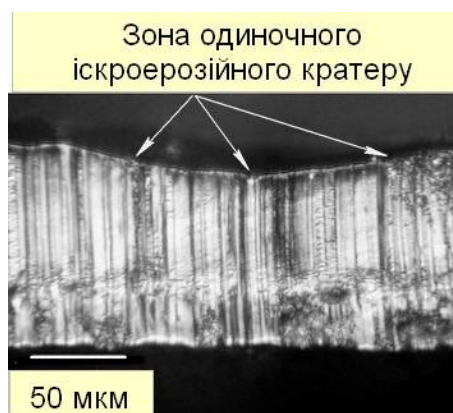


Рис. 18.228. Одиночний кратер у поперечному перетині гранули міді

Глибина кратерів зменшується в гранулах з більш високою температурою плавлення.

Руйнування при електроіскровій обробці поверхонь контактуючих гранул та основних електродів розрядного контуру відбувається внаслідок їх локального плавлення та випаровування. Випаровування металу відбувається при падінні тиску в каналі розряду на стадії його розширення.

Падіння тиску в каналі, що розширюється, може бути нижчим від атмосферного, що буде спричиняти об'ємне закипання розплавленої частини металу та випаровування в утворений канал. Іскроерозійний кратер при цьому практично повністю звільняється від перегрітого металу (рис. 18.30).

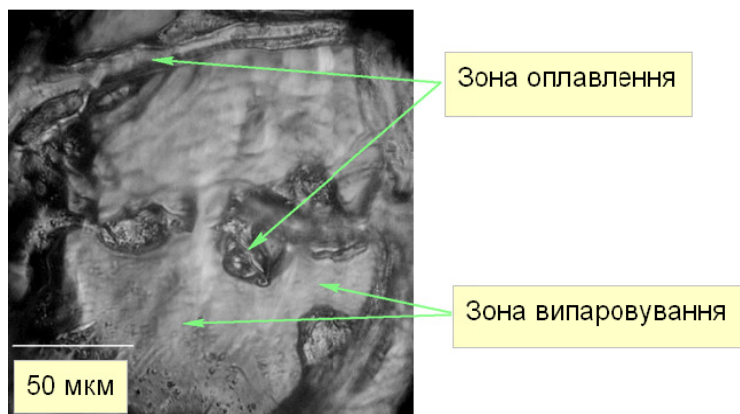


Рис. 18.229. Зони плавлення та випаровування іскроерозійного кратеру

Імпульсний електричний розряд у рідині включає декілька стадій: ініціювання розряду, утворення плазмового каналу, введення енергії в плазмовий канал розряду, його розширення та генерацію ударних хвиль стінкою каналу, що розширюється. Послідовність перетворення енергії ємкісного накопичувача на теплову енергію, енергію випромінювання та механічну енергію розширення плазмового каналу показана на рис.18. 230.

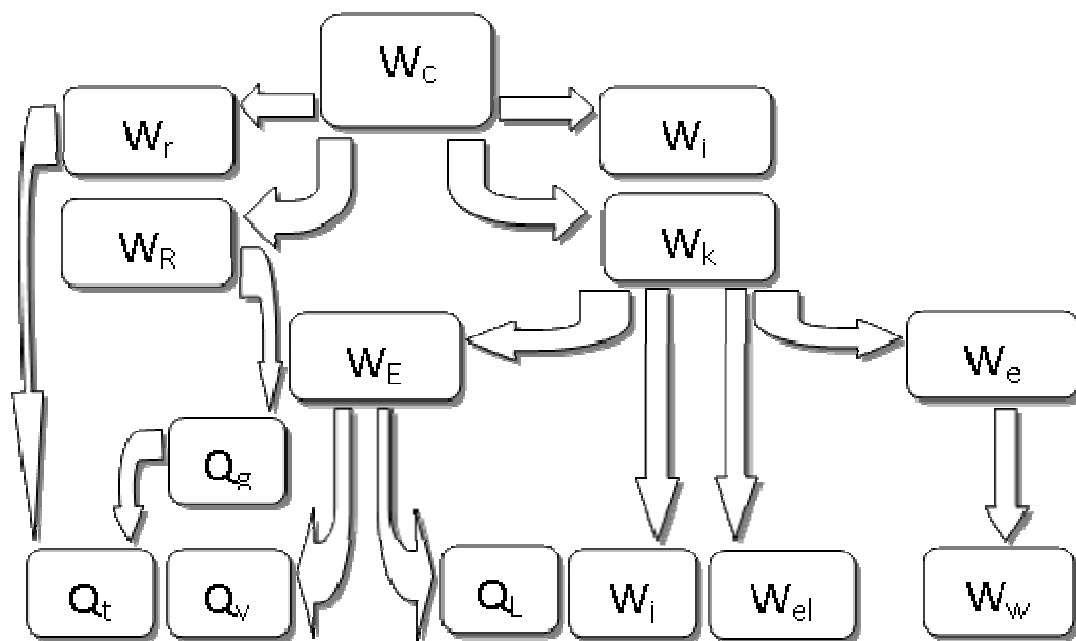


Рис. 18.230. Схема перетворення енергії (W) та теплоти (Q) при електроіскровому розряді:

W_C - енергія ємкісного накопичувача, що витрачається на іонізацію міжелектродного проміжку (W_i), омичні втрати розрядного контуру (W_r), нагрівання контактів (W_R), введення у плазмовий канал розряду (W_k), електроліз (W_{el}), випромінювання каналу (W_j), ерозію електродів (W_E), розширення каналу (W_e) та генерацію ударних хвиль (W_w); Q – теплота нагрівання контактів (Q_g), робочого середовища (Q_t), плавлення (Q_L) та випаровування рідкого металу гранул(Q_v).

Безпосередній внесок в утворення дисперсної фази дає тепла енергія каналу (W_E), яка витрачається на плавлення металу локальних ділянок поверхні гранул та його випаровування. Одночасно частина введеної в канал енергії йде на його випромінювання (W_j), розширення (W_e) і генерацію ударних хвиль (W_w). Якщо знехтувати втратами, пов'язаними з електроопором розрядного контуру (W_r) та нагріванням контактів (W_R), і прийняти, що енергія іонізації міжелектродного проміжку (W_i) не вимагає суттєвих втрат, то при збільшенні енергії, що накопичена ємкісним елементом (W_C), збільшується частка енергії, що вводиться до розрядного каналу (W_k).

Механізм утворення дисперсних частинок при електроіскровій обробці металевих гранул у рідині складається з таких етапів:

1. Утворення наскрізного каналу провідності. На цьому етапі енергія, запасена в конденсаторі (не враховуючи попередню іонізацію міжелектродного проміжку, розігрів анода й часткові омичні втрати), вводиться до плазмового каналу. Лавиноподібне підвищення струму до максимального значення I_{max} досягається при мінімальному значенні опору плазмового каналу r_{min} . Максимальна температура газу в каналі підвищується до $7000 - 8000^\circ\text{C}$, викликаючи інтенсивний локальний розігрів і плавлення поверхонь гранул, з утворенням рідкої ванни (рис. 18.231 а);

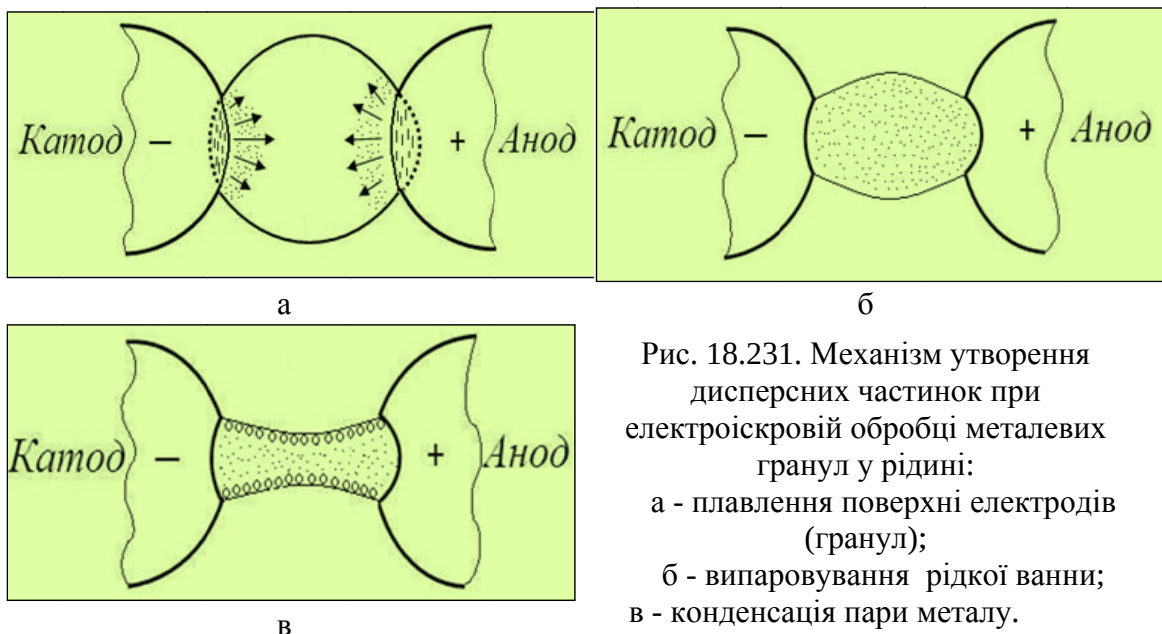


Рис. 18.231. Механізм утворення дисперсних частинок при електроіскровій обробці металевих гранул у рідині:
а - плавлення поверхні електродів (гранул);
б - випаровування рідкої ванни;
в - конденсація пари металу.

2. Інтенсивне розширення каналу. При цьому відбувається падіння тиску в каналі до значень, менших від атмосферних. У цей момент частина розплавленого металу у вигляді дрібних крапель евакуюється з кратеру, а частина переходить у пароподібний стан,

заповнюючи утворений об'єм каналу (рис. 18.231 б). Подальше падіння напруги викликає припинення розряду, термалізацію плазми і охолодження реакційного об'єму. Особливістю описаного етапу є те, що закономірність розширення каналу визначається не початковими умовами (передпробивна стадія розряду), а режимом виділення енергії в каналі;

3. Гетерогенна конденсація пари металу на внутрішній поверхні стінки каналу (рис. 18.231 в). Закінчується процес руйнуванням газового проміжку та заповненням його рідиною, що призводить до швидкого охолодження утворених дрібних частинок.

Внаслідок електричної ерозії гранул у рідині утворюється мікрофракція частинок розміром від 1 до 100 мкм, яка формується в результаті плавлення локальних зон поверхні, та нанорозмірна (колоїдна) фракція розміром до 500 нм, яка є результатом випаровування та конденсації парів металів.

При об'ємному шарі струмопровідних гранул, теоретично, на кожній контактній парі може утворюватись розряд. Однак кількість місць виникнення розрядів визначається параметрами навантаження та часом процесу.

Отримання колоїдного розчину з максимальною кількістю нанорозмірних частинок відбувається протягом певного часу, що для кожного матеріалу визначається окремо, але існує загальна закономірність процесу, яка має три характерні стадії (рис.18.232).

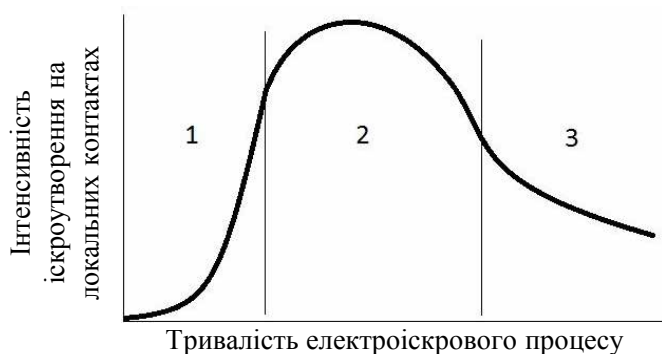


Рис. 18.232. Вплив тривалості електроіскрового процесу на інтенсивність іскроутворення на локальних контактах:
1 – початок насичення рідини іскроерозійними частинками матеріалу;
2 - утворення колоїдного розчину;
3 - розігрів дисперсійного середовища

Перша стадія складає до 5 % від загальної тривалості процесу й пов'язана з насиченням рідини першими іскроерозійними частинками матеріалу. Інтенсивність іскроутворення між окремими гранулами має нелінійний характер та помітно зростає.

Друга стадія характеризується інтенсивним іскроутворенням і супроводжується активним насиченням рідини дисперсними частинками та є стадією утворення колоїдного розчину. Зі збільшенням тривалості процесу міжелектродна зона поступово насичується

мікрочастинками, які суттєво зменшують кількість місць потенційних локальних розрядів і перетворюють дискретний струмопровідний шар на умовно суцільний шар.

На третій стадії процесу збільшення електропровідності шару гранул викликає інтенсивний розігрів дисперсійного середовища та призводить до помітного зменшення інтенсивності іскроутворення, а з часом і припинення розрядів.

До основних параметрів навантаження належать ємність і напруга зарядки конденсатора, електропровідність дисперсійного середовища та опір струмопровідного шару гранул.

Підвищення ємності й напруги зарядки конденсатора призводить до зменшення кількості розрядів. При цьому накопичена енергія виділяється на обмеженому числі розрядних каналів, що значно збільшує зону термічного впливу.

Зі збільшенням енергії, що вводиться до каналу, відповідно збільшується й частина розплавленого металу, про що свідчить підвищення кількості мікрофракції, з якої вона складається (рис. 18.233 а). При достатній тепловій потужності джерела нагріву починається випаровування розплавленої частини. Але при незмінному тиску й температурі цей процес переходить у стадію термодинамічної рівноваги між рідкою й паровою фазами та конденсації насиченої пари. Такий механізм відбувається в стаціонарних дугових розрядах, коли масова частка випаровуваної речовини мала й не перевищує 5 – 10 %.

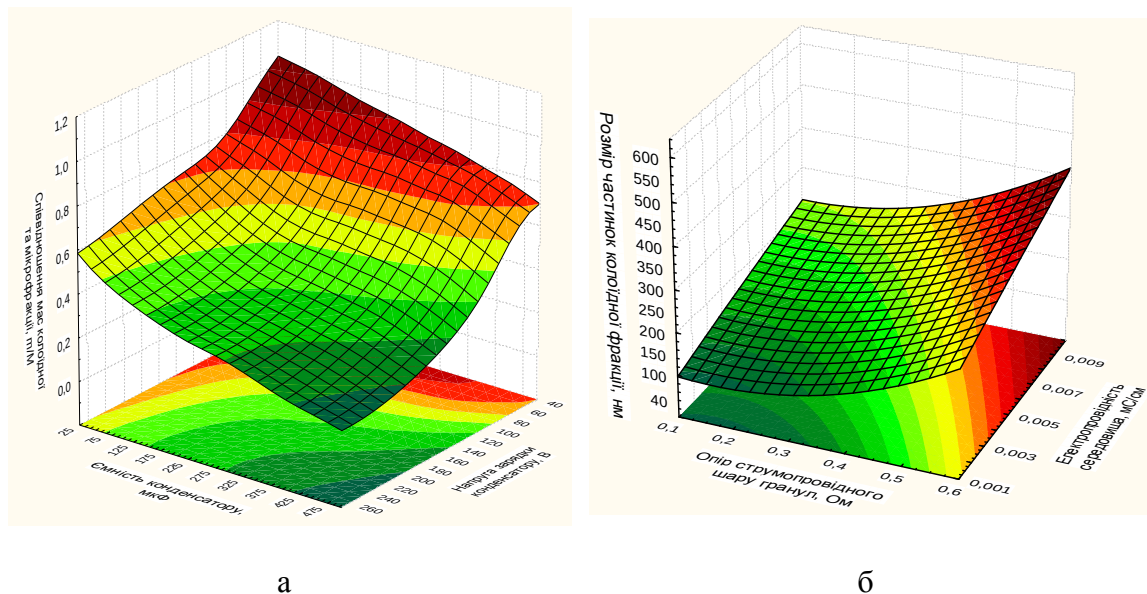


Рис. 18.233. Вплив параметрів розрядного контуру (а) та камери (б) на співвідношення маси колоїдної фракції до мікрофракції (а) та дисперсність колоїдної фракції міді (б).

Масове співвідношення між нанорозмірною (колоїдною) та мікророзмірною фракціями міді визначається параметрами розрядного контуру, тобто напругою зарядки конденсатора та його ємністю (рис. 18.233 а). Аналогічне явище спостерігається для інших металів (марганець, залізо, цинк, срібло). Наприклад, для цинку та міді діапазон напруг, коли масова доля обох фракцій приблизно однакова, становить 30 – 40 В. Підвищення діючих значень напруги до 60 – 80 В не призводить до помітної зміни співвідношення масової частки продуктів ерозії. При підвищенні напруги зарядки конденсатора від 120 до 240 В і вище та ємності конденсатора більше як 500 мкФ спостерігається суттєве зменшення частки колоїдної фракції.

Помітний вплив на кінетику розряду та дисперсність продуктів ерозії вказує електропровідність дисперсійного середовища (рис. 18.233 б). Найкращі умови для отримання колоїдної фракції забезпечує деіонізована вода, яка має початкову електропровідність на рівні 1 – 3 мкС/см. Внаслідок проходження розрядів відбувається насичення рідини наночастинками, збільшується електропровідність середовища, змінюється опір розрядної камери, характер розрядів, кінетика процесу та як наслідок розмір колоїдних частинок (рис. 18.233 б).

Розмір колоїдних частинок можливо регулювати напругою зарядки конденсатору (U_0) та його ємності (C). Наприклад, при значеннях напруги в межах від 80 до 120 В, а ємності – від 150 до 300 мкФ розмір частинок срібла змінюється від 20 до 600 нм, міді – від 40 до 600 нм, заліза – від 120-1200 нм, цинку від 50 до 7500 нм (рис. 18.234 а, в, д, ж).

Зниження напруги до 40 – 80 В, а ємності до 80 – 120 мкФ призводить до зміни інтервалу розмірів частинок срібла до 3 – 35 нм, міді до 35 – 500 нм, заліза до 17 – 300 нм, цинку до 150 – від 150 до 400 нм (рис. 18.234 б, г, е, з).

Зображення частинок, отриманих при різних параметрах розрядного контуру, приведені на рис. 18.235.

Форма та час електроіскрового імпульсу також чинить суттєвий вплив на дисперсність отриманих частинок. Круті передні фронти імпульсів напруги та струму сприяють отриманню збільшеної кількості дрібних частинок. При пологих задніх фронтах імпульсів дисперсність частинок зменшується. Збільшення швидкостей наростання напруги та струму, як правило, призводить до зростання їх амплітудних значень, а отже, і енергії розряду, що сприяє збільшенню обсягу розплавлюваної порції металу і, як наслідок, розміру іскроерозійних частинок.

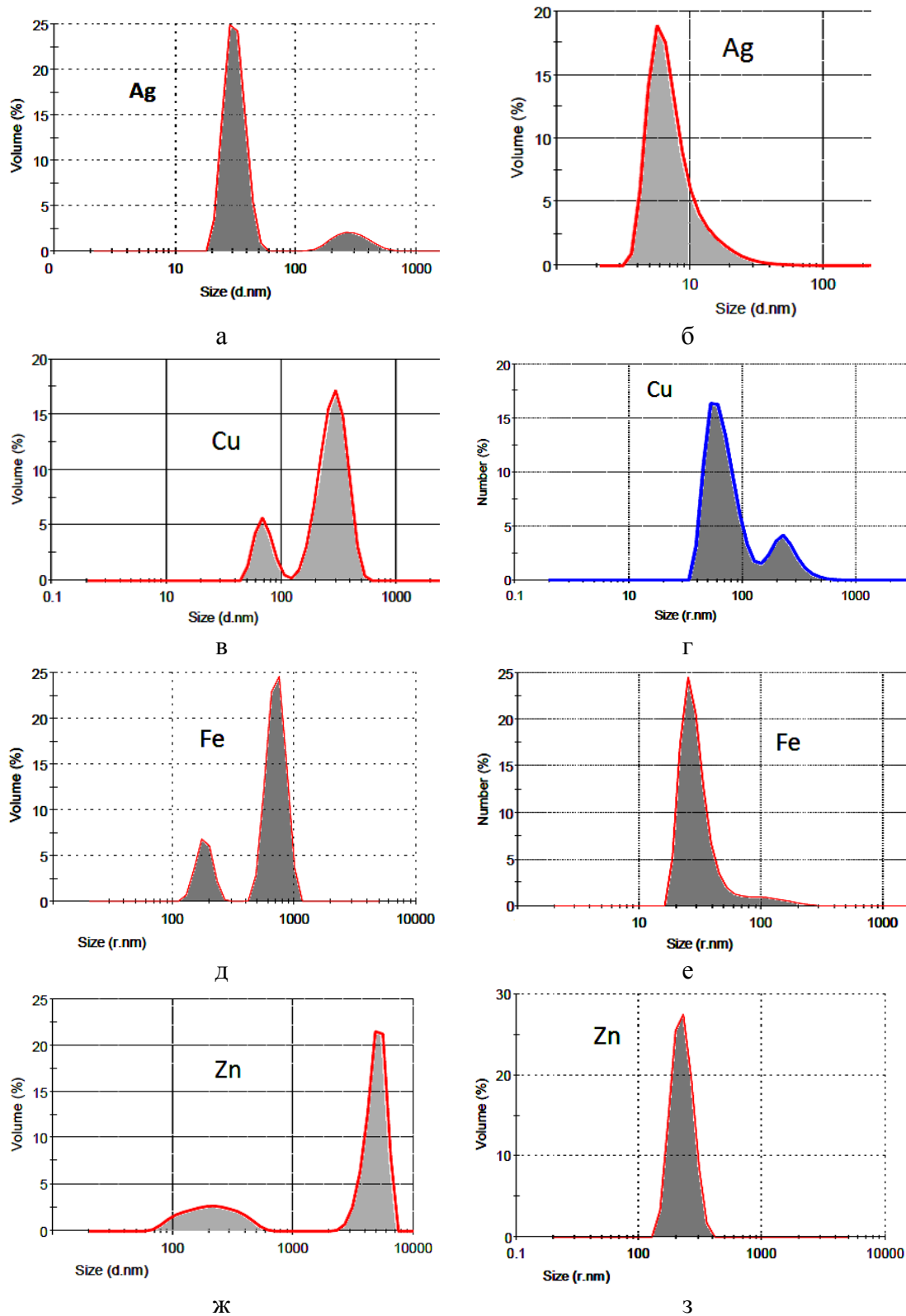
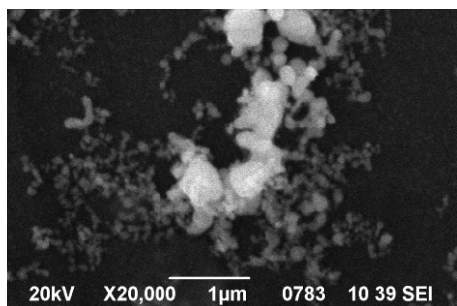
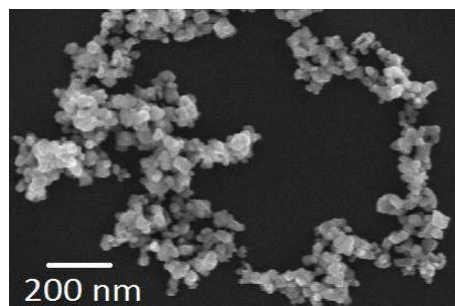


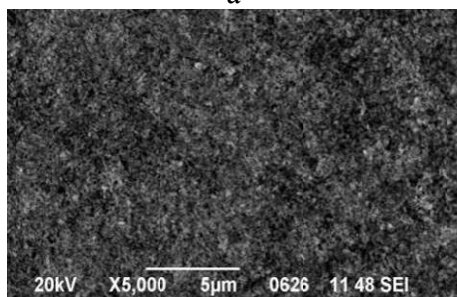
Рис. 18.234. Вплив параметрів розрядного контура на розмір частинок у колоїді:
а,в,д,ж – $U_0 = 80-120$ В, $C = 150-300$ мкФ; б,г,е,з - $U_0 = 40-80$ В, $C = 80-120$ мкФ



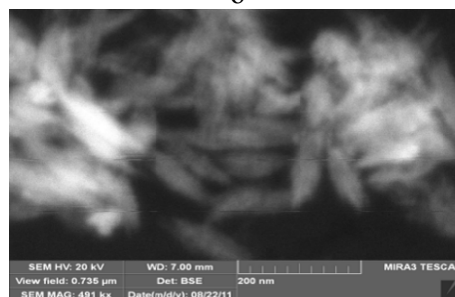
а



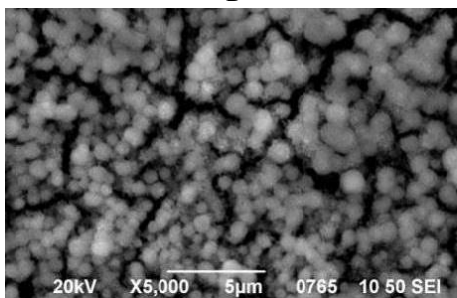
б



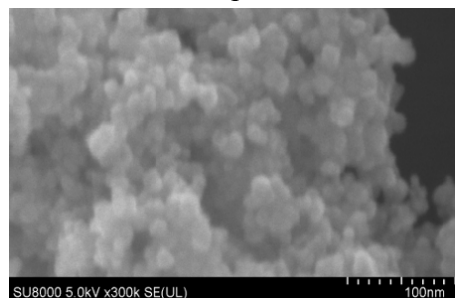
в



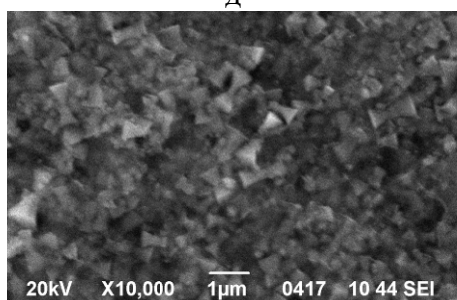
г



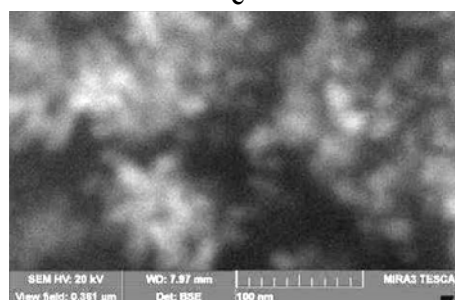
д



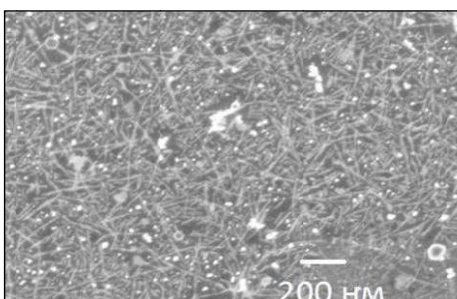
е



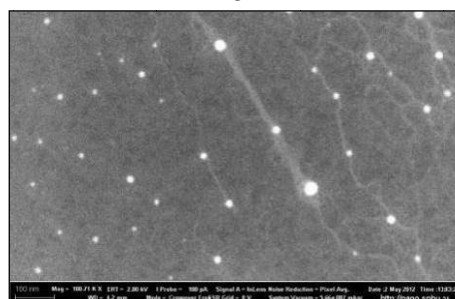
ж



з



і



к

Рис. 18.235. Вплив параметрів розрядного контура на форму та розмір частинок срібла (а, б), міді (в, г), заліза (д, е), цинку (ж, з) та алюмінію (і, к) виділених з колоїду: а,в,д,ж– $U_0=80-120$ В, $C=150-300$ мкФ; б,г,е,з - $U_0=40-80$ В, $C=80-120$ мкФ

При зменшенні тривалості імпульсу струму частка високо-дисперсних частинок у загальній масі продуктів ерозії збільшується.

