

МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

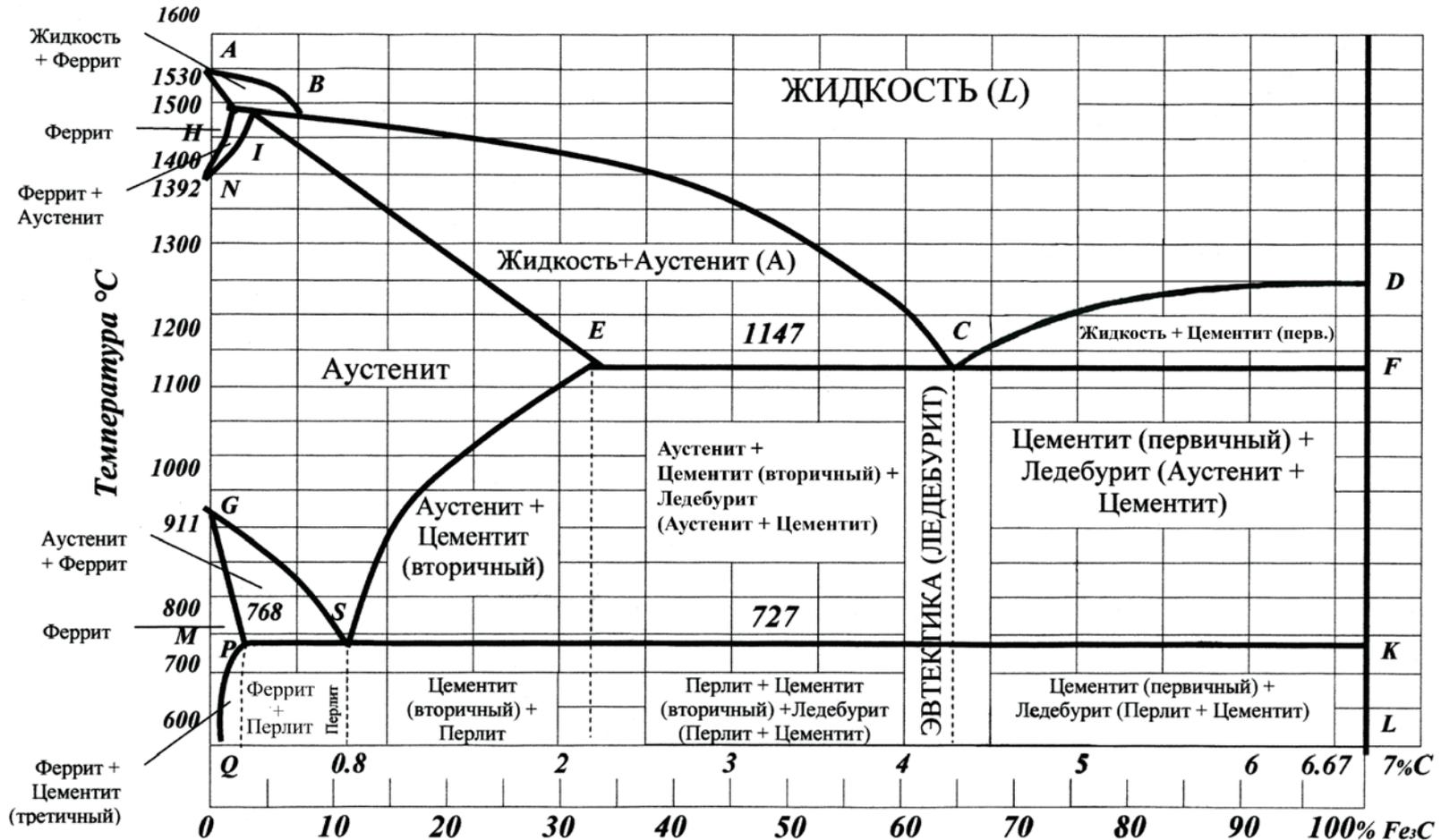
МОДУЛЬ 1. Методы получения объемных моно- и поликристаллических материалов

Лекция 4.

Термическая и химико-термическая обработка металлов

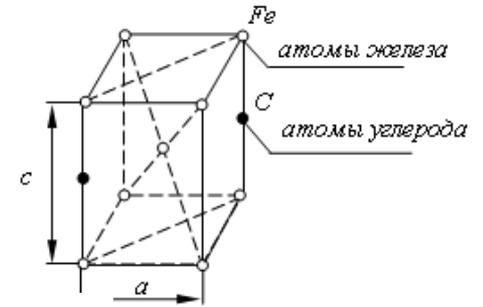
Диаграмма состояния сплавов железо-углерод

Графическое отображение фазового состояния сплавов железа с углеродом в зависимости от их химического состава и температуры.



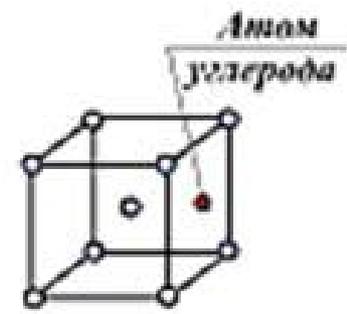
В системе железо — углерод наряду с жидкой фазой существуют 4 основные твердые фазы: феррит, аустенит, цементит, графит, а также дополнительные перлит и ледебурит

Жидкая фаза. В жидком состоянии железо хорошо растворяет углерод в **любых** пропорциях с образованием однородной жидкой фазы.



Феррит — Твёрдый раствор внедрения углерода в α -железе с ОЦК (объёмно-центрированной кубической) решёткой.

Атомы углерода располагаются в центре грани или (что кристаллогеометрически эквивалентно) на середине рёбер куба, а также в дефектах решетки.

