

4. ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Любая деталь механизма или конструкции, работающая под нагрузкой, испытывает деформацию той или иной величины и знака. *Деформацией* называется изменение формы и размеров тела под действием нагрузки. Деформация, исчезающая после снятия нагрузки, называется *упругой*, а сохраняющаяся – *пластической*. В основе упругих деформаций лежат обратимые смещения атомов от положения равновесия. В основе пластических деформаций – необратимые перемещения атомов на значительные расстояния от исходного положения равновесия.

Механизм пластической деформации. Пластическая деформация в кристалле осуществляется путем сдвига одной его части относительно другой. Сдвиг вызывают касательные напряжения, когда их значение превышает критическое напряжение. Имеется две разновидности сдвига: *скольжение* и *двойникование*. Рассмотрим только один из них – скольжение. При скольжении одна часть кристалла смещается параллельно другой части вдоль плоскости, называемой плоскостью скольжения. Скольжение развивается по плоскостям, на которых плотность атомов максимальна. У разных типов кристаллической решетки – разное количество плоскостей скольжения. Увеличение

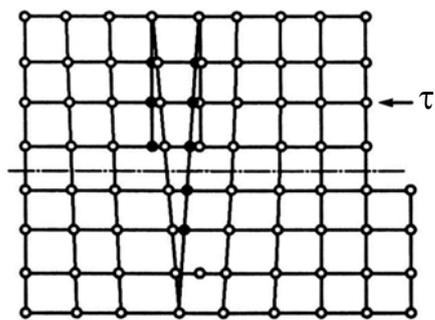


Рис. 4.1. Схема перемещения атомов при скольжении краевой дислокации

количества плоскостей скольжения сопровождается повышением способности металла к пластической деформации.

Пластическое деформирование при скольжении осуществляется путем последовательного перемещения дислокаций. Схема перемещения атомов при скольжении краевой дислокации представлена на рис. 4.1.

Под действием напряжения дислокация легко движется в плоскости скольжения (на рис. 4.1. плоскость скольжения указана линией штрих-точка). Сдвиг на одно межатомное расстояние представляет собой согласованную перегруппировку атомов около дислокации и не сопровождается диффузионным переносом массы. Этому способствуют упругие искажения кристалла около дислокации, облегчающие разрыв старых и образование новых межатомных связей. Перемещаясь, каждый раз на величину межатомного расстояния, дислокация выйдет на

поверхность кристалла, и здесь появится ступенька. Так как в плоскости скольжения движутся сотни дислокаций, то в результате их выхода на поверхность высота ступеньки будет увеличиваться. Такая ступенька, видимая под микроскопом, называется линией скольжения.

При деформации поликристаллов деформация зерен начинается сразу по нескольким плоскостям скольжения и сопровождается изменением формы зерен. Они вытягиваются в направлении пластического течения.

4.1. Основные механизмы упрочнения сплавов

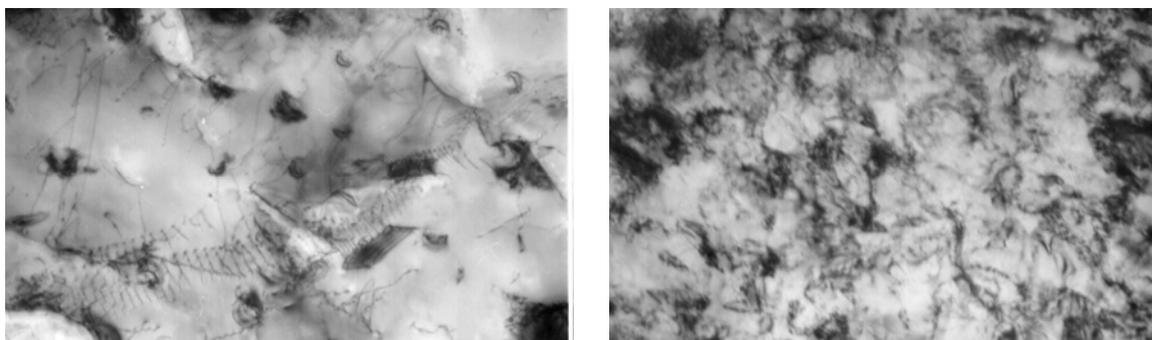
Механические свойства металла или сплава определяются его способностью пластически деформироваться. Чем легче материал деформируется, тем выше его пластичность и ниже прочность. Сопротивление деформированию металлических материалов в кристаллическом состоянии формируется четырьмя принципиально различными механизмами. Это *твердорастворное, дислокационное, зернограничное и дисперсионное упрочнение*. В современных конструкционных материалах чаще всего используется комбинированное взаимодействие нескольких из этих механизмов, нередко всех четырех.

Твердорастворное упрочнение основано на введении в кристаллическую решетку металла атомов замещения или внедрения. При этом кристаллическая решетка основного металла искажается вследствие различного размера атомов, образующих твердый раствор. Особенно большие смещения атомов возникают при образовании твердых растворов внедрения (например, атомы углерода или азота в железных сплавах). Дислокации при своем движении должны преодолевать искажения кристаллической решетки, что затрудняет деформацию.

Данный механизм упрочнения проявляется при формировании любых сплавов с твердым раствором. Поэтому чистые металлы всегда имеют прочность ниже, чем сплавы на их основе.

Дислокационное (субструктурное) упрочнение достигается при формировании или скоплении в кристаллической решетке большого числа дислокаций вплоть до плотностей $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Дислокации, скользящие через хаотически расположенные неподвижные дислокации, испытывают со стороны последних сопротивление. Благодаря упругому взаимодействию и междислокационным реакциям, дислокации не сохраняют хаотическое расположение, а создают

различные субструктуры, отличающиеся определенным порядком в их расположении (рис. 4.2).



а

б

Рис. 4.2. Электронно-микроскопическое изображение дислокационной структуры в технически чистом титане: а – хаотически расположенные дислокации; б – упорядоченная дислокационная субструктура ($\times 25000$)

Сопротивление движению дислокации через упорядоченное расположение дислокаций (субструктуру) отличается от сопротивления при движении через хаотическое распределение дислокаций. Если в последнем случае оно зависит только от плотности дислокаций, то при организации субструктуры оно уже зависит от параметров последней. Это явление и называется субструктурным упрочнением. В формировании прочности закаленной стали оно дает значительный вклад, порой превышающий вклад твердорастворного упрочнения.

В последнее время развиваются технологии, позволяющие создать определенные субструктуры в металлических сплавах, обеспечивающие им стабильные прочностные свойства.

Зернограничное (поликристаллическое) упрочнение. Большинство используемых материалов – поликристаллы. Наличие границ зерен в поликристалле приводит к его упрочнению. При определенном значении напряжения дислокации не могут перейти через границу в другое зерно и начинают тормозиться. Для преодоления границы им необходимо дополнительное напряжение. Экспериментально установлено, что с уменьшением среднего размера зерна d сопротивление деформированию $\Delta\sigma$ возрастает в соответствии с эмпирическим соотношением:

$$\Delta\sigma = k d^{-1/2},$$

где k – коэффициент, не зависящий от размера зерна.

В последние годы интенсивно развиваются технологии, связанные с использованием поликристаллических материалов с субмикроструктурным размером зерен. Таким путем удается значительно повысить сопротивление деформированию. В настоящее время разработаны сплавы промышленного применения на основе алюминия и меди со стабильным размером зерен 0,1 – 0,4 мкм.

Дисперсионное упрочнение, или упрочнение дисперсными частицами, заключается в образовании мелких выделений второй фазы в матрице основного металла или сплава. Эти выделения могут иметь ту же самую или иную кристаллическую решетку, создавать поля напряжений, быть перерезаемыми или неперерезаемыми для дислокаций. В любом случае они создают дополнительные препятствия для движения дислокаций и могут значительно повышать прочность материала (рис. 4.3).

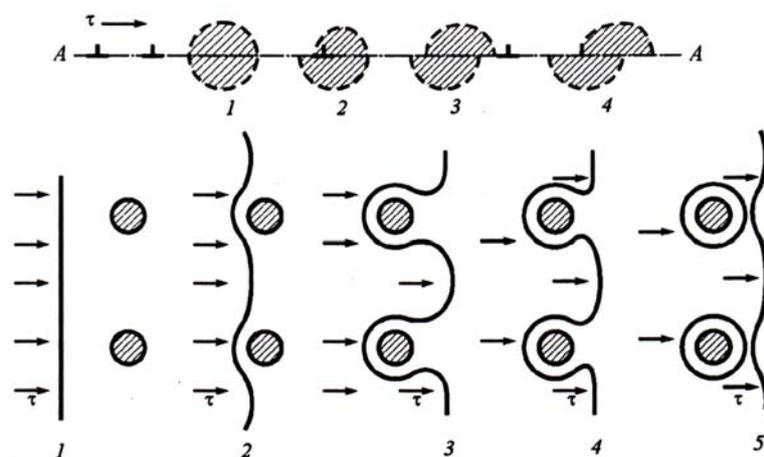


Рис. 4.3. Схема перемещения дислокации в двухфазных сплавах при перерезании частиц второй фазы (а) и при образовании дислокационных петель (б): 1 - 5 – последовательные стадии перемещения

Таким механизмом повышают прочность отпущенной или стареющей стали и многих алюминиевых и никелевых сплавов. В структуре сплавов могут формироваться дисперсные частицы карбидов (например: Fe_3C , $Cr_{23}C_6$, TiC), интерметаллических соединений (например: Co_7W_6 , $CuAl_2$), оксидов (например: SiO_2 , Al_2O_3) и др.