Достатньо вузькі інтервали розподілу утворених наночастинок за розмірами вказують на однорідні умови розрядів від імпульсу до імпульсу та можливість керованого отримання наночастинок у заданому діапазоні.

Приведені відомості свідчать, що оптимальним напрямком дисипації енергії для утворення нанорозмірної фракції при електро-іскровій обробці металевих гранул є трансформація переважної частини енергії розрядного каналу на теплову з наступними послідовними агрегатними перетвореннями: тверда-рідка-парова-тверда фази.

18.2. Зберігання наноматеріалів

Нанорозмірні матеріали є речовинами з високою вільною енергією, що зумовлює їх взаємодію з навколишнім середовищем. Тому основною проблемою зберігання й транспортування наноматеріалів до споживача є запобігання або зниження ефективності такої взаємодії.

У процесі зберігання можуть змінюватися склад і властивості наноматеріалів. Наприклад, вміст кисню в нанопорошках металів істотно залежить від часу зберігання та складу навколишнього середовища. Контакт із повітрям може призвести до додаткового окислення нанооб'єктів, їхнього займання або реалізації хімічних реакцій, які чинять негативний вплив на здоров'я людини (отруєння, задиха, хімічний опік, канцерогенний вплив).

Підвищення стійкості наноматеріалів до впливу навколишнього середовища досягається створенням спеціального середовища та (або) пасивацією поверхні нанооб'єктів.

Середовища зберігання

Зберігання наноматеріалів у інертних середовищах запобігає додатковому доступу до них реакційно-активних речовин і знижує їх взаємодію з навколишнім середовищем. При цьому склад і властивості нанооб'єктів та їх поверхонь не змінюються.

У ролі інертних середовищ можуть бути використані газ, рідина, тверде середовище або вакуум. Найбільш зручними для застосування є високочисті інертні гази, газоподібний або твердий азот, пари важких вуглеводнів і такі органічні розчинники, як спирт, гексан, толуол, бензол, ефір, силіконовий лак та інші.

Для нанорозмірних порошків ефективним засобом захисту є пресування в середовищі інертного газу до відносної щільності від 0,5 до 0,6. На рис. 18.236 представлені залежності окислення нанорозмірних порошків міді та нікелю при зберіганні в різних умовах.

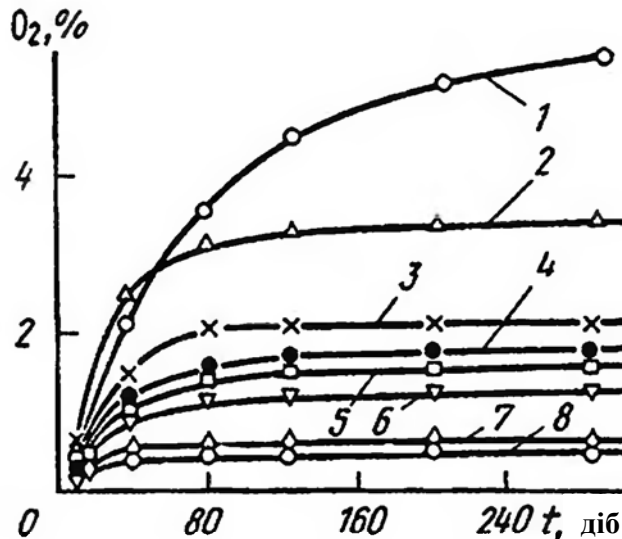


Рис. 18.236. Зміна вмісту кисню в нанорозмірних порошках міді (1, 3, 4, 7) та нікелю (2, 5, 6, 8) при їх зберіганні на повітрі (1, 2, 3, 5) та в аргоні (4, 6, 7, 8): 1, 2, 4, 6 – вільне насипання; 3, 5, 7, 8 – спресовані брикети

Як видно з рис. 18.236, зберігання на повітрі в стані вільного насипання супроводжується значним окисленням. Застосування технічного аргону знижує швидкість окислення в 2,5 – 3 рази. Аналогічний вплив чинить пресування порошку. Завдяки закриттю пор оксидами, які утворюються при взаємодії з киснем, доступ кисню до внутрішніх шарів брикетів істотно скорочується, і надалі окислення визначається в основному реакцією на зовнішній поверхні матеріалу.

В умовах промислового виробництва створити інертне навколишнє середовище досить складно, оскільки відсутність контакту з повітрям має бути забезпечена на всіх операціях отримання та переділу нанорозмірних матеріалів. Тому виготовлення нанооб'єктів необхідно проводити в сухих боксах або герметичних ємностях, заповнених інертним до названих наноматеріалів середовищем. Розмелювання, інтенсивну пластичну деформацію, термообробку, хімічні реакції одержання та інші операції з синтезу нанорозмірних матеріалів необхідно проводити на обладнанні, що забезпечує контрольоване інертне середовище та виключає контакт речовини з окислювальною або відновлювальною атмосферою. Якщо нанооб'єкти утворюються в установках при підвищених температурах, то їх охолодження доцільно проводити в цих же агрегатах, оскільки вже на стадії охолодження можлива сорбція на їх поверхні компонентів

довкілля (кисню, води, водню, вуглецю та інших речовин), а при наявності порошків можливе й утворення агрегатів.

Після отримання нанорозмірного матеріалу його необхідно упакувати. Залежно від активності отриманого наноматеріалу використовуються різні методи. Пірофорні наноматеріали поміщають до закритих контейнерів, що містять інертне для вказаного порошку навколишнє середовище або вакуум. Для менш активних нанооб'єктів використовують контейнери, виготовлені з інертного до цієї речовини матеріалу. Наприклад, ексикатори, бюкси, скляні колби, поліетиленові плівки, металеві ємності.

Особливістю електроіскрового диспергування струмопровідних матеріалів у рідині є безпосереднє отримання колоїдного стану речовини, дисперсність якої знаходиться в потрібному нанорозмірному діапазоні. Для виділення наночастинок із дисперсійного середовища застосовують випаровування, фільтрування, центрифугування, осадження в магнітному або електричному полі тощо. Але речовина в дисперсному стані схильна до консолідації, що не дозволяє дисперсним порошкам перебувати в ізольованому стані. Колоїдні розчини позбавлені цього недоліку, тому що в умовах власної стабільності забезпечують дисперсно-ізольований стан твердої фази.

У процесі електроіскрової обробки гранул у воді на поверхні отриманих наночастинок накопичується від 12 до 15 мас. % кисню (рис. 18.237).

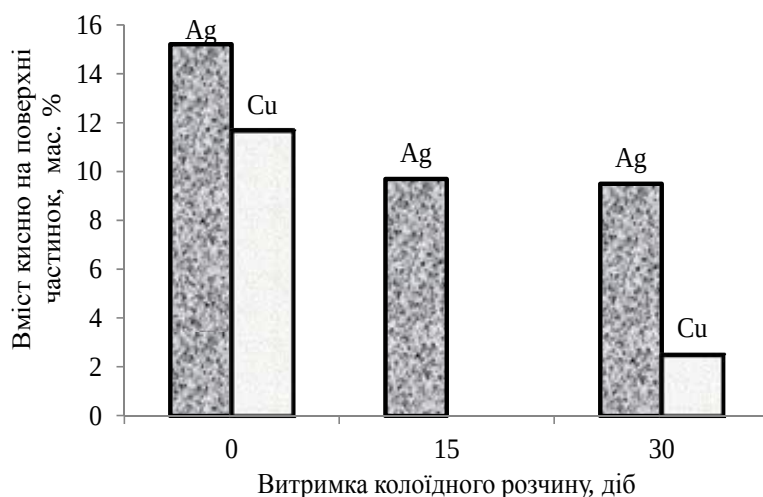


Рис. 18.237. Вплив витримки колоїдних розчинів на вміст кисню на поверхні наночастинок міді та срібла.

Витримка колоїдного розчину після електроіскрової обробки призводить до переходу системи в більш рівноважний стан, і після 30 діб спостерігається зниження вмісту кисню на поверхні наночастинок на 40 – 80% (рис. 18.38). Швидкість зниження вмісту кисню для частинок, що містять мідь і срібло, становить відповідно 0,3 і 0,2

мас.%/добу. Така закономірність вказує на те, що колоїдні розчини наночастинок металів і неметалів у воді можуть бути більш ефективним середовищем зберігання наночастинок, ніж повітря й аргон, оскільки відомо (рис. 18.237), що при зберіганні, наприклад, наночастинок міді й нікелю з середнім розміром 60 нм на повітрі і в аргоні швидкість збільшення вмісту кисню на їх поверхні становить 0,1 і 0,04 мас. %/добу відповідно.

Пасивація нанооб'єктів

При пасивації відбувається цілеспрямований вплив на поверхню нанорозмірних об'єктів з метою зменшення їх хімічної активності. Суть пасивації полягає в тому, що навколо частинки створюють захисний шар з молекул іншої речовини (пасиватора), який компенсує хімічну активність поверхні частинок, одночасно оберігаючи її від взаємодії з навколишнім середовищем (Рис. 18.238).

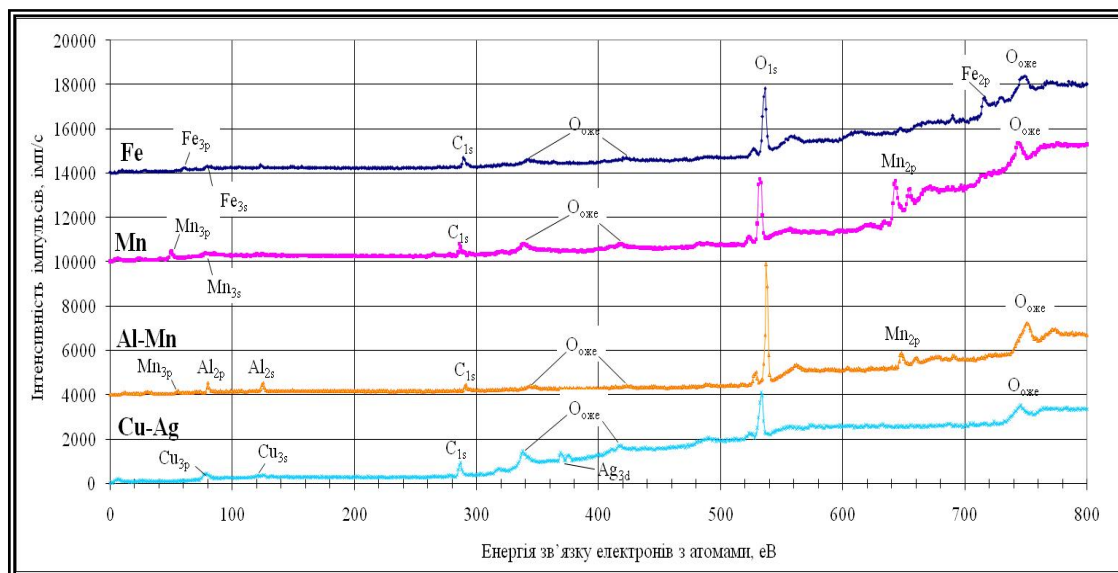


Рис. 18.238. Лінії РФЕС спектрів з поверхні наночастинок металів

Для нанесення захисних покриттів використовують процеси фізичної та хімічної адсорбції, реакції осадження та механохімічний вплив.

При пасивації нанооб'єктів необхідно враховувати, що рідкі пасиватори вносять домішки при обробці й ускладнюють технологічний процес. Пасиватор не повинен міняти властивості нанооб'єктів і має видалятися зі збереженням їх властивостей і розмірів.

Існують три основні методи пасивації:

Захисні покриття. На масивних наноматеріалах захисні покриття створюються шляхом нанесення на їх поверхню різних лаків, фарб, емалей, бітуму, електрохімічного осадження металів.

Можливе проведення ґрунтування, а також фосфорне покриття поверхні.

Для захисту металевих нанопорошків застосовують оксидування їх поверхні потоками інертних газів або азотом, оскільки в будь-якому, навіть дуже чистому, газі містяться домішки кисню, які зумовлюють утворення оксиду. Однак низька концентрація кисню зумовлює повільну швидкість реакції окислення. В результаті утворюється захисне покриття та зберігається металева основа наночастинки.

Оксид вуглецю також чинить пасивуючу дію на нанооб'єкти внаслідок адсорбції на їх поверхню. Пасивація здійснюється подачею суміші аргону з оксидом вуглецю. Можливе змішування нанопорошків із подрібненою сухою кригою (CO). Проте захист поверхні наночастинок шляхом пасивації адсорбції газів короточасна, оскільки в процесі витримки відбувається випаровування або розкладання молекул пасиватора.

Одним із можливих способів пасивації металевих наночастинок є відпал у високочистому водні при температурах до 700 °С, при якому відзначається істотне зниження активності поверхні наночастинок до кисню. Перспективним матеріалом для захисних покриттів є полімери, які розчинюються у воді. Наприклад, використання полівінілпіролідону (ПВП) дозволяє компенсувати хімічну активність наночастинок, оберекти їх від взаємодії з атмосферою й водою, а також створити тимчасову технологічну зв'язку в формувальній масі. У процесі спікання водорозчинний полімер видаляється з поверхні нанорозмірного матеріалу, не забруднюючи кінцевий продукт.

Захисні покриття можуть створюватися також із використанням гетерофазного синтезу. Наприклад, отримані наночастинки CdS, покриті шаром PbS, шляхом часткового заміщення іонів кадмію на іони свинцю.

Капсулювання. Під капсулюванням розуміють отримання частинок речовини в захисних оболонках із матеріалів, які утворюють плівки. Капсулована речовина складається з ядра капсули (наночастинки) та оболонки. Як матеріал оболонки зазвичай використовують природні або синтетичні полімери. Оболонка може утворюватися в результаті конденсації або полімеризації речовини на поверхні наночастинки. Оболонка, що відокремлює частинки одну від одної та від зовнішнього середовища виконує функції стабілізуючого агента.

Капсулювання здійснюється шляхом осадження речовини з рідини, випарювання розчинника, екструзії (продавлювання речовини, яка капсулюється, крізь плівку з утворенням оболонки, яка

обволікає наночастинки), напилення, конденсації й полімеризації.

Форма капсул звичайно повторює обриси наночастинок, а товщина оболонки визначається методом та умовами капсулювання. Процес формування оболонки на нанооб'єктах визначається поверхневими властивостями взаємодіючих речовин, до яких належать змочування на межі розділу фаз, хімічна взаємодія та адгезія. У процесі капсулювання склад, структура та властивості поверхні регулюються вибором відповідних матеріалів і умов процесу. Для підвищення стійкості дисперсних систем у процесі капсулювання використовують поверхнево-активні речовини, які змінюють властивості поверхні наночастинок, знижують їх поверхневу енергію й зменшують ступінь нерівноважного стану.

Механохімічна пасивація здійснюється внаслідок реалізації механохімічних реакцій при механічній обробці твердого тіла або виготовлення порошку й модифікування поверхні матеріалом тіл, які мелють. Наприклад, порошок нейлону діаметром 5 мкм розтирають кульками α -оксиду заліза діаметром 4 мм. Внаслідок зіткнення відбувається різання і задир поверхні металу. Утворений при цьому порошок вдавлюється в поверхню частинок нейлону. Змінюючи тип тіл, які мелють, можна модифікувати порошок нейлону різними оксидами. Розмір частинок, які утворюються в результаті такого розмелу, становить у випадку оксидів від 30 до 100 нм.

Питання для самоконтролю:

1. Як класифікують метали?
2. Які основні типи кристалічних ґраток ви знаєте?
3. Що таке дефекти кристалічної будови кристалів?
4. Що таке твердість, міцність і пластичність металу?
5. Що таке сплав, система, компонент, фаза, механічні суміші, тверді розчини, хімічні сполуки?
6. Які основні типи діаграм стану сплавів ви знаєте?
7. Що таке правило відрізків?
8. Який фазовий склад і структурні складові залізо - вуглецевих сплавів та їх властивості?
9. Як класифікують і маркують вуглецеві сталі?
10. Як класифікують і маркують чавуни?
11. Які існують види термічної обробки?
12. Які перетворення відбуваються в сталі при її нагріванні?
13. Що таке ізотермічний розпад аустеніту?
14. Як впливають легуючі елементи на мартенситне перетворення?
15. Що відбувається при безперервному охолодженні сталі?
16. Які структури утворюються при відпуску сталі?
17. Що таке прогартованість і загартованість сталі?
18. Які різновидності термомеханічної обробки сталі ви знаєте?
19. Що таке поверхнєве гартування?
20. Які основні процеси відбуваються при хіміко-термічній обробці сталей?
21. Як класифікують леговані сталі?
22. Як маркують конструкційні леговані сталі?
23. Як маркують інструментальні леговані сталі?
24. Де застосовують сталі і сплави з особливими фізико-хімічними властивостями?

ЛІТЕРАТУРА

Українські дослідники, наукові школи та джерела

1. Афтанділянц Є. Г., Зазимко О. В., Лопатько К. Г. Матеріалознавство: підручник. Київ: НУБіП України, 2026.
2. Material Science (Матеріалознавство): Афтанділянц Е. Г., Зазимко О.В підручник. К.: НУБіП, 2022. 527 с.
3. Металознавство і технології матеріалів: підручник. Афтанділянц Е. Г., Семеновський О.Є., Опальчук А.С., Роговський Л.Л., Роговський І.Л. К.: НУБіП, 2018. 647 с.
4. Технологія конструкційних матеріалів: навчальний посібник в 2-х книгах. Книга 1. Афтанділянц Е. Г., Зазимко О.В., Лопатько К. Г., Іванова О. В. К.: НУБіП, 2018. 511 с.
5. Матеріалознавство: підручник, Афтанділянц Є.Г., Зазимко О.В., Лопатько К.Г. Херсон: Видавець Грінь Д.С., 2019. 612 с.
6. В. В. Практикум з матеріалознавства: навчальний посібник: Котречко О. О. Зазимко, К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтанділянц, Гнилокурченко Херсон: Олді Плюс, 2019. 500 с.
7. ДСТУ EN ISO 6892-1. Металеві матеріали. Випробування на розтяг. Частина 1. Метод випробування за кімнатної температури.
8. ДСТУ EN ISO 6506-1. Металеві матеріали. Випробування твердості за Брінеллем. Частина 1. Метод випробування.
9. ДСТУ EN ISO 6508-1. Металеві матеріали. Випробування твердості за Роквеллом. Частина 1. Метод випробування.
10. ДСТУ EN ISO 148-1. Металеві матеріали. Випробування на ударний згин за Шарпі. Частина 1. Метод випробування.
11. ДСТУ EN 10027-1. Системи позначення сталей. Частина 1. Назви сталей.
12. Наукові публікації та видання Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України з проблем порошкової металургії, тугоплавких сполук, кераміки, композиційних і наноструктурованих матеріалів.
13. Наукові публікації та видання Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України з питань зварювання, спеціальної електрометалургії, металургії зварних з'єднань і споріднених технологій.
14. Наукові публікації Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України з фізики металів, фазових перетворень, титанових сплавів, наноструктурних і функціональних матеріалів.

15. Наукові публікації Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України з фізико-хімічної механіки матеріалів, корозії, водневого руйнування та довговічності конструкційних матеріалів.
16. The Paton Welding Journal / Автоматичне зварювання: науково-технічний журнал. Київ: Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.
17. Металофізика та новітні технології: науковий журнал. Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.
18. Порошкова металургія / Powder Metallurgy and Metal Ceramics: науково-технічний журнал. Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.
19. Фізико-хімічна механіка матеріалів / Materials Science: науковий журнал. Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України.
20. Frantsevich I. N., Voronov F. F., Bakuta S. A. Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators: Handbook. Kyiv: Naukova Dumka, 1982.
21. Samsonov G. V., Vinitskii I. M. Handbook of Refractory Compounds. New York: IFI/Plenum, 1980.
22. Skorokhod V. V. Rheological Basis of the Theory of Sintering. Kyiv: Naukova Dumka, 1972.
23. Milman Yu. V., Chugunova S. I., Goncharova I. V. Plasticity Characteristic Obtained Through Hardness Measurement. Materials Science International, 1993.
24. Івасюшин О. М. та ін. Наукові праці з титанових сплавів і фізики металів. Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Іноземні дослідники, книги та довідкові джерела

25. Callister W. D., Rethwisch D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction. 10th ed. Hoboken: Wiley, 2018.
26. Askeland D. R., Wright W. J. The Science and Engineering of Materials. 7th ed. Boston: Cengage Learning, 2015.
27. Shackelford J. F. Introduction to Materials Science for Engineers. 8th ed. Boston: Pearson, 2015.
28. Ashby M. F. Materials Selection in Mechanical Design. 5th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.

