

**Лекции
по курсу
Конструкционные и биоматериалы**

*Составитель доцент каф. ТиМ, к.т.н.
Ковалева Татьяна Юрьевна*

Введение

- **Материаловедение** - это наука о взаимосвязи электронного строения, структуры материалов с их составом, физическими, химическими, технологическими и эксплуатационными свойствами
- Создание научных основ металловедения по праву принадлежит Чернову Д. К., который заложил основы для важнейшей в металловедении диаграммы состояния железоуглеродистых сплавов.
- Открытием аллотропических превращений в стали, Чернов заложил фундамент термической обработки стали.
- Великий русский металлург Аносов П.П. впервые применил микроскоп для исследования структуры металлов.
- В 1873-1876 г.г Гиббс изложил основные законы фазового равновесия и, в частности, правило фаз, основываясь на законах термодинамики.
- Открытия Лауэ (1912 г) - определение атомного строения фаз т.е атомы в кристалле регулярно заполняют пространство, образуя пространственную дифракционную решетку, и что рентгеновские лучи имеют волновую природу.
- Дифракция рентгеновских лучей на такой решетке дает возможность исследовать строение кристаллов.

продолжение

- Для создания электронных приборов необходим целый арсенал материалов и уникальных и тонких технологических процессов.
- Современная радиотехника и особенно высокочастотная техника (радиосвязь), приборы и аппаратура радиоэлектроники требуют большого количества конструкционных и специальных радиотехнических материалов, свойства которых должны удовлетворять самым разнообразным условиям их применения .
- Под радиотехническими материалами принято понимать материалы, которые обладают особыми свойствами по отношению к электрическому, магнитному и электромагнитному полям:
 - удовлетворять технологичности, т.е. сравнительно легко обрабатываться.
 - быть недорогими и не дефицитными.

продолжение

- Под биоматериалом понимают любой материал, который используется для замены органа человека или работает в непосредственном контакте с ним

- **Формальное определение биоматериала**

Биоматериалом является любое вещество, отличное от лекарств, или комбинация веществ, синтетических или естественных по происхождению,

которые могут использоваться в течение некоторого периода времени как

целый орган или его часть для улучшения функционирования или замены какой-либо ткани, органа или жизненной функции тела.

- При этом следует различать понятия биоматериала и биологического материала, который имеет естественное происхождение, например коллаген, целлюлоза и т.д.
- Все существующие биоматериалы в каком-то смысле могут считаться «интеллектуальными», поскольку они учитывают индивидуальные особенности пациента.
- Однако действительно интеллектуальные биоматериалы, которые реагируют на поведение организма, появились лишь в последнее время.

Строение и свойства материалов

Классификация конструкционных материалов



Материалы Кристаллы 100 % кристаллической фазы
Керамики До 100 % кристаллической фазы
Пластмассы До 80 % кристаллической фазы
Стекла 0 % кристаллической фазы

Кривые нагрева и охлаждения: а)
кристаллического вещества
б) аморфного вещества (стекла)

Строение и свойства материалов

- Кристаллические тела имеют фиксированную температуру плавления и затвердевания, характеризуются упорядоченным расположением в пространстве элементарных частиц (имеют ближний и дальний порядок).
- Аморфные тела имеют только ближний порядок в расположении элементарных частиц, при нагреве размягчаются в большом температурном интервале, становятся вязкими
- Существует семь кристаллических систем элементов (семь сингоний): триклинная, моноклинная, ромбическая, ромбоэдрическая, гексагональная, тетрагональная, кубическая.
- Системы отличаются размерами ребер (параметров решетки) и углами между ребрами.