4.2. Наклеп и рекристаллизация

Для описания явления наклепа рассмотрим холодную пластическую деформацию поликристаллических материалов, которыми являются металлы и сплавы. Как описывалось выше, деформация поликристаллического тела складывается из деформации отдельных зерен. Плоскости скольжения зерен произвольно

ориентированны в пространстве, поэтому под влиянием внешних сил напряжения в плоскостях скольжения отдельных зерен будут различны. Деформация начинается в отдельных зернах, в плоскостях скольжения которых возникают максимальные касательные напряжения. Соседние зерна будут разворачиваться и постепенно вовлекаться в процесс деформации. Деформация приводит к изменению формы зерен: зерна получают форму, вытянутую в направлении наиболее интенсивного течения металла. Изменение структуры при деформации показано на рис. 4.4.

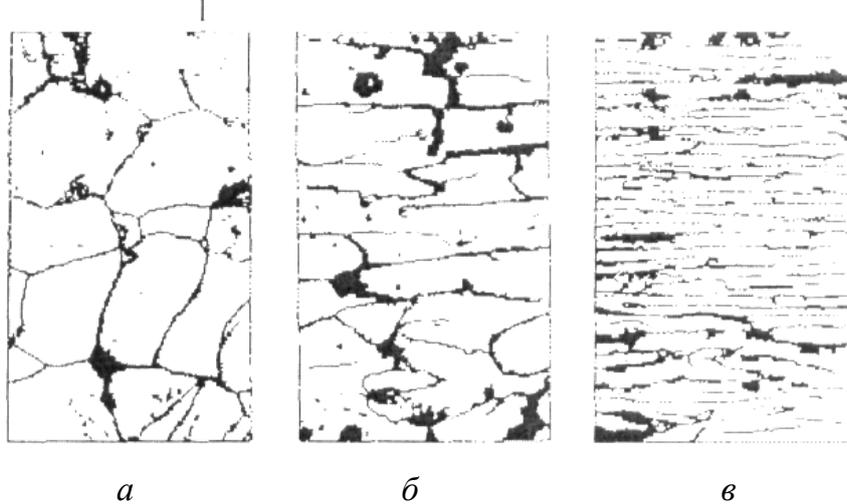


Рис. 4.4. Изменение структуры при деформации: а) до деформации; б) после обжатия на 35%; в) после обжатия на 90%

Кристаллические решетки большинства зерен получают одинаковую ориентировку – возникает *текстура деформации*. Текстура деформации создает кристаллическую анизотропию (разницу свойств по направлениям). Металл приобретает волокнистое строение.

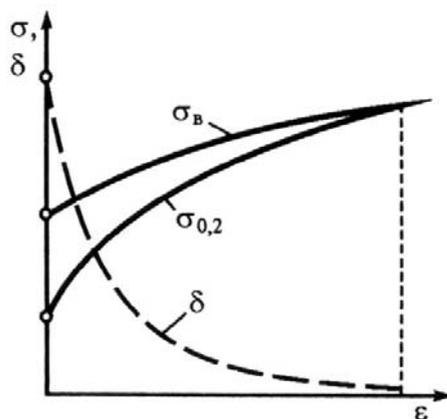


Рис. 4.5. Зависимость механических свойств от степени деформации

С увеличением степени деформации характеристики пластичности и вязкости уменьшаются, а прочностные характеристики и твердость увеличиваются (рис. 4.5).

Также повышается электросопротивление, снижаются сопротивление коррозии, теплопроводность, магнитная проницаемость. Совокупность явлений, связанных с изменением механических, физических и других свойств металлов в процессе

пластической деформации называют *деформационным упрочнением* или *наклепом*.

Упрочнение при наклепе объясняется возрастанием на несколько порядков плотности дислокаций, формированием ячеистой дислокационной субструктуры, искажениями кристаллической решетки и возникновением внутренних напряжений. Свободное перемещение дислокаций затрудняется, включается механизм *дислокационного (субструктурного) упрочнения*.

Влияние нагрева на структуру и свойства деформированного металла. Деформированный металл находится в неравновесном состоянии. Переход к равновесному состоянию связан с уменьшением искажений в кристаллической решетке – снятием напряжений, что определяется возможностью перемещения атомов.

При низких температурах подвижность атомов мала, поэтому состояние наклепа может сохраняться неограниченно долго. При повышении температуры металла в процессе нагрева после пластической деформации диффузия атомов увеличивается, и начинают действовать процессы разупрочнения, приводящие металл в более равновесное состояние. Эти процессы называются *возврат* и *рекристаллизация*.

Возврат – это небольшой нагрев деформированного металла, вызывающий ускорение движения атомов, снижение плотности дислокаций, устранение внутренних напряжений и восстановление кристаллической решетки.

Первая стадия возврата называется *отдыхом* – процесс перераспределения и уменьшения концентрации точечных дефектов путем их аннигиляции, а также перераспределения дислокаций без образования новых границ. Вторая стадия возврата называется *полигонизация* – процесс деления зерен на части – фрагменты, полигоны в результате скольжения и переползания дислокаций. В ячеистой дислокационной субструктуре, сформированной при пластической деформации, противознаковые дислокации аннигилируют, а оставшиеся выстраиваются в дислокационные стенки, формируя новые малоугловые границы зерен (рис. 4.6).

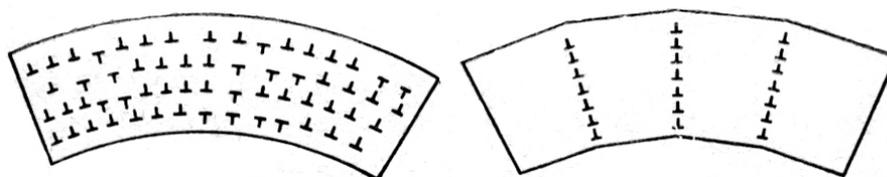


Рис. 4.6. Схема процесса полигонизации

Возврат происходит при температуре $T = (0,25...0,3) \cdot T_{пл}$. При этом происходит частичное разупрочнение и восстановление свойств. Возврат уменьшает искажение кристаллической решетки, но почти не влияет на размеры и форму зерен, сохраняя текстуру деформации.

Рекристаллизация. При нагреве до достаточно высоких температур подвижность атомов возрастает и происходит *рекристаллизация* – процесс зарождения и роста новых недеформированных зерен исходной фазы при нагреве наклепанного металла до определенной температуры. Температура начала рекристаллизации связана с температурой плавления:

$$T_{рек} = \alpha \cdot T_{пл},$$

где для металлов высокой чистоты $\alpha = 0,1...0,2$; для технически чистых металлов $\alpha = 0,4$; для твердых растворов $\alpha = 0,5...0,8$.

Рекристаллизация проходит в несколько стадий. Первая стадия рекристаллизации – *первичная рекристаллизация* заключается в образовании центров роста и росте новых равновесных зерен с неискаженной кристаллической решеткой. Новые зерна возникают у границ старых зерен и блоков, где решетка была наиболее искажена. Количество новых зерен постепенно увеличивается, и в структуре не остается деформированных зерен со старой структурой (рис. 4.7).