29. Ashby M. F., Shercliff H., Cebon D. *Materials: Engineering, Science, Processing and Design*. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2019.
30. Porter D. A., Easterling K. E., Sherif M. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
31. Reed-Hill R. E., Abbaschian R. *Physical Metallurgy Principles*. 4th ed. Stamford: Cengage Learning, 2008.
32. Smallman R. E., Ngan A. H. W. *Modern Physical Metallurgy*. 8th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.
33. Dieter G. E. *Mechanical Metallurgy*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1986.
34. Hosford W. F. *Physical Metallurgy*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
35. Honeycombe R. W. K., Bhadeshia H. K. D. H. *Steels: Microstructure and Properties*. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017.
36. Hull D., Bacon D. J. *Introduction to Dislocations*. 5th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011.
37. Hirth J. P., Lothe J. *Theory of Dislocations*. 2nd ed. New York: Wiley, 1982.
38. Meyers M. A., Chawla K. K. *Mechanical Behavior of Materials*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
39. Cahn R. W., Haasen P. *Physical Metallurgy*. 4th ed. Amsterdam: North-Holland, 1996.
40. Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York: Wiley, 1976.
41. Carter C. B., Norton M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 2nd ed. New York: Springer, 2013.
42. Odian G. *Principles of Polymerization*. 4th ed. Wiley-Interscience, 2004.
43. Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
44. Brydson J. A. *Plastics Materials*. 8th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017.
45. Gibson L. J., Ashby M. F. *Cellular Solids: Structure and Properties*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
46. Jones D. A. *Principles and Prevention of Corrosion*. 2nd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996.
47. Fontana M. G. *Corrosion Engineering*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

48. Koch C. C. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications. 2nd ed. Norwich: William Andrew, 2007.
49. Bhushan B. Springer Handbook of Nanotechnology. 4th ed. Berlin: Springer, 2017.
50. ASM Handbook. Vol. 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. Materials Park: ASM International, 1990.
51. ASM Handbook. Vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Materials Park: ASM International, 1990.
52. ASM Handbook. Vol. 4A: Steel Heat Treating Fundamentals and Processes. Materials Park: ASM International, 2013.
53. ASM Handbook. Vol. 4C: Induction Heating and Heat Treatment. Materials Park: ASM International, 2014.
54. ASM Handbook. Vol. 8: Mechanical Testing and Evaluation. Materials Park: ASM International, 2000.
55. ASM Handbook. Vol. 9: Metallography and Microstructures. Materials Park: ASM International, 2004.
56. ASM Handbook. Vol. 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. Materials Park: ASM International, 2003.
57. ASM Handbook. Vol. 21: Composites. Materials Park: ASM International, 2001.
58. Davis J. R. (ed.). Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. Materials Park: ASM International, 2001.
59. Campbell F. C. Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials. Oxford: Elsevier, 2006.
60. Totten G. E. Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

ДОДАТКИ

Додаток І. Хімічний склад та маркування сплавів зарубіжних країн

Таблиця Д.І.1. Маркування, хімічний склад і призначення сортових торгових сталей

Номер SAE-AISI	Хімічний склад, %				Призначення
	C	Mn	P max	S max	
M1008	0,10 max	0,25-0,60	0,040	0,050	Деталі конструкцій, що працюють при невисоких напруженнях
M1010	0,07-0,14	0,25-0,60	0,040	0,050	Деталі машин, механізмів, верстатів і конструкцій низької міцності
M1012	0,09-0,16	0,25-0,60	0,040	0,050	Деталі конструкцій, що працюють при невисоких напруженнях
M1015	0,12-0,19	0,25-0,60	0,040	0,050	Невеликі деталі машин, важелі, шарніри, куліси, ланки, втулки,
M1017	0,14-0,21	0,25-0,60	0,040	0,050	вкладиші, букси, гільзи, болти, гвинти; шурупи, пробійники, пальці, штифти, шворні, осі, цапфи, шплінти
M1020	0,17-0,24	0,25-0,60	0,040	0,050	Деталі конструкцій, що працюють при невисоких напруженнях
M1023	0,19-0,27	0,25-0,60	0,040	0,050	Автомобільні і транспортні пристрої, машинобудування
M1025	0,20-0,30	0,25-0,60	0,040	0,050	
M1031	0,26-0,36	0,25-0,60	0,040	0,050	

Таблиця Д. І.2. Хімічний склад сталей, легованих сіркою, що легко обробляються різанням

Номер UNS	Номер SAE-AISI	Хімічний склад, %				Призначення
		C	Mn	P max	S	
G11080	1108	0,08-0,13	0,50-0,80	0,040	0,08-0,13	Цементована сталь
G11100	1110	0,08-0,13	0,30-0,60	0,040	0,08-0,13	
G11170	1117	0,14-0,20	1,00-1,30	0,040	0,08-0,13	
G11180	1118	0,14-0,20	1,30-1,60	0,040	0,08-0,13	
G11370	1137	0,32-0,39	1,35-1,65	0,040	0,08-0,13	Термічно оброблена сталь
G11390	1139	0,35-0,43	1,35-1,65	0,040	0,13-0,20	
G11400	1140	0,37-0,44	0,70-1,00	0,040	0,08-0,13	
G11410	1141	0,37-0,45	1,35-1,65	0,040	0,08-0,13	
G11440	1144	0,40-0,48	1,35-1,65	0,040	0,24-0,33	
G11460	1146	0,42-0,49	0,70-1,00	0,040	0,08-0,13	
G11510	1151	0,48-0,55	0,70-1,00	0,040	0,08-0,13	

Примітки. 1. Вміст кременію в катанці для сталей SAE1110 (включно) менше 0,10%.

2. Для сталей класу SAE1117 і вище вміст кременію може бути 0,10%; 0,10 - 0,20%; 0,15 - 0,35%.

Таблиця Д. І.3. Хімічний склад американських сталей, легованих сіркою і фосфором, що легко обробляються різанням

Номер UNS	Номер SAE- AISI	Хімічний склад, %					Призначення
		C (max)	Mn	P	S	Pb	
G12110	1211	0,13	0,60-0,90	0,07-0,12	0,10-0,15	-	Середньонавантажені сталі
G12120	1212	0,13	0,70-1,00	0,07-0,12	0,16-0,23	-	
G12130	1213	0,13	0,70-1,00	0,07-0,12	0,24-0,33	-	Важконавантажені сталі
G12150	1215	0,09	0,75-1,05	0,04-0,09	0,26-0,35	-	
G12144	12L14	0,15	0,85-1,15	0,04-0,09	0,26-0,35	0,15-0,35	Важконавантажені сталі, що містять свинець

Таблиця Д. І.4. Маркування, хімічний склад і призначення сталей за німецькою класифікацією (DIN).

Номер DIN	Хімічний склад, %								Найближчий номер SAE-AISI	Призначення	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo			Інші хімічні елементи
1.1820, C55W	0,50- 0,58	0,15	0,30- 0,50	0,030	0,030	-	-	-	-	1055	Вали, осі, шпинделі
1.1830, C85W	0,80- 0,90	0,25- 0,40	0,50- 0,80	0,025	0,02	-	-	-	-	1084	Циркулярні пили, рами і станини циркулярних пил для робіт по дереву, молотки
1.7238, 49CrMo4	0,46- 0,52	0,15- 0,40	0,50- 0,80	0,025	0,025	-	0,90- 1,20	0,15- 0,30	-	4147	Деталі для транспорту і машинобудування
1.7264, 20CrMo5	0,18- 0,23	0,15- 0,35	0,90- 1,20	0,035	0,035	-	1,10- 1,40	0,20- 0,40	-	4118	Зносостійкі важко - навантажені колінчасті вали, зубчасті колеса і шестерні
1.8159, GS- 50CrV4	0,47- 0,55	0,15- 0,40	0,70- 1,10	0,035	0,035	-	0,90- 1,20	-	0,10-0,20V	6150	Вали, осі, шпинделі великих зубчастих передач, великі зубчасті колеса, шестерні

Таблиця Д. І.5. Маркування, хімічний склад і призначення сталей за японською класифікацією (JIS)

Номер JIS	Хімічний склад, %							Найближчий номер SAE-AISI	Призначення
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mn	Інші
G3445- труби									
STKM11A(11A)	0,12	0,35	0,60	0,040	0,040	-	-	-	1008
STKM15A(15A)	0,25-0,35	0,35	0,30-1,00	0,040	0,040	-	-	-	1029
STKM17A(17A)	0,45-0,55	0,40	0,40-1,00	0,040	0,040	-	-	-	1049
G4051- вуглецеві сталі									
F15Ck	0,13-0,18	0,15-0,35	0,30-0,60	0,025	0,025	0,20	0,20	-	0,25Cu, Ni+Cr=0,30
S9Ck	0,07-0,12	0,15-0,35	0,30-0,60	0,025	0,025	-	-	-	-
G4052-конструкційні сталі з заданою прогартованістю									
SCr4H, SCr440H	0,37-0,44	0,15-0,35	0,55-0,90	0,030	0,030	-	0,85-1,25	-	5140
SCr21H, SCr415H	0,12-0,18	0,15-0,35	0,55-0,90	0,030	0,030	-	0,85-1,20	-	5115
Вали, осі, шпинделі, шийки осей, деталі для контролю									
Зубчасті колеса невеликого розміру, вали, осі, шпинделі, штифти, карданні шарніри									

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SCr2H, SCr430H	0,27- 0,34	0,15- 0,35	0,55- 0,90	0,030	0,030	-	0,85- 1,25	-	-	5130	Колеса, вали, осі, шпинделі
SCr420H	0,17- 0,23	0,15- 0,35	0,55- 0,90	0,030	0,030	-	0,85- 1,25	-	-	5120	Зубчасті колеса середнього розміру, вали, осі, шпинделі, штифти
SCM4H, SCM440H	0,37- 0,44	0,15- 0,35	0,55- 0,90	0,030	0,030	-	0,85- 1,25	0,15- 0,35	-	4140	Зубчасті колеса, шестерні, шатуни, сполучні штоки і тяги
G4801-пружні сталі											
SUP7	0,55- 0,65	1,80- 2,20	0,70- 1,00	0,035	0,035	-	-	-	-	9260	Листові ресори (товщиною ≥ 7 мм), спіральної пружини
SUP9	0,50- 0,60	0,15- 0,35	0,65- 0,95	0,035	0,035	-	0,65- 0,95	-	-	5155	Пружини високої напруги або тиску
SUP10	0,45- 0,55	0,15- 0,35	0,65- 0,95	0,035	0,035	-	0,80- 1,10	-	0,15- 0,25V	6150	Шестерні, шарнірні деталі, зубчасті колеса, вали, осі, шпинделі,
G5111- сталі для литва											
SCMnCr4	0,35- 0,45	0,30- 0,60	1,20- 1,60	0,040	0,040	-	0,40- 0,80	-	-	50B40	Деталі для транспортних і рухомих пристроїв
SCMnCr3	0,30- 0,40	0,30- 0,60	1,20- 1,60	0,040	0,040	-	0,20	0,15- 0,35	-	4032	

Таблиця Д. І.6. Маркування, хімічний склад і призначення сталей за класифікацією Великої Британії (BS).

Номер BS	Хімічний склад, %								Найб- лижчий номер SAE- AISI	Призначення	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo			Інші
970- вуглецеві та вуглецево-марганцеві сталі, що легко піддаються обробці різанням											
015A03	0,06	0,10- 0,40	0,40	0,050	0,050	-	-	-	-	1005	Невеликі деталі машин, важелі, втулки, вкладиші; букси, гільзи, болти, гвинти; шурупи, пробійники, пальці, штифти, шворні, осі, цапфи, шийки, шплінти
030A04	0,08	0,10- 0,40	0,20- 0,40	0,050	0,050	-	-	-	-	1006	
040A15	0,13- 0,18	0,40	0,30- 0,50	0,050	0,050					1015	
040A17	0,15- 0,20	0,40	0,30- 0,50	0,050	0,050	-	-	-	-	1017	
3601- трубні сталі											
360	0,17	0,35	0,40- 0,60	0,045	0,045	-	-	-	-	1013	Труби
3100 – ливарні сталі											
A5	0,25- 0,33	0,6	1,20- 1,60	0,050	0,050	-	-	-	-	1527	Деталі конструкцій для загального машинобудування
AW2	0,40- 0,50	0,36	1,00	0,050	0,050	0,25Cr, 0,40Ni, 0,30Cu, 0,15Mo				1046	
AW3	0,50- 0,60	0,60	1,00	0,050	0,050	0,25Cr, 0,40Ni, 0,30Cu, 0,15Mo				1055	
											Вали-шестерні, колеса

Продовження табл. Д. І.6.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
BW3	0,45-0,53	0,75	0,50-1,00	0,06	0,06	-	0,80-1,20	-	5147, 5150	Деталі конструкцій для загального машинобудування
BW4	0,55-0,65	0,75	0,50-1,00	0,06	0,06	-	0,80-1,50	0,20-0,40	4161	
3111 – дріт										
Тип 2/1	0,35-0,40	0,15-0,40	0,70-0,90	0,04	0,04	-	-	0,20-0,30	4037	Дріт
Тип 2/2	0,32-0,45	0,15-0,40	0,80-1,00	0,04	0,04	-	-	0,25-0,35	4037	
Тип 3	0,35-0,45	0,15-0,40	0,70-0,90	0,04	0,04	-	0,90-1,20	-	5135, 5140	
Тип 9	0,17-0,23	0,15-0,35	0,80-1,10	0,040	0,040	0,02A1, 0,0008-0,003B				
970 – леговані сталі										
527A17	0,14-0,19	0,10-0,35	0,70-0,90	0,035	0,040	-	0,70-0,90	-	5115	Колеса, вали, осі, шпинделі
530A30 (En18A)	0,28-0,33	0,10-0,35	0,60-0,80	0,040	0,050	-	0,90-1,20	-	5130	
530A32 (En18B)	0,30-0,35	0,10-0,35	0,60-0,80	0,040	0,050	-	0,90-1,20	-	5132	Вали, осі, шпинделі, важелі; ручки, рукоятки; спиці коліс; стріли кранів
530A40 (En18D)	0,29-0,35	0,10-0,35	0,50-0,80	0,040	0,050	-	0,80-1,25	-	5140	Вали, осі, шпинделі, шийки осей, деталі для контролю (для холодної висадки і екструзії)
2772 – шахтне та підйомно-транспортне устаткування										
806M22	0,19-0,25	0,10-0,35	0,60-0,95	0,04	0,05	0,35-0,75	0,35-0,65	0,15-0,25	8622	Шахтне та підйомно-транспортне устаткування

Таблиця Д. І.7. Маркування, хімічний склад і призначення сталей за французькою класифікацією (AFNOR).

Номер AFNOR	Хімічний склад, %							Найближчий номер SAE-AISI	Призначення
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Інші
A33-101 – вуглецеві сталі									
AF34	0,12	0,30	0,30- 0,60	0,040	0,040	-	-	-	1010
AF37	0,08- 0,15	0,30	0,30- 0,60	0,040	0,040	-	-	-	1012
AF42	0,14- 0,21	0,10- 0,40	0,50- 0,80	0,040	0,040	-	-	-	1018
AF50	0,25- 0,33	0,10- 0,40	0,50- 0,80	0,040	0,040	-	-	-	1029
AF50-S	0,20	0,55	1,50	0,040	0,040	-	-	-	1513
AF55	0,31- 0,39	0,10- 0,40	0,50- 0,80	0,040	0,040	-	-	-	1035
A35-551 – цементуємі сталі									
16MC5	0,14- 0,19	0,10- 0,40	1,00- 1,30	0,035	0,035	-	0,80- 1,10	-	5115, 5117
19NCDB2	0,17- 0,23	0,10- 0,40	0,65- 1,30	0,035	0,035	0,40- 0,70	0,40- 0,65	0,15- 0,25	0,0008- 0,005B
20MC5	0,17- 0,22	0,10- 0,40	1,10- 1,40	0,035	0,035	-	1,00- 1,30	-	5120
20NCD2	0,17- 0,25	0,10- 0,40	0,65- 0,95	0,035	0,035	0,40- 1,00	0,40- 0,65	0,15- 0,25	-
A35-552 – напівфабрикати, заготовки, катанка									
SCr4H, SCr440H	0,37- 0,44	0,15- 0,35	0,55- 0,90	0,030	0,030	-	0,85- 1,25	-	8620
20MC5	0,12- 0,18	0,15- 0,35	0,55- 0,90	0,030	0,030	-	0,85- 1,20	-	5120

Таблиця Д. І.8. Маркування, хімічний склад і призначення сталей за італійською класифікацією (UNI).

Номер UNI	Хімічний склад, %							Найближчий номер SAE-AISI	Призначення
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Інші
3545 – пружні сталі									
C45	0,42- 0,50	0,15- 0,40	0,40- 0,90	0,035	0,035	-	-	-	-
C60	0,57- 0,65	0,15- 0,40	0,50- 0,90	0,035	0,035	-	-	-	-
7065- листові сталі									
C10	0,07- 0,12	0,35	0,35- 0,60	0,035	0,035	-	-	-	-
C16	0,12- 0,18	0,35	0,30- 0,70	0,035	0,035	-	-	-	-
C20	0,18- 0,24	0,40	0,40- 0,80	0,035	0,035	-	-	-	-
C30	0,27- 0,34	0,40	0,50- 0,90	0,035	0,035	-	-	-	-
C35	0,33- 0,38	0,35	0,40- 0,65	0,020	0,020	-	-	-	-
C40	0,37- 0,44	0,40	0,50- 0,90	0,035	0,035	-	-	-	-
C70	0,65- 0,72	0,15- 0,40	0,50- 0,90	0,035	0,035	-	-	-	-
C75	0,70- 0,80	0,15- 0,30	0,40- 0,70	0,035	0,035	-	-	-	-
C90	0,85- 0,95	0,15- 0,30	0,40- 0,70	0,035	0,035	-	-	-	-
C100	0,98- 1,05	0,15- 0,30	0,35- 0,60	0,035	0,035	-	-	-	-

Продовження табл. Д. І.8.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3097- підшипникові сталі											
16NiCrMo2	0,13-0,18	0,15-0,40	0,60-0,90	0,035	0,035	0,35-0,65	0,40-0,60	0,15-0,25	-	8615	Кульки, циліндри, ролики, вали, бігунки, шарніри, куліси, пластини, диски, що обертаються
20NiCrMo7	0,17-0,22	0,15-0,40	0,45-0,65	0,035	0,035	1,60-2,00	0,40-0,60	0,20-0,30	-	4320	
100Cr6	0,95-1,10	0,15-0,35	0,25-0,45	0,025	0,025	-	1,40-1,60	-	-	E52100	
3160 — абразивно-зносостійкі ливарні сталі											
G40CrMo4	0,37-0,42	0,20-0,35	0,75-1,00	0,035	0,035	-	0,80-1,20	0,15-0,25	-	4140	Зубчасті колеса, шестерні, шатуни, з'єднувальні штоки і тяги
G90Cr4	0,80-1,00	0,50	0,80	0,035	0,035	-	1,00-1,20	-	-	E51100	Кульки, циліндри, ролики, вали, бігунки, шарніри, куліси, що обертаються , Ø від 10 до 17 мм
7845 – термічно оброблювані сталі											
30CrMo4	0,27-0,34	0,15-0,40	0,40-0,70	0,035	0,035	-	0,80-1,10	0,15-0,25	-	4130	Вали, осі, шпинделі, штифти, штирі, важелі, ручки, рукоятки, спиці коліс, стріли кранів, деталі турбін
35CrMo4	0,32-0,39	0,15-0,40	0,60-0,90	0,035	0,035	-	0,90-1,20	0,15-0,25	0,15-0,30Pb	4135	Колінчастий вал, вал, вісь, шпиндель, штифт, штир, колісні бандажі
36CrMn4	0,33-0,40	0,15-0,40	0,80-1,10	0,035	0,035	-	1,00-1,30	-	-	5135	Деталі зубчастих передач, поршні, плунжери, колінчасті вали (для холодної висадки, екструзії, видавлювання і пресування)
39NiCrMo3	0,35-0,43	0,15-0,40	0,50-0,80	0,035	0,035	0,70-1,00	0,60-1,00	0,15-0,25	-	8637	Зубчасті колеса, зірочки і подібні деталі для автомобілебудування

Продовження табл. Д. 1.8.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40NiCrMo2	0,37- 0,44	0,15- 0,40	0,70- 1,00	0,035	0,035	0,40- 0,70	0,40- 0,60	0,15- 0,30	-	8640, 8740	Деталі для загального машинобудування, приладів, інструментів, апаратів, апаратури, агрегатів, двигунів і транспортних засобів
40NiCrMo7	0,37- 0,43	0,40	0,50- 0,80	0,035	0,035	1,60- 1,90	0,60- 0,90	0,20- 0,30	-	4340	Зубчасті колеса, зірочки і подібні деталі для автомобілебудування
41Cr4	0,38- 0,45	0,14- 0,40	0,50- 0,80	0,035	0,035	-	0,90- 1,20	-	-	5140	Вали, осі, шпинделі, шийки осей, деталі для контролю (для холодної висадки і екструзії)
42CrMo4	0,38- 0,45	0,15- 0,40	0,60- 0,90	0,035	0,035	-	0,90- 1,20	0,15- 0,25	-	4140, 4142	Зубчасті колеса, шестерні, шатуни, з'єднувальні штоки і тяга
50CrV4	0,47- 0,55	0,20- 0,40	0,70- 0,90	0,035	0,035	-	0,80- 1,20	-	0,10- 0,20V	6150	Ресори, пружини, торсіони, вали, осі, шпинделі, зубчасті колеса, шестерні

Таблиця Д. 1.9. Маркування, хімічний склад і призначення сталей за шведською класифікацією (SS14).