Лекция 1

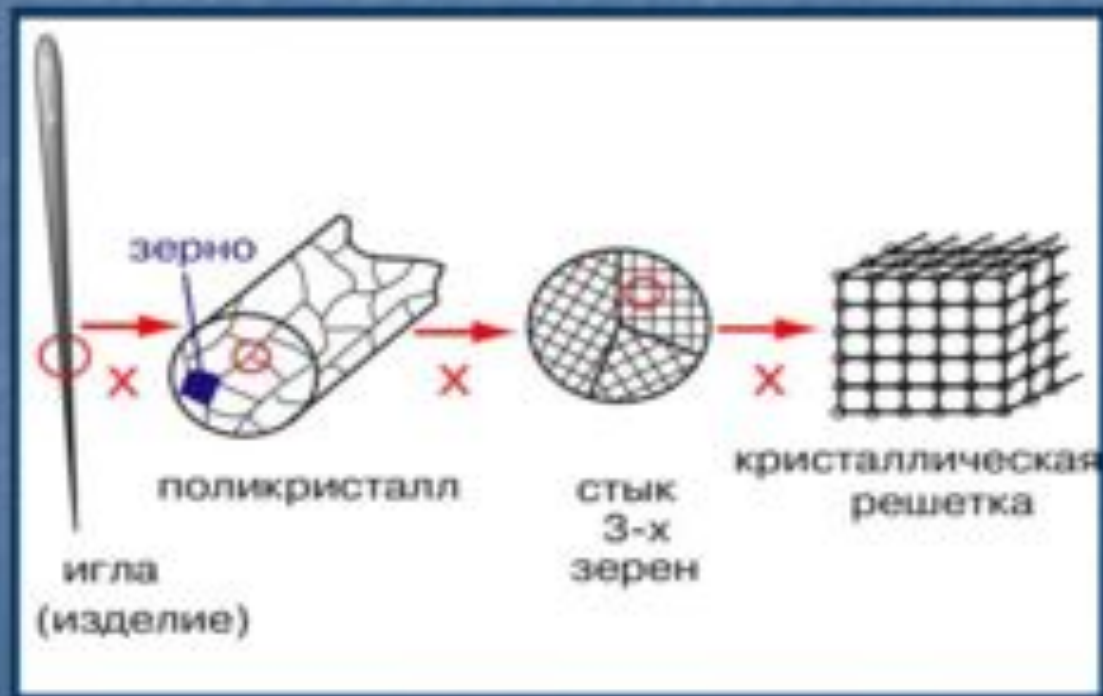
Особенности атомно-кристаллического строения металлов

- **Металлы** – один из классов конструкционных материалов, характеризующийся определенным набором свойств:
 - «металлический блеск» (хорошая отражательная способность);
 - пластичность;
 - высокая теплопроводность;
 - высокая электропроводность.

Все металлы, затвердевающие в нормальных условиях, представляют собой кристаллические вещества, то есть укладка атомов в них характеризуется определенным порядком – периодичностью, как по различным направлениям, так и по различным плоскостям. Этот порядок определяется понятием **кристаллическая решетка**.
- **кристаллическая решетка** это воображаемая пространственная решетка, в узлах которой располагаются частицы, образующие твердое тело.