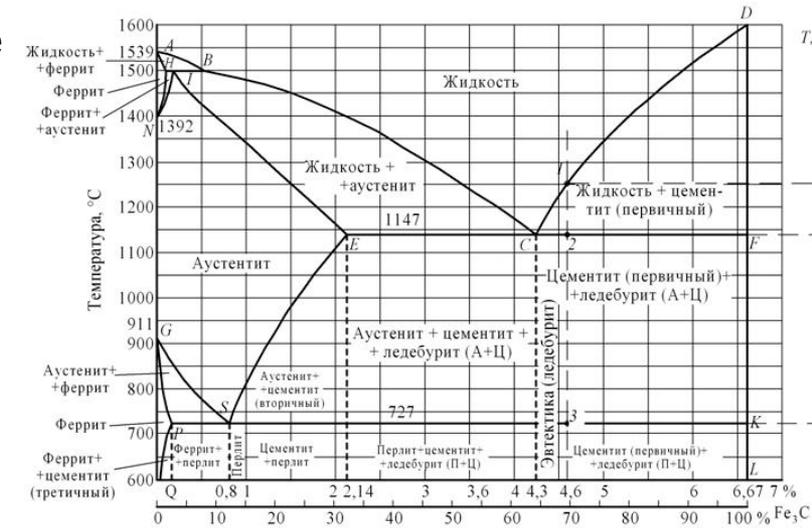


Альфа-железо, имеющее ОЦК структуру, стабильно лишь при температурах менее 911 °С.

Наибольшая растворимость углерода в альфа-железе – 0,02% при 727 °С (точка P).

С понижением температуры растворимость углерода снижается, и при комнатной температуре она не превышает 0,005% (точка Q).

При температуре выше 1392 °С существует **высокотемпературный** феррит, с предельной растворимостью углерода около 0,1 % при температуре около 1500 °С (точка I).

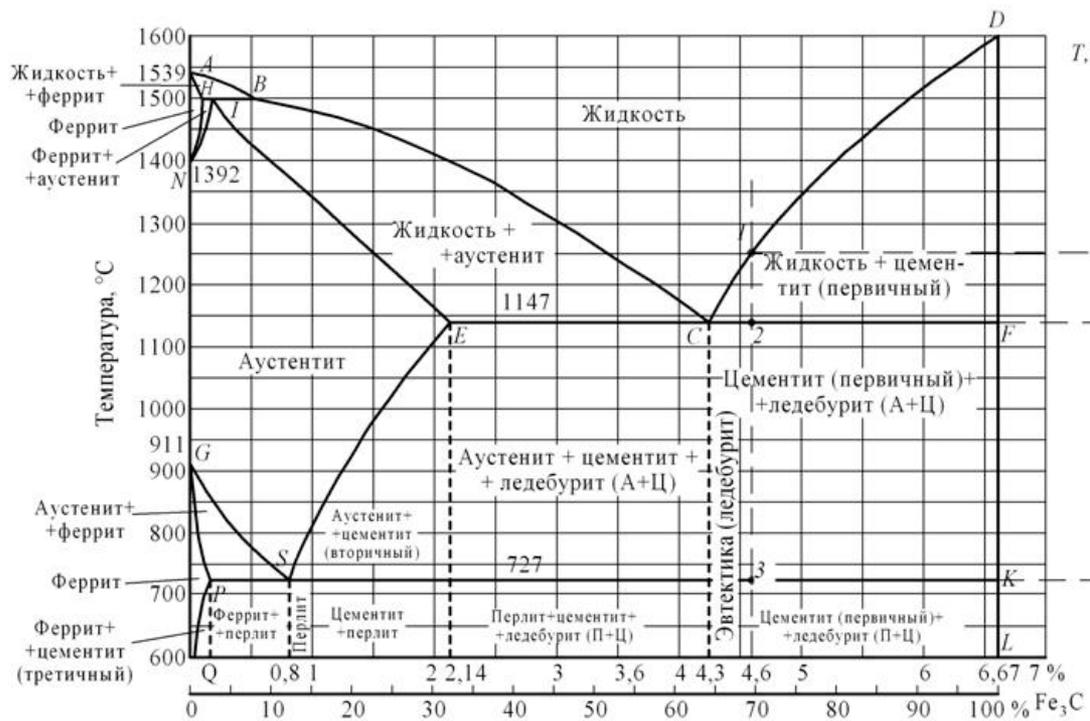
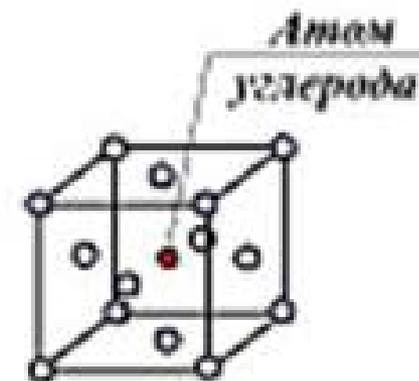


Аустенит (γ -Fe) — твёрдый раствор внедрения углерода в γ -железе с ГЦК (гранецентрированной кубической) решёткой.

Атомы углерода занимают место в центре гранецентрированной кубической ячейки.

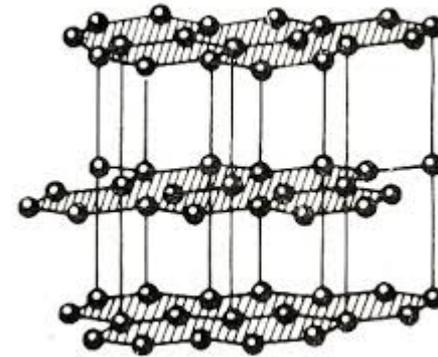
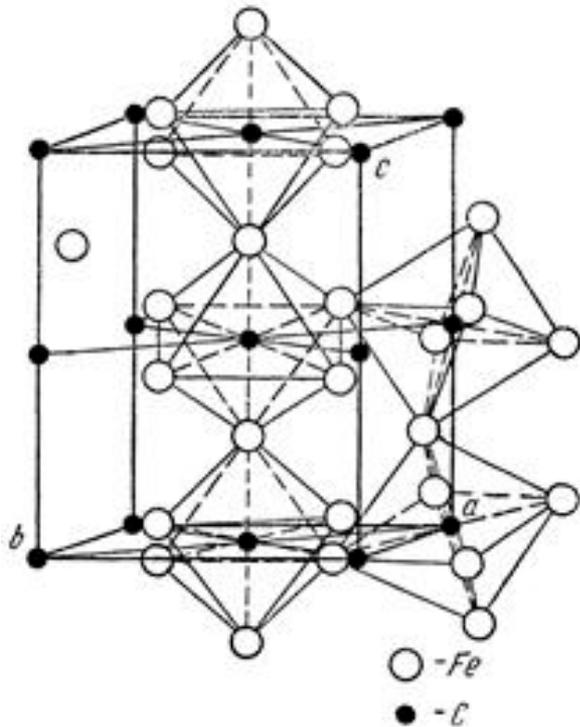
В железоуглеродистых сплавах аустенит может существовать при **высоких** температурах.