Номер SS14	Хімічний склад, %								Найближчий номер SAE-AISI	Призначення
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1147	<0,08	-	0,45	0,03	0,03	-	-	-	1006	Невеликі деталі машин, важелі, втулки, вкладиші, букси, гільзи, болти, гвинти; шурупи, пробійники, пальці, штифти, шворні, осі, цапфи, шийки, шплінти
1160	<0,08	0,03	0,35	0,03	0,04	-	-	-	1005	
1225	<0,08	0,03	0,40-0,60	0,03	0,03	0,1	0,2Cu, 0,009N		1006	
1232	<0,13	-	0,30-0,70	0,05	0,05	0,25	0,30Cu, 0,009N		1010	
1265	0,07-0,13	0,30	0,25-0,45	0,03	0,04	-	-	-	1010	Пружини розтягування, деталі годинника
1870	0,94-1,06	0,10-0,35	0,30-0,60	0,030	0,030	-	-	-	1095	
2101	<0,20	0,10-0,50	0,80-1,60	0,050	0,050	0,25	0,30Cu, 0,009N		1016	Деталі машин, механізмів, верстатів і конструкцій низької міцності
1912	<0,14	<0,05	0,90-1,30	0,11	0,24-0,35	-	-	-	1213	Важконавантажені деталі машин, сталь, що легко під-дається обробці різанням
1957	0,32-0,39	0,10-0,40	0,80-1,20	0,060	0,15-0,25	-	-	-	1139	Сталь, що легко піддається обробці різанням та термічній обробці
1973	0,46-0,54	0,10-0,40	0,80-1,20	0,06	0,15-0,25	-	-	-	1144, 1151	Вали, осі, шпинделі, обля-мовування, штифти, штирі і диски великих поперечних перерізів
2128	<0,43	0,10-0,40	1,20-1,80	0,050	0,050	-	-	-	1541	
2130	0,25-0,30	0,15-0,40	1,10-1,30	0,035	0,035	0,10-0,30	0,002B		1526	Деталі в машинобудуванні для обробки тиском та зварювання
2165	<0,24	<0,60	<1,60	<0,06	<0,05	-	-	-	1522	Зубчасті колеса, шестерні, шатуни, з'єднувальні штоки і тяга
2168	<0,28	<0,60	<1,60	<0,06	<0,05	-	-	-	1522	
2234	0,30-0,37	0,15-0,40	0,50-0,80	0,035	0,035	0,90-1,20	-	0,15-0,30	4135	
2244	0,38-0,45	0,15-0,40	0,60-0,90	0,035	0,035	0,90-1,20	-	0,15-0,30	4140	

Продовження табл. Д. І.9.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2233	0,25-0,35	0,15-0,40	0,40-0,90	0,040	0,040	0,80-1,20	-	0,15-0,30	4130	Зубчасті передачі, шарнірні деталі, вали, осі, шпинделі, штифти, штирі, болти, гвинти, шурупи, втулки, вкладиші
2523	0,17-0,23	0,15-0,40	0,70-1,10	0,035	0,030-0,050	0,80-1,20	1,00-1,40	0,08-0,16	4320	Зубчасті колеса, зірочки і подібні деталі для автомобілебудування
2127	0,13-0,19	0,15-0,40	1,00-1,30	0,035	0,030-0,050	0,80-1,10	-	-	5115	Малі зубчасті колеса, вали, осі, шпинделі, штифти, штирі, карданні шарніри
2245	0,38-0,45	0,15-0,40	0,60-0,90	0,035	0,035	0,90-1,20	-	-	5140	Деталі зубчастих передач, поршні, плунжери, колінчасті вали (для холодної висадки, видавлювання і пресування)
2258	0,95-1,10	0,15-0,35	0,25-0,45	0,030	0,025	1,35-1,65	-	-	E52100	Кульки, циліндри, ролики, вали, бігунки, шарніри, куліси, пластини, диски Ø до 30 мм
25006-03	0,17-0,23	0,15-0,40	0,60-0,95	0,035	0,030-0,50	0,35-0,65	0,35-0,75	0,15-0,25	8620	Зубчасті колеса, зірочки, деталі для автомобілебудування

Таблиця Д. І.10.Відповідність іноземних сталей ознакам ДСТ

ДСТ (ГОСТ)	Німеччина (DIN)	Франція (AFNOR)	Велика Британія (BS)	Італія (UNI)	Японія (JIS)	Швеція (SS14)	США (SAE- AISI)
1	2	3	4	5	6	7	8
Сталь конструкційна вуглецева звичайної якості загального призначення							
Ст. 3	1.0116 St 37-3	E 24-3	1501Cr.161-360	Fe360 CFN Fe 37-3	-	1312; 1313	A573Cr.58
БСт. 2	1.0028 USt 34 - 2	A 34-2	-	Fe330B FU	SS34	-	-
Сталь конструкційна вуглецева якісна							
Сталь 10	1.1121 Ck 10	XC 10	045M10	C 10	S10C; S9CK	1365	1010
Сталь 15кл	1.0332 StW22	1C	1449 4 HR	Fe P 11	SPHD	-	A624
Сталь 15	1.1141 Ck 15	XC 18	080M15	C15; C16	S15C;S15CK	1370	1015
Сталь 35	1.1183 Cf 35	XC38H1TS	060A35	C36; C38	S 35 C	1572	1035
Сталь 45	1.1193 Cf 45	XC42H1TS	060A47	C46; C43	S 45 C	1672	1045
Сталь 50	1.1213 Cf 53	XC48H1TS	060A52	C53	S 50 C	1674	1050
Сталь 55	1.0535 C 55	-	070M55	C 55	-	1655	1055
Сталь 60	1.0601 C 60	AF70C55	080A62	C 60	-	-	1060
Сталь 12K	1.0345 H1	A 37 CP	1501Cr.161-360	Fe360 2KW	-	1330	A516Cr.65
Сталь конструкційна низьколегована для зварних конструкцій							
14Г2	1.0481 P295GH	A 48 Cp; AP	1501 Gr.224	Fe510-1 KG;KT	SG 365	-	A516Gr.70
15ГФ	1.0562 P355N	FeE 355 KG N	1501 Gr.225 - 490AL.T20	FeE 355 KG; KW	SM 490 A; B; C; YA;	2106	A 633Gr.C
17ГC, 17Г1C	1.0570 S355J2G3 St 52-3	E 36-3 E 36-4	Fe510 D1 FF 1449 50/35	Fe 510 C FN	SM 490 A; B; C; YA; YB	2132,2133, 2134,2174	-
Сталь конструкційна легована							
15X	1.7015 15Cr	12 C 3	523 M 15	-	SCr 415 (H)	-	5015, 5115
30X	1.7030 28Cr4	-	530 A 30	-	-	-	5130
35X	1.7033 34Cr4	32 C 4	530 A 32	34 Cr 4 (KB)	SCr 430 (H)	-	5132

1	2	3	4	5	6	7	8
30Г	1.1170 28Mn6	20 М 5	150 М 28	С 28 Мп	SCMn 1	-	1330
40Г	1.1157 40Mn4	35 М 5, 40 М 5	150 М 36	-	-	-	1035, 1041
35Г2	1.1167 36Mn5	35 М 5	150 М 36	-	SMn438(H)	2120	1335
40XH	1.5711 40NiCr6	-	-	-	-	-	3140
40XH2MA	1.6511 36CrNiMo4	36 CrNiMo 4	817 М 37	38 NiCrMo 4	-	-	4340
38XГНМ	1.6546 40NiCrMo2-2	40 NCD 2	3111-Type 7	40 NiCrMo 2	SNCM 240	-	8740
40X2H2MA	1.6565 40NiCrMo6	-	817 А 37	-	SNCM 439	-	4340, 9850
38X2H2MA	1.6582 34CrNiMo6	34 CrNiMo 8	816 М 40	35NiCrMo6KB	SNCM 447	2541	4337, 4340
Сталь конструкційна теплостійка							
12XM	1.7335 13CrMo4-5	15 CD 3.5	620-440	14 CrMo 3	SFVA F 12	2216	A182-F 11
15XM	1.7337 16CrMo4-4	15 CD 4.5	-	18CrMo4 5KW	-	2216	A387 Gr.12Cl 2
Сталь конструкційна підшипникова							
ШХ15	1.3505 100Cr6	100 С 6	2 S 135	100 Cr 6	SUJ 2	2258	52100
ШХ10	1.7034 37Cr4	37 Cr 4	31111-3/1	36 CrMn4	SCr 435 H	-	5135
Сталь конструкційна ресорно-пружинна							
60Г	1.1221 Ck 60	XC 60	080A62	С 60	S58C	1678	1060
55C2	1.5026 55Si7	55 S 7	251 А 58	55 Si 7	-	2085, 2090	9255
60C2	1.5027	60Si7	60 S 7	251 А 60	60 Si 7	-	9260
Сталь інструментальна вуглецева							
У8	1.1625 C80W2	-	BW 1B	-	SKC 3	-	W 1
У10	1.1645 C 105 W 2	C105E2U	-	-	SK 3	-	W 110
У13	1.1663 C 125 W	C120E3U	-	C 120KU	SK 2	-	W 112

Сталь інструментальна легована						
XBG	1.2419 105 WCr 6	105 WCr 5	-	107 WCr 5 KU	SKS 2	2140 -
Сталь інструментальна штампова						
X12	1.2080 X210Cr12	X200Cr12	BD 3	X 205 Cr 12 KU	SKD 1	- D 3
4X5MΦC	1.2343 X38CrMoV5-1	X38CrMoV5	BH 11	X37CrMoV 5 1 KU	SKD 6	- H 11
4X5MΦ1C	1.2344 X40CrMoV5-1	X40CrMoV5	BH 13	X40CrMoV 5 1 KU	SKD 61	2242 H 13
3X3M3Φ	1.2365 X32CrMoV3-3	32CrMoV12-28	BH 10	30CrMoV 12 27 KU	-	- H 10
5XB2CΦ	1.2542 45WCrV7	45WCrV8	BS 1	45WCrV 8 KU	-	2710 S 1
3X2B8Φ	1.2581 X30WCrV9-3	X30WCrV9	BH 21	X30WCrV93KU	SKD 5	- H 21
5XHM	1.2713 55NiCrMoV6	55NiCrMoV7	BH 224/5	-	SKT 4	- L 6
Сталь інструментальна швидкорізальна						
P6M5K5	1.3243 S6-52-5	Z 85WDKCV 06-05-05-04-02	BM 35	HS 6-5-2-5	SKH 55	2723 -
P18	1.3355 S 18-0-1	HS 18-0-1	BT 1	HS 18-0-1	SKH 2	2750 T1
Сталі та сплави корозійно - та жаростійкі, жароміцні, зносостійкі						
08X13	1.1400 X7Cr13	Z6C13; Z3C14	103S17	X6Cr13	SUS403; SUS410S	2301 403; 410 S
08X18H11	1.4303 X5CrNi19 11	Z8CN18 12	305S19	X8CrNi1910	SUS305	- 308; 305
08X16H13M2B	1.4580 X10CrNiMoNb 18 10	Z6CNDNb17.12; Z6CNDNb17.12	-	X6CrNiMoNb17 12	-	- 316Ch

Продовження табл. Д. І.10.

1	2	3	4	5	6	7	8
Сталь літа							
20ГСЛ	1.1133 20Mn5	20 М 5	120 М 19	G 22 Mn 3 20 Mn 7	SMnC 420	2132	1022,1518
30ГСЛ	1.1165 30 Mn 5	35 М 5	150 М 28	-	SCMn 2	-	1330
27ХГСНМДТЛ	1.1165 30 Mn 5	35 М 5	120 М 36	-	SMn433 H	-	1036
07X18T9Л	1.4308 G-X6CrNi18 9	Z6CN18.10M	304C15	-	SCS13	-	-
110Г13Л	1.3401 X120Mn12	Z 120 М 12	-	GX 120 Mn 12	SCMnH 1	2183	A 128 (A)

Таблиця Д. І.11. Маркування, хімічний склад і призначення високо марганцевистих сталей за американською класифікацією UNS і SAE-AISI

Номер UNS	Номер SAE-AISI	Хімічний склад, %				Призначення
		C	Mn	P max	S max	
G15130	1513	0,10-0,16	1,10-1,40	0,040	0,050	Оброблені тиском і зварювані машинобудівні деталі
G15220	1522	0,18-0,24	1,10-1,40	0,040	0,050	
G15240	1524	0,19-0,25	1,35-1,65	0,040	0,050	
G15260	1526	0,22-0,29	1,10-1,40	0,040	0,050	
G15270	1527	0,22-0,29	1,20-1,50	0,040	0,050	
G15360	1536	0,30-0,37	1,20-1,50	0,040	0,050	
G15410	1541	0,36-0,44	1,35-1,65	0,040	0,050	Вали, осі, шпинделі, облямовування, штифти, штирі і диски великих поперечних перерізів
G15480	1548	0,44-0,52	1,10-1,40	0,040	0,050	
G15510	1551	0,45-0,56	0,85-1,15	0,040	0,050	
G15520	1552	0,47-0,55	1,20-1,50	0,040	0,050	
G15610	1561	0,55-0,65	0,75-1,05	0,040	0,050	
G15660	1566	0,60-0,71	0,85-1,15	0,040	0,050	

Таблиця Д. І.12. Маркування, хімічний склад і призначення легованих сталей за американською класифікацією UNS і SAE-AISI

Номер UNS	Номер SAE-AISI	Хімічний склад, % (a)										Призначення
		C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Марганцевисті сталі												
G13300	1330	0,28- 0,33	1,6- 1,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	-	-	-	Деталі конструкцій для загального машинобудування	
G13350	1335	0,33- 0,38	1,6- 1,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	-	-	-		
G13400	1340	0,38- 0,43	1,6- 1,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	-	-	-		
Молібденові сталі												
G40230	4023	0,20- 0,25	0,7- 0,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	-	-	-	Труби високого тиску з товстими стінками, невеликі поковки (температура роботи нижче 530 °C)	
G40370	4037	0,35- 0,40	0,7- 0,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	-	0,20- 0,30	-		
G40470	4047	0,45- 0,50	0,7- 0,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	-	0,20- 0,30	-		
G44220	4422	0,20- 0,25	0,7- 0,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	-	0,35- 0,45	-		
G44270	4427	0,24- 0,29	0,7- 0,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	-	0,35- 0,45	-		
Хромисті сталі												
G50401	50B40	0,38- 0,43	0,75- 1,0	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	0,40- 0,60	-	-	Листові ресори, спіральні пружини і торсіони	
G50501	50B50(c)	0,48- 0,53	0,75- 1,0	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	0,40- 0,60	-	-		
G50601	50B60(c)	0,56- 0,64	0,75- 1,0	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	0,40- 0,60	-	-	Зубчасті колеса невеликого розміру, вали, осі, шпинделі, штифти, штирі, карданні шарніри, деталі для контролю	
G51150	5115	0,13- 0,18	0,70- 0,9	0,035	0,040	0,15- 0,35	-	0,70- 0,90	-	-		

Продовження табл. Д. І.12.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
G51350	5135	0,33-0,38	0,60-0,8	0,035	0,040	0,15-0,35	-	0,80-1,05	-	-	Деталі зубчастих передач, поршні, плунжера, колінчасті вали (для холодної обробки тиском)
Хромисті (підшипникові) сталі											
G50986	50100(b)	0,98-1,10	0,25-0,45	0,025	0,025	0,15-0,35	0,40-0,60	-	-	-	Кульки, циліндри, ролики, вали, бігунки, голки, що обертаються, Ø до 10 мм
G51986	51100(b)	0,98-1,10	0,25-0,45	0,025	0,025	0,15-0,35	0,90-1,15	-	-	-	Кульки, циліндри, ролики, вали, бігунки, шарніри, куліси, що обертаються, Ø від 10 до 17 мм
G52986	52100(b)	0,98-1,10	0,25-0,45	0,025	0,025	0,15-0,35	1,30-1,60	-	-	-	Кульки, циліндри, ролики, вали, бігунки, шарніри, куліси, пластини, диски, що обертаються, Ø до 30 мм
Кремніємарганцевисті сталі											
G92540	9254	0,51-0,59	0,60-0,80	0,035	0,040	1,20-1,60	0,60-0,80	-	-	-	Листові ресори, спіральні і тарілчасті пружини
G92600	9260	0,56-0,64	0,75-1,00	0,035	0,040	1,80-2,20	-	-	-	-	Листові ресори (товщиною ≥ 7 мм) для транспортних засобів, спіральні пружини
Хромомолібденові сталі											
G41180	4118	0,18-0,23	0,70-0,90	0,035	0,040	0,15-0,35	0,40-0,60	0,08-0,15	-	-	Деталі зубчастих передач всіх типів, шарнірні деталі, вали, осі, шпинделі, штифти, болти, гвинти, шурупи, втулки, вкладиші, букси, гільзи, з'єднувальні муфти
G4140	4140	0,38-0,43	0,70-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,80-1,10	0,15-0,25	-	-	Зубчасті колеса, шестерні, шатуни, з'єднувальні штоки і тяги
G41610	4161	0,56-0,64	0,75-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,70-0,90	0,25-0,35	-	-	Втулки, вкладиші, букси, гільзи, вали, осі, шпинделі, штифти, штири, деталі для контролю, шарніри, куліси

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Нікель – молибденові сталі											
G46150	4615	0,13-0,18	0,45-0,65	0,035	0,040	0,15-0,25	1,65-2,00	-	0,20-0,30	-	Шестерні, напівосі, сателіти, шарніри
G46200	4620	0,17-0,22	0,45-0,65	0,035	0,040	0,15-0,35	1,65-2,00	-	0,20-0,30	-	
G46260	4626	0,24-0,20	0,45-0,65	0,035	0,040	0,15-0,35	0,70-1,00	-	0,15-0,25	-	
G48150	4815	0,13-0,18	0,40-0,60	0,035	0,040	0,15-0,35	3,25-3,75	-	0,20-0,30	-	
G48170	4817	0,15-0,20	0,40-0,60	0,035	0,040	0,15-0,35	3,25-3,75	-	0,20-0,30	-	
G48200	4820	0,18-0,23	0,50-0,70	0,035	0,040	0,15-0,35	3,25-3,75	-	0,20-0,30	-	
Хромованадієві сталі											
G61180	6118	0,16-0,21	0,50-0,70	0,035	0,040	0,15-0,35	-	0,50-0,70	-	0,10-0,15	Листові ресори, спіральні і тарілчасті пружини, торсіони Ø ≤ 40 мм. Вали, осі, шпинделі великих зубчастих передач, великі зубчасті колеса, шестерні
G61500	6150	0,48-0,53	0,70-0,90	0,035	0,040	0,15-0,35	-	0,80-1,10	-	0,15 min	
Нікель – хромомолібденові сталі											
G43200	4320	0,17-0,22	0,45-0,65	0,035	0,040	0,15-0,35	1,65-2,00	0,40-0,60	0,20-0,30	-	Зубчасті колеса, зірочки й інші деталі для автомобілебудування
G43400	4340	0,38-0,43	0,60-0,80	0,035	0,040	0,15-0,35	1,65-2,00	0,70-0,90	0,20-0,30	-	
G43400	E4340	0,38-0,43	0,65-0,85	0,025	0,040	0,15-0,35	1,65-2,00	0,70-0,90	0,20-0,30	-	
G47180	4718	0,16-0,21	0,70-0,90	-	-	-	0,90-1,20	0,35-0,55	0,30-0,40	-	
G47200	4720	0,17-0,22	0,50-0,70	0,035	0,040	0,15-0,35	0,90-1,20	0,35-0,55	0,15-0,25	-	

Продовження табл. Д. І.12.

G81150	8115	0,13-0,18	0,70-0,90	0,035	0,040	0,15-0,35	0,20-0,40	0,30-0,50	0,08-0,15	Зубчасті колеса, зірочки і інші деталі для автомобілебудування
G81451	81B4 5(c)	0,43-0,48	0,75-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,20-0,40	0,35-0,55	0,08-0,15	
G86150	8615	0,13-0,18	0,70-0,90	0,035	0,040	0,15-0,35	0,4-0,7	0,4-0,6	0,15-0,25	
G86370	8637	0,35-0,40	0,75-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,4-0,7	0,4-0,6	0,15-0,25	
G86660	8660	0,56-0,64	0,70-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,4-0,7	0,4-0,6	0,15-0,25	
G87200	8720	0,18-0,23	0,70-0,90	0,035	0,040	0,15-0,35	0,4-0,7	0,4-0,6	0,20-0,30	Деталі для загального машинобудування, приладів, інструментів, апаратів, агрегатів, двигунів і транспортних засобів,
G87400	8740	0,38-0,43	0,75-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,4-0,7	0,4-0,6	0,20-0,30	
G88220	8822	0,20-0,25	0,75-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,4-0,7	0,4-0,6	0,30-0,40	
G93100	9310 (b)	0,08-0,13	0,45-0,65	0,025	0,025	0,15-0,35	3,00-3,5	1,00-1,40	0,08-0,15	
G94151	94B1 5 (c)	0,13-0,18	0,75-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,30-0,60	0,30-0,50	0,08-0,15	
G94171	94B1 7 (c)	0,15-0,20	0,75-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,30-0,60	0,30-0,50	0,08-0,15	
G94301	94B3 0 (c)	0,28-0,33	0,75-1,00	0,035	0,040	0,15-0,35	0,30-0,60	0,30-0,50	0,08-0,15	

Примітка. а - не вказаний в специфікації вміст деяких хімічних елементів (мала кількість) може бути таким:

Cu < 0,35%; Ni < 0,25; Cr < 0,20; Mo < 0,06%; b - виплавка сталі в електричних печах; c - вміст бору 0,0005 - 0,003%

Таблиця Д. І.13. Маркування, хімічний склад і призначення легованих сталей за американською специфікацією космічних матеріалів (AMS).

Номер ASM	Вид виробів	Хімічний склад, %					Найближчий номер AISI SAE-	Номер UNS
		C	Cr	Ni	Mo	Другі		
6250H	Заготовки, поковки, труби	0,07- 0,13	1,5	3,5	-	-	3310	K44910
6255	Заготовки, поковки, труби (P, DVM)	0,16- 0,22	1,45	-	1,0	1,1Si, 0,08Al	CBS 600	K21940
6256A	Заготовки, поковки, труби (P, DVM)	0,10- 0,16	1,0	3,0	4,5	0,08Al, 0,38V	CBS 1000M	K71350
6260K	Заготовки, поковки, труби (цементация)	0,07- 0,13	1,2	3,2	0,12	-	9310	G93106
6263G	Заготовки, поковки, труби (цементация)	0,11- 0,17	1,2	3,2	0,12	-	9315	-
6530H	Суцільнотягнуті труби	0,28- 0,33	0,55	0,50	0,20	-	8630	G86300
6535G	Суцільнотягнуті труби	0,28- 0,33	0,50	0,55	0,20	-	8630	G86300
6543A	Заготовки, поковки (обробка на твердий розчин)	0,10- 0,14	2,0	10,0	1,0	8,0 Co	-	K91970
6544A	Листи (обробка на твердий розчин, VM)	0,10- 0,14	2,0	10,0	1,0	8,0 Co	-	K92571
6546C	Плити, листи, стрічка (відпал, P, CM)	0,24- 0,30	0,48	8,0	0,48	4,0 Co, 0,09 V	HP 9-4-25	K92571
6550H	Зварні труби	0,28- 0,33	0,55	0,50	0,20	-	8630	G86300

Примітка. P - якість „преміум”; DVM - подвійна дугова плавка; VM - вакуумна плавка; CM - переплав плавкого електрода

Таблиця Д. І.14. Маркування та хімічний склад легированих чавунів за стандартами США (ASTM), Німеччина (DIN) та Великої Британії (BS)

Стандарт	Клас	Тип	Марка	Вміст елементів, мас. час. %									
				C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	
ASTM A532	I	A	Ni-Cr-HC	3.0-3.6	1.3	0.3	0.15	0.8	1.4-4.0	3.3-5.0	1.0	-	
	I	B	Ni-Cr-LC	2.5-3.0	1.3	0.3	0.15	0.8	1.4-4.0	3.3-5.0	1.0	-	
	I	C	Ni-Cr-GB	2.9-3.7	1.3	0.3	0.15	0.8	1.1-1.5	2.7-4.0	1.0	-	
	I	D	Ni-Hi Cr	2.5-3.6	1.3	0.1	0.15	1.0-2.2	7.0-11.0	5.0-7.0	1.0	-	
	II	A	12% Cr	2.4-2.8	0.5-1.5	0.1	0.06	1.0	11.0-14.0	0.5	0.5-1.0	1.2	
	II	B	15% Cr-Mo-LC	2.4-2.8	0.5-1.5	0.1	0.06	1.0	14.0-18.0	0.5	1.0-3.0	1.2	
	II	C	15% Cr-Mo-HC	2.8-3.6	0.5-1.5	0.1	0.06	1.0	14.0-18.0	0.5	2.3-3.5	1.2	
	II	D	20% Cr-Mo-LC	2.0-2.6	0.5-1.5	0.1	0.06	1.0	18.0-23.0	1.5	1.5	1.2	
	II	E	20% Cr-Mo-HC	2.6-3.2	0.5-1.5	0.1	0.06	1.0	18.0-23.0	1.5	1.0-2.0	1.2	
	III	A	25%Cr	2.3-3.0	0.5-1.5	0.1	0.06	1.0	23.0-28.0	1.5	1.5	1.2	
	-	-	-	260NiCr4 2	2.6-2.9	0.3-0.7	0.15	0.15	0.2-0.8	1.4-2.4	3.3-5.0	0.5	-
DIN 1695	-	-	-	3.0-3.6	0.3-0.7	0.15	0.15	0.2-0.8	1.4-2.4	3.3-5.0	0.5	-	
	-	-	-	300CrNiSi9 5 2	2.5-3.5	0.3-0.7	0.15	0.15	1.5-2.2	8.0-10.0	4.5-6.5	0.5	-
	-	-	-	300CrMo15 3	2.3-3.6	0.5-1.0	0.10	0.05	0.2-0.8	14.0-17.0	0.7	1.0-3.0	1.0
	-	-	-	260CrMoNi20 21 2	2.3-2.9	0.5-1.0	0.10	0.05	0.2-0.8	18.0-22.0	0.8-1.2	1.4-2.0	1.0
	-	-	-	260Cr27	2.3-2.9	0.5-1.5	0.10	0.05	0.5-1.5	24.0-28.0	1.2	1.0	-
	-	-	-	300CrMo27 1	3.0-3.5	0.5-1.0	0.10	0.05	0.2-1.0	23.0-28.0	1.2	1.0-2.0	-
	I	A	-	2.4-3.4	0.2-0.8	0.15	0.12	0.5-1.5	2.0	-	-	-	-
	I	C	-	2.4-3.0	0.2-0.8	0.15	0.12	0.5-1.5	2.0	-	-	-	-
	II	A	-	2.7-3.2	0.2-0.8	0.15	0.15	0.3-0.8	1.5-3.5	3.0-5.5	0.5	-	-
	II	C	-	2.4-2.8	0.2-0.8	0.10	0.15	1.5-2.2	8.0-10.0	4.0-6.0	0.5	-	-
	II	E	-	3.2-3.6	0.2-0.8	0.10	0.15	1.5-2.2	8.0-10.0	4.0-6.0	0.5	-	-
BS 4844	III	A	-	1.8-3.0	0.5-1.5	0.10	0.06	1.0	14.0-17.0	2.0	2.5	2.0	2.0
	III	D	-	2.0-2.8	0.5-1.5	0.10	0.10	1.0	22.0-28.0	2.0	1.5	2.0	2.0
	III	G	-	2.7-3.4	0.5-1.5	0.10	0.10	1.0	11.0-13.0	2.0	3.0	2.0	2.0

Таблиця Д. І.15. Хімічний склад і застосування іноземних легованих чавунів

Опис	Вміст елементів, мас. час. %								Лита основа	
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo		Cu
Зносостійкі чавуни										
Низько вуглецеві	2,2-2,8	0,2-0,6	0,15	0,15	1,0-1,6	1,5	1,0	0,5	-	ГП
Високо вуглецеві	2,8-3,6	0,3-2,0	0,3	0,15	0,3-1,0	2,5	3,0	1,0	-	ГП
Ni-Cr	2,5-3,7	1,3	0,3	0,15	0,8	2,7-5,0	1,1-4,0	1,0	-	M+A
Ni- високо Cr	2,5-3,6	1,3	0,1	0,15	1,0-2,2	5-7	7-11	1,0	-	M+A
Cr-Mo	2,5-3,6	0,5-1,5	0,1	0,06	1,0	1,5	11-23	0,5-3,5	1,2	M+A
Високо Cr	2,3-3,0	0,5-1,5	0,1	0,06	1,0	1,5	23-28	1,5	1,2	M
Корозійно – стійкі чавуни										
Високо Si	0,4-1,1	1,5	0,15	0,15	14-17	-	5,0	1,0	0,5	Ф
Високо Cr	1,2-4,0	0,3-1,5	0,15	0,15	0,5-3,0	5,0	12-35	4,0	3,0	M+A
Ni-Cr сірий	3	0,5-1,5	0,08	0,12	1,0-2,8	13,5-36	1,5-6,0	1,0	7,5	A
Ni-Cr кулястий	3	0,7-4,5	0,08	0,12	1,0-3,0	18-36	1,0-5,5	1,0-5,5	1,0	A
Жаростійкі сірі чавуни										
Середнє Si	1,6-2,5	0,4-0,8	0,30	0,10	4,0-7,0	-	-	-	-	Ф
Ni-Cr	1,8-3,0	0,4-1,5	0,15	0,15	1,0-2,8	13,5-36	1,8-6,0	1,0	7,5	A
Ni-Cr- Si	1,8-2,6	0,4-1,0	0,10	0,10	5,0-6,0	13-43	1,8-5,5	1,0	7,5	A
Високо Al	1,3-2,0	0,4-1,0	0,15	0,15	1,3-6,0	-	20-25 Al	-	-	Ф
Жаростійкі кулясті чавуни										
Середнє Si	2,8-3,8	0,2-0,6	0,08	0,12	2,5-6,0	1,5	-	2,0	-	Ф
Ni-Cr	3,0	0,7-2,4	0,08	0,12	1,8-5,5	18-36	1,8-3,5	1,0	-	A
Жаростійкі білі чавуни										
Феритні	1-2,5	0,3-1,5	-	-	0,5-2,5	-	30-35	-	-	Ф
Аустенітні	1-2,0	0,3-1,5	-	-	0,5-2,5	10-15	15-30	-	-	A

ГП- грубий перліт; М-маргенсит; А-аустеніт; Ф – ферит

Таблиця Д. І.16. Хімічний склад високоміцних низьколегованих сталей (HSLA) виробництва США за класифікацією SAE

Номер SAE (b)	Хімічний склад, % (a)		
	C _{max}	Mn _{max}	P _{max}
942X	0,21	1,35	0,04
945X	0,22	1,35	0,04
950X	0,23	1,35	0,04
955X	0,25	1,35	0,04
960X	0,26	1,45	0,04
965X	0,26	1,45	0,04
970X	0,26	1,65	0,04
980X	0,26	1,65	0,04

a – максимальний вміст S < 0,05 %, Si < 0,90 %;

b – друга та третя цифри номера показують мінімальну межу текучості в ksi (1ksi= 6,875 МПа).