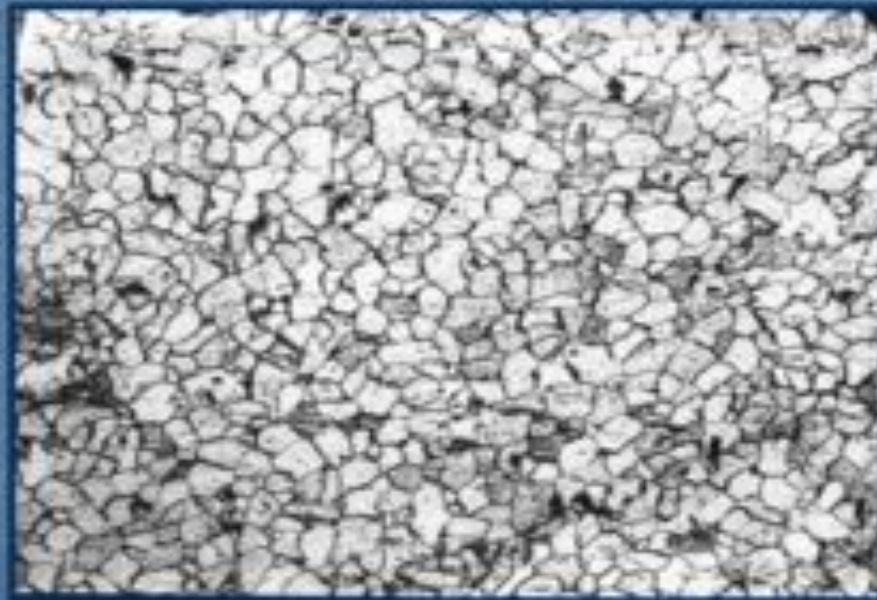
продолжение

Кристаллическое строение металлов



продолжение

Кристаллическое строение металлов



Металлические изделия являются поликристаллами

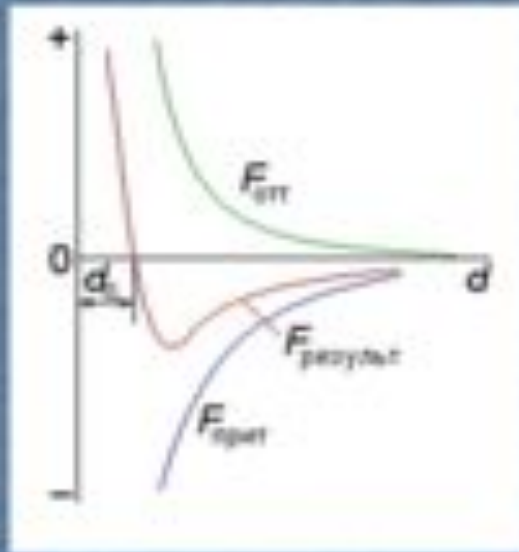
**Металлические
поликристаллами**

изделия

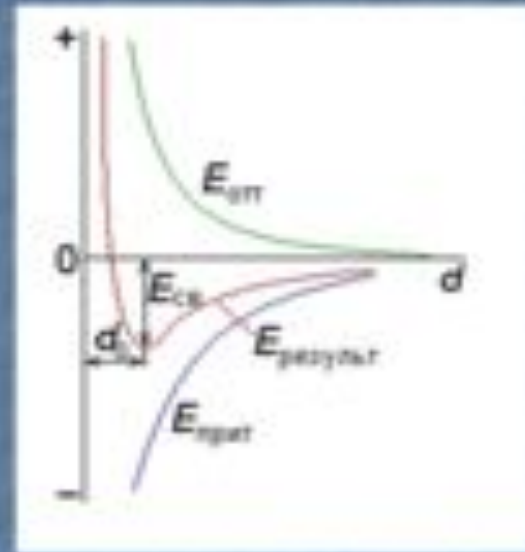
являются

продолжение

Кристаллическое строение металлов



Силы притяжения и отталкивания уравновешены при расстоянии между атомами d_0



Энергия связи при расстоянии между атомами d_0 минимальна

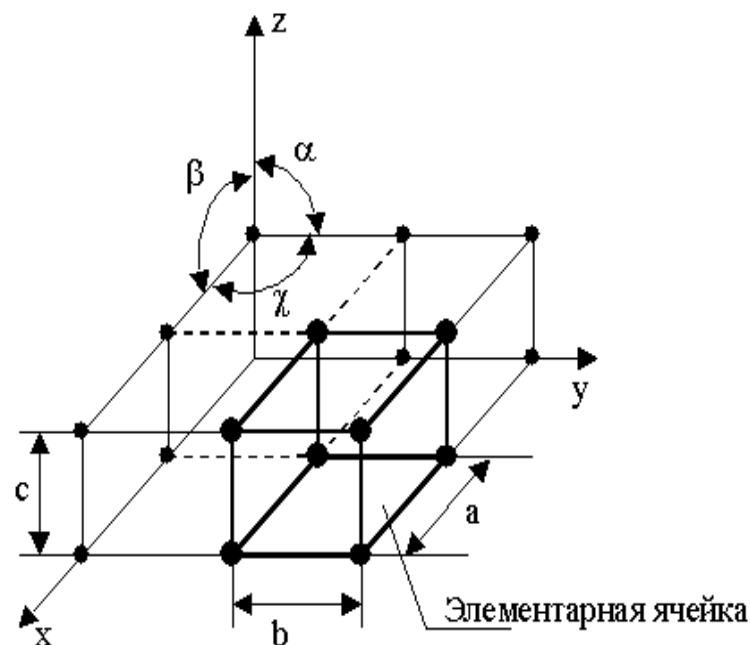
Элементарная ячейка

- **Элементарная ячейка** – элемент объема из минимального числа атомов, многократным переносом которого в пространстве можно построить весь кристалл.
- Элементарная ячейка характеризует особенности строения кристалла.
- **Основными параметрами кристалла являются:**
 - размеры ребер элементарной ячейки a , b , c , или периоды решетки – расстояния между центрами ближайших атомов. В одном направлении выдерживаются строго определенными.
 - углы между осями (α, β, γ).