Предельная растворимость углерода в аустените — 2,14 % при температуре 1147 °С (точка E).



Цементит (Fe_3C) — химическое соединение железа с углеродом (карбид железа), со сложной ромбической решёткой, содержит 6,67 % углерода.

Цементит твёрдый (свыше 1000 НВ), и очень хрупкий. Цементит фаза метастабильная и при длительным нагреве самопроизвольно разлагается с выделением **графита**.



Графит - чистый углерод с гексагональной слоистой структурой. Графит очень мягок и обладает низкой прочностью.

Цементит– карбид железа – химическое соединение Fe_3C (6,67 % C) со сложной кристаллической решеткой, состоящей из ряда октаэдров

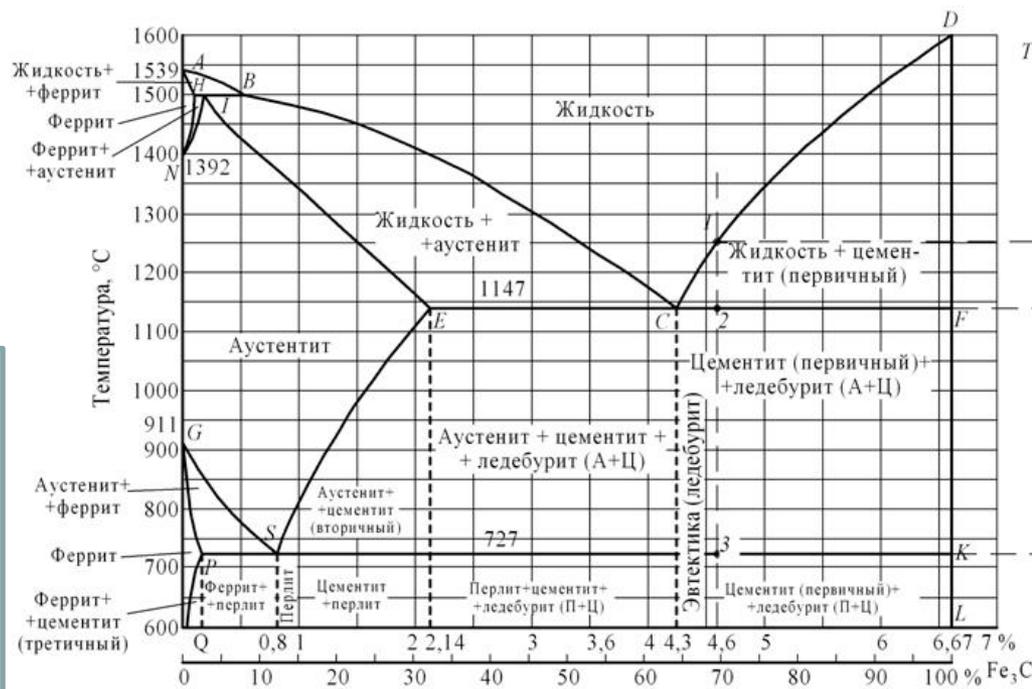
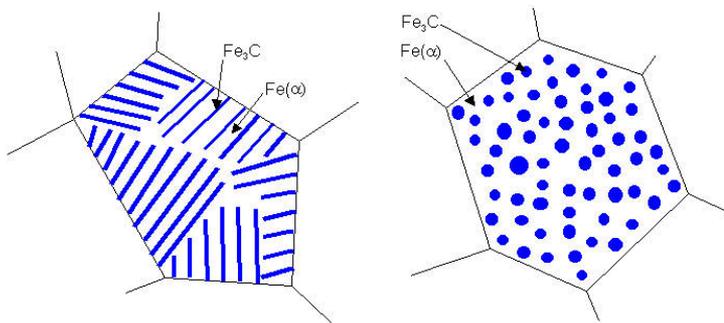
Перлит – это эвтектоидная смесь кристаллов феррита и цементита

Перлит — продукт эвтектоидного распада аустенита при сравнительно медленном охлаждении железоуглеродистых сплавов ниже $727\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При этом γ -железо переходит в α -железо, растворимость углерода в котором составляет от 0,006 до 0,025%; а избыточный углерод выделяется в форме цементита или карбидов.

В зависимости от формы различают перлит **пластинчатый** (основной вид перлита; обе фазы имеют форму пластинок)

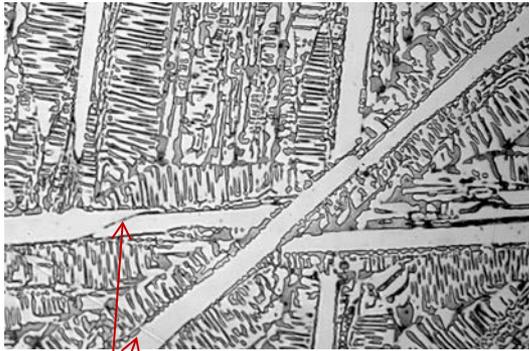
и **зернистый / глобулярный** (округлые зёрнышки, или глобулы, цементита располагаются на фоне зёрен феррита).



Эвтэктика (греч. éutektos — легкоплавящийся) — точка на диаграмме состояния, в которой находятся в равновесии все твердые фазы и жидкая фаза.

Если отводится соответствующее количество тепла, то расплав эвтектического состава при кристаллизации в условиях близких к равновесным даст все кристаллические фазы, участвующие в равновесии.