Буква X указує, що сталь містить Nb, V, N та інші елементи.

Таблиця Д. І.17. Маркування та хімічний склад іноземних мідних сплавів

Марка	Вміст елементів, мас. час. %								
	Cu	Sn	Zn	Pb	Al	Ni	Fe	Mn	Sb
Олов'яні бронзи									
Стандарт DIN 1705 (Німеччина)									
G-SnBz14	85-87	13-15	0.5	1	-	1	0.2	-	0.25
G-SnBz12	87-89	11-13	0.5	1	-	1	0.2	-	0.25
G-SnBz10	89-91	9-11	0.5	1	-	1	0.2	-	0.25
Rg10	87-89	9-11	1-3	1.5	-	1	0.3	-	0.35
Rg7	83-85	6-8	3-5	5-7	-	2	0.3	-	0.35
Rg5	84-86	4-6	4-6	4-6	-	2	0.3	-	0.35
Стандарт BS 1400 (Велика Британія)									
G1-C 88/10/4	решта	9,5-10,5	1.5-2,5	1,5	0,01	1,0	-	-	-
G2-C 88/8/4	решта	7,5-8,5	3.5-4,5	1,5	0,01	1,0	-	-	-
G3-C	решта	6,5-7,5	1.5-3,0	0,1-0,5	0,01	5-6	-	0.2	-
LG2-C 85/5/5/5	решта	4-6	4-6	4-6	0,01	2,0	-	-	-
LG3-C 86/7/5/2	решта	6-8	3-5	1-3	0,01	2,0	-	-	-
LG4-C 88/7/3/3	решта	6.5-7.5	1.5-3	2.5-4.0	0,01	2,0	-	-	-
LB1-C76/9/0/15	решта	8-10	1	13-17	0,01	2,0	-	-	-
LB5-C75/5/0/20	решта	4-6	1	18-23	0,01	2,0	0.15	-	-
Стандарт ASTM B143 (США)									
1A (88-10-2)	86-89	9-11	1-3	0,3	-	1,0	0.15	-	-
1B (88-8-4)	86-89	7.5-9.0	3-5	0,3	-	1,0	0.15	-	-
2A	86-90	5.5-6.5	3-5	1-2	-	1,0	0.25	-	-
2B	85-89	7.5-9.0	2.5-5.0	1,0	-	1,0	0.25	-	-
Стандарт ASTM B144 (США)									
3A (88-10-10)	78-82	9-11	≤0.75	8-11	-	≤0.75	0.15	-	0.55
3B (83-7-7-3)	81-85	6.3-7.5	2-4	6-8	-	≤0.5	0.2	-	0.35
3C (85-5-9-1)	83-86	4.5-6.0	≤2	8-10	-	≤0.5	0.2	-	0.3
3D (78-7-15)	75-79	6.3-7.5	≤0.75	13-16	-	≤0.75	0.15	-	0.75
3E (70-5-25)	68.5-73.5	4.5-6.0	≤0.4	22-25	-	≤0.75	0.15	-	0.75

Марка	Вміст елементів, мас. час. %								
	Cu	Sn	Zn	Pb	Al	Ni	Fe	Mn	Sb
Стандарт ASTM B145 (США)									
4A (85-5-5-5)	84-86	4-6	4-6	4-6	-	≤1	0.3	-	-
4B (83-4-6-7)	82-84	3.3-4.3	5-8	5-7	-	≤1	0.3	-	-
5A (81-3-7-9)	78-82	2.3-3.5	7-10	6-8	-	≤1	0.4	-	-
5B (76-3-6-15)	75-77	2-3	12-17	5.3-6.8	-	≤1	0.4	-	-
Свинцеві та свинцевоолов'яні бронзи									
Стандарт DIN 1716 (Німеччина)									
G-PbBz25	69-77	3	3	22-28	-	2.5	0.7	-	0.5
G-SnPbBz5	84-87	9-11	1	4-6	-	1.5	0.3	-	0.4
G-SnPbBz10	78-82	9-11	1	8-11	-	1.5	0.3	-	0.05
G-SnPbBz20	69-77	4-6	3	18-23	-	2.5	0.3	-	0.05
Алюмінієві бронзи									
Стандарт DIN 1714 (Німеччина)									
G-AlBz9	88-92	0.3	0.5	0.3	8-11	1.0	1.2	0.5	-
G-FeAlBzF50	83-90	0.3	0.5	0.2	9-11	2.5	2-4	1.0	-
G-NiAlBzF50	78-82	0.3	0.5	0.2	8-10	4-7	4-6	-	-
Стандарт ASTM B148 (США)									
9A	≥ 86	-	-	-	8.5-9.5	2.5	2.5-4.0	-	-
9B	≥ 86	-	-	-	9-11	-	0.75-1.5	-	-
9C	≥ 83	-	-	-	10-11.5	≤2.5	3.0-5.0	≤0.5	-
9D	≥ 78	-	-	-	10-11.5	3-5.5	3.0-5.0	≤3.5	-
Латуні									
Стандарт DIN 1709 (Німеччина)									
G-MS65	63-67	1	-	1-3	0.1	0.5	0.8	0.2	0.1
Стандарт BS 1400 (Велика Британія)									
SC B1-C	70-80	1-3.5	-	2-5	0.01	1	0.75	-	-
HT B3-C	≥ 55	≤0.2	-	≤0.2	3-6	1.0	1-2.5	≤4	-

Марка	Вміст елементів, мас. час. %									
	Cu	Sn	Zn	Pb	Al	Ni	Fe	Mn	Sb	
Стандарт ASTM B146 (США)										
6A	70-74	0.75-2.0	-	1.5-3.8	-	-	≤0.6	-	-	-
6B	65-70	≤1.5	-	1.5-3.8	≤0.3	-	≤0.8	-	-	-
6C	60-65	0.5-1.5	-	0.8-1.7	≤0.3	-	≤0.8	-	-	-
Стандарт ASTM B147 (США)										
7A	56-62	≤1.5	-	0.5-1.5	≤1.5	-	≤2	≤1.5	-	-
8A	55-60	≤1.0	-	≤0.4	0.5-1.5	≤0.5	2	≤1.5	-	-
8B	60-68	≤0.2	-	≤0.2	3-7.5	-	2-4	2.5-5	-	-
Стандарт ASTM B149 (США)										
10A	53-58	1.5-3.0	-	5-11	-	11-14	≤1.5	≤0.5	-	-
11B	64-67	4.0-5.5	-	1-2.5	-	24-27	≤1.5	≤1.0	-	-

Таблиця Д. І.18. Маркування та хімічний склад іноземних алюмінієвих сплавів

Aluminum Association (AA)	UNS	ISO №209	Вміст елементів, мас. час. %							
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al min
Деформовані сплави										
1050	A91050	Al99.5	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	-	0.05	99.5
1100	A91100	Al99.0Cu	0.95(Si+Fe)		0.05-0.20	0.05	-	-	0.10	99.0
1200	A91200	Al99.0	1.00(Si+Fe)		0.05-0.10	0.05	0.05	-	0.10	99.0
1230	A91230	Al99.3	0.70(Si+Fe)		0.10	0.05	0.05	-	0.10	99.3
1350	A91350	E-Al99.5	0.1	0.40	0.05	0.01	-	0.01	0.05	99.5
2011	A92011	AlCu6BiPb	0.4	0.70	5-6	-	-	-	0.30	решта
2117	A92117	AlCu2.5Mg	0.2-0.8	0.70	3.5-4.5	0.4-1.0	0.4-1.0	0.10	0.25	решта
2214	A92214	AlCu4SiMg	0.5-1.2	0.30	3.9-5.0	0.4-1.2	0.2-0.8	0.10	0.25	решта
3003	A93003	AlMn1Cu	0.60	0.70	0.05-0.20	1.0-1.5	-	-	0.30	решта
3105	A93105	AlMn0.5Mg0.5	0.60	0.70	0.30	0.3-0.8	0.2-0.8	0.20	0.40	решта
4043	A94043	AlSi5	4.5-6.0	0.80	0.30	0.5	0.5	-	0.10	решта
4047	A94047	AlSi12	11-13	0.80	0.30	0.15	0.1	-	0.20	решта
5005	A95005	AlMg1	0.30	0.70	0.20	0.20	0.5-1.1	0.10	0.25	решта
5051	A95051	AlMg2	0.40	0.70	0.25	0.20	1.7-2.2	0.10	0.25	решта
5183	A95183	AlMg4.5Mn	0.40-0.70	0.40	0.10	0.50-1.0	4.3-5.2	0.05-0.25	0.25	решта
5356	A95356	AlMg5Cr	0.25	0.40	0.10	0.50-0.20	4.5-5.5	0.05-0.25	0.25	решта
5451	A95154	AlMg3.5	0.25	0.40	0.10	0.1	1.8-2.4	0.15-0.35	0.10	решта
5554	A95554	AlMg3Mn(A)	0.25	0.40	0.10	0.5-1.0	2.4-3.0	0.05-0.20	0.25	решта
5754	A95754	AlMg3	0.40	0.40	0.10	0.5	2.6-3.6	0.30	0.25	решта
6003	A96803	AlMg1Si	0.35-1.00	0.60	0.10	0.80	0.80-1.50	0.35	0.20	решта
6101	A96101	E-AlMgSi	0.30-0.70	0.50	0.10	0.03	0.35-0.80	0.03	0.25	решта
7075	A97075	Al1Zn5.5MgCu	0.40	0.50	1.2-2.0	0.30	2.10-2.90	0.18-0.28	5.1-6.1	решта
8280	A98280	-	1.0-2.0	0.7	0.7-1.3	0.10	-	-	0.05	решта

Продовження табл. Д. І.18.

AA	UNS	ISO №209	Вміст елементів, мас. час. %							
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al min
Ливарні сплави										
100.1	A01001	Al99.0	0.15	0.6-0.8	0.10	-	-	-	0.05	99.0
160.1	A01601	Al99.8	0.10	0.25	-	-	-	-	0.05	99.6
204.0	A02040	AlCu4MgTi	0.20	0.35	4.2-5.0	0.10	0.15-0.35	-	0.10	решта
242.0	A02420	AlCu4Ni2Mg2	0.70	1.00	3.5-4.5	0.35	1.2-1.8	0.25	0.35	решта
319.0	A03190	AlSi5Cu3	5.5-6.5	1.00	3.0-4.0	0.50	0.10	-	1.0	решта
355.0	A03550	AlSi5Cu1Mg	4.5-5.5	0.60	1.0-1.5	0.50	0.40-0.60	0.25	0.10	решта
356.0	A03560	AlSi7Mg	6.5-7.5	0.60	0.25	0.35	0.20-0.45	-	0.35	решта
360.0	A03600	AlSi10Mg	9.0-10.0	2.00	0.6	0.35	0.40-0.60	-	0.50	решта
380.0	A03800	AlSi8Cu3Fe	7.5-9.5	1.30	3.0-4.0	0.50	0.10	-	3.0	решта
413.0	A04130	AlSi12CuFe	11.0-13.0	2.0	1.0	0.35	0.10	-	0.50	решта
514.0	A05140	AlMg3	0.35	0.5	0.15	0.35	3.5-4.5	-	0.15	решта
520.0	A05200	AlMg10	0.25	0.30	0.25	0.15	9.5-10.6	-	0.15	решта
707.1	A07071	-	0.20	0.60	0.20	0.40-0.60	1.9-2.4	0.20-0.40	4.0-4.5	решта
710.0	A07100	-	0.15	0.50	0.35-0.65	0.05	0.6-0.8	-	6.0-7.0	решта
772.2	A07722	-	0.10	0.10	0.10	0.10	0.65-0.80	0.06-0.20	6.0-7.0	решта
850.0	A08500	-	0.70	0.70	0.70-1.3	0.10	0.10	-	-	решта
852.1	A08521	-	0.40	0.50	1.70-2.3	0.10	0.7-0.9	Ni=0.9-1.5; Sn=5.5-7.0	-	решта
853.0	A08530	-	5.5-6.5	0.70	3.0-4.0	0.5	-	Sn=5.5-7.0	-	решта
853.2	A08532	-	5.5-6.5	0.50	3.0-4.0	0.10	-	Sn=5.5-7.0	-	решта

Таблиця Д. І.19. Маркування та хімічний склад магнієвих сплавів США

Марка	Вміст елементів, мас. час. %					σ _в , МПа	σ _т , МПа	δ, %	HRB
	Al	Mn	Th	Zn	Zr				
Ливарні сплави									
AZ63A-T6	6.0	0.15	-	3.0	-	275	130	5	73
HK31A-T6			3.3		0.7	220	105	8	55
HZ32A-T5			3.3	2.1	0.7	185	90	4	57
QH21A-T6			1.0		0.7	275	205	4	-
ZC63A-T6		0.25-0.75		6.0		210	125	4	55-65
ZH62A-T5			1.8	5.7	0.7	240	170	4	70
AS41A-F	4.3	0.35				220	150	4	-
AZ91A-F	9.0	0.13		0.7		230	150	3	63
Деформовані сплави									
AZ10A-F	1.2	0.2		0.4		240	145	10	-
AZ80A-T5	8.5			0.5		380	275	7	82
HM31A-F		1.2	3.0			290	230	10	-
M1A-F		1.2				255	180	12	44
ZC71-F		0.5-1.0		6.5		360	340	5	70-80
ZK21A-F				2.3	0.45	260	195	4	-
AZ31B-H24	3.0			1.0		290	220	15	73
HK31A-H24			3.0		0.6	255	200	9	68

Таблиця Д. 1.21. Маркування та хімічний склад титанових сплавів США

Марка	UNS	Вміст елементів, мас. час. %									
		Al	Sn	Zr	Mo	Інші	N	C	H	Fe	O
α + β сплав											
Ti-6Al-4V	R56400	6	-	-	-	4V	0.05	0.10	-	0.3	0.2
α сплави											
Ti-5Al-2.5Sn	R54520	4.0-6.0	2.0-3.0	-	-	-	0.05	0.08	0.02	0.5	0.2
-5Al-2.5Sn-ELI	R54521	4.5-5.75	2.0-3.0	-	-	-	0.035	0.05	0.013	0.25	0.12
β сплави											
Ti-13V-11Cr-3Al	R58010	2.5-3.5	-	-	-	12.5-4.5V 10-12Cr	0.05	0.05	0.025	0.35	0.17
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	R58820	2.6-3.4	-	-	-	7.5-8.5 7.5-8.5V	0.05	0.05	0.015	1.6-2.4	0.15
Ti-10V-2Fe-3Al	-	2.5-3.5	-	-	-	- 9.25-1.75V	0.05	0.05	0.015	1.6-2.5	0.13
Ti-15-3	-	2.5-3.5	2.5-3.5	-	-	- 14-16V; 2.5-3.5Cr	0.03	0.03	0.015	0.30	0.13
Ti-17	-	4.5-5.5	1.6-2.4	1.6-2.4	3.5-4.5	3.5-4.5Cr	0.05	0.05	0.013	0.25	0.08-0.13

Додаток II. Режими термічної обробки сплавів

Таблиця Д.ІІ.1. Режими термічної обробки конструкційної литої сталі

Марка сталі	Нормалізація та відпуск		Гартування та відпуск	
	Нормалізація	Відпуск	Гартування	Відпуск
температура, °C				
15Л	910-930	670-690	-	-
20Л	880-900	630-650	-	-
25Л	880-900	610-630	870-890	610-630
30Л	880-900	610-630	860-880	610-630
35Л	860-880	600-630	860-880	600-630
40Л	860-880	600-630	860-880	600-630
45Л	860-880	600-630	860-880	600-630
50Л	860-880	600-630	860-880	600-630
20ГЛ	880-900	600-650	870-890	620-650
35ГЛ	880-900	600-650	850-860	600-650
20ГСЛ	870-890	570-600	-	-
30ГСЛ	870-890	570-600	920-950	570-650
20ГФЛ	930-970	600-650	-	-
20ФЛ	920-960	600-650	-	-
30ХГСФЛ	900-930	600-650	900-920	630-670
45ФЛ	880-920	600-650	880-920	600-650
32Х06Л	-	-	890-910	620-660
40ХЛ	-	-	850-870	600-650
20ХМЛ	880-890	600-650	-	-
20ХМФЛ	890-910	710-740	-	-
20ГНМФЛ	910-930	600-650	910-930	640-660
35ХМЛ	860-880	600-650	860-870	600-650
30ХНМЛ	860-880	600-650	860-870	600-650

Продовження табл. Д. II.1

35ХГСЛ	870-890	570-600	870-880	630-670
35НГМЛ	-	-	860-880	600-650
20ДХЛ	880-890	560-600	880-890	560-600
08ГДНФЛ	920-950	590-650	-	-
13ХНДФЛ	900-920	530-560	-	-
12ДН2ФЛ	940-950	-	890-910	560-600
12ДХНМФЛ	890-910	520-630	890-910	520-630
23ХГС2МФЛ	1000-1040	720-740	1000-1020	180-220
12Х7Г3СЛ	940-960	650-720	880-900	200-250
25Х2ГНМФЛ	900-950	650-700	880-950	260-300
27Х5ГСМЛ	970-990	700-720	980-1000	200-220
30Х3С3ГМЛ	970-990	700-720	980-1000	200-220
15ГЛ	900-920	550-650	-	-
30ГЛ	860-890	550-650	840-860	570-610
45ГЛ	870-890	570-600	840-860	600-650
70ГЛ	790-820	580-650	-	-
55СЛ	840-880	650-720	820-850	650-720
40Г1,5ФЛ	-	-	860-870	640-660
15ХЛ	900-930	550-650	-	-
30ХЛ	900-920	550-650	890-910	620-660
35ХГЛ	850-880	550-650	840-860	500-680
50ХГЛ	820-850	620-650	830-850	620-650
60ХГЛ	850-890	630-680	-	-
70Х2ГЛ	820-860	630-680	-	-
35ХГФЛ	850-890	700-740	840-880	700-740
40ХФЛ	870-890	500-520	870-890	500-520
30ХМЛ	850-890	550-650	840-870	530-670

Продовження табл. Д. II.1

40ХМЛ	850-880	550-650	830-860	530-670
40ХНЛ	860-900	550-650	830-870	550-650
40ХН2Л	860-900	550-650	830-870	550-650
30ХГ1,5МФРЛ	910-960	-	870-890	220-280
40ГТЛ	870-920	620-660	680-880	620-660
75ХНМФЛ	840-870	630-670	-	-
20ГНМЮЛ	880-920	600-700	-	-

Таблиця Д.П.2. Режими термічної обробки легованої литої сталі з спеціальними властивостями

Клас сталі	Марка сталі	Відпал	Нормалізація	Відпуск на повітрі, °C	Гартування	Середовище охолодження	Відпуск на повітрі, °C
Мартенситний	20X5МЛ	940-960	940-960	-	-	-	680-720
	20X8ВЛ	940-960	940-960	-	-	-	680-720
	20X13Л	940-960	940-960	-	1040-1060	олива або повітря	740-760
	08X14НДЛ	-	-	-	1000-1200	повітря	660-700
	09X16Н4БЛ	-	1040-1060	600-620	950-1050	олива або повітря	290-310 або 600-620
	09X17НЗСЛ	660-670	-	-	1040-1060	олива	300-350
	10X12НДЛ	-	940-960	-	950-1050	30 °C/год	650-680
	20X12ВНМФЛ	710-730	1050-1100	710-730	-	-	-
	85X4М5Ф2В6Л (Р6М5Л)	860-880	-	-	-	-	-
	90X4М4Ф2В6Л (Р6М4Ф2Л)	860-880	-	-	-	-	-
Мартенсито-феритний	15X13Л	940-960	-	-	1040-1060	вода, олива або повітря	740-760
	15X14НЛ	-	930-950	680-740	-	-	-
	08X12Н4ГСМЛ	-	950-1050	570-620	-	-	-
Феритний	15X25ТЛ	Без термічної обробки					
Аустеніто-мартенситний	08X15Н4ДМЛ	-	-	-	1030-1050	повітря	600-620
	08X14Н7МЛ	-	-	-	1090-1110	повітря	250-350
	14X18Н4Г4Л	-	-	-	1020-1070	вода	-

Продовження табл. Д. II.2.