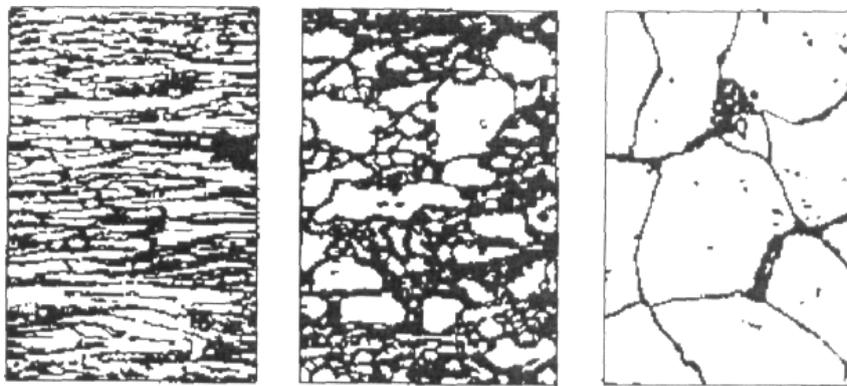
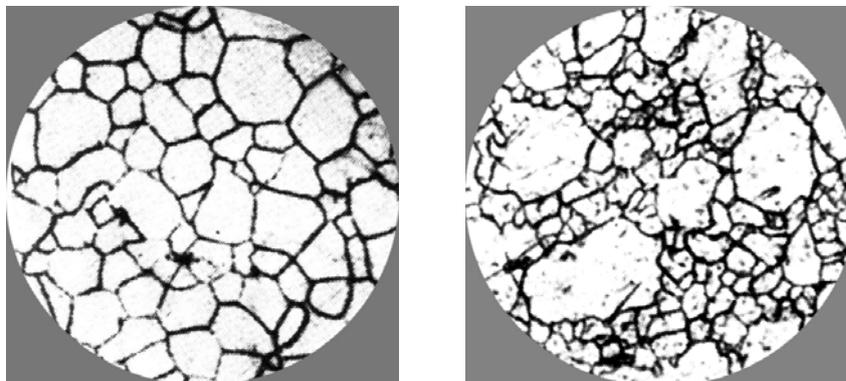


Рис. 4.7. Изменение структуры деформированного металла при первичной рекристаллизации

Движущей силой первичной рекристаллизации является энергия, аккумулированная в наклепанном металле. Система стремится перейти в устойчивое состояние с неискаженной кристаллической решеткой.

Вторая стадия рекристаллизации – *собирательная рекристаллизация* – заключается в росте образовавшихся новых зерен. Движущей силой является поверхностная энергия зерен. При мелких

зернах поверхность раздела большая, поэтому имеется большой запас поверхностной энергии. При укрупнении зерен общая протяженность границ уменьшается, и система переходит в более равновесное состояние (рис. 4.8а).



а

б

Рис. 4.8. Структура деформированного металла после собирательной (а) и вторичной (б) рекристаллизации

Третья стадия рекристаллизации – *вторичная рекристаллизация* – представляет собой стадию неравномерного роста одних рекристаллизованных зерен по сравнению с другими. В результате формируется конгломерат зерен-гигантов, соседствующих с зернами-карликами (рис. 4.8б).

Нагрев металла до температур рекристаллизации сопровождается резким изменением не только микроструктуры, но и свойств. Нагрев приводит к резкому снижению прочности при одновременном возрастании пластичности. Также снижается электросопротивление и повышается теплопроводность.

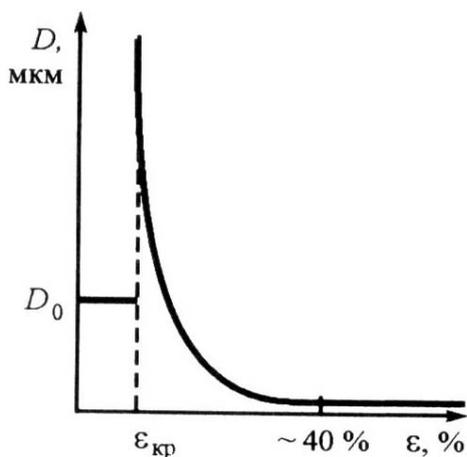


Рис. 4.9. Влияние предварительной степени деформации металла на величину зерна после рекристаллизации

На свойства металла большое влияние оказывает размер зерен, получившихся при рекристаллизации. Наиболее крупные зерна образуются после незначительной предварительной деформации 3...10 %. Такую деформацию называют *критической* (рис. 4.9). И такая деформация нежелательна перед проведением рекристаллизационного отжига.

Практически рекристаллизационный отжиг проводят для малоуглеродистых сталей при температуре 600...700 °С, для алюминиевых сплавов – 350...450 °С, для титановых сплавов – 550...750 °С, для латуней и бронз – 560...700 °С.

Деформация, которая осуществляется при температуре ниже температуры рекристаллизации, называется *холодной деформацией*. Холодная деформация сопровождается наклепом металла.

Если деформирование металла происходит при температуре выше температуры рекристаллизации, то наклеп после деформации не возникает. Такая деформация называется *горячей деформацией*. При горячей деформации упрочнение, создаваемое в процессе деформации, снимается в результате рекристаллизации в ходе самой деформации.

Поверхностное пластическое деформирование. Эффективным способом упрочнения готового изделия является пластическое деформирование лишь поверхностного слоя детали. Наклепу подвергают готовые детали, прошедшие механическую и термическую обработку. Самыми распространенными методами поверхностной пластической деформации (ППД) является дробеструйная обработка и обкатка поверхности роликами.

При дробеструйной обработке на поверхность деталей из специальных дробеметов с большой скоростью направляют поток стальной дроби диаметром 0,5-1,5 мм. Дробеструйной обработке подвергают поверхность рессор и пружин, зубчатых колес, звеньев гусениц, гильз и поршней. В результате дробеструйной обработки предел выносливости рессор увеличивается в 1,5 раза, и в несколько раз возрастает их долговечность.

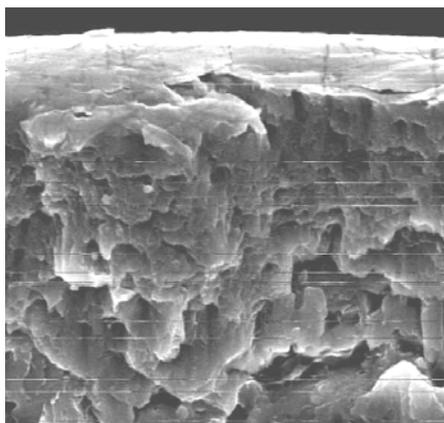


Рис. 4.10. Изображение излома стали 40X13 после ультразвуковой обработки ($\times 1000$)

Обкатку роликами проводят с помощью специальных приспособлений на обычных токарных или строгальных станках. Давление на ролики осуществляется гидравлически или с помощью пружин. Обкатку роликами применяют для обработки шеек валов, осей железнодорожных вагонов, коленчатых валов и других деталей. Помимо упрочнения, обкатка повышает чистоту обрабатываемой поверхности.

К современным методам поверхностной пластической деформации относится ультразвуковая финишная обработка, когда упрочнение

и выглаживание поверхности осуществляется закрепленным в суппорте токарного станка инструментом, нормально колеблющимся с ультразвуковой частотой и обеспечивающим деформацию сжатия и сдвига, возникающую в результате воздействия на поверхность смещаемой детали индентора – шарика из твердого сплава. Ультразвуковые колебания, возбужденные в поверхности, облегчают и интенсифицируют процесс пластической деформации и упрочнения поверхностного слоя детали (рис. 4.10).

4.3. Изменение условий кристаллизации сплава

Изменение условий кристаллизации – еще один способ влияния на формирование структуры и свойств материалов.

Форма и размер зерен, образующихся при кристаллизации, зависят от условий их роста, главным образом от скорости и направления отвода тепла и температуры жидкого металла, а также от содержания примесей.

Для металлов при кристаллизации характерно формирование разветвленных, древовидных кристаллов – *дендритов* (рис. 4.11).

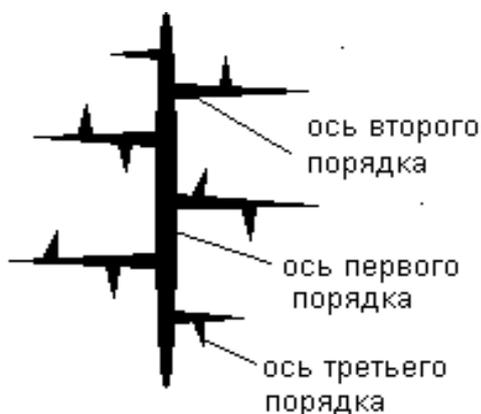


Рис. 4.11. Схема строения дендрита

Дендриты растут в жидкой фазе до тех пор, пока не соприкоснутся между собой. После этого окончательно заполняются межзеренные пространства, и дендриты превращаются в равновесные кристаллы с неправильной внешней границей – зерна.

Условия отвода тепла при кристаллизации значительно влияют на форму зерен. Кристаллы растут преимущественно в направлении, обратном отводу теплоты. Поэтому при направленном теплоотводе образуются вытянутые (столбчатые)

кристаллы. Если теплота от растущего кристалла отводится во всех трех направлениях с приблизительно одинаковой скоростью, формируются равноосные кристаллы.

Разные условия отвода тепла при кристаллизации приводят к тому, что строение литых деталей различно в разных участках отливки. Так, кристаллизация слитка начинается около стенки формы, в которую залит жидкий металл (рис. 4.12а). Здесь наиболее высокая скорость

охлаждения и степень переохлаждения металла, и поэтому образуются мелкие кристаллы (зёрна).