Ледебурит – это структурная составляющая железоуглеродистых сплавов, главным образом чугунов, представляющая собой эвтектическую **смесь** кристаллов **аустенита** и **цементита**, превращающегося при охлаждении в перлит

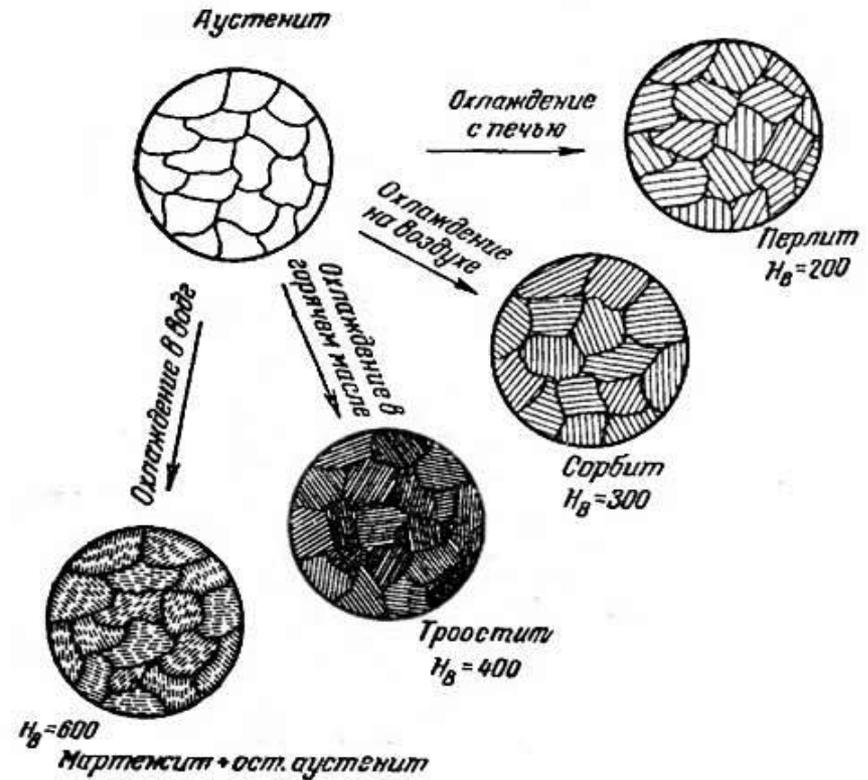
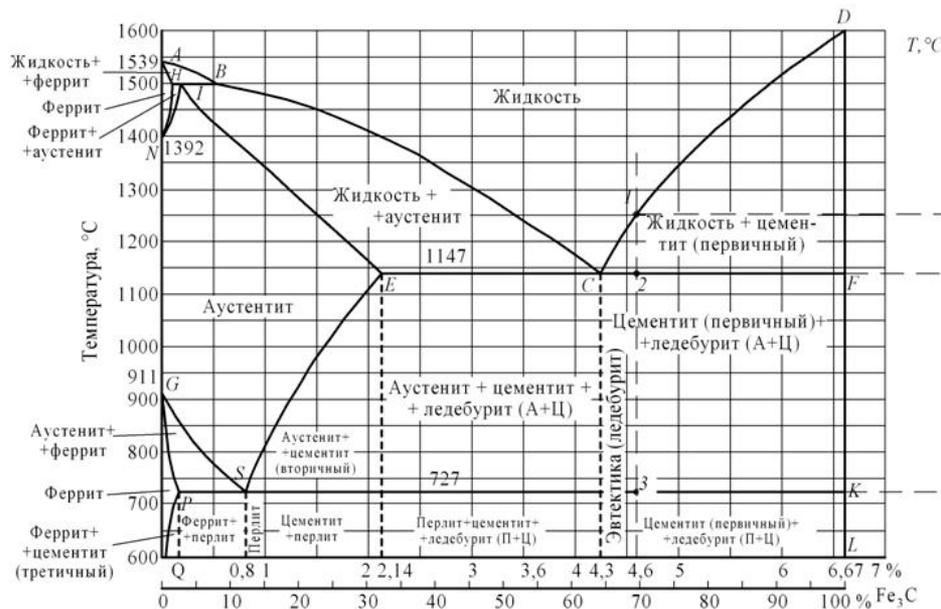


Fe_3C

Основное поле ледебурита пронизывают крупные, прямолинейные выделения первичного **цементита**, выделившегося из жидкой фазы.