Клас сталі	Марка сталі	Відпал	Нормалізація	Відпуск на повітрі	Гартування	Середовище охолодження	Відпуск на повітрі, °C
		температура, °C					
Аустеніто-феритний	12X25H5TMФЛ	-	-	-	1140-1160	до 970-990 °C з піччю потім в оліві	-
	35X23H7CЛ	Без термічної обробки					
	40X24H12CЛ	-	-	-	1040-1060	вода, олива або повітря	-
	20X20H14C2Л	-	1100-1150	-	-	-	-
	6X18H12C4TЮЛ	-	-	-	1150-1200	повітря	-
	10X18H3Г3Д2Л	-	1070-1100	790-810	-	-	-
	12X21H5Г2CЛ	-	-	-	1050-1100	вода або повітря	-
	12X21H5Г2CTЛ	-	-	-	1050-1100	вода або повітря	-
	12X21H5Г2CM2Л	-	-	-	1050-1100	вода або повітря	-
	12X19H7Г2CAЛ	-	-	-	1050-1100	вода або повітря	-
	12X21H5Г2CAЛ	-	-	-	1050-1100	вода або повітря	-
	07X18H10Г2C2M2Л	-	-	-	1050-1100	вода або повітря	-
	15X18H10Г2C2M2Л	-	-	-	1050-1100	вода або повітря	-
	15X18H10Г2C2M2ТЛ	-	-	-	1050-1100	вода або повітря	-

Клас сталі	Марка сталі	Відпал	Нормалізація	Відпуск на повітрі		Гартування	Середовище охолодження	Відпуск на повітрі, °С
				температура, °С				
Аустенітний	10X18N9Л	-	-	-	-	1050-1100	вода, олива або повітря	-
	07X17N16ТЛ	-	-	-	-	1050-1100	вода	-
	12X18N9ТЛ	-	-	-	-	1050-1100	вода, олива або повітря	-
	10X18N11БЛ	-	-	-	-	1100-1150	вода	-
	12X18N12M3ТЛ	-	-	-	-	1100-1150	вода	-
	55X18Г14С2ТЛ	Без термічної обробки						
	15X23N18Л	-	-	-	-	1050-1100	вода	-
	20X25N19С2Л	-	-	-	-	1090-1110	вода, олива або повітря	-
	18X25N19СЛ	-	-	-	-	1090-1110	вода, олива або повітря	-
	45X17Г13N3ЮЛ	Без термічної обробки						
	15X18N22B6M2РЛ	-	-	-	-	-	-	790-810
	08X17N34B5T3Ю2РЛ	-	-	-	-	1140-1160	повітря	740-760
	20X21H46B8РЛ	-	-	-	-	-	-	890-910
	35X18N24C2Л	-	-	-	-	1140-1160	вода	-
	31X19N9MBБТЛ	-	-	-	-	1150-1180	вода	700-800
	12X18N12БЛ	-	-	-	-	1170-1190	повітря	740-810
	110Г13Х2БРЛ	-	-	-	-	1050-1100	вода	-
	110Г13ФТЛ	-	-	-	-	1050-1100	вода	-
	130Г14ХМФАЛ	-	-	-	-	1120-1150	вода	-
	120Г10ФЛ	-	-	-	-	1050-1100	вода	-
	110Г13Л	-	-	-	-	1050-1100	вода	-

Таблиця Д.П.3. Режими термічної обробки та механічні властивості холодостійкої та зносостійкої литої сталі

Марка сталі	Режими термічної обробки				Механічні властивості						
	Температура (t) нормалізації, °C	Гартування		Відпуск	σ _т	σ _в	δ	ψ	КCU ⁶⁰ , кДж/м ²		
		t, °C	Середовище охолодження							МПа	%
08Г2ДНФЛ 12ХГФЛ 14Х2ГМРЛ	920-950	-	-	590-630	400	500	20	45	4,0		
	930-950	-	-	-	340	470	20	35	3,0		
	-	920-930	вода	630-650	600	700	14	25	5,0		
20ГЛ	920-940	-	-	-	300	500	20	35	3,0		
	-	920-940	вода	600-620	400	550	20	35	3,0		
	940-960	-	-	-	320	520	20	35	3,0		
20ФТЛ	-	930-950	вода	600-650	450	570	15	30	3,0		
	900-920	-	-	630-650	320	500	18	30	3,0		
	-	900-920	вода	650-670	450	600	14	25	3,0		
25Х2НМЛ	-	860-880	вода	580-600	700	800	12	25	3,0		
27ХН2МФЛ	-	880-920	вода	570-590	800	1000	10	22	3,0		
27ХГСНМДТЛ	910-930	-	-	590-610	650	800	12	20	5,0		
	-	910-930	вода	640-660	700	850	12	25	5,0		
	-	910-930	вода	200-220	1150	1400	8	12	4,0		
30ГЛ	-	920-950	вода	600-650	490	660	10	20	3,0		
	890-910	-	-	640-660	600	700	12	40	3,5		
	-	870-890	вода	640-660	650	750	15	40	3,5		
30ХГ2СТЛ	-	870-890	вода	200-220	1300	1600	4	15	3,0		
	-	920-950	вода	600-650	550	660	10	20	3,0		
	900-920	-	-	640-670	420	630	12	20	2,5		
35ХМФЛ	-	890-910	вода	650-670	550	700	12	25	3,0		
35ХМЛ	-	890-910	вода	620-640	600	700	10	18	3,0		
110Г13Л	-	1050-1100	вода	-	400	800	25	35	-		
110Г13ХБРЛ	-	1050-1100	вода	-	480	750	20	30	-		

Таблиця Д.П.4. Режими термічної обробки та механічні властивості тонколистової (до 3,9 мм) легованої сталі

Марка сталі	Режими термічної обробки			Механічні властивості	
	Гартування		Відпуск	σ_b , МПа	δ , %
	t , °C	Середовище охолодження			
25ХГСА	880	олива	500-570	вода або олива	10
30ХГСА	880	олива	500-570	олива	10
30ХГСН2А	900	олива	200-300	повітря	-
12Х2НМФА	910	олива	450-550	повітря	-
12Х2НВФА	910	олива	450-550	повітря	-
12Х2НМ1ФА	910	повітря	500-550	повітря	11
12Х2НВМФА	910	повітря	500-550	повітря	11
19Х2НМФА	925	олива	550-570	повітря	9
19Х2НВФА	925	олива	550-570	повітря	9
21Х2НМФА	925	олива	550-570	повітря	9
21Х2НВФА	925	олива	550-570	повітря	9
23Х2НМФА	920	олива	450-550	повітря або олива	-
23Х2НВФА	920	олива	450-550	повітря або олива	-

Таблиця Д.ІІ.5. Режими термічної обробки та механічні властивості ресорно-пружної сталі

Марка сталі	Режими термічної обробки		Механічні властивості				
	Гартування		Відпуск	σ_T	σ_B	δ	ψ
	$t, ^\circ\text{C}$	Середовище охолодження					
65	830	олива	$t, ^\circ\text{C}$	785	980	10	35
70	830	олива	470	835	1030	9	30
75	820	олива	470	885	1080	9	30
80	820	олива	470	930	1130	8	30
85	820	олива	470	980	1080	8	30
60Г	830	олива	470	785	980	8	30
65Г	830	олива	470	785	980	8	30
70Г	830	олива	470	835	1030	7	25
55С2	870	олива	470	1175	1270	6	30
55С2А	870	олива	470	1175	1270	6	30
60С2	870	олива	470	1175	1270	6	25
70С3А	850	олива	470	1470	1670	6	25
60С2Г	870	олива	470	1325	1470	6	25
50ХГ	850	олива	470	1175	1270	7	35
50ХГА	850	олива	470	1175	1270	7	35
55ХГР	850	олива	470	1175	1270	7	35
60С2А	870	олива	420	1375	1570	6	20
50ХФА	850	олива	470	1080	1270	8	35
50ХГФА	850	олива	470	1325	1420	6	35
55С2ГФ	870	олива	470	1375	1570	6	25
60С2ХА	870	олива	470	1325	1470	6	25
60С2ХФА	870	олива	470	1470	1670	6	25
60С2ВА	850	олива	420	1665	1860	5	20
60С2Н2А	870	олива	470	1325	1470	8	30

Таблиця Д.П.6. Оптимальні температури та середовищі гартування інструментальної легованої сталі

Марка сталі	Гартування		Твердість (HRC), не менш
	Температура, °C	Середовище	
13X	780-810	вода	64
8XФ	800-820	вода	58
	830-860	олива	58
	810-830	вода	58
	850-880	олива	60
9XФ	820-840	вода	60
X	840-860	олива	62
6XC	840-860	олива	56
9Г2Ф	780-800	олива	60
6XBГ	850-900	олива	57
B2Ф	800-850	вода	62
4XC	880-900	олива	47
XBГ	830-850	олива	62
6XB2C	860-900	олива	57
5XB2CФ	860-900	олива	55
6X3MФC	980-1020	олива	56
7XГ2BMФ	840-880	повітря	58
9X5BФ	950-1000	олива	58
8X6HФТ	950-1000	олива	58
6X4M2ФC	1050-1070	олива	59
X6BФ	980-1000	олива	61

8X4B2MΦC2	1060–1090	олива	60
11X4B2MΦ3C2	1000-1030	олива	62
6X6B3MΦC	1055-1075	олива	60
X12	950-1000	олива	60
X12MΦ	950–1000	олива	60
X12Φ1	1050–1100	олива	60
X12BMΦ	1020–1040	олива	60
5XHM	830-860	олива	56
5XHB	840-860	олива	56
5XHBC	860–880	олива	56
7X3	850–880	олива	54
8X3	850–880	олива	55
4XMΦC	920–930	олива	55
5X2MHΦ	960-980	олива	56
4X3BMΦ	1040-1060	олива	52
3X3M3Φ	1030–1050	олива	47
4X5MΦC	1000–1020	олива	50
4X4BMΦC	1050–1070	олива	55
4X5MΦ1C	1020-1040	олива	50
4X5B2ΦC	1030–1050	олива або повітря	50
4X2B5MΦ	1060-1080	олива	50
5X3B3MΦC	1120–1140	олива	53
05X12H6/д2MΦCГГ	990–1020	олива або повітря	27

Таблиця Д.П.7. Режими попередній термічної обробки та властивості штампових сталей

Марка сталі	Ізотермічний відпал				Відпал з безперервним охолодженням		Відпуск	
	Температура нагріву, °C	Температура витримки, °C	Твердість, HB	Температура нагріву, °C	Твердість, HB	Температура нагріву, °C	Твердість, HB	
5XHM	760-790	650-660	197-229	760-790	197-241	680-700	207-241	
4X5MΦC	840-860	670-690	197-241	840-860	229-241	760-780	241-255	
3X3M3Φ	860-880	660-680	197-229	860-880	229-241	760-780	255	
X12MΦ	860-880	700-720	197-230	790-820	229-241	780-800	241-253	

Таблиця Д.П.8. Режими кінцевої термічної обробки та властивості штампових сталей

Марка сталі	Гартування			Відпуск	
	Температура підігріву, °C	Температура нагріву, °C	Твердість, HRC	Температура нагріву, °C	Твердість, HRC
5XHM	700-750	840-850	56-60	500-550	38-41
4X5MΦC	700-750	1030-1050	47-50	580-600	47-48
3X3M3Φ	700-750	1000-1020	50-52	530-560	47-49
X12MΦ	650-700	1000-1030	63-65	190-210	60-62

Таблиця Д.П.9. Режими термічної обробки (відпалу) магнітне м'яких сталей

Марка сталі	Вакуум, Па	Температура (t) та швидкість нагрівання (V_n)		Витримка, год	Температура (t) та швидкість охолодження (V_{ox})	
		t, °C	V_n , °C/год		t, °C	V_{ox} , °C/год
45Н	0,133	1125	< 500	3-6	> 600 < 600	< 200 > 400
50Н				3-6		
79НМ				3-6		
50НП				1		
34НKMП	0,133	1125	< 500	1-3	> 600 < 600	< 200 не нормується
35НKXCP						
40НKMP						
68НMP						
50НХС	0,133	1125	< 500	3-6	> 400 < 400	< 200 > 400
80НХС						
81НМА	0,0133	1100	-	3	> 600 < 600	< 200 > 400
83НФ	0,0133	1100	-	3	> 600 < 600	< 200 < 150
79НMP	0,0133	960	< 300	2	> 150	< 200
77НMДП						
47НK	0,133	1100	< 500	3	> 600 < 600	< 200 не нормується
64Н						
79НЗМ						
68НМ						
40НKM						

Продовження табл. Д. II.9

47HK	0,133	550-600	-	0,5-1	> 350	30-50
64H	0,133	550-600	-	0,5-1	> 500 380-500	50 10
16X	0,0133	1175	-	4-6	> 700 < 700	< 100 > 200
36KHM	0,133	1100	-	10	> 700 < 700	< 100 > 200
49K2ΦA	0,133	820	< 500	3-6	> 400	100
49K2Φ	0,133	820	< 500	3-6	> 400	100

Таблиця Д.П.10. Режими термічної обробки сплавів з низьким коефіцієнтом лінійного розширення

Марка сплаву	Температура гартування або відпалу, °C	Середовище нагрівання та витримки, год	Витримка, год	Середовище охолодження	Температура відпуску, °C	Швидкість охолодження, °C/год
Гартування						
36Н, 32НКД	840	-	-	вода	315	з піччю
Відпал						
30НКД, 29НК, 38НКД, 33НК, 47НХР, 47НХ	960	Вакуум або захисна атмосфера	1	з піччю	-	з піччю

Таблиця Д.П.11.1. Режими термічної обробки та механічні властивості легованої конструкційної сталі при нормальній температурі, що визначені на повздовжніх зразках

Марка сталі	Режими термічної обробки					Механічні властивості				
	Темпера-тура (t) норма-лізації, °C	Гартування		Відпуск		σ _T	σ _B	δ	ψ	KCU, Дж/см ²
		t, °C	Середовище охолодження	t, °C	Середовище охолодження					
не менш										
15X	880	770-820	вода або олива	180	повітря або олива	490	690	12	45	69
20X	880	770-820	вода або олива	180	повітря або олива	635	780	11	40	59
30X	860	860	олива	500	вода або олива	685	880	12	45	69
30XPA	860	860	олива	200	повітря	1275	1570	9	40	49
35X	860	860	олива	500	вода або олива	735	910	11	45	69
38XA	860	860	олива	550	вода або олива	785	930	12	50	88
40X	860	860	олива	500	вода або олива	785	980	10	45	59
45X	840	-	олива	520	вода або олива	835	1030	9	45	49
50X	830	-	олива	520	вода або олива	885	1080	9	40	39
15Г	880	-	повітря	-	-	245	410	26	55	-
20Г	880	-	повітря	-	-	275	450	24	50	-
25Г	880	-	вода або повітря	560	повітря	295	490	22	50	88
30Г	860	860	вода або повітря	600	повітря	315	540	20	45	78

Марка сталі	Режими термічної обробки					Механічні властивості				
	Темпера- тура (t) норма- лізації, °C	Гартування		Відпуск		σ _т	σ _в	δ	ψ	KCU, ² Дж/см
		t, °C	Середовище охолодження	t, °C	Середовище охолодження					
не менш										
35Г	860	860	вода або повітря	600	повітря	335	560	18	45	69
40Г, 40ГР	860	860	вода або повітря	600	повітря	355	590	17	45	59
45Г	850	850	олива або повітря	600	повітря	375	620	15	40	49
50Г	850	850	олива або повітря	600	повітря	390	650	13	40	39
47ГТ	820-870	820-870	повітря	-	-	375- 390	620- 640	12 -15	30- 40	-
10Г2	920	920	повітря	-	-	245	420	22	50	-
30Г2	880	880	олива або повітря	600	повітря	345	590	15	45	-
35Г2	870	870	олива або повітря	650	повітря	365	620	13	40	-
40Г2	860	860	олива або повітря	650	повітря	380	660	12	40	-
45Г2	850	850	олива	650	повітря	400	690	11	40	-
50Г2	840	840	олива	650	повітря	420	740	11	35	-
18ХГ	880	880	олива	200	повітря або олива	735	880	10	40	-
18ХГТ	880-950	870	олива	200	повітря або олива	885	980	9	50	78
20ХГР	880	880	олива	200	повітря або олива	785	980	9	50	78
27ХГР	870	870	олива	200	повітря	1175	1370	8	45	59

Марка сталі	Режими термічної обробки					Механічні властивості						
	Темпера- тура (t) норма- лізації, °C	Гартування		t, °C	Відпуск	σ _т	σ _в	δ	ψ	KCU, Дж/см ²		
		t, °C	Середовище охолодження									
											t, °C	Середовище охолодження
не менш												
25ХГТ	880-950	850	олива	200	вода, олива або повітря	980- 1080	1270	10	50	69		
30ХГТ	880-950	850	олива	200	вода, олива або повітря	1275	1470	9	40	59		
40ХГТР	840	840	олива	550	вода або олива	785	980	11	45	78		
25ХГМ	860	860	олива	200	повітря	1080	1180	10	45	78		
38ХГМ	870	870	олива	580-620	повітря	785	930	11	-	78		
33ХС	920	920	вода або олива	630	вода або олива	685	880	13	50	78		
38ХС	900	900	вода або олива	630	вода або олива	735	930	12	50	69		
40ХС	900	900	вода або олива	540	вода або олива	1080	1230	12	40	34		
15ХМ	880	880	повітря	650	повітря	275	440	21	55	118		
20ХМ	880	880	вода або олива	500	повітря	590	780	12	50	88		
30ХМ	880	880	олива	540	вода або олива	735	930	11	45	78		
30ХМА	880	880	олива	540	вода або олива	735	930	12	50	88		
35ХМ	850	850	олива	560	вода або олива	835	930	12	45	78		
38ХМ	850	850	олива	580	повітря	885	980	11	45	69		
30Х3МФ	870	870	олива	620	вода або олива	835	980	12	55	98		
40ХМФА	860	860	олива	580	олива	930	1030	13	50	88		
15ХФ	880	760-810	вода або олива	180	повітря або олива	540	740	13	50	78		
40ХФА	880	880	олива	650	вода або олива	735	880	11	50	88		
15Н2М	860	770-820	олива	180	повітря	635	830		50	78		
20Н2М	860	860	олива	180	повітря	685	880	10	50	78		

Продовження табл. Д. II.11.

Марка сталі	Режими термічної обробки					Механічні властивості						
	Темпера- тура (t) норма- лізації, °C	Гартування		t, °C	Середовище охолодження	Відпуск		σ _T	σ _B	δ	ψ	KCU, Дж/см ²
		t, °C	Середовище охолодження			t, °C	Середовище охолодження					
12XH	910	910	вода або олива	150-180	повітря	440	640	10	50	88		
20XH	860	760-810	вода або олива	180	вода, олива або повітря	590	780	14	50	78		
40XH	820	820	вода або олива	500	вода або олива	785	980	11	45	69		
45XH	820	820	вода або олива	530	вода або олива	835	1030	10	45	69		
50XH	820	820	вода або олива	530	вода або олива	885	1080	9	40	49		
20XHP	930-950	930-950	олива	200	повітря або олива	980	1180	10	50	88		
12XH2	860	760-810	вода або олива	180	повітря або олива	590	780	12	50	88		
12XH3A	860	760-810	вода або олива	180	повітря або олива	685	930	11	55	88		
20XH3A	820	820	олива	500	вода або олива	735	930	12	55	108		
12X2H4A	860	760-800	олива	180	повітря або олива	930	1130	10	50	88		
20X2H4A	860	780	олива	180	повітря або олива	1080	1270	9	45	78		
30XH3A	820	820	олива	530	вода або олива	785	980	10	50	78		
20XГСА	880	880	олива	500	вода або олива	635	780	12	45	69		
25XГСА	880	880	олива	480	вода або олива	835	1080	10	40	59		
30XГC	880	880	олива	540	вода або олива	835	1080	10	45	44		
30XГСА	880	880	олива	540	вода або олива	835	1080	10	45	49		
35XГСА	700	890	олива	230	повітря або олива	1275	1620	9	40	39		
30XГCH2A	900	900	олива	260	повітря або олива	1375	1620	9	45	59		
15XГH2TA	960	840	олива	180	повітря або олива	735	930	11	55	98		
20XГHP	930-950	780-830	олива	200	повітря або олива	1080	1270	10	50	88		
20XГHTP	850	850	олива	200	олива	980	1180	9	50	78		

Марка сталі	Режими термічної обробки					Механічні властивості				
	Темпера- тура (t) норма- лізації, °C	Гартування		t, °C	Відпуск	σ _T	σ _B	δ	ψ	
		t, °C	Середовище охолодження						Середовище охолодження	%
не менші										
14XГН	870	870	олива	150-180	повітря	835	1080	8	-	78
19XГН	870	870	олива	150-180	повітря	930	1180	7	-	69
38XГН	850	850	олива	570	вода або олива	685	780	12	45	98
20XГНМ	860	860	олива	150-180	повітря	930	1180	7	-	59
40XГНМ	840	840	олива	560-620	повітря	835	980	12	-	88
25XГНМТ	860	860	олива	190	повітря	1080	1180	10	40	49
20XH2M	860	780	олива	200	вода або олива	685	880	11	50	78
30XH2MA	860	860	олива	530	повітря	785	980	10	45	78
38X2H2MA	870	870	олива	580	повітря або олива	930	1080	12	50	78
40XH2MA	850	850	олива	620	вода або олива	930	1080	12	50	78
40X2H2MA	870	870	олива	600	вода або олива	930	1080	10	45	78
38XH3MA	850	850	олива	590	повітря	980	1080	12	50	78
18X2H4MA	950	860	повітря	200	повітря або олива	835	1130	12	50	98
25X2H4MA	850	860	олива	560	олива	930	1080	11	45	88
30XH2MФА	860	860	олива	680	повітря	785	880	10	40	88
36X2H2MФА	850	850	олива	600	повітря	1080	1180	12	50	78
38XH3MФА	850	850	олива	600	повітря	1080	1180	12	50	78
45XH2MФА	860	860	олива	460	олива	1275	1420	7	35	39
20XH4ФА	850	850	олива	630	вода	685	880	12	50	98
38X2MЮА	940	940	вода або олива	640	вода або олива	835	980	14	50	88

Таблиця Д.П.12. Режими термічної обробки та механічні властивості теплостійкої сталі

Марка сталі	Режими термічної обробки					Механічні властивості					
	Темпера- тура (t) норма- лізації, °C	Гартування		Відпуск		σ _T МПа	σ _B	δ	ψ	KCU, Дж/см ²	
		t, °C	Середовище охолодження	t, °C	Середовище охолодження						
не менш											
12MX	910-930	-	-	670-690	повітря	235	410	21	45	59	
12X1MФ	960-980	-	-	700-750	повітря	255	470	21	55	98	
20X1M1Ф1ТР	960-980	970-990	олива	680-720	повітря	665	780	15	50	59	
20X1M1Ф1БР	960-980	970-990	олива	600-720	повітря	665	780	14	50	59	
25X1MФ	1030-1050	880-900	олива	640-660	повітря	735	880	14	50	59	
18X3МВ	-	950-970	олива	660-680	повітря	440	640	18	-	118	
20X3МВФ	-	1030-1060	олива	660-700	повітря	735	880	12	40	59	
15X5	Відпал 840-860	-	-	-	-	165	390	24	50	98	
15X5М						215	390	22	50	118	
15X5ВФ						215	390	22	50	118	
12X8ВФ						165	390	22	50	98	

Таблиця Д.П.13. Режими термічної обробки та механічні властивості тонколистової (до 3,9 мм) високолегованої сталі

Марка сталі	Режими термічної обробки				Механічні властивості			
	Відпал або нормалізація		Гартування		σ _B	σ _T	δ	
	t, °C	середовище охолодження	t, °C	середовище охолодження				
					МПа не менш			
08X18T1	960-1000	повітря	-	-	490	-	32	
10X17H13M2T	-	-	1050-1080	вода або повітря	550	-	40	
10X17H13M3T	-	-	1050-1080	вода або повітря	550	-	40	
08X18H10T	-	-	1050-1080	вода або повітря	550	216	42	
12X18H10T	-	-	1050-1080	вода або повітря	550	216	42	
20X23H18	-	-	1080-1150	вода або повітря	530	-	37	
06XH28MT	-	-	1050-1080	вода або повітря	540	-	35	
06XH28MДT	-	-	1050-1080	вода або повітря	540	-	35	
11X11H2B2MФ	760-780	3 піччю	-	-	830	-	22	
16X11H2B2MФ	760-780	3 піччю	-	-	830	-	22	
20X13	740-800				490	-	20	
30X13	740-800	3 піччю	-	-	540	-	17	
40X13	740-800	3 піччю	-	-	550	-	15	
09X16H4Б	620-640	3 піччю	-	-	1130	-	-	
12X13	740-780	3 піччю	-	-	440	-	21	
14X17H2	650-700	3 піччю	-	-	-	-	-	
08X13	740-780	3 піччю	-	-	410	-	21	
12X17	740-780	3 піччю	-	-	490	-	20	
08X17T	740-780	3 піччю	-	-	460	-	20	
15X25T	740-780	3 піччю	-	-	530	-	17	
20X13H4Г9	-	-	1050-1080	вода або повітря	640	-	40	
15X28	740-780	3 піччю	-	-	530	-	17	

Продовження табл. Д. II.13.