- **Дополнительные параметры:**
 - координационное число (K) указывает на число атомов, расположенных на ближайшем одинаковом расстоянии от любого атома в решетке
 - базис решетки- количество атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку решетки.
 - плотность упаковки атомов в кристаллической решетке - отношение объема, занятого атомами к объему ячейки (для объемно-центрированной кубической решетки – 0,68, для гранецентрированной кубической решетки – 0,74)

Схема кристаллической решетки

Рис.1

Всего для кристаллических тел существует четырнадцать видов решеток, разбитых на четыре типа (решетки Браве);



- примитивный – узлы решетки совпадают с вершинами элементарных ячеек;
- базоцентрированный – атомы занимают вершины ячеек и два места в противоположных гранях;
- объемно-центрированный – атомы занимают вершины ячеек и ее центр;
- гранецентрированный – атомы занимают вершины ячейки и центры всех шести граней

Основные типы кристаллических решеток

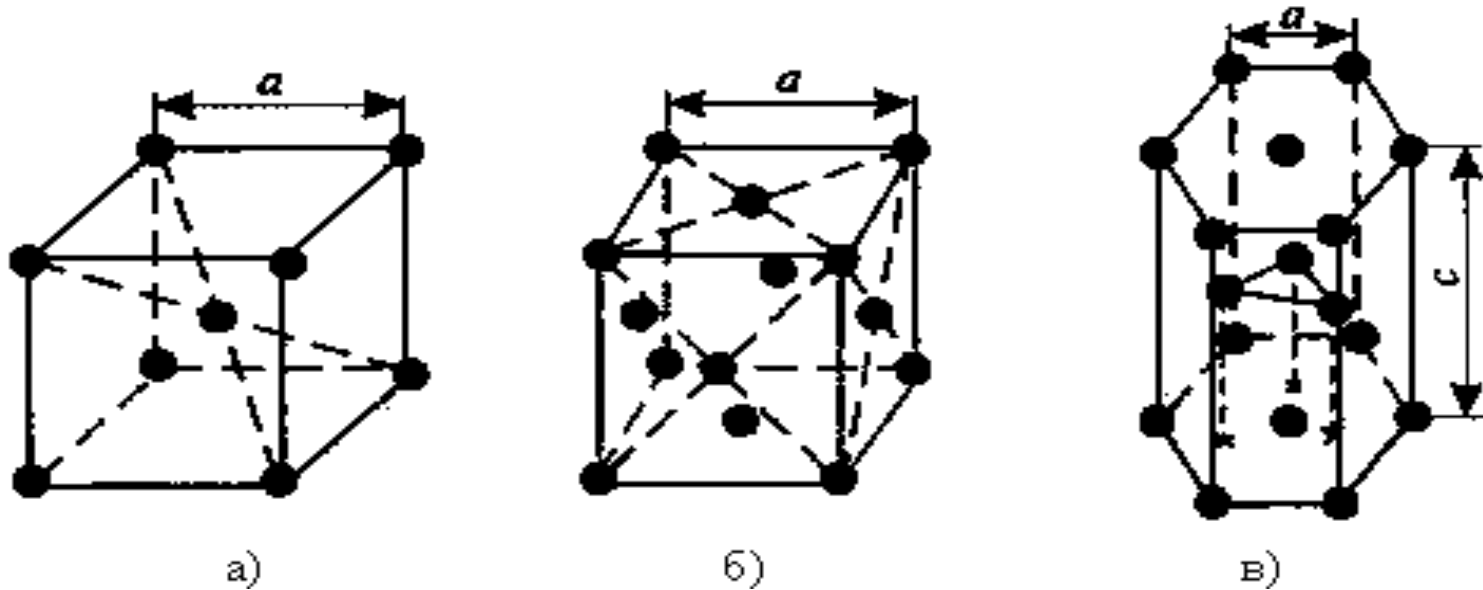
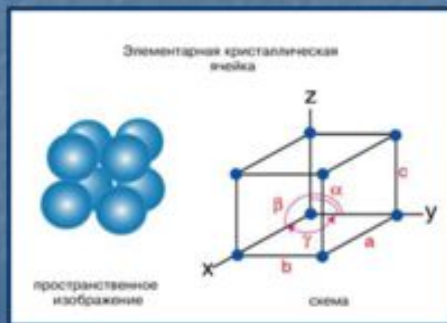