Сорбит - это дисперсный перлит

Троостит – это высокодисперсный перлит



Фазы и структурные составляющие сплавов железа с углеродом

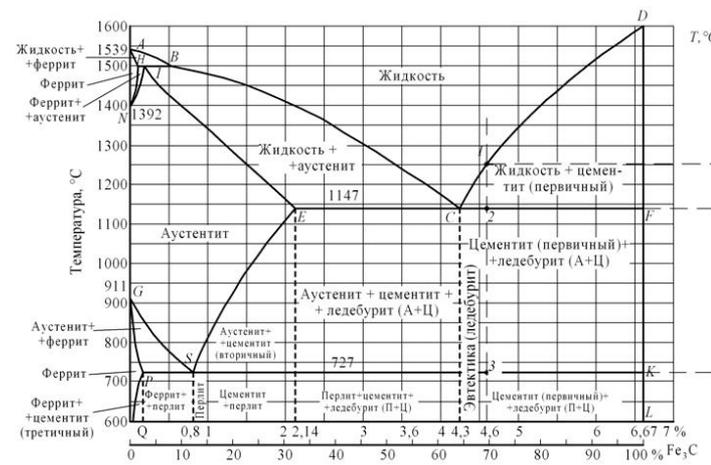
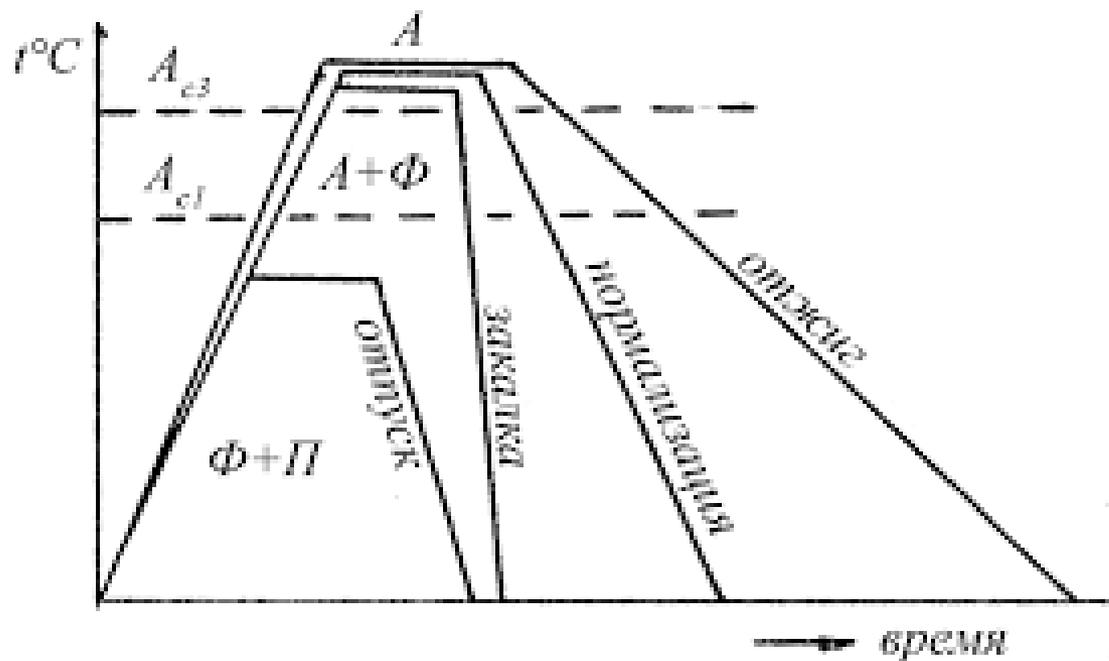
	Феррит	Аустенит	Цементит	Графит	Перлит	Ледебурит
Сущность	твердый раствор внедрения углерода в альфа-железе	твердый раствор внедрения углерода в гамма-железе	химическое соединение железа с углеродом	чистый углерод	механическая смесь феррита и цементита	механическая смесь аустенита и цементита
Обозначение	Ф или $-Fe(C)$	А или $-Fe(C)$	Ц или Fe_3C	Г	$П = Ф + Ц = Fe_7(C) + Fe_3C$	$Л = А + Ц = Fe_7(C) + Fe_3C$
Твердость НВ	80-100	160-200	800	3	160	600-700
Содержание углерода	до 0,02%	до 2,14%	6,67%	100%	0,8%	4,3%

Термическая обработка - это совокупность операций **нагрева**, **выдержки** и **охлаждения** твердых металлических сплавов с целью получения заданных свойств за счет изменения внутреннего строения и структуры.



Термическая обработка используется либо в качестве **промежуточной** операции для улучшения обрабатываемости давлением, резанием, либо как **окончательная** операция технологического процесса, обеспечивающая заданный уровень свойств детали (например, высокую твердость, сопротивление износу, меньшую хрупкость, высокую ударной вязкости и т. д.).

Различают следующие виды термической обработки стали: **закалку**, **отпуск**, **отжиг** и **нормализацию**, а также **обработку холодом** и **химико-термическую обработку**.



Закалка — термическая обработка стали путем ее нагрева до определенной температуры, некоторой выдержки при этой температуре до завершения фазовых превращений с **быстрым** последующим охлаждением в воде, масле и других жидкостях. Критическая скорость охлаждения, необходимая для закалки, зависит от химического состава сплава. При закалке увеличиваются твердость и прочность, но снижается ударная вязкость. Закаленная сталь обладает большой хрупкостью, что делает ее малоприменимой для практического использования.



Закалку может сопровождаться полиморфным превращением, при этом из исходной высокотемпературной фазы образуется новая неравновесная фаза (например, превращение аустенита в мартенсит при закалке стали).

Существует также закалка без полиморфного превращения, в процессе которой фиксируется высокотемпературная метастабильная фаза (например, при закалке бериллиевой бронзы происходит фиксация альфа фазы, пересыщенной бериллием).

Способы закалки

Закалка в одном охладителе — нагретую до определённых температур деталь погружают в закалочную жидкость, где она остаётся до полного охлаждения. Этот способ применяется при закалке несложных деталей из углеродистых и легированных сталей.

Прерывистая закалка в двух средах — этот способ применяют при закалке высокоуглеродистых сталей. Деталь сначала быстро охлаждают в быстро охлаждающей среде (например в воде), а затем в медленно охлаждающей (масло).