Марка сталі	Режими термічної обробки				Механічні властивості			
	Відпал або нормалізація		Гартування		σ _в	σ _т	δ	
	t, °C	середовище охолодження	t, °C	середовище охолодження				
					не менш			
09X15H8Ю	1040-1080	повітря	-	-	1080	-	20	
07X16H6	-	-	1030-1070	вода або повітря	1180	-	20	
08X17H5M3	-	-	1030-1080	вода або повітря	1180	610	20	
20X20H14C2	-	-	1000-1080	вода або повітря	590	-	40	
08X22H6T	-	-	950-1050	вода або повітря	640	-	20	
12X21H5T	-	-	1000-1080	вода або повітря	690	440	18	
08X21H6M2T	-	-	1000-1080	вода або повітря	590	-	22	
20X23H13	-	-	1100-1150	вода або повітря	540	-	35	
15X18H12C4TЮ	-	-	1020-1050	вода або повітря	720	345	30	
10X11H20T2P	-	-	1020-1060	вода або повітря	740	-	35	
10X14Г14H4T	-	-	1050-1080	вода	690	295	35	
10X14AГ15	-	-	950-1100	вода	740	-	45	
12X17Г9АН4	-	-	1050-1080	вода або повітря	690	-	40	
03X17H14M3	-	-	1030-1070	вода або повітря	490	196	40	
10X17H13M2T	-	-	1050-1080	вода або повітря	530	225	38	
10X17H13M3T	-	-	1050-1080	вода або повітря	530	-	38	
08X17H15M3T	-	-	1050-1080	вода або повітря	530	205	35	
12X18H9	-	-	1050-1080	вода або повітря	540	195	38	
17X18H9	-	-	1050-1080	вода або повітря	590	185	35	
08X18H10	-	-	1050-1080	вода або повітря	510	205	45	
08X18H10T	-	-	1050-1080	вода або повітря	530	-	40	

Продовження табл. Д. II.13.

Марка сталі	Режими термічної обробки				Механічні властивості			
	Відпал або нормалізація		Гартування		σ _в	σ _т	δ	
	t, °C	середовище охолодження	t, °C	середовище охолодження				
								не менш
12X18H10T	-	-	1050-1080	вода або повітря	530	205	40	
12X18H10E	-	-	1050-1080	вода або повітря	740	-	35	
03X18H11	-	-	1050-1080	вода або повітря	490	196	40	
03X18H12	-	-	1050-1080	вода або повітря	390	-	40	
08X18H12T	-	-	1050-1080	вода або повітря	510	-	35	
08X18H12Б	-	-	1050-1080	вода або повітря	530	-	40	
03X21H21M4ГБ	-	-	1080-1130	вода або повітря	540	245	25	
20X23H18	-	-	1080-1150	вода або повітря	510	245	35	
20X25H20C2	-	-	1050-1100	вода або повітря	490	-	35	
12X25H16Г7AP	-	-	1050-1100	вода або повітря	980	-	35	

Таблиця Д.ІІ.14. Режими термічної обробки поковок (товщиною до 1000 мм) з корозійностійких сталей і сплавів

Марка сталі	Режими термічної обробки			
	Гартування		Відпуск	
	t, °C	Середовище охолодження	t, °C	Середовище охолодження
20X13	1000-1050	повітря або олива	660-770	повітря
30X13	1000-1050	олива	700-750	повітря
07X16H4Б	1000-1050	олива	635-650	повітря
09X16H4Б	1030-1050	повітря або олива	600-620	повітря
20X17H2	1000-1050	олива	680-700	повітря
12X13	1000-1050	олива	700-790	повітря
14X17H2	980-1020	олива	680-700	повітря
08X13	1000-1050	олива	700-780	олива
07X16H6	1000-1050	вода або повітря	380-400	повітря
08X17H5M3	950-970	повітря	380-400	повітря
08X18Г8H2Г	950-1040	вода	-	-
15X18H12C4ТЮ	950	вода	-	-
08X21H6M2Г	1000-1050	вода	-	-
08X22H6Г	1000-1050	вода	-	-
10X14Г14H14Т	1000-1080	вода	-	-
10X17H13M2Г	1050-1100	вода або повітря	-	-
10X17H13M3Г	1050-1100	вода або повітря	-	-
03X17H14M3	1050-1100	вода	-	-
08X17H15M3Г	1050-1100	вода або повітря	-	-
12X18H9	1050-1100	вода	-	-
12X18H9Г	1050-1100	вода або повітря	-	-
04X18H10	1050-1100	вода	-	-

Продовження табл. Д. II.14

08X18H10	1050-1100	вода або повітря	-	-
08X18H10Т	1050-1100	вода або повітря	-	-
12X18H10Т	1050-1100	вода або повітря	-	-
03X18H11	1050-1100	вода або повітря	-	-
03X21H21M4ГБ	1060-1080	вода	-	-
10X23H18	1050-1100	вода або повітря	-	-
ХН65МВ	1140-1160	вода	-	-
ХН78Т	980-1020	вода або повітря	-	-
06ХН28МДТ	1050-1100	вода або повітря	-	-
ХН32Т	1100-1150	вода або повітря	-	-

Таблиця Д.ІІ.15. Температури гартування та механічні властивості високолегованих сталей

Марка сплаву	Температура гартування, °C	Механічні властивості		
		σ_b , МПа	σ_T , МПа	δ , %
ХН28ВМАБ	1080-1140	930	-	35
ХН32Г	1100-1150	470	195	25
ХН38ВГ	1060-1140	800	-	35
ХН45Ю	1060-1100	590	-	30
ХН58В	1050-1090	740	345	35
ХН65МВ	1050-1090	830	390	40
ХН67МВТЮ	1070-1090	930	-	15
ХН70Ю	1100-1150	980	-	30

Таблиця Д.ІІ.16. Режими термічної обробки шарикопідшипникових сталей

Марка сталі	Режими термічної обробки					Твердість, HRC
	Гартування			Відпуск		
	t, °C	Витримка, хв.	Середовище охолодження	t, °C	Витримка, год	
ШХ15	835-860	20-60	олива	150-160	2-3	62-66
ШХ15СГ	820-840	30-70	олива	150-160	3-6	62-65

Таблиця Д.ІІ.17. Режими термічної обробки мартенситу – старіючих сталей

Марка сталі	Температура, °С	
	гартування	старіння
H18K9M5T	900	480-550
H13K15M10T	1000	500-600
X12H8K5M2TЮ	1000	650
X12H8K5M2TЮ	1000	700
X10K13M5	1100	500-700
X10K13M5	1100	700-800
X14K9H6M5	1130	500-700
X11H10M2T	1000	525-600

Таблиця Д.ІІ.18. Режими термічної обробки сірих, ковких і висококомірних чавунів

Вид термічної обробки	Режими	Призначення
Сірий чавун		
Відпал низькотемпературний	Нагрів до 500-600 °С, витримка – 2-3 години, охолодження з швидкістю 20-30 град/год. До 350 °С, потім з пічко до 100-150 °С, потім на повітрі	Зняття напружень
Відпал графітуючий низькотемпературний	Нагрів до 680-750 °С, витримка – 1-4 години, охолодження з пічко	Зниження твердості
Відпал графітуючий виськотемпературний	Нагрів до 850-950 °С, витримка – 0,5-5 години, охолодження з пічко	Зниження відбілювання
Нормалізація	Нагрів до 850-950 °С, витримка – 0,5-5 години, охолодження на повітрі	Підвищення механічних властивостей і зниження відбілювання
Гартування	Нагрів до 850-930 °С, витримка – 0,5-3 години, охолодження в воді або оливі	Підвищення твердості до 500 HB
Поверхнєве гартування	Нагрів струмами високої частоти або газовим полум'ям до 850-950 °С. Охолодження в воді	Підвищення твердості до 550 HB
Ковкий чавун		
Отримання ковкого чавуну з білого	Нагрів в інтервалі від 250 до 500 °С протягом 2,5-3 год., 500-900 °С - 5 год., витримка при 900 - 1000 °С - 5 год., охолодження від 900 до 760 °С - 3 год., від 760 до 720 °С - 4 год. Подальше охолодження на повітрі	Отримання ковкого чавуну з білого
Нормалізація	Нагрів до 820-860 °С, витримка – 20-40 хв., охолодження на повітрі	Підвищення механічних властивостей

Гартування	Нагрів до 800-830 °С, витримка – 10-30 хв.,, охолодження в воді або оливі	Підвищення міцності
Відпуск	Нагрів до 650 °С	Зняття напружень
Високоміцний чавун		
Відпал низькотемпературний	Нагрів до 500-600 °С, витримка – 2-3 години, охолодження з швидкістю 20-30 град/год. до 350 °С, потім з піччю до 100-150 °С, потім на повітрі	Зняття напружень
Відпал графітуючий високотемпературний	Нагрів до 850-950 °С, витримка – 0,5-5 години, охолодження з піччю	Зниження відбілювання
Нормалізація	Нагрів до 850-950 °С, витримка – 0,5-5 години, охолодження на повітрі	Підвищення механічних властивостей і зниження відбілювання
Гартування	Нагрів до 900-930 °С, витримка – 0,5-3 години, охолодження в оливі	Підвищення міцності

Таблиця Д.П.19. Режими термічної обробки легованих чавунів

Види чавунів	Температура, °С	Витримка, год.	Охолодження	Призначення
Низьколеговані	900-950	6-12	з піччю	Зниження твердості та вмісту цементиту
Високолеговані кремнієві	860-880	1-2		
Високолеговані марганцеві та нікелеві	980-1040	4-6	на повітрі або в оливі	Зниження твердості, підвищення міцності та пластичності
Високохромисті	1050-1100	1-2	на повітрі	Підвищення твердості
Низьколеговані хромисті, алюмінієві та нікелеві	860-880			
Леговані крім високохромистих і високоалюмінієвих	200-250	2-3	з піччю	Зняття напружень
Високолеговані хромом і алюмінієм	520-560	3-4		
Високолеговані	690-750	6-12	з піччю	Зниження твердості та покращення оброблюваності
Низьколеговані	660-690	6-12		
Високонікелеві з кулястим графітом	450-650	4-6		Зниження повзучості

Таблиця Д.П.20. Температури відпау (t) та механічні властивості латуні

Марка сплаву	t, °C	Міцність, МПа	Відносне видовження, %	Твердість, НВ
ЛІ96	540-600	240	50	60
ЛІ90	650-720	260	45	63
ЛІ85	650-720	280	45	54
ЛІ80	600-700	320	52	53
ЛІ70	580-650	320	55	52
ЛІ63	600-700	360	49	56
ЛІ60	600-700	390	44	-
ЛІА77-2	600-650	380	50	50
ЛІАЖ-60-1-1	650-700	420	50	50
ЛІАН-59-3-2	600-650	500	42	117
ЛІМцЖ59-1-1	600-650	450	50	100
ЛІН-65-5	620-650	380	65	64
ЛІМц58-2	600-650	440	36	85
ЛІМцА57-3-1	600-700	550	30	110
ЛІО90-1	650-700	280	45	58
ЛІО70-1	600-630	350	62	48
ЛІО62-1	550-650	380	37	85
ЛІО60-1	600-650	380	40	85
ЛІС63-3	600-650	350	55	50
ЛІС74-3	600-650	350	45	55
ЛІС64-2	620-670	340	55	50
ЛІС60-1	600-650	370	45	75
ЛІС59-1	600-650	420	45	90
ЛІК80-3	600-650	300	30	50

Таблиця Д.П.21. Температури відпау (t) та механічні властивості бронз

Марка сплаву	t, °C	Міцність, МПа	Відносне видовження, %	Твердість, НВ
Бр.ОФ8-0,3	630-650	350-450	60-70	70-90
Бр.ОФ7-0,2				
Бр.ОФ6,5-0,4				
Бр.ОФ6,5-0,15				
Бр.ОФ4-0,25	600-650	340	52	55-70
Бр.ОЦ4-3	580-620	350	40	60
Бр.ОЦС4-4-2,5	580-620	300-350	35-45	60
Бр.ОЦС4-4-4				
Бр.А5	700-740	380	65	60
Бр.А7	700-740	420	70	70
Бр.АМц9-2	700-740	550	45	110
Бр.АМц10-2				
Бр.АЖ9-4	700-750	600-640	40	110
Бр.АЖМц10-3-1,5	650-750	600-640	27-30	120
Бр.АЖН10-4-4	700-750	600	35	140-160
Бр.Б2	650-750	500	30	100
Бр.НТ1,7				
Бр.НТ1,9	600-680	-	-	80
Бр.КМц3-1				
Бр.КН1-3	700-750	300	40	80
Бр.Мц5				

Таблиця Д.П.22. Температури гартування в воду (t_r) та відпуску ($t_{від}$) бронз

Марка сплаву	t_r , °C	$t_{від}$, °C	Твердість, HB
Бр.АЖ9-4	850	350	-
Бр.АМц9-2	800	400	150-190
Бр.АМц10-2			
Бр.АЖН10-4-4	980	400	400
Бр.АЖМц10-3-1,3	830-860	300-350	207-285
Бр.Б2	760-780	310-330	320
Бр.НТ1,7			
Бр.НТ1,9			
Бр.КН1-3	850	450	150-200

Таблиця Д.П.23. Режими термічної обробки та механічні властивості деформованих алюмінієвих сплавів

Марка сплаву	Відпал		Гартування		Старіння		Механічні властивості		
	t, °C	Середовище охолодження	t, °C	Середовище охолодження	t, °C	Витримка, год	σ _в , МПа	δ, %	Твердість, НВ
АД0	380-420	повітря	-	-	-	-	60	25	17
АД1	380-420	повітря	-	-	-	-	60	28	17
АМц	380-420	повітря	-	-	-	-	90-150	20	24-39
Д12	380-420	повітря	-	-	-	-	160	15	42
АМГ2	380-420	повітря	-	-	-	-	170-240	18	45-63
АМГ3	380-420	повітря	-	-	-	-	190	15	50
АМГ5	380-420	повітря	-	-	-	-	280	15	74
АМГ6	380-420	повітря	-	-	-	-	320	15	84
АВ	380-420	повітря	-	-	-	-	150	20	39
			510-530	вода	150-165	12-15	300	8	79
Д1	-	-	-	-	-	-	230	12	61
			495-510	вода	15-40	96	380	15	100
Д16	380-420	повітря	-	-	-	-	230	10	61
			495-503	вода	15-40	96	435	10	114
Д19	380-420	повітря	-	-	-	-	240	10	63
			495-505	вода	185-195	12-14	415	10	109
Д20	380-420	повітря	-	-	-	-	240	15	63
			530-540	вода	165-175	10-16	380	8	109
В95	380-420	повітря	-	-	-	-	250	10	66
			465-475	вода	135-145	15-17	500	6	132
АД31	380-420	повітря	-	-	-	-	100	-	26
			515-530	вода	160-170	10-12	200	8	52

Продовження табл. Д. II.23.

Марка сплаву	Відпал		Гартування		Старіння		Механічні властивості		
	t, °C	Середовище охолодження	t, °C	Середовище охолодження	t, °C	Витримка, год	σ_b , МПа	δ , %	Твердість, НВ
АД33	380-420	повітря	-	-	160-170	10-12	140	19	35
	-	-	515-530	вода			260	6	69
АД35	380-420	повітря	-	-	160-170	10-12	150	23	39
	-	-	515-530	вода			330	8	87
АК4	380-420	-	-	-	165-180	10-16	440	10	117
	-	-	525-535	-					
АК4-1	380-420	-	-	-	185-200	12-14	440	12	117
	-	-	525-535	-					
АК6	380-420	-	-	-	150-165	6-15	420	13	110
	-	-	505-525	-					
АК8	380-420	-	-	-	150-175	4-12	490	12	130
	-	-	495-505	-					
1915	380-420	-	-	-	-	-	-	-	-
1925	380-420	-	-	-	30 діб	-	300	12	79
	-	-	525-535	вода			340	10	89

Таблиця Д.П.24. Режими термічної обробки (ТО) та механічні властивості ливарних алюмінієвих сплавів

Марка сплаву	Вид ТО*	Гартування			Відпал, відпуск, старіння		Механічні властивості		
		t нагріву, °C	Витримка, год	t води, °C	t, °C	Витримка, год	σ_b , МПа	δ , %	Твердість, HB
АЛ1	T1	-	-	-	168-174	40-48	200	0,5	95
	T2	-	-	-	340-345	2-4	190	1	70
	T7	510-520	2-4	20-100	210-230	2-4	210	0,5	95
АЛ2	T2	-	-	-	250-300	2-4	140	4	50
	T1	-	-	-	175-185	3-5	140	0,5	65
	T2	-	-	-	280-300	2-4	150	1	65
АЛ3	T5	520-530	4-6	20-100	175-185	3-5	220	0,5	75
	T7		4-6		225-235	3-5	210	1	70
	T8		5-6		325-335	3-5	180	2	65
	T1		-		170-180	5-17	180	2	65
АЛ4	T6		2-6	20-100	170-180	10-15	230	3	70
	T1	-	-	-	175-185	5-10	160	0,5	65
	T5	520-530	3-5	20-100	170-180	5-10	200	0,5	70
АЛ5	T6				195-205	3-5	230	0,5	70
	T7				220-240	3-5	180	1	65
АЛ6	T2	-	-	-	290-310	2-4	150	1	45
	T4	510-520	10-15	80-100	-	-	200	6	60
АЛ7	T5	510-520			145-155	2-4	220	3	70

Марка сплаву	Вид ТО*	Гартування			Відпал, відпуск, старіння		Механічні властивості		
		t нагріву, °C	Витримка, год	t води, °C	t, °C	Витримка, год	σ_b , МПа	δ , %	Твердість, НВ
АЛ8	Т4	425-435	12-20	80-100	-	-	290	9	60
	Т2	-	-	-	280-300	2-4	140	2	45
	Т4				-	-	180	4	50
	Т5				150-160	1-3	200	2	60
АЛ9	Т6	530-540	2-6	50-100	200-210	2-4	230	1	70
	Т7				240-250	3-5	200	2	60
	Т8				320-340	3-5	160	3	55
	Т5	530-540	4-10	50-100	150-160	3-5	200	0,5	75
АЛ9В	Т1	-	-	-	205-215	5-6	150	-	80
АЛ11	Т2	-	-	-	290-310	2-3	220	2	80
АЛ13	Т2	-	-	-	280-300	2-3	170	3	65
АЛ14В	Т1	-	-	-	225-235	8	210	1,5	-
	Т5	510-520	5-12	50-100	145-155	3	200	0,5	85
АЛ15В	Т5	495-505	5	-	145-155	2-3	200	-	80
АЛ16В	Т5	495-505	5	-	175-185	5-6	200	-	70
АЛ17В	Т1	-	-	-	170-180	5	190	-	70
	Т2	-	-	-	280-300	2-4	180	1	60
	Т4	495-505	5	50-100	-	-	200	1	70
	Т5	495-505	5	-	175-185	5-6	200	-	70
АЛ19	Т4	542-548	10-12	20-100	-	-	300	8	70
	Т5	542-548	5-9	-	170-180	3-6	370	5	100
	Т7	542-548	5-9	-	240-260	3-10	-	-	-

Продовження табл. Д. II.24

Марка сплаву	Вид ТО*	Гартування			Відпал, відпуск, старіння		Механічні властивості		
		t нагріву, °C	Витримка, год	t води, °C	t, °C	Витримка, год	σ_b , МПа	δ , %	Твердість, НВ
АЛ20	Т2	-	-	-	290-310	2-4	160	1	65
	Т5	510-520	4-6	20-100	170-180	3-5	250	1	65
	Т7	510-520	4-6	80-100	240-260	3-10	210	1	65
АЛ21	Т2	-	-	-	290-310	5-10	180	1	65
	Т7	520-530	4-6	80-100	290-310	5-10	210	1	75
АЛ22	Т4	420-430	15-20	100	-	-	230	1,5	90
АЛ23	Т4	430-440	12	85-100	-	-	230	6	60
АЛ23-1	Т4	430-440	12	-	-	-	250	10	60
АЛ24	Т5	575-585	4-6	50-100	-	8-10	270	2	70
АЛ27-1	Т4	430-440	20	50-100	-	-	380	20	90
АЛ25	Т1	-	-	-	220-240	10-12	200	-	100
АЛ26	Т2	-	-	-	220-240	10-12	190	-	100
АЛ30	Т1	-	-	-	195-205	10-12	200	0,5	90

* - Т1 - старіння; Т2 - відпал; Т4 - гартування; Т5 - гартування та часткове старіння; Т6 - гартування та повне старіння;

Т7- гартування та стабілізуючий відпуск; Т8 - гартування та відпуск

Таблиця Д.П.25. Режими термічної обробки (ТО) та механічні властивості титанових сплавів

Марка сплаву	Вид ТО	t нагріву, °C	Витримка, год	Середовище охолодження	σ_b , МПа	δ , %
BT1-00	Нормалізація	520-540	0,5	повітря	300-450	25
BT1-0	Нормалізація	520-540	0,5	повітря	400-550	25
OT4-0	Нормалізація	590-610	0,25-1	повітря	500-650	25
OT4-1	Нормалізація	640-660	0,25-1	повітря	600-750	20
OT4	Нормалізація	660-680	0,25-1	повітря	700-850	20
BT4	Нормалізація	690-710	0,25-1	повітря	850-1050	15
BT5	Нормалізація	800-850	0,25-1	повітря	750-950	10
BT5-1	Нормалізація	700-760	0,25-1	повітря	750-950	15
BT6C	Нормалізація	750-800	0,25-1	повітря	850-1000	10
	Гартування	880-930	0,1-1	вода або олива	1050	6
	Старіння	450-500	2-4	повітря	-	-
BT6	Нормалізація	750-800	0,25-1	повітря	920-1070	10
	Гартування	900-950	0,1-1	вода або олива	-	-
	Старіння	450-500	2-4	повітря	1100	6
BT20	Нормалізація	700-800	1	повітря	950-1150	10
BT14	Нормалізація	740-760	0,25-1	повітря	900-1050	8
	Гартування	870-910	0,1-1	вода	-	-
	Старіння	480-560	8-16	повітря	1100	5
BT15	Гартування	700-800	0,25-1	вода	-	-
	Старіння	450-500	15-25	повітря	1300	4
	Відпал	770-790	2	з піччю	830-950	16
BT16	Гартування	800-820	2	вода	-	-
	Старіння	540-570	10	повітря	1050-1250	12
	Відпал	720-780	1-2	з піччю	1050-1150	12
BT18	Гартування	700-760	1	вода	-	-

Продовження табл. Д. II.25

	Старіння	500-560	8-16	повітря	-	-
BT23	Нормалізація	740-760	0,25-1	повітря	1100	8
	Гартування	780-800	0,1-1	вода	1400	6
	Старіння	480-520	10	повітря	-	-
BT3-1	Нормалізація	530-620	0,5-4	повітря	1000-1200	10
	Гартування	890-900	1-4	вода	-	-
	Старіння	500-620	1-6	повітря	1200	6
BT8	Нормалізація	530-620	0,5-4	повітря	1000-1200	9
	Гартування	920-940	1-4	вода	-	-
	Старіння	500-600	1-6	повітря	1200	6
BT9	Нормалізація	530-620	0,5-4	повітря	1050-1250	9
	Гартування	920-940	1-4	вода	-	-
	Старіння	550-580	6	повітря	1200	6
BT18	Нормалізація	900-980	1-4	повітря	950-1150	10

Додаток III. Склад травників та режими травлення структури

Таблиця Д.ІІІ.1. Призначення, склад, спосіб приготування та режими травлення розчинами азотної кислоти в етиловому спирті

Призначення	Склад, %	Спосіб приготування та режими травлення
Виявлення мікроструктури вуглецевих і низьколегованих сталей, чавунів та феросплавів, структури перліту і сорбіту в термічно оброблених сталях, карбідної фази і границь аустенітних зерен в швидкорізальних і високомарганцевих сталях, фігур травлення в трансформаторній і нержавіючій сталях, загальною структури в немагнітній сталі з великим вмістом алюмінію і марганцю, структури металевої основи чавунів. Виявлення структури кольорових металів і сплавів, зокрема олова, вісмуту, свинцю і сплавів типу Sn-Pb, Sn-Zn, Sn-Cd, бабітів та ін. При цьому основа з великою кількістю олова темніє, інтерметалеві виділення залишаються світлими. Травлення цинкових, олов'яних та ін. покриттів на сталі, а також вивчення структури поверхневого шару після хіміко-термічної обробки (азотування, цементації і т. д.)	0,5–6	Тривалість травлення від кількох секунд до кількох хвилин. Для уповільнення травлення в якості розчинника застосовують аміловий спирт або гліцерин.
Виявлення орієнтування окремих зерен або їх ділянок і фігур травлення в фериті.	0,5–6	Багаторазова переполіровка з травленням протягом декількох секунд
Визначення дислокаційної структури деформованих монокристалів заліза	2	-
Виявлення границь між евтектичним і вторинним цементитом в білих чавунах	0,5–6	Двократне травлення
Розподіл цементиту і фосфіду в фосфідній евтектиці	3	Шліф протравити розчином протягом 10-15 с, потім швидко (за 3-5 хв) нагріти до 250-350 °С і охолодити в ртутній ванні. У результаті фосфід забарвлюється в темніший колір порівняно з цементитом.
Розподіл карбідних фаз у сплавах Fe-Cr-C	2	Після травлення шліф помістити в піч при 520 °С і після 25-хв витримки охолодити на металевій плиті. У результаті продукти розпаду аустеніту виходять блакитно-

Продовження табл. Д.ІІІ.1.