Рис. 2 а – объемно-центрированная кубическая;
 б – гранецентрированная кубическая;
 в – гексагональная плотноупакованная.

Основные типы кристаллических решеток

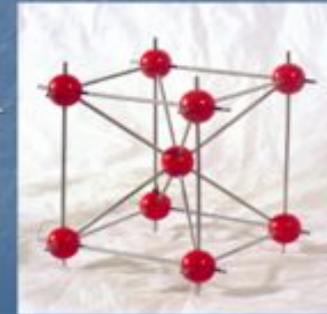
продолжение

Кристаллическое строение металлов



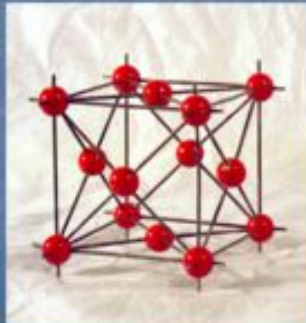
Кристаллическое строение металлов

- Кубическая объемно-центрированная решетка (ОЦК)



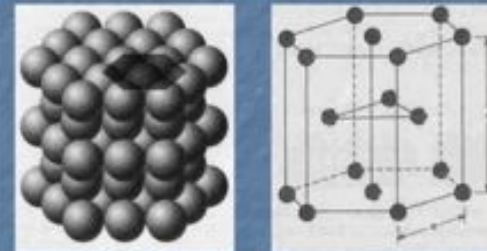
Кристаллическое строение металлов

- Кубическая гране-центрированная решетка (ГЦК)