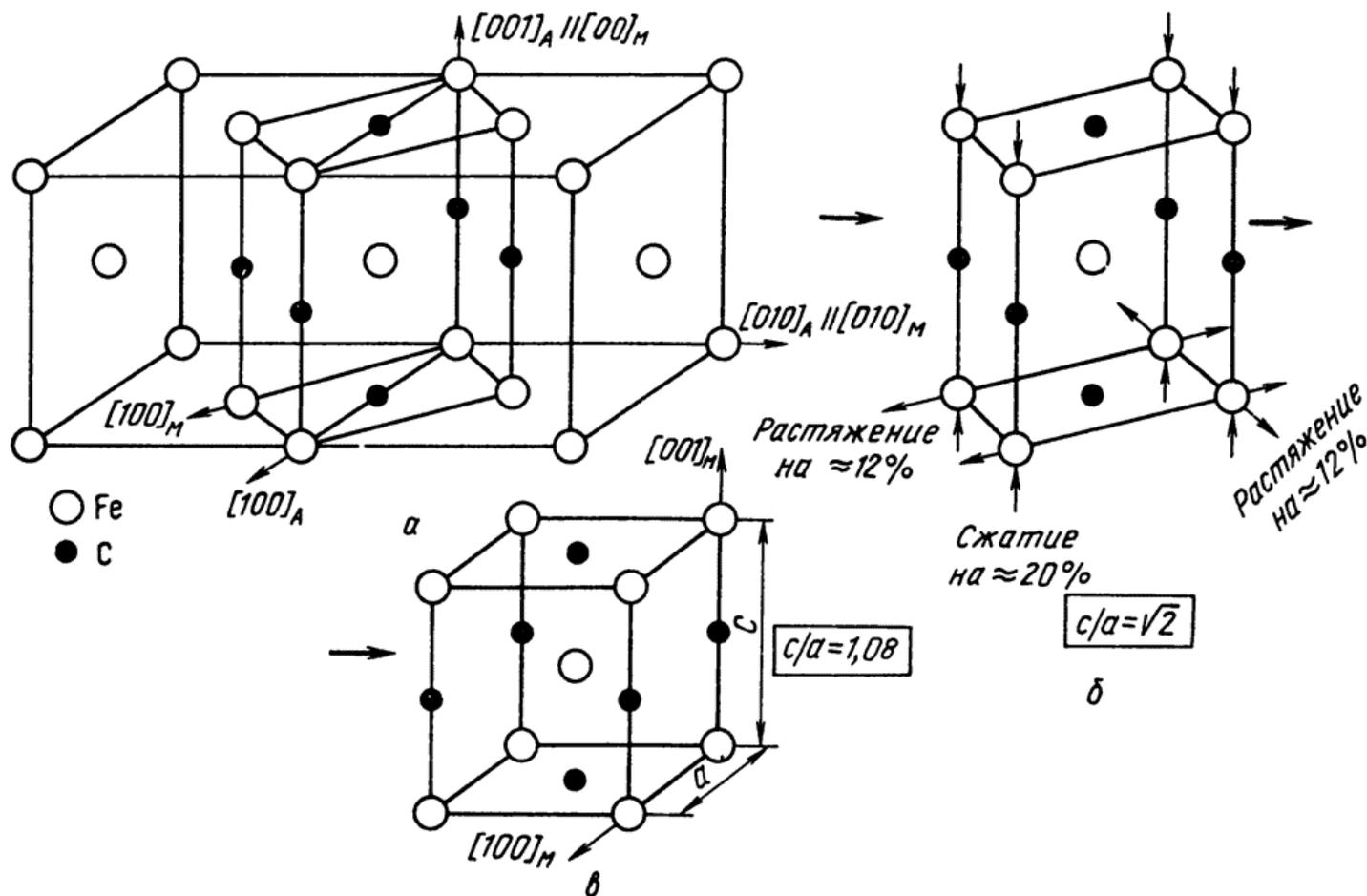
Струйчатая закалка заключается в обрызгивании детали интенсивной струёй воды и обычно её применяют тогда, когда нужно закалить часть детали. При этом способе не образуется паровая рубашка, что обеспечивает более глубокую прокаливаемость, чем простая закалка в воде.

Ступенчатая закалка — закалка, при которой деталь охлаждается в закалочной среде, имеющей температуру выше мартенситной точки для данной стали. Затем следует окончательное, обычно медленное, охлаждение, во время которого и происходит закалка, то есть превращение аустенита в мартенсит.

Изотермическая закалка. В отличие от ступенчатой при изотермической закалке необходимо выдерживать сталь в закалочной среде столько времени, чтобы успело закончиться изотермическое превращение аустенита.

Лазерная закалка. Термическое упрочнение металлов и сплавов лазерным излучением основано на локальном нагреве участка поверхности под воздействием излучения и последующем охлаждении этого поверхностного участка со сверхкритической скоростью в результате теплоотвода теплоты во внутренние слои металла. В отличие от других известных процессов термоупрочнения (закалкой токами высокой частоты, электронагревом, закалкой из расплава и другими способами) нагрев при лазерной закалке является не объёмным, а поверхностным процессом.

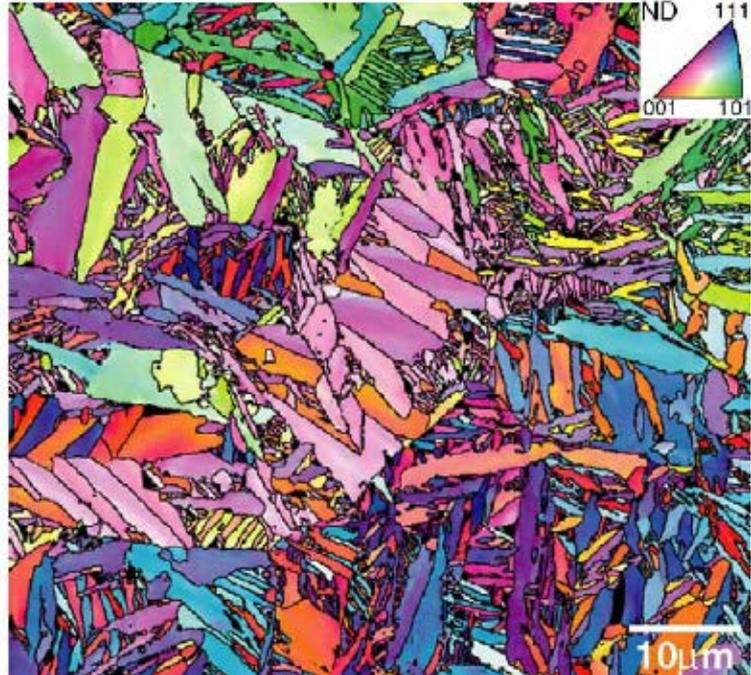
Мартенсит - это пересыщенный твердый раствор внедрения углерода в α -железе. Мартенсит образуется из сильно переохлажденного аустенита во время полиморфного превращения кристаллической решетки γ -железа (ГКЦ) в кристаллическую решетку α -железа (ОЦК) без выделения углерода из твердого раствора. Если в равновесном состоянии концентрация углерода в феррите не превышает 0,02 %, то концентрация углерода в мартенсите такая же, как в исходном аустените, и может достигать 2,14 %.



(a)



(b)



Пластинчатый мартенсит в стали Fe–28.5 at.% Ni

Отжиг 1 рода

Отжиг для снятия остаточных напряжений основан на том, что при нагреве упругонапряженного металла снижается уровень критического напряжения сдвига ниже уровня действующих в металле остаточных напряжений, в результате чего остаточные напряжения частично релаксируют. Чем выше температура нагрева, тем в большей степени снижаются напряжения.