Призначення	Склад, %	Спосіб приготування та режими травлення
Виявлення структурних складових і хімічної неоднорідності в марганцевистих чавунах	2	сірим, орторомбічний карбід (Fe, Cr) ₃ C забарвлюється в цегляний колір, тригональний карбід (Fe, Cr) ₇ C ₃ залишається світлим. Темний цементит легко відрізнити від світлого хромистого карбіду. Шліф після слабого травлення розчином нагрівають до 250-300 ° C до фарбування поверхні в жовто-фіолетовий або жовто-синювато-фіолетовий колір. При цьому цементит набуває фіолетовий або синьо-фіолетовий колір, сілікокарбід заліза - світло-жовтий, перліт - коричневий або синюватий, мартенсит - темно-коричневий, аустеніт - жовтувато-коричневий колір. Ферит не травиться.
Застосовують для виявлення сполук миш'яку, вісмуту, вольфраму, магнію, церію, лантану ірідію і рубідію. Виявлення макро-і мікроструктури литих і термічно оброблених сплавів АЛНІ, Алнік, АНКО.	2-5	Шліф промивають метиловим спиртом и ацетоном.
Виявлення структури феросиліцію, феронікелю, фераалюмінію і інших феросплавів.	3-10	Тривалість травлення складає декілька хвилин.
Виявлення дислокацій в структурі нікелю та його сплавів	Концентрована азотна кислота	Дво-триразове травлення в концентрованій азотній кислоті з проміжним промиванням водою.

Таблиця Д.Ш.2. Призначення, склад, спосіб приготування та режими травлення розчинами азотної кислоти у воді

Призначення	Склад, %	Спосіб приготування та режими травлення
Виявлення макроструктури вуглецевих і легованих сталей, неоднорідності, що виникла в результаті лиття, зварювання, поверхневої термічної обробки та ін, а також дефектів типу тріщин і міхурів	10–25	Травлення проводять на холоді за допомогою тампона (для великих поверхонь) або зануренням протягом 3–30 хв. з наступним промиванням водою
Травлення макро- і мікрошліфов міді, латуні і бронз	10–50	Час травлення від кількох секунд до кількох хвилин у залежності від концентрації розчину. Зі зменшенням концентрації зменшується контраст зображення.
Виявлення дислокацій у монокристалах α -латуні	70	Температура свіжоприготовленого розчину 30–40 °С, тривалість травлення до 5 с.
Рельєфне травлення міді і її сплавів	10–25	Поперемінне травлення протягом 20–30 с з подіруванням шліфа
Виявлення вторинних фаз у сплавах алюмінію з магнієм, міддю, марганцем, кремнієм та ін.	10–25	Занурення на 10–40 с в нагрітій до 70 °С розчин невисокої концентрації, після чого шліф швидко охолодити в холодній воді. В результаті травлення фази CuAl_2 , Ni_3Al_3 , Mg_2Si чорніють, FeAl_3 приймає пурпурний колір. Якщо травити 2–3 с, то фаза CuAl_2 в сплавах Cu-Al забарвлюється в колір від голубого до коричневого. Решта інтерметалідів залишаються світлими.
Травлення мікро- і макроструктури магнієвих сплавів та свинцю	1–5	Травлення в розчині на холоді на протязі 5–20 с
Мікроструктура мідних і нікелевих покриттів на сталі	10–30	Розчин використовувати при 50–80°С, травити декілька секунд

Призначення	Склад, %	Спосіб приготування та режими травлення
Мікроструктура сплавів типа Mo-Zr	3	Травлення на протязі 2-5 хв
Виявлення ліній зсуву і фігур травлення на фериті	10	Травлення 5-8 хв з наступною ретельною промивкою у воді
Виявлення вторинного цементиту	20-25	На протравлену поверхню накладають і притискають вологий чорний папір, після чого зразок переміщують у прямому і зворотному напрямках щодо папери на 1-2 мм. У залежності від структури матриці час травлення складає 40-60 хв для перліту і 60-80 хв для мартенситу.

Таблиця Д.Ш.3. Призначення, склад, спосіб приготування та режими травлення розчинами соляної кислоти у воді

Призначення	Склад, %	Спосіб приготування та режими травлення
Виявлення структури сплавів цинку, міді, свинцю, олова, вісмуту	2	Травлення зануренням тривалістю від 1 до 10 хв, після чого шліф промити і висушити. Можна розбавити водою до 500 мл і травити за допомогою слабого електричного струму. Для магнієвих сплавів час травлення скорочується
Виявлення великих неметалевих включень у сталях		Зразок протравлюють протягом 15-20 с і розглядають під мікроскопом при дуже малих збільшеннях (5-8 разів). Присутність включень виявляється завдяки появі навколо них розтравлених ділянок металу, що утворюються внаслідок взаємодії кислоти із сіркою, що входить в усі включення, крім нітридів і карбідів титана. Найкращі результати забезпечуються при наявності мартенситної структури.
Виявлення структури нікелю і його сплавів	Концентрована кислота	Тривале травлення
Травлення макроструктури конструкційних вуглецевих і легированих сталей для визначення розмірів дендритів, ліквацийних ділянок і різних порушень суцільності металу (наприклад, тріщини або флокени). Реактив в основному застосовують для сталей.	50	Травлення розчином нагрітим до 60-80°C протягом 15-60 хв. Після травлення макрошліфах потрібно нейтралізувати в теплому розчині соди, промити і висушити.
Виявлення структури порошкових сплавів кобальту і карбиду вольфраму.	Кипляча концентрована кислота	Травлення на протязі 10—15 хв.

Таблиця Д.ІІІ.4. Призначення, склад, спосіб приготування та режими травлення розчинами соляної кислоти в етиловому спирті

Призначення	Склад, %	Спосіб приготування та режими травлення
Травлення сплавів цинку, олова, вісмуту, кадмію, сурми, бабітів і припоїв для дослідженні мікроструктури, наявність покриттів, фігури травлення і лінії змщень, границь зерен.	2–5	Тривалість травлення - від кількох секунд до кількох хвилин у залежності від концентрації кислоти.
Визначення наявності часток олова в сплавах на алюмінієвій основі	10–50	
Травлення вуглецевих, хромистих, нікелевих, нержавіючих та інших сталей. У відпалений аустенітній сталі при нагріванні в окислювальній атмосфері (на повітрі) травляться границі зерен; у загартованих сталях виявляються голки мартенситу.		
Виявлення границь зерен у швидкокоріжущій сталі.	5	Реактив підігріти до 70–80° С і травити на протязі кількох хвилин
Травлення на первинну структуру вуглецевих і марганцевистих сталей, хрому і його сплавів.	50	Реактив підігріти до 70–80° С і травити на протязі кількох хвилин
Виявлення дислокацій в сплавах Ni–Fe–Mo	30	Травлення на протязі 5–30 с
Виявлення дислокаційних структур в інтерметалевих з'єднаннях магнію з цинком.	10	

Таблиця Д.ІІІ.5. Призначення, склад, спосіб приготування та режими травлення розчинами металів і сплавів

Призначення	Склад	Спосіб приготування та режими травлення
Виявлення структури і сегрегаційну неоднорідність сталей і чавунів	Пікринова кислота - 3-5 г; Етиловий спирт до 100 мл	Травити на холоді будь-яким способом; тривалість травлення залежить від природи і стану сплаву і складає кілька хвилин. При травленні на холоді протягом 2-5 год реактив виявляє сегрегаційну неоднорідність вуглецевої сталі
Виявлення сегрегації фосфору	2%-ний розчин пікринової кислоти в метиловому спирті	
Виявлення мікроструктури цинкових покриттів на залізі і сталях	Пікринова кислота - 0,07 - 0,3 г; Етиловий спирт - 0,07 - 0,3 мл; Вода – 50 - 60 мл	Травлення і полірування проводять поперемінно кілька разів до виявлення структури. Тривалість травлення - від кількох секунд до двох хвилин. Розчин повинен бути свіжим.
Травлення границь аустенітних зерен	Ефір -200 мл; Пікринова кислота -25 г; Вода 100 мл	Змішати воду з ефіром, потім додати пікринову кислоту. Суміш добре збовтувати в закритій банці і витримувати 24 год. Шліф травити протягом 5 хв, після чого обробляють 5%-ним розчином целюлози в ацетоні. Кірочка, що утворилась відокремлюється через 5-15 хв. Для виявлення аустенітних зерен в залізних сплавах до травлення даним реактивом попередньо нагріти шліф до 300-650 ° С і витримати 8-12 год. Така обробка підвищує його травлення границь зерен аустеніту. Для цієї ж мети можна застосовувати відпустку при 600-650 ° С, охолодженням з піччю до 550 ° С, витримкою від 20 до 50 год і загартуванням у воді.

Продовження табл. Д.ІІІ.5

Травлення макро- і мікроструктури вуглецевих і легованих сталей	Пікринова кислота -5-6 г; Вода 100 мл	Розчин виготовляють шляхом розчинення кристалічної пікринової кислоти в нагрітій воді до випадання осаду кислоти після охолодження. Тривалість травлення мікроструктури від 1 до 10-15 хв.
Виявлення границь аустенітних зерен сталі		Травлення після нагріву розчину до 50 – 90°C
Продовження табл. Д.ІІІ.5		
Призначення	Склад	Спосіб приготування та режими травлення
Макронеоднородність, відливки, зварювання, кування, поверхневої обробки вуглецевих і легованих сталей	Пікринова кислота -5-6 г; Вода 100 мл	Травлення в кілька прийомів на протязі 6-8 год, після чого шліф промивають в струмені води і сушать. Потім поверхню шліфа злегка протирають тонким наждачним папером і знову поміщають в свіжоприготовлений розчин. Таку операцію повторюють до отримання виразної макроструктури.
Виявлення дислокацій в чистому залізі		Травлення на протязі 4 хв
Виявлення мікроструктури вуглецевої, мартенситних і феритних нержавіючих і жароміцних сталей	Соляна кислота -3-5 г; Пікринова кислота -1-4 г; Етиловий спирт до 100 мл	Травлення на холоді на протязі 60 с
Виявлення структури борованого шару сталі	Ідкий натр -20-25 г; Пікринова кислота -2-5 г; Вода дистильована до 100 мл	Травлення в гарячому реактиві на протязі 30-50 с
Виявлення субструктури кременистої сталі		Травлення в гарячому реактиві на протязі кількох хвилин
Виявлення у сталях ділянок, збагачених киснем	Хромовий ангідрид -10 г; Ідкий натр - 50 г; Вода - 100 мл	Реактив формують додаванням невеликих порцій ідкого натра до розчину хромового ангідриду. Травлять в киплячому реактиві протягом 7-20 хв і більше, після чого сушать шліф теплим повітрям.

Виявлення субструктури кременистої сталі		Травлення в гарячому реактиві на протязі кількох хвилин
Виявлення у сталях ділянок, збагачених киснем		Реактив формують додаванням невеликих порцій ідкого натра до розчину хромового ангідриду. Травлять в киплячому реактиві протягом 7-20 хв і більше, після чого сушать шліф теплим повітрям.
Виявлення макроструктури вуглецевих і легированих сталей	Хромовий ангідрид -10 г; Ідкий натр - 50 г; Вода - 100 мл	Травлення в нагрітому до 60-70 °С розчині. Тривалість травлення до 2 год, у холодному розчині - більше
Ідентифікація залишкового аустеніту в цементованому шарі сталей	Сірчана кислота -5-20мл; Вода до 100 мл 2-5%-ний спиртовий розчин сірчаної кислоти	Травлення в нагрітому реактиві протягом 5-30 с з подальшим охолодженням у холодній воді
Виявлення мікроструктури сплавів типу Al – Cu–Fe–Mn, Al–Fe–Mn, Al–Cu–Fe, а також границі зерен в алюмінію	Сірчана кислота -5-20 мл; Вода до 100 мл	Температура розчину 90–95°С, тривалість травлення до 10 хв.
Виявлення границь зерен у цинкових феритах	50%-ний розчин	Травлення в киплячому розчині протягом 2-5 с з наступним промиванням у воді
Виявлення структури матеріалів на основі карбідів ніобію, карбідів танталу і карбідів гафнію	Концентрована сірчана кислота з добавкою 10% піросульфата амонію	Сталі травлять протиранням поверхні шліфа тампоном на протязі 10-60 с.
Виявлення структури хромистих, нікелевих, хромонікелевих, вольфрамових та інших сталей аустенітного і феритного класів. Виявляються границі зерен, ліквация і карбіди, лінії зсуву аустеніту і міжкристалітна корозія.	Хлорне залізо-1-25 г,; Соляна кислота -1-50 мл; Вода - 100-120 мл.	Час травлення 10-15 хв.
Дослідження структури твердих сплавів карбід вольфраму - кобальт		Травлення на холоді на протязі 10-15
Виявлення макро-і мікроструктури кольорових металів литого, кованого і звареного алюмінію і його сплавів		Травлення проводять на протязі 0,5-3 хв

Продовження табл. Д.ІІІ.5

Виявлення тонкої структури нікелю і деформаційних тріщин у латунях	2 г хлорного заліза, 7,5 мл соляної кислоти, 100 мл води	Травлення на протязі декількох секунд
Вивчення пластичної деформації заліза і сталей в місцях концентрації напружень	100 г хлорного заліза, 4 мл соляної кислоти, 100 мл води	Мікрошліф поміщають у ванну з реактивом, куди вводять в якості катода мідну пластинку. До зразка і мідної пластинки подають напругу 6-10 В. Для поліпшення якості травлення рекомендується протравлювати без електричного струму, замкнувши зразок з катодом, однак тривалість травлення збільшується до 15-18 год. Після травлення зразок промивають водою і спиртом і потім полірують.
Вивчення мікроструктурної неоднорідності розподілу фосфору, марганцю, кремнію, сірки і мистіаку у вуглецевих і легированих сталях і чавунах. Виявлення дендритної структури, границь зерен в чавуні і неметалевих включень у сталі	Хлорна мідь - 1 г. Пікринова кислота - 0,5 мл Соляна кислота - 5-2,5 мл Вода - 10 мл Етиловий спирт - 100 мл	Травлення проводять нанесенням реактиву на поліровану поверхню макрошліфах протягом 1 хв. Утворений осад видаляється розчином аміаку. Таким способом він добре виявляється.
Виявлення ліній напружень і дислокацій у залізі та сталі.	Соляна кислота - 30 мл Хлорна мідь - 1,5 г Вода - 95 мл Етиловий спирт - 30 мл	Шліф занурюють у холодний реактив або змочують тампоном. Тривалість травлення залежить від марки матеріалу і якості поверхні шліфа і становить від 10 с до 25 хв.
Виявлення ліній напружень і дислокацій у залізі та сталі.	Соляна кислота - 50 мл Хлорна мідь - 1 г Вода - 100 мл Етиловий спирт - 50 мл	Шліф занурюють у холодний реактив або змочують тампоном. Тривалість травлення залежить від марки матеріалу і якості поверхні шліфа і становить від 10 с до 25 хв.
Виявлення ліній напружень і дислокацій у залізі і сталі і фігур травлення, мікроструктури чавунів, мікро- і макроструктури міді та її сплавів.	Соляна кислота - 40 мл Хлорна мідь - 5 г Вода - 30 мл Етиловий спирт - 25 мл	Шліф занурюють у холодний реактив або змочують тампоном. Тривалість травлення залежить від марки матеріалу і якості поверхні шліфа і складає від 10 с до 25 хв.

Виявлення ліній напружень і дислокацій у залізі і сталі	Соляна кислота - 120 мл Хлорна мідь - 90 г Вода - 100 мл	Шліф занурюють у холодний реактив або змочують тампоном. Тривалість травлення залежить від марки матеріалу і якості поверхні шліфа і складає від 10 с до 25 хв.
Диференціація структури заєвтектоїдних сталей і вивчення цементитної сітки	Соляна кислота - 120 мл Хлорна мідь - 90 г Вода - 100 мл	Шліф занурюють у холодний реактив або змочують тампоном. Тривалість травлення залежить від марки матеріалу і якості поверхні шліфа і становить від 0,5 до 1,5 хв.
Виявлення мікроструктури хромистих, нікелевих, хромо-нікелевих жароміцних і нержавіючих сталей. Для травлення макроструктури при вивченні дендритної структури литої сталі. Виявлення границь зерен	Соляна кислота - 100 мл Хлорна мідь - 5 г Вода - 100 мл Етиловий спирт - 100 мл	Реактив застосовують у холодному чи нагрітому до 40-50 °С стані, тривалість травлення 0,5-1 хв і більше
Виявлення структури конструкційних легированих і швидкокорізальних сталей після термічної обробки.	Соляна кислота - 20 мл Хлорна мідь - 1 г Вода - 15 мл Етиловий спирт - 65 мл	Шліф занурюють у холодний реактив або змочують тампоном. Тривалість травлення залежить від марки матеріалу і якості поверхні шліфа і становить від 20 до 30 с.
Визначення орієнтування монокристалів міді	Соляна кислота - 100 мл Хлорна мідь - 4 г	Шліф занурюють у холодний реактив або змочують тампоном. Тривалість травлення становить від 5 до 6 хв.
Травлення на макро-та мікроструктуру вуглецевих і легированих сталей. Реактив виявляє дендритну будову литої сталі, ліквідацію фосфору, нітриди, лінії напруги і тріщин	Хлорна мідь - 10 г Хлористий магній - 40 г Соляна кислота - 20 мл Вода і етиловий спирт до 1000 мл	Спочатку розчинити всі солі і кислоту в невеликій кількості води (50 мл), а потім додати спирт до 1000 мл розчину. Води в приготуваному реактиві має бути 20-25%, в іншому випадку чутливість його знижується. У разі відсутності в реактиві хлористого магнію результати травлення погіршуються. Допускається збільшення кількості хлорної міді до 50 г.

		Травлення макроструктури проводять нанесенням на шліф тонкого шару холодного реактиву на 0,5-2 хв. Операцію повторюють кілька разів у свіжій порції реактиву, після чого його промивають в гарячій воді, в спиртї і сушать. Осад міді можна видалити аміаком або легким ручним поліруванням.
Виявлення первинної структури і сегрегації фосфору в сталях	Соляна кислота - 100 мл Хлорне залізо - 200 г Хлорна мідь - 1,2 г Вода - 1000 мл	Травити шліф 2-5 хв, потім зашліфувати тонким наждачним папером і знову травити протягом 20-30 хв.
Виявлення первинної структури і сегрегації фосфору в сталях і дендритної структури нержавіючих хромонікелевих сталей	Соляна кислота - 80 мл Хлорне залізо - 80 г Хлорна мідь - 6 г Вода - 1000 мл	
Виявлення ліній напружень у наклепаних виробках, первинної структури і сегрегації фосфору в сталях	Соляна кислота - 30 мл Хлорне залізо - 20 г Хлорна мідь - 20 г Вода - 100 мл	
	Соляна кислота - 10 мл Хлорне залізо - 20 г Хлорна мідь - 6 г Етиловий спирт - 100 мл	
Виявлення аустенітного зерна середньовуглецевих легированих інструментальних сталей, первинної структури і сегрегації фосфору в сталях, дендритної структури нержавіючих хромонікелевих сталей	Соляна кислота - 80 мл Хлорне залізо - 6 г Хлорна мідь - 5 г Етиловий спирт - 100 мл	Травлення зануренням тривалістю від 10 с до 2 хв

У чавунах 10%-ний розчин реактиву виявляє етектичні зерна	Персульфат – 1-20 г; Вода до 100 мл	Мікрошліф травити в холодному або трохи нагрітому розчині протягом 5-20 с і більше. При підвищенні температури розчину до 35 ° С виходить плямиста поверхня. Воду можна замінити рівною кількістю спирту. Розчин слід застосовувати свіжоприготовленим.
Травлення нікелевих, кремністих, хромістих, хромо-нікелевих і нержавіючих сталей		Травлення протягом 0,5-5 хв з проміжної переполіровкою, причому злегка підігрітий розчин використовується тільки один раз
Виявлення структури молібдену, вольфраму, нікелю та його сплавів.		Травлення киплячим розчином протягом декількох хвилин
10%-ний розчин застосовується для виявлення структури міді, латуней, бронз, срібла, сплавів олова з вісмутом, сурмою і іншими металами. Реактив рекомендований для виявлення мікро-структури свинцевих, оловяно-свинцевих і срібних припоїв, а також проміжних фаз при вивченні паяних з'єднань міді та латуні, а також молібденових сплавів.		Травлення до 15 хв холодним або киплячим розчином
10%-ний киплячий розчин застосовують для вивчення корозії на мідних сплавах		Тривалість травлення до 2 год.
Виявлення кристалографічної орієнтації зерен у структурі міді	Персульфат – 1-20 г Вода до 100 мл	Тривалість на протязі 1–2 хв
15%-ний розчин запропонований для макротравлення вуглецевих і легированих сталей		Макрошліфи після ретельної шліфовки травлять протягом 2,5-10 хв у холодному розчині. Після зняття темного нальоту і промивки шліф травлять протягом 1-2 хв 10% -ним розчином азотної кислоти. Потім слідує остаточна промивка, сушка і підігрів до 50 ° С.
15-20%-ний розчин застосовують для виявлення макроструктури литих магнієвих сплавів	Персульфат – 1-20 г Вода до 100 мл	Температура 50-60 ° С, час травлення 5 хв, промивка в теплій воді

Продовження табл. Д.ІІІ.5

Виявлення фігур травлення і міжкристалітної корозії в алюмінієвих сплавах	Ортофосфорна кислота – 2-25 мл; Вода до 100 мл	Травлення протягом 20-30 хв
35%-ний розчин застосовують для виявлення тонкої структури нікелю		Тривалість травлення 2-3 год.
Виявлення структури аустенітних сталей і дислокаційної структури низьковуглецевих хромомолібденових сталей		Тривалість травлення киплячим розчином до 10 хв
Вивчення інтеркристалітної корозії хромонікелевих сплавів	Гіпосульфит – 20 г Бісульфит натрію – 1 г Вода – 100 мл	Травлення при кімнатній температурі
Визначення структурних складових у загартованих сталях	А. Пікринова кислота – 4 г; Етиловий спирт - 100 мл. Б. Азотна кислота – 4 мл Етиловий спирт - 100 мл.	Шліф спочатку травлять протягом 2 с в розчині А, потім 10 с в розчині Б.
Виявлення структури і глибини азотованого і цементованого шарів, евтектоїдної структури та голок нітридів в азотованих сталях	Нейтральний розчин пікрата натрію	Суміш розчинів А і Б у співвідношенні 10: 1
Визначення структурних складових сталі й чавуну		Реактив готують додаванням насиченого водного розчину пікринової кислоти до концентрованого розчину їдкого натра. Відфільтрований осад слід висушити на повітрі дуже обережно, так як він вибухонебезпечний. Сіль рекомендується кілька разів промити дистильованою водою для виугоговування і 2 - 3 рази перекристалізувати. Нейтральність розчину контролюють лакмусовим папером. Тривалість травлення у свіжому гарячому або киплячому розчині коливається в широких межах (від 1 до 30 хв) в залежності від класу сталі і цілі травлення.
Застосовується для виявлення внутрікристалічних ліквіації кремнію в сталях і чавунах		Шліф поміщають в нагрітий до 60 °С розчин на 2-60 хв, чим більше кремнію в сплаві, тим менше тривалість травлення

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Афтанділянц Євгеній Григорович

Зазимко Оксана Володимирівна

Лопатько Костянтин Георгійович

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Підручник

2-видання

Підписано до друку 17.06.26 Формат 70х100\16
Ум. друк. арк. 29,9 Наклад 100 прим. Зам. № 260347

Видавець і виготовлювач Національний університет біоресурсів
і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ, 03041.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 4097 від 17.06.2011