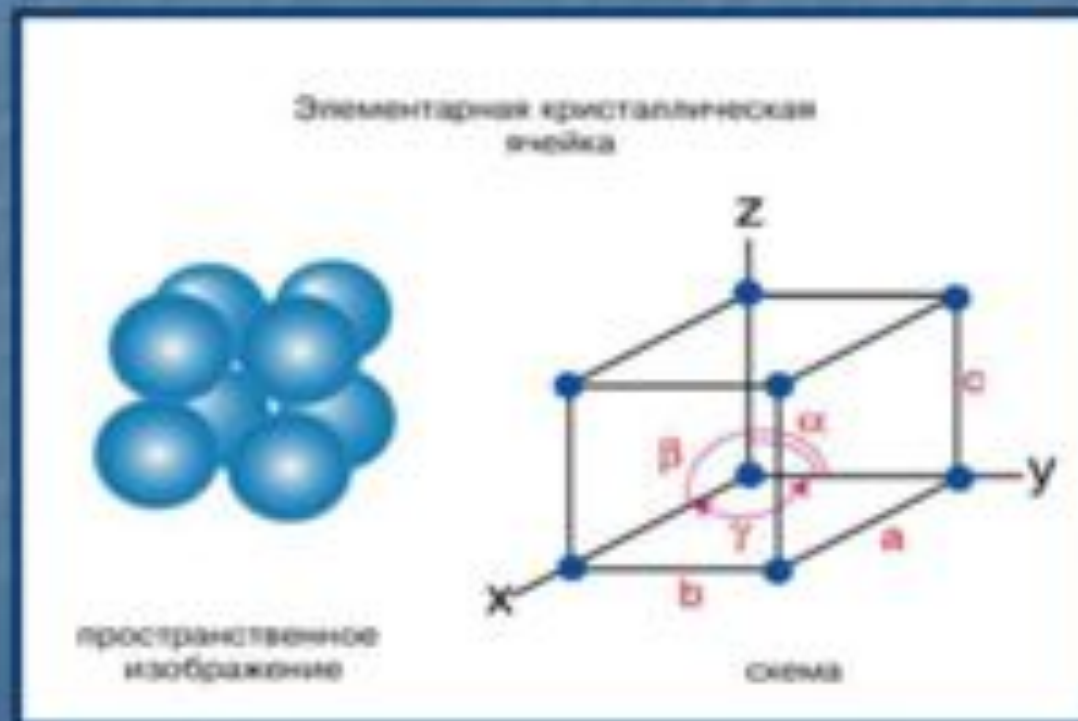
Кристаллическое строение металлов

- Гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ)



Продолжение лекции

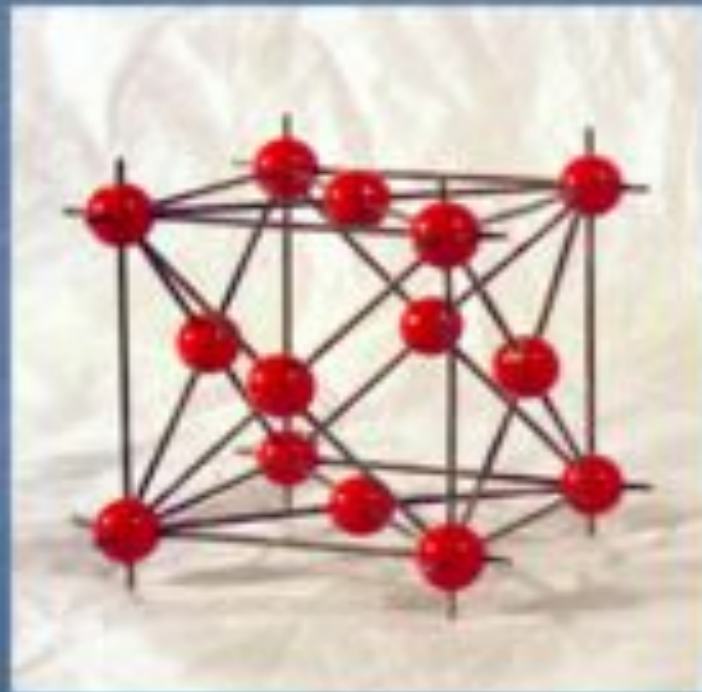
Кристаллическое строение металлов



Продолжение лекции

Кристаллическое строение металлов

- Кубическая гранецентрированная решетка (ГЦК)



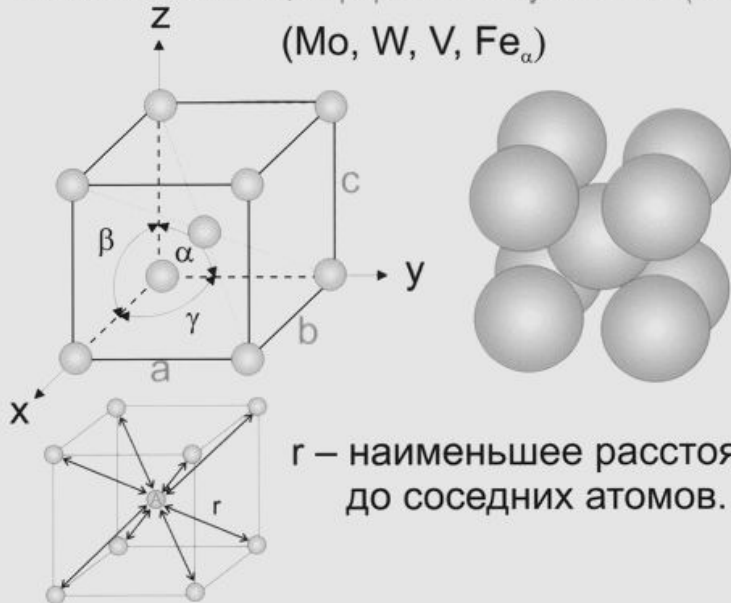
Характеристики основных типов решеток

Продолжение лекции 1

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Решетка объемноцентрированная кубическая (ОЦК)

(Mo, W, V, Fe_α)



r – наименьшее расстояние до соседних атомов.