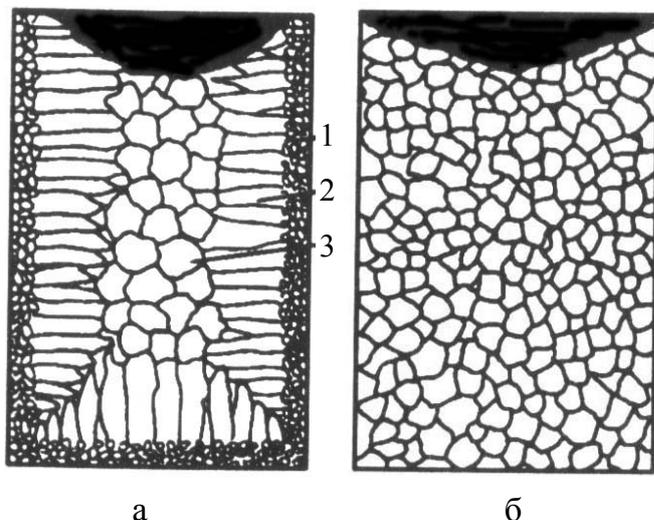


Рис. 4.12. Схемы
микроструктуры слитков: а –
типичная;
б – однородная мелкозернистая

Эта первая зона слитка называется *коркой* (зона 1). Вглубь от стенки формы к центру снижаются скорость охлаждения и степень переохлаждения металла. Это приводит к увеличению размера зерен. В этой зоне растут зёрна, вытянутые в направлении, обратном теплоотводу. Эту зону называют *зоной столбчатых кристаллов* (зона 2). В центральной части слитка формируется зона 3 – *зона крупных неориентированных зёрен*.

Наиболее высокие свойства имеет металл первой зоны – корки. Размер зон зависит от скорости охлаждения металла, состава и температуры заливаемого в форму металла. Кроме того, в жидком металле содержатся газы, и при охлаждении могут образовываться газовые пузыри и пустоты, называемые усадочными раковинами.

Применяя различные технологические приемы, можно изменить количественное соотношение зон или исключить из структуры слитка какую-либо зону вообще. Например, низкая температура разливки сплавов, вибрация, модифицирование приводят к уменьшению и даже исчезновению зоны столбчатых кристаллов и получению слитков со структурой, состоящей из равноосных кристаллов (рис. 4.12, б).

На свойства кристаллизованного металла, в первую очередь, влияет не форма образующихся кристаллов, а их размер.

На размер зерна при кристаллизации влияют условия охлаждения. Существует зависимость числа центров кристаллизации и скорости роста кристаллов от *степени переохлаждения* металла ΔT .

Графики, приведенные на рисунке 4.13, показывают, что число центров кристаллизации и скорость роста кристаллов изменяются по закону кривых распределения, то есть кривых с максимумом. Размер

образовавшихся кристаллов зависит от соотношения числа центров кристаллизации и скорости роста кристаллов при температуре кристаллизации, то есть от степени переохлаждения жидкого металла.

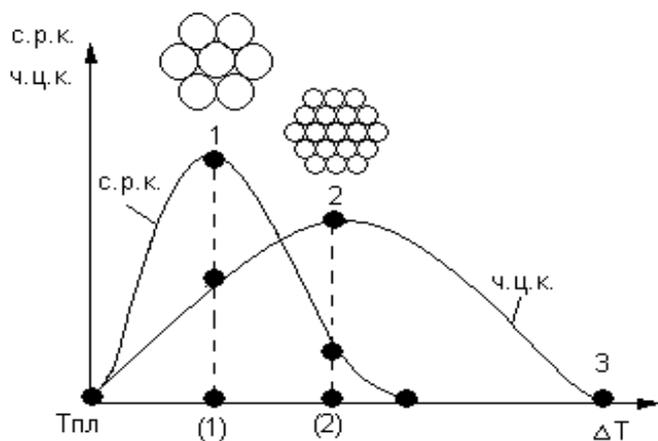


Рис. 4.13. Зависимость числа центров кристаллизации (ч.ц.к.) и скорости роста кристаллов (с.р.к.) от степени переохлаждения металла ΔT

При равновесной температуре $T_{пл}$ число центров кристаллизации и скорости роста кристаллов равны 0, и процесс кристаллизации не идет. При минимальном переохлаждении в условиях формирования одного центра кристаллизации образуется *монокристалл*.

Если жидкий металл переохладить до температуры, соответствующей точке 1, то образуются *крупные зерна* вследствие того, что скорость роста кристаллов высока, число центров кристаллизации мало.

При переохлаждении, соответствующем точке 2, образуются *мелкие зерна*, так как скорость роста кристаллов мала, а центров кристаллизации много.

Если очень сильно переохладить жидкость до точки 3, то число центров кристаллизации и скорость роста кристаллов равны 0, и жидкость не кристаллизуется, а образуется *аморфное тело*.

Размер зерен, образующихся при кристаллизации металла, зависит также от количества частиц нерастворимых примесей, находящихся в металле. Эти частицы играют роль готовых центров кристаллизации. Такими частицами являются окислы, нитриды, бориды, сульфиды и другие соединения. Чем больше таких частиц, тем мельче будут зерна закристаллизовавшегося металла.

Часто для получения мелкозернистого металла в жидкий металл добавляют специальные вещества — *модификаторы* (тугоплавкие соединения — карбиды, бориды, нитриды, окислы, а также Mg, Na). Эти модификаторы измельчают зерна металла и повышают его свойства.

Размер зерна в кристаллизованной структуре влияет на весь комплекс механических свойств. С измельчением зерна повышается

прочность, твердость и ударная вязкость отливки. В первую очередь, это обеспечивается механизмом *зернограничного упрочнения*.

В монокристаллах и аморфных веществах формируется особое строение с особыми свойствами.

Монокристаллы можно получить, если создать условия для роста кристалла только из одного центра кристаллизации. Существует несколько технологических методов, в которых использован этот принцип. Например, такая структура формируется при вытягивании монокристалла из расплава,



Рис. 4.14. Монокристаллы диаметром 30...35 мм, полученные в Сибирском физико-техническом институте, г. Томск

благодаря направленной кристаллизации из одного центра, для чего используется монокристаллическая затравка с заданной кристаллографической ориентацией (рис. 4.14). Очень перспективно выращивание монокристаллов в космосе, где удачно сочетаются глубокий вакуум и невесомость. Монокристаллы, выращенные в космосе, совершеннее по структуре, распределению примесей, лучше по свойствам и значительно больше по размерам.

Монокристаллы отличаются минимальными структурными несовершенствами. Получение монокристаллов позволяет изучать свойства металлов, исключив влияние границ зерен. Применение в монокристаллическом состоянии германия и кремния высокой чистоты дает возможность использовать их полупроводниковые свойства и свести к минимуму неконтролируемые изменения электрических свойств.

Примером промышленного использования монокристаллической структуры является производство лопаток для газотурбинного двигателя из жаропрочного никелевого сплава. Монокристаллическая структура лопаток, уменьшение количества и размера пор обеспечивают существенное повышение прочностных характеристик. Предел прочности, предел текучести при 20 °С и сточасовая длительная прочность при 1100 °С увеличиваются приблизительно в 2 раза.

Аморфные металлические сплавы. При сверхвысоких скоростях охлаждения из жидкого состояния ($>10^6$ °С/с) диффузионные процессы настолько замедляются, что подавляется

образование зародышей и рост кристаллов. В этом случае при затвердевании образуется аморфная структура (рис. 4.15).

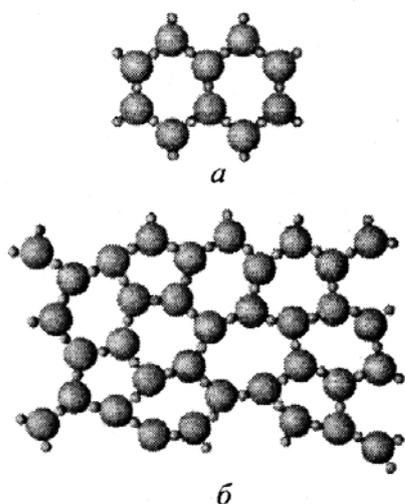


Рис. 4.15. Различия в строении:
а) кристаллических
б) аморфных тел

Материалы с такой структурой получили название *аморфные металлические сплавы* или *металлические стекла*. Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно практически для всех металлов. В настоящее время аморфная структура получена у более чем 200 сплавов и полупроводниковых материалов.

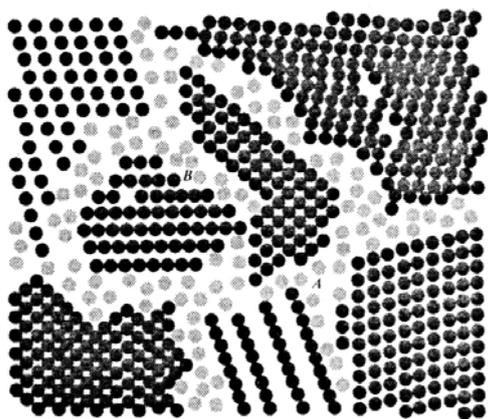
Аморфные металлические сплавы значительно отличаются от своих кристаллических аналогов по строению и, следовательно, по свойствам. В их структуре отсутствует дальний порядок в размещении атомов и характерные особенности структуры поликристаллических сплавов: границы зерен, дислокации и другие дефекты. Границей сохранения аморфного состояния является температура рекристаллизации $t_p \approx 0,5 \cdot t_{пл}$.