Обычно нагрев стали проводится при температурах 200—700° С (чаще 350—600° С)

Гомогенизационный отжиг применяется для выравнивания химически неоднородной структуры (путем диффузии) включая дендритную ликвацию и наличие неравновесных эвтектик и т.п. В связи со своим назначением сделать сталь однородной (гомогенной) этот отжиг иначе называют гомогенизацией.

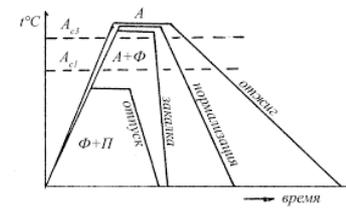
В большинстве случаев температура гомогенизационного отжига может быть предварительно определена как (0,90 - 0,95) от температуры плавления.

Рекристаллизационный отжиг — нагрев до температуры на 100—200 °С выше температуры рекристаллизации, выдержка и последующее охлаждение. Вследствие процесса рекристаллизации происходит снятие наклёпа, и свойства металла соответствуют равновесному состоянию.

Отжиг 2 рода

Полный и неполный отжиг

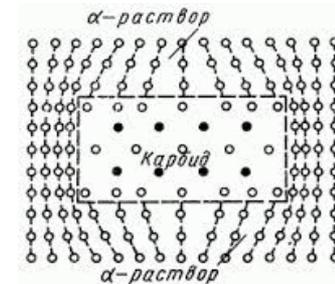
Полный отжиг заключается в нагреве стали на 30—50 °С выше верхней критической точки для полного превращения структуры стали в аустенит и последующем медленном охлаждении до 500—600 °С для образования феррита и перлита. Скорость охлаждения для углеродистых сталей около 50—100 °С/час. Если охлаждение ведётся на воздухе, происходит нормализация.



Неполный отжиг заключается в нагреве до температуры между нижней и верхней критическими точками и последующем медленном охлаждении.

Нормализация — это, по существу, процесс отжига. Стальное изделие нагревают до температуры несколько ниже температуры закалки, выдерживают сталь при этой температуре, а затем охлаждают на воздухе. В результате сталь получается более мелкозернистой, чем при отжиге, повышаются ее твердость, прочность, ударная вязкость по сравнению с отожженной сталью.

Дисперсионное твердение (старение). После проведения закалки (без полиморфного превращения) проводится нагрев на более низкую температуру с целью выделения частиц упрочняющей фазы. Иногда проводится ступенчатое старение при нескольких температурах с целью выделения нескольких видов упрочняющих частиц.



Для легированных сталей применяют **изотермический** отжиг, состоящий в нагреве выше верхней критической точки A3 область избыточного аустенита, выдержке, охлаждении до температуры ниже нижней критической точки A1, выдержке, достаточной для полного превращения аустенита в перлит, и охлаждении до комнатной температуры.

Изменение микроструктуры и механических свойств материала в процессе отжига

В зависимости от температуры нагрева можно выделить три основных этапа:

1. **Возврат.** Частично снимаются искажения решетки, что приводит к уменьшению остаточных напряжений. Волокнистая структура сохраняется.
2. **Рекристаллизация.** Образуется новый комплекс мелких равноосных зерен.
3. **Рост зерна (собирательная рекристаллизация).**

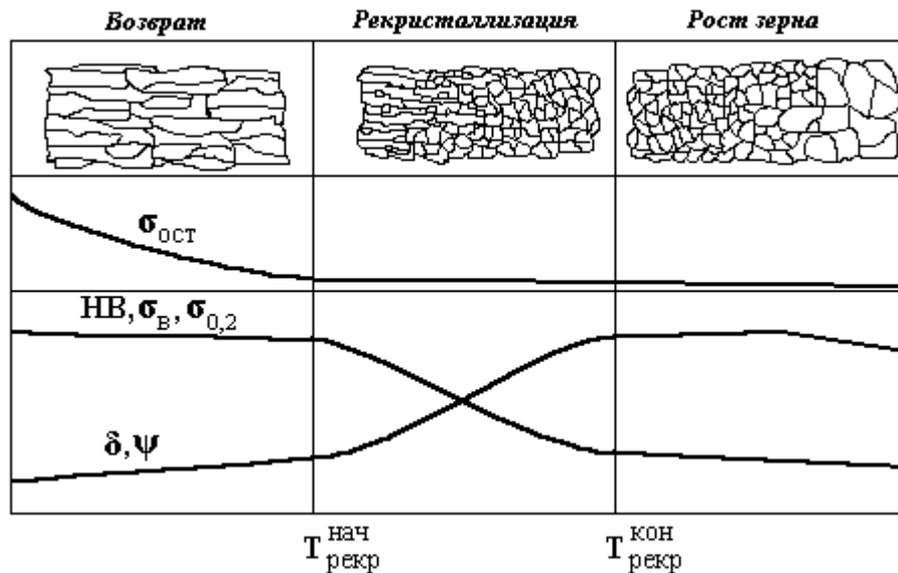
Температуру рекристаллизации можно оценить по формуле Бочвара:

$$T_{\text{рекр}} = aT_{\text{пл}},$$

где a - коэффициент, зависящий от чистоты металла и структуры.

Для металлов технической чистоты $a = 0,4$;

для сплавов $a = 0,5 \dots 0,85$ в зависимости от структуры.



Обработка холодом

Суть **криогенной** обработки заключается в следующем: детали и механизмы помещаются в криогенный процессор, где они медленно охлаждаются и после выдерживаются при температуре минус 196°C в течение определенного времени. Затем обрабатываемые изделия постепенно возвращаются к комнатной температуре.

Обработка холодом способствует более равномерной структуре и повышает твердость стали. Например, закаленная сталь с содержанием углерода более $0,6\%$ состоит из мартенсита с распределенным в нем остаточным аустенитом, не успевшим перейти мартенсит при закалке. В результате структура стали оказывается недостаточно равномерной и несколько пониженной твердости, чем если бы она состояла только из мартенсита. Если же такую сталь подвергнуть после закалки обработке холодом, процесс превращения аустенита в мартенсит продолжается.