По сравнению с кристаллическими аналогами, аморфные металлические сплавы имеют более низкую плотность, на 20 – 40 % ниже модуль упругости и в 2...4 раза больше удельное электросопротивление. Аморфные металлические сплавы имеют высокий предел прочности 2000...4000 МПа, но при растяжении разрушаются с малым удлинением ($\delta < 1\%$). В то же время при сжатии деформируются на 40 - 50 % без разрушения. Особенностью является отсутствие наклепа при различных технологических операциях. Ленты из аморфных металлических сплавов изгибаются на 180° до параллельности сторон.

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла для получения аморфной структуры можно реализовать такими способами, как катапультирование капли на холодную пластину, центрифугирование капли или струи, распыление струи газом или жидкостью с высокой охлаждающей способностью и др. Большое практическое значение имеет возможность получения аморфных металлов в виде ленты, проволоки диаметром несколько микрометров непосредственно при литье.

Нанокристаллические материалы. Так называют материалы со структурой, состоящей из кристаллических зерен размером до 100 нм. В таких материалах от 2 до 50% объема приходится на межзеренные или межфазные границы. Поэтому нанокристаллический материал может быть разделен на два структурных компонента: кристаллический, который включает в себя атомы, расположенные

внутри кристаллитов, и межкристаллитный, образуемый из всех атомов, расположенных на границе. Расположение в пространстве



граничных атомов отличается от расположения решеточных атомов. В кристаллитах имеется дальний порядок расположения атомов (корреляция микроструктуры вещества в пределах всего макроскопического образца). Межкристаллитный компонент представляет собой огромную сумму различных положений атомов в пространстве, задаваемых различно

Рис. 4.16. Схематическое изображение структуры нанокристаллического материала: черные кружки – атомы в кристаллитах, серые – атомы в межзеренных границах

ориентированными зернами. Хаотичное расположение атомов в границе – характерная черта нанокристаллических материалов (рис. 4.16).

Эксперименты показывают, что прочность и твердость нанокристаллических материалов значительно выше, чем их крупнозернистых аналогов. Упрочнение связано с большой объемной долей межзеренных границ, препятствующих распространению дислокаций. Так как в нанометровых кристаллитах отсутствуют дислокации, можно считать, что нанометровые размеры кристаллитов – это основной источник прочности нанокристаллических материалов.

В таких материалах наблюдается также явление *сверхпластичности*. Сверхпластическая деформация наноматериалов происходит в результате зернограничного проскальзывания (контролируемого диффузией по границам зерен), без видимой дислокационной активности в зернах. Сверхпластичность реализуется при существенно более низких температурах и значительно более высоких скоростях деформации, чем в микрокристаллических аналогах.

Удельное электросопротивление нанокристаллических материалов выше, чем у соответствующих аналогов, так как электроны проводимости сильнее рассеиваются на границах зерен. Так, у нанокристаллической меди с размером зерна 100 нм удельное электросопротивление при 20 °С возрастает на 15%, а уменьшение диаметра зерна меди до 7 нм повышает удельное электросопротивление в несколько раз.

В компактном виде нанокристаллические материалы получают тремя способами:

1 – переработкой частиц размером < 100 нм методами порошковой технологии в компактный материал;

2 – кристаллизацией аморфных металлических сплавов в контролируемых условиях;

3 – рекристаллизационным отжигом интенсивно деформированных металлических сплавов.

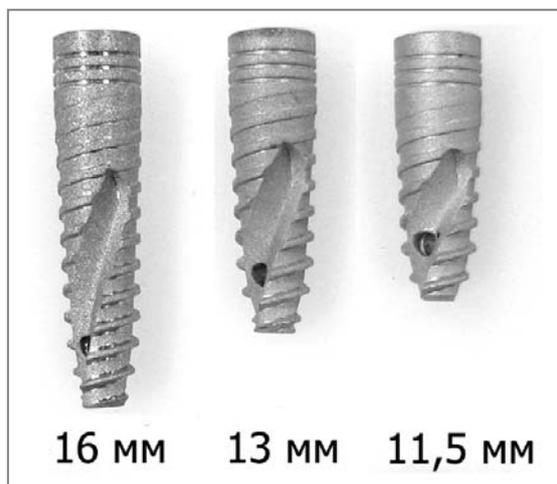


Рис. 4.17. Дентальные имплантанты из ультрамелкозернистого титана VT1-0

Например, в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) совместно с Сибирским химическим комбинатом и Новокузнецким государственным институтом усовершенствования врачей разработана технология производства дентальных имплантантов из ультрамелкозернистого титана (рис. 4.17).

Ультрамелкозернистый и наноструктурный титан получают методом многократного одноосного прессования в сочетании с прокаткой и последующим отжигом.

4.4. Термическая обработка сплавов

Термической обработкой называется совокупность операций нагрева, выдержки и охлаждения твердых металлических сплавов с целью получения заданных свойств за счет изменения внутреннего строения и структуры. Цель термообработки – придание сплавам таких свойств, которые требуются в процессе эксплуатации изделий. В результате

термообработки получают лучшее сочетание механических свойств. Иногда термообработка является промежуточной операцией, снижающей твердость стали и улучшающей ее обрабатываемость резанием.

Основные виды термической обработки – отжиг, закалка, отпуск и старение.

Отжиг – термическая обработка, в результате которой металлы или сплавы приобретают структуру, близкую к равновесной. Отжиг вызывает разупрочнение металлов, сопровождающееся повышением пластичности и снятием остаточных напряжений. Температура нагрева при отжиге зависит от состава сплава и конкретной разновидности отжига. Скорость охлаждения с температуры отжига не велика.

Закалка – термическая обработка, в результате которой в сплавах образуется неравновесная структура. Неравновесные структуры в сплаве можно получить только в том случае, когда в сплавах имеются превращения в твердом состоянии: переменная растворимость, распад высокотемпературного твердого раствора по эвтектоидной реакции и т.п. Для получения неравновесной структуры сплав нагревают выше температуры фазового превращения в твердом состоянии, после чего быстро охлаждают, чтобы предотвратить равновесное превращение при охлаждении. Закалка может вызвать упрочнение сплава, как в случае закалки стали, а может и не изменить свойства, если закалка фиксирует высокотемпературный твердый раствор. В этом случае упрочнение сплава происходит при последующих операциях термообработки.

Отпуск – термическая обработка, в результате которой в предварительно закаленном сплаве происходит фазовое превращение, приближающее его структуру к равновесной. После отпуска происходит распад пересыщенного твердого раствора, сформировавшегося при закалке. Сочетание закалки с отпуском приводит к получению более высокого уровня механических свойств по сравнению с отожженным состоянием. Производят отпуск сплавов, испытывающих при закалке полиморфное превращение, – сталей, двухфазных алюминиевых бронз, титановых сплавов.

Старение – термическая обработка, в результате которой из пересыщенного твердого раствора выделяются мелкодисперсные частицы второй фазы, формирующие равновесную структуру. Старение закаленного сплава приводит к повышению прочности, без значительного снижения пластичности. Старение возможно в сплавах, не претерпевающих при закалке полиморфное превращение, – сплавы на основе алюминия, аустенитные стали, никелевые сплавы.

Рассмотрим превращения, происходящие в структуре сплавов, и изменение их свойств при термической обработке на примере

углеродистой стали (отжиг, закалка, отпуск) и дуралюмина (отжиг, закалка, старение).

Превращения при нагреве стали. Нагрев стали при термообработке в большинстве случаев имеет целью перевод ее структуры в аустенит. Для получения однородного аустенита необходимо нагреть сплав до критической температуры выше линий GS диаграммы состояния Fe-Fe₃C (точки критических температур, называемые A_{c3}) и SE (точки критических температур, называемые A_{cm}). Для завершения превращения в стали при перекристаллизации ее в аустенит необходим перегрев выше критических температур на 30-50 °С и выдержка при этой температуре нужное время. При дальнейшем нагреве выше критических точек A_{c3} и A_{cm} происходит рост аустенитных зерен. Рост зерна аустенита при нагреве стали оказывает большое влияние на строение стали после термообработки. Обычно чем крупнее зерно аустенита, из которого формируется равновесная структура, тем ниже предел прочности, ударная вязкость и выше склонность к образованию трещин, поэтому при термообработке всегда стремятся к получению мелкого зерна.

Превращения в стали при охлаждении (превращения аустенита). Аустенит устойчив только при температурах выше линии GSE. При охлаждении ниже этой линии он становится неустойчивым и начинает распадаться. При медленном охлаждении стали образуются структуры, соответствующие диаграмме Fe-Fe₃C. Вначале происходит выделение феррита (в доэвтектоидных сталях) или вторичного цементита (в заэвтектоидных сталях). При достижении критической точки A_{c1} (линия

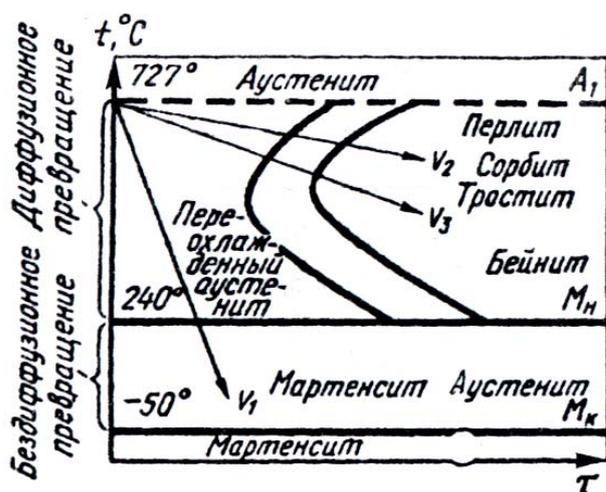


Рис. 4.18. Диаграмма изотермического превращения аустенита эвтектоидной стали

эвтектоидного превращения PSK) содержание углерода в аустените достигает 0,8 %, и происходит превращение аустенита в перлит. Это превращение заключается в распаде аустенита на феррит, почти не содержащий углерода, и цементит, содержащий 6,67 % С. Поэтому превращение сопровождается диффузией, перераспределением

углерода. Диффузионные процессы происходят в течение некоторого времени, причем скорость диффузии

резко падает с понижением температуры. Обычно изучают изотермическое превращение аустенита (происходящее при выдержке при постоянной температуре) для эвтектоидной стали. Влияние температуры на скорость и характер превращения представляют в виде диаграммы изотермического превращения аустенита (рис. 4.18). Диаграмма строится в координатах температура – логарифм времени. Выше температуры 727°C на диаграмме находится область устойчивого аустенита. Ниже этой температуры аустенит является неустойчивым и превращается в другие структуры. Первая С-образная кривая на диаграмме соответствует началу превращения аустенита, а вторая – его завершению. При небольшом переохлаждении – приблизительно до 550 °С – происходит упомянутое выше диффузионное *перлитное превращение* (рис. 4.19).

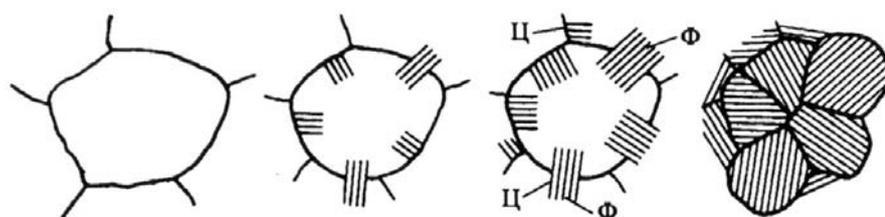


Рис. 4.19. Схема роста перлитных колоний (Ф – феррит, Ц – цементит)

В зависимости от степени переохлаждения образуются структуры, называемые *перлит*, *сорбит* и *тростит*. Это структуры одного типа – механические смеси феррита и цементита, имеющие пластинчатое строение. Отличаются они лишь степенью дисперсности, т.е. толщиной пластинок феррита и цементита. Наиболее крупнодисперсная структура – перлит, наиболее мелкодисперсная — тростит. По мере увеличения степени

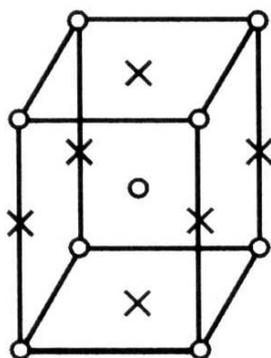


Рис. 4.20. Элементарная ячейка мартенсита

дисперсности структур изменяются и механические свойства стали – возрастают твердость и прочность и уменьшаются пластичность и вязкость. Твердость перлита составляет 180-250 НВ, сорбита – 250-350 НВ и тростита – 350-450 НВ.

При переохлаждении аустенита приблизительно ниже 240 °С скорость диффузии падает почти до нуля и происходит бездиффузионное *мартенситное превращение*. Образуется *мартенсит* — пересыщенный твердый раствор внедрения

углерода в α -железе. Мартенсит имеет ту же концентрацию углерода, что и исходный аустенит. Из-за высокой пересыщенности углеродом решетка мартенсита сильно искажается, вытягиваясь и приобретая вместо кубической тетрагональную форму. Отношение параметров такой решетки c/a больше единицы (рис. 4.20). Благодаря этому, мартенсит имеет высокую твердость (до HRC 65) и хрупкость.

Горизонтальная линия M_n диаграммы соответствует началу превращения аустенита в мартенсит, а линия M_k – завершению этого процесса. Мартенситное превращение происходит с очень высокой скоростью, так как оно является бездиффузионным и его скорость определяется скоростью полиморфного превращения γ -железа в α -железо (рис. 4.21).

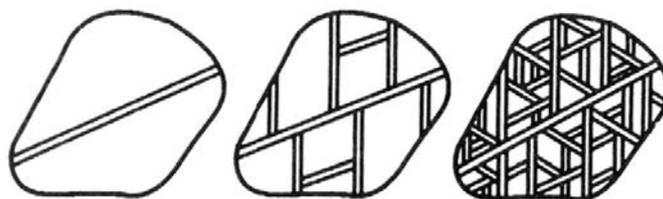


Рис. 4.21. Схема образования мартенситных пластин в одном аустенитном зерне

Положение точек начала и завершения мартенситного превращения зависит от содержания углерода. С увеличением количества углерода температуры M_n и M_k снижаются. Для эвтектоидной стали они составляют 240°C и -50°C соответственно. Если эвтектоидную сталь охладить до комнатной температуры, то кроме мартенсита в ней будет присутствовать некоторое количество остаточного аустенита.

В диапазоне температур от мартенситного до перлитного превращения происходит *промежуточное превращение*, и образуется структура, называемая *бейнит*. Промежуточное превращение сочетает черты диффузионного перлитного и бездиффузионного мартенситного превращений. Бейнит представляет собой структуру, состоящую из твердого раствора углерода в α -железе, менее пересыщенного углеродом, чем мартенсит, и мелких частиц цементита.

Отжиг стали. *Отжиг* заключается в нагреве заготовок или изделий до определенной температуры, выдержке их при данной температуре с последующим медленным охлаждением (со скоростью около $100-200^\circ\text{C}$ в час для углеродистых сталей и $30-100^\circ\text{C}$ в час для легированных сталей). При этом заготовки или изделия получают устойчивую структуру

без остаточных напряжений. Цели отжига – снятие внутренних напряжений, устранение структурной и химической неоднородности, снижение твердости и улучшение обрабатываемости, подготовка к последующей операции термообработки. Отжиг бывает *полный, неполный, диффузионный, рекристаллизационный, низкий, изотермический и нормализационный*. Диффузионный, рекристаллизационный и низкий виды отжига относятся к отжигу первого рода, а остальные виды – к отжигу второго рода. Температуры нагрева стали для отжига второго рода связаны с положением линий диаграммы Fe-Fe₃C (критических точек). Низкая скорость охлаждения обычно достигается при остывании стали вместе с печью (рис. 4.22).

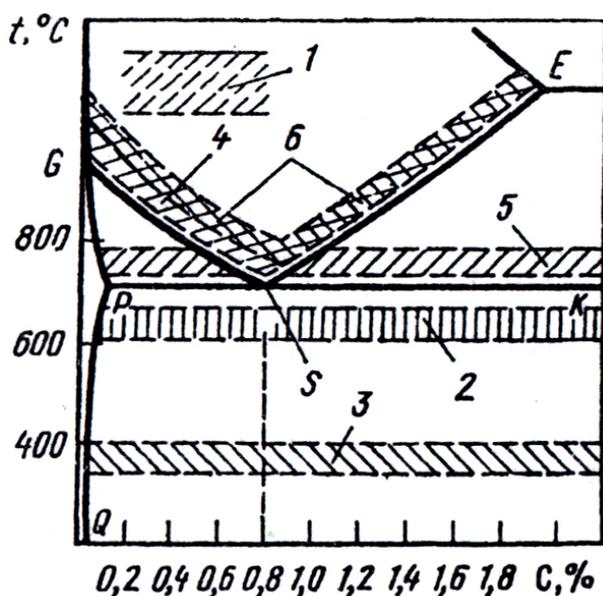


Рис. 4.22. Области нагрева стали при отжиге: 1 – диффузионном; 2 – рекристаллизационном; 3 – для снятия напряжений; 4 – полном; 5 – неполном; 6 – нормализационном

При *неполном* отжиге нагрев производится выше точки A_{c1} , но ниже A_{c3} . Он производится, если исходная структура не очень крупнозерниста или не надо изменить расположение ферритной (в доэвтектоидных сталях) или цементитной (в заэвтектоидных сталях) составляющей. При этом происходит лишь частичная перекристаллизация – только перлитной составляющей стали. Для доэвтектоидных сталей неполный отжиг применяют ограниченно, лишь для улучшения обрабатываемости резанием.