Химико-термическая обработка

Химико-термическая обработка стали заключается в изменении химического состава поверхностного слоя стального изделия путем насыщения его каким-либо другим веществом (углеродом, азотом, цианом, хромом) с целью повышения твердости, износостойкости или коррозионной стойкости поверхности и сохранения при этом высоких механических качеств самого изделия.

Виды химико-термической обработки стали:

- цементация,
- азотирование,
- цианирование,
- хромирование.

Цементацию стали осуществляют насыщением углеродом поверхностного слоя стального изделия при температуре среды 880...950°C, содержащей углерод.

В результате цементации металл приобретает прочностные свойства, при этом сохраняя упругость сердцевины.

Существует два метода цементации:

- управляемый (в твердой науглероживающей среде),
- неуправляемый (в специальных газовых камерах).

Цементация стали в твердой науглероживающей среде

Изделия складывают в специальные металлические ящики и засыпаются древесным углем с добавками сульфитов натрия и сульфитов бария (карбюратизаторы).

Ящик закрывается крышкой, и щели замазывают специальной глиной.

Ящики устанавливают в печь и доводят температуру до 930-950 градусов Цельсия.

Кислород, находящийся между заготовками и карбюратизатором вызывает неполное сгорание угля. Образующиеся атомы углерода проникают внутрь металла. Глубину проникновения регулируют временем.

Цементация происходит очень медленно – за 60 минут углерод проникает лишь на 0,1 – 0,12 мм вглубь изделия.



Цементация стали в газовой камере

При этом способе цементации карбюратизатором являются специальные газы (углеводороды с большим количеством метана), который подается внутрь герметичной газовой камеры.

Диссоциируя, метан образует атомарный углерод, который и насыщает поверхность металла.

При газовой цементации отсутствует необходимость нагрева металлических ящиков, что сокращает время технологического процесса.

Большим плюсом данного вида цементации является то, что имеется возможность регулирования толщины цементируемого слоя.

На первом этапе поддерживают высокий углеродный потенциал (1,1 – 1,3%), который позволяет ускорить процесс. Ускорения также добиваются и повышением температуры печи до 1000 – 1050 градусов.

Постепенно величину углеродного потенциала снижают, чтобы добиться содержания углерода на поверхности изделия в пределах 0,8 – 0,9 %.



Азотирование —это технологический процесс химико-термической обработки, при которой поверхность различных металлов или сплавов насыщают азотом в специальной азотирующей среде.

Поверхностный слой изделия, насыщенный азотом, имеет в своём составе растворённые нитриды и приобретает повышенные коррозионную стойкость, твердость, износостойчивость и предел усталости стали. Глубина азотированного слоя 0,01... 1,0 мм.

Металлы и сплавы, подвергаемые азотированию:

- стали углеродистые и легированные, конструкционные и инструментальные
- высокохромистые чугуны,
- высокохромистые износостойчивые сплавы,
- хром,
- титан и титановые сплавы,
- бериллий,
- вольфрам,
- ниобиевые сплавы,
- порошковые материалы.



Виды азотирования

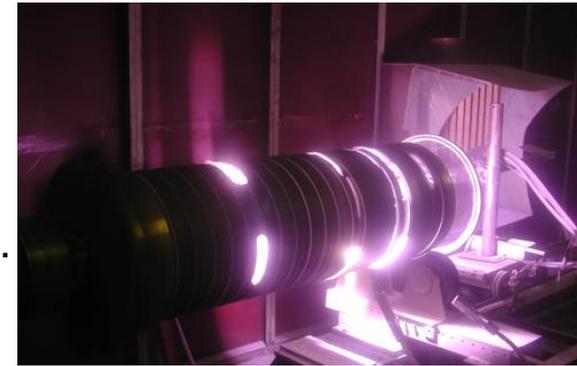
1. Азотирование из газовой фазы

Насыщение поверхности металла производится при температурах от 400 (для некоторых сталей) до 1200 (аустенитные стали и тугоплавкие металлы) градусов Цельсия. Средой для насыщения является диссоциированный аммиак.



2. Ионно-плазменное азотирование

Технология насыщения металлических изделий в азотсодержащем вакууме (примерно 0,01 атм.), в котором возбуждается тлеющий электрический разряд. Анодом служат стенки камеры нагрева, а катодом — обрабатываемые изделия.



3. Азотирование из растворов электролитов

В качестве рабочей среды, которая имеет температуру нагрева порядка 570°, используется расплав цианистых солей. Время азотирования, выполняемого в жидкой рабочей среде, может составлять от 30 до 180 минут.

Хромирование — диффузионное насыщение поверхности стальных изделий хромом, либо процесс осаждения на поверхность детали слоя хрома из [электролита](#) под действием электрического тока.

Слой хрома может наноситься для декоративных целей, для обеспечения защиты от коррозии или для увеличения твердости поверхности.

Хромирование обеспечивает повышение коррозионной стойкости стали при действии пресной и морской воды, азотной кислоты, окислительной среды при высокой температуре (окалиностойкость).

Твердость хромированного слоя низколегированной стали составляет HB 250...300, а высокоуглеродистой — HB 1200... 1300.



Область применения хромирования подразделяется на:

- промышленное хромирование
- декоративное покрытие поверхностей хромом

Промышленное хромирование отличается от декоративного только толщиной слоя хрома (для декоративного это сотысячные доли миллиметра).

Декоративным хромированием также иногда называют покрытие «никель-хром», т.к. перед покрытием изделия хромом на него всегда наносят слой гальванического никеля.

Именно никелирование обеспечивает гладкость, коррозионную стойкость и зеркальность поверхности.

Хром же наносится слоем, измеряемым в сотысячных долях миллиметра. Хром лишь добавляет голубоватый оттенок, дополнительный блеск, минимизирует царапины, а также симбиоз хрома и никеля способствует коррозионной стойкости детали.

Без предварительной грунтовки никелем Вы не добьетесь блестящей и зеркальной поверхности!