Полный отжиг применяется для доэвтектоидных сталей. Нагрев стали для полного отжига осуществляется на 30-50 °C выше точки A_{c3} . При этом происходит полная перекристаллизация стали и уменьшение величины зерна. Исходная структура из крупных зерен феррита и перлита при нагреве превращается в аустенитную, а затем при медленном охлаждении в структуру из мелких зерен феррита и перлита. Повышение температуры нагрева привело бы к росту зерна. При полном отжиге снижается твердость и прочность стали, а пластичность повышается.

Диффузионный отжиг (гомогенизация) заключается в нагреве стали до 1000-1100 °С, выдержке (10-15 часов) при этой температуре и последующем медленном охлаждении. В результате диффузионного отжига происходит выравнивание неоднородности стали по химическому составу. Столь высокая температура необходима для ускорения диффузионных процессов. Благодаря высокой температуре нагрева и продолжительной выдержке получается крупнозернистая структура, которая может быть устранена последующим полным отжигом.

Рекристаллизационный отжиг предназначен для снятия наклепа и внутренних напряжений после холодной деформации и подготовки структуры к дальнейшему деформированию. Нагрев необходимо осуществлять выше температуры рекристаллизации, которая для железа составляет 450 °С. Обычно для повышения скорости рекристаллизационных процессов применяют значительно более высокие температуры, которые, однако, должны быть ниже критической точки A_{c1} . Поэтому температура нагрева для рекристаллизационного отжига стали составляет 650-700 °С. В результате рекристаллизационного отжига образуется однородная мелкозернистая структура с небольшой твердостью и значительной вязкостью.

Низкий отжиг применяется в тех случаях, когда структура стали удовлетворительна, и необходимо только снять внутренние напряжения, возникающие при кристаллизации или после механической обработки. В этом случае сталь нагревают значительно ниже точки A_{c1} (200-600 °С).

Нормализация или *нормализационный отжиг* состоит из нагрева стали на 30-50 °С выше точки A_{c3} для доэвтектоидных и A_{cm} для заэвтектоидных сталей (рис. 4.16), выдержки при этой температуре и последующего охлаждения на воздухе. Более быстрое охлаждение по сравнению с обычным отжигом приводит к более мелкодисперсной структуре. Нормализация – более дешевая термическая операция, чем отжиг, так как печи используют только для нагрева и выдержки. Для низкоуглеродистых сталей (до 0,3 % С) разница в свойствах между нормализованным и отожженным состоянием практически отсутствует, и эти стали лучше подвергать нормализации. При большем содержании углерода нормализованная сталь обладает большей твердостью и меньшей вязкостью, чем отожженная. Иногда нормализацию считают самостоятельной разновидностью термической обработки, а не видом отжига.

Закалка стали. *Закалка* заключается в нагреве стали до температур, превышающих температуру фазовых превращений, выдержке при этой

температуре и последующем быстром охлаждении. Цель закалки – повышение твердости и прочности стали. При этом снижается вязкость и пластичность.



Рис. 4.23. Структура мартенсита закаленной стали 45

Обычно в результате закалки образуется мартенситная структура (рис. 4.23). Поэтому охлаждать сталь следует с такой скоростью, чтобы кривая охлаждения не пересекала С-образные кривые диаграммы изотермического превращения аустенита (рис. 4.18). Наименьшая скорость закалки, при которой образуется мартенсит, называется *критической скоростью закалки*. Для достижения высокой скорости охлаждения закаливаемые детали из углеродистой стали погружают в воду. Легированные стали охлаждают в

минеральном масле, так как у них критическая скорость закалки значительно ниже.

Температура нагрева при закалке стали зависит от ее химического состава.

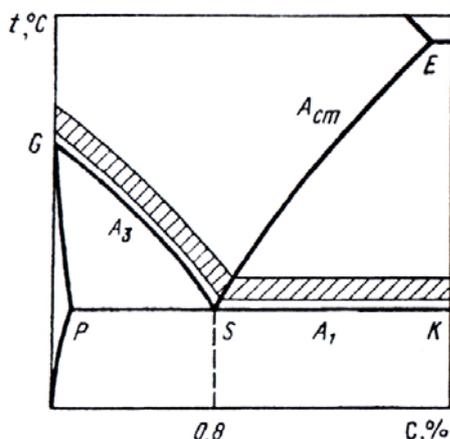


Рис. 4.24. Области нагрева стали при закалке

В доэвтектоидных сталях нагрев производится на 30-50 °С выше точек A_{c3} (рис. 4.24). При этом образуется аустенит, который при последующем охлаждении со скоростью выше критической превращается в мартенсит. Такую закалку называют *полной*. Для закалки заэвтектоидной стали наилучшей температурой является нагрев на 30-50 °С выше A_{c1} . Такую закалку называют *неполной*. В этом случае в стали сохраняется цементит и при нагреве, и при охлаждении, а это способствует повышению твердости, так как твердость цементита больше, чем твердость

мартенсита. Нагрев заэвтектоидной стали до температуры выше точек A_{cm} (полная закалка) является излишним, так как твердость при этом меньше, чем при закалке выше A_{c1} . Кроме того, при охлаждении после нагрева до более высоких температур могут возникнуть большие внутренние напряжения.

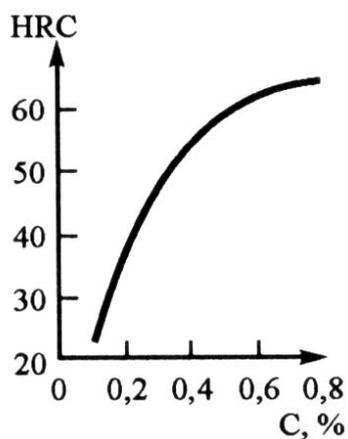


Рис. 4.25. Изменение твердости мартенсита с увеличением количества углерода в стали

Способность стали закаливаться на мартенсит называется *закаливаемостью*. Она характеризуется значением твердости, приобретаемой сталью после закалки, и зависит от содержания углерода (рис. 4.25). Стали с низким содержанием углерода (до 0,3 %) практически не закаливаются, и закалка для них не применяется.

По способу охлаждения различают виды закалки: в одной среде, в двух средах (прерывистая), ступенчатая и изотермическая. *Закалка в одной среде* проще и применяется чаще для изделий несложной формы. Недостаток закалки в одной среде – возникновение значительных внутренних напряжений. При *прерывистой* закалке изделие охлаждают сначала в одной среде (например, в воде до 300-400 °С), а затем в масле или на воздухе. При этом внутренние напряжения меньше, но возникают затруднения при определении времени выдержки в первом охладителе. *Ступенчатую* закалку производят путем быстрого охлаждения в соляной ванне, температура которой немного выше 240-250 °С (что соответствует началу мартенситного превращения), затем дают выдержку при данной температуре и окончательно охлаждают на воздухе. Короткая остановка при охлаждении способствует выравниванию температуры по всему сечению детали, что уменьшает напряжения, возникающие в процессе закалки. Ступенчатую закалку применяют для деталей из углеродистой стали небольшого сечения.

При *изотермической* закалке, как и при ступенчатой, детали охлаждают в среде, нагретой выше температуры начала мартенситного превращения, однако выдержка при этой температуре продолжительная – до полного распада аустенита. Получается структура не мартенсита, а близкого по твердости, но более пластичного бейнита. Дальнейшее охлаждение производят на воздухе. Преимущества изотермической закалки заключаются в большей вязкости, отсутствии трещин, минимальном короблении. Изотермическую закалку применяют для изделий сложной формы.

Отпуск стали – это вид термической обработки, следующий за закалкой и заключающийся в нагреве стали до определенной температуры (ниже точки A_{c1}), выдержке и охлаждении. Цель отпуски – получение более равновесной по сравнению с мартенситом структуры, снятие внутренних напряжений, повышение вязкости и пластичности (рис. 4.26).

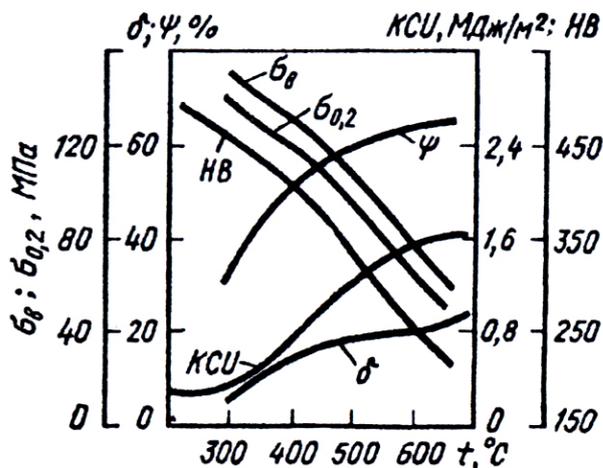


Рис. 4.26. Изменение механических свойств закаленной стали 40 при отпуске

Основной процесс, происходящий при отпуске, – распад мартенсита, т.е. выделение углерода из пересыщенного твердого раствора в виде карбида железа.

Температуру отпуска обычно выбирают в зависимости от требуемой твердости. В этом случае изделие закаливают на максимальную твердость, а затем отпуском твердость снижают до требуемой.



Рис. 4.25. Режущий инструмент после неполной закалки с низким отпуском

Различают низкий, средний и высокий отпуск. *Низкий отпуск* проводится при температуре 150-200 °С. Образуется структура мартенсит отпуска. Мартенсит отпуска отличается от мартенсита закалки наличием мелкодисперсных частиц карбидов и меньшей степенью тетрагональности кристаллической решетки. В результате снимаются внутренние напряжения, происходит некоторое увеличение пластичности и вязкости без заметного снижения твердости и износостойкости. Низкому отпуску подвергают режущий и мерительный инструмент (рис. 4.25), а также машиностроительные детали, которые должны обладать высокой твердостью и износостойкостью.

При *среднем отпуске* производится нагрев до 350-450 °С. При этом происходит некоторое снижение твердости при значительном увеличении предела упругости и улучшении сопротивляемости действию ударных нагрузок. Структура стали

представляет собой тростит отпуска, который имеет зернистое, а не пластинчатое строение. Применяется для пружин, рессор, ударного инструмента (рис. 4.26).



Рис. 4.26. Пружины и другие изделия с повышенной упругостью после закалки и среднего отпуска

Высокий отпуск проводится при 550-650°C. В результате твердость и прочность снижаются значительно, но сильно возрастают вязкость и пластичность и получается оптимальное для конструкционных сталей сочетание механических свойств. Структура стали – сорбит отпуска с зернистым строением цементита. Применяется для деталей, подвергающихся действию высоких нагрузок (рис. 4.27).



Рис. 4.27. Детали машин после закалки и высокого отпуска

Термическая обработка, состоящая из закалки и высокого отпуска, называется *улучшением*. Она является основным видом обработки конструкционных сталей.

Термообработка дуралюмина. Широкое применение в технике

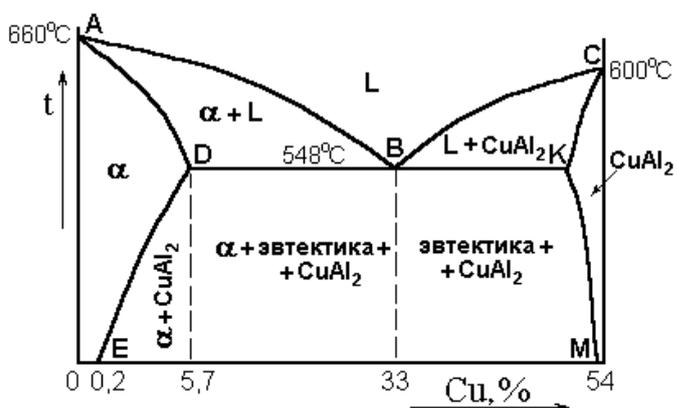
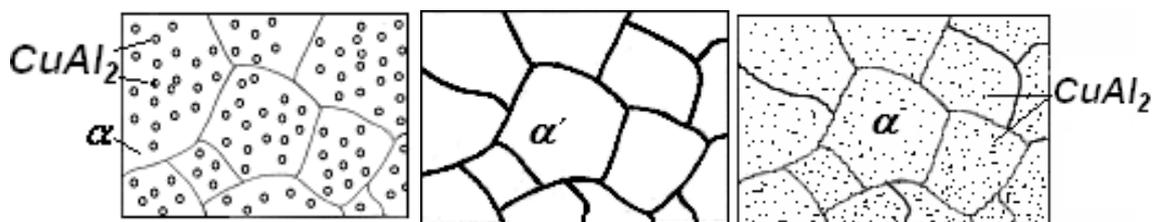


Рис. 4.28. Диаграмма состояния системы алюминий-медь

получили деформируемые алюминиевые сплавы – *дуралюмины*. Это сплавы с содержанием 3-5 % меди в алюминии. Поэтому для описания процессов термообработки дуралюмина, рассмотрим диаграмму состояния системы алюминий-медь (рис. 4.28). Это диаграмма с ограниченной растворимостью

компонентов в твердом состоянии. Растворимость меди в алюминии достигает 5,7 % при 548 °С. С понижением температуры растворимость меди быстро уменьшается до 0,2 % при 20 °С. В области, ограниченной линиями ADE, существует твердый раствор меди в алюминии – α . В области, ограниченной линиями СКМ, существует химическое соединение – CuAl_2 . Линия DE на диаграмме показывает предельную растворимость меди в твердом растворе α в зависимости от температуры. С понижением температуры растворимость меди уменьшается с 5,7 % до 0,2 %. Поэтому при охлаждении доэвтектических сплавов ниже EDB из твердого раствора α выделяются избыточные атомы меди с образованием частиц CuAl_2 .

Отжиг дуралюмина заключается в нагреве сплава до 550 °С, выдержке и охлаждении вместе с печью. В отожженном – равновесном – состоянии структура дуралюмина состоит из зерен твердого раствора меди в алюминии и частиц соединения CuAl_2 . При этом частицы CuAl_2 крупные (рис. 4.29а). Такая структура обеспечивает сплаву хорошую пластичность ($\delta = 18-20 \%$) при относительно невысоких значениях прочности ($\sigma_b = 200-220 \text{ МПа}$) и твердости.



а

б

в

Рис. 4.29. Схемы строения дуралюмина: а – в отожженном состоянии; б – после закалки; в – после старения

Если отожженный дуралюмин вновь нагреть до температуры однофазного состояния – 550°C , то при этом частицы CuAl_2 диссоциируют и растворяются в твердом растворе α . Когда этот процесс завершится, структура станет однофазной, и вся медь растворится в твердом растворе. Если затем сплав быстро охладить в воду – произвести *закалку*, то медь не успеет выделиться из твердого раствора и сохранится в нем после охлаждения. В результате такой обработки сформируется пересыщенный твердый раствор меди в алюминии – α' (рис. 4.29б).

В результате закалки формируется твердый раствор замещения, и упрочнение происходит, в основном, за счет искажений кристаллической решетки, обусловленных разными размерами атомов алюминия и меди. Торможение дислокаций за счет этих искажений невелико. Поэтому после закалки значительного упрочнения дуралюмина не происходит – его прочность составляет $\sigma_{\text{в}} = 250\text{--}270$ МПа, однако пластичность возрастает до $\delta = 20\text{--}24$ %, что позволяет пластически деформировать сплав в этом состоянии.

Для более эффективного упрочнения алюминиевых сплавов их необходимо после закалки подвергать *старению*. В процессе старения происходят следующие изменения в структуре закаленного сплава. Поскольку пересыщенный твердый раствор α' в закаленном сплаве – структура неравновесная и неустойчивая, при последующей выдержке сплава в течение определенного времени в этом твердом растворе происходит диффузионное перераспределение атомов меди. В результате в отдельных участках сплава образуются обогащенные медью зоны. Постепенно в этих зонах при возрастании концентрации меди формируются очень мелкие (дисперсные) частицы CuAl_2 . Размер частиц составляет не больше 30 нм (рис. 4.29в).

Формирование в структуре сплава зон с высокой концентрацией меди и дисперсных частиц химического соединения CuAl_2 включает механизм дисперсионного упрочнения и приводит к значительному повышению значений прочности ($\sigma_{\text{в}} = 400\text{--}650$ МПа) и твердости, при незначительном снижении пластичности ($\delta = 10\text{--}18$ %).

Старение может быть *естественным* – длительная выдержка (4-6 суток) при комнатной температуре или *искусственным* – более короткая выдержка (несколько часов или несколько десятков минут в

зависимости от марки сплава) при повышенной температуре (100-180 °С). При увеличении температуры и продолжительности искусственного старения дисперсные частицы начинают интенсивно коагулировать и укрупняться. При этом расстояние между ними увеличивается, что облегчает прохождение дислокаций между частицами и приводит к снижению прочности сплава. Поэтому для каждого сплава необходимо выбирать оптимальный режим старения, который должен обеспечивать сохранение в структуре дисперсной упрочняющей фазы CuAl_2 .