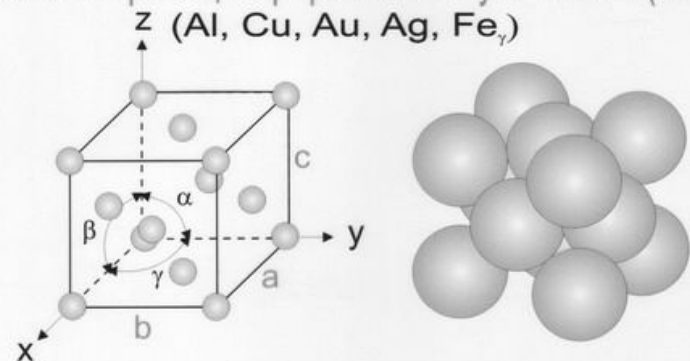
Характеристики решетки:

Углы между осями	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Период решетки	$a = b = c$
Число атомов на ячейку	$n = 2$
Координационное число	$Z = 8$
Коэффициент компактности	$K = 0,68$

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Решетка гранецентрированная кубическая (ГЦК)

(Al, Cu, Au, Ag, Fe_γ)



r – наименьшее расстояние до соседних атомов.



Характеристики решетки:

Углы между осями	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Период решетки	$a = b = c$
Число атомов на ячейку	$n = 4$
Координационное число	$Z = 12$
Коэффициент компактности	$K = 0,74$

Основные типы кристаллических решеток

- Основными типами кристаллических решеток являются :
 1. Объемно - центрированная кубическая (ОЦК) (рис. 2а), атомы располагаются в вершинах куба и в его центре (V, W, Ti,)
 2. Гранецентрированная кубическая (ГЦК) (рис. 2б), атомы располагаются в вершинах куба и по центру каждой из 6 граней (Ag, Au,)
 3. Гексагональная, в основании которой лежит шестиугольник:
 - простая – атомы располагаются в вершинах ячейки и по центру 2 оснований (углерод в виде графита);
 - плотноупакованная (ГПУ) – имеется 3 дополнительных атома в средней плоскости (цинк).

Понятие об изотропии и анизотропии

- Свойства тела зависят от природы атомов, из которых оно состоит, и от силы взаимодействия между этими атомами.
- . В аморфных телах с хаотическим расположением атомов в пространстве ,расстояния между атомами в различных направлениях равны, свойства будут одинаковые- аморфные тела **изотропны**
- В кристаллических телах атомы правильно располагаются в пространстве, причем по разным направлениям расстояния между атомами неодинаковы, что предопределяет существенные различия в силах взаимодействия между ними и, разные свойства. Зависимость свойств от направления называется анизотропией
- Плоскость, проходящая через узлы кристаллической решетки, называется **кристаллографической плоскостью**.
- Прямая, проходящая через узлы кристаллической решетки, называется **кристаллографическим направлением**.
- Для обозначения кристаллографических плоскостей и направлений пользуются **индексами Миллера**.

Примеры обозначения кристаллографических плоскостей (а) и кристаллографических направлений (б)

Рис.3.

- Для определения индексов кристаллографической плоскости необходимо:
 - установить координаты точек пересечения плоскости с осями координат в единицах периода решетки;
 - взять обратные значения этих величин;
 - привести их к наименьшему целому кратному, каждому из полученных чисел.
- Для определения индексов кристаллографического направления необходимо:
 - одну точку направления совместить с началом координат;
 - установить координаты любой другой точки, лежащей на прямой, в единицах периода решетки
 - привести отношение этих координат к отношению трех наименьших целых чисел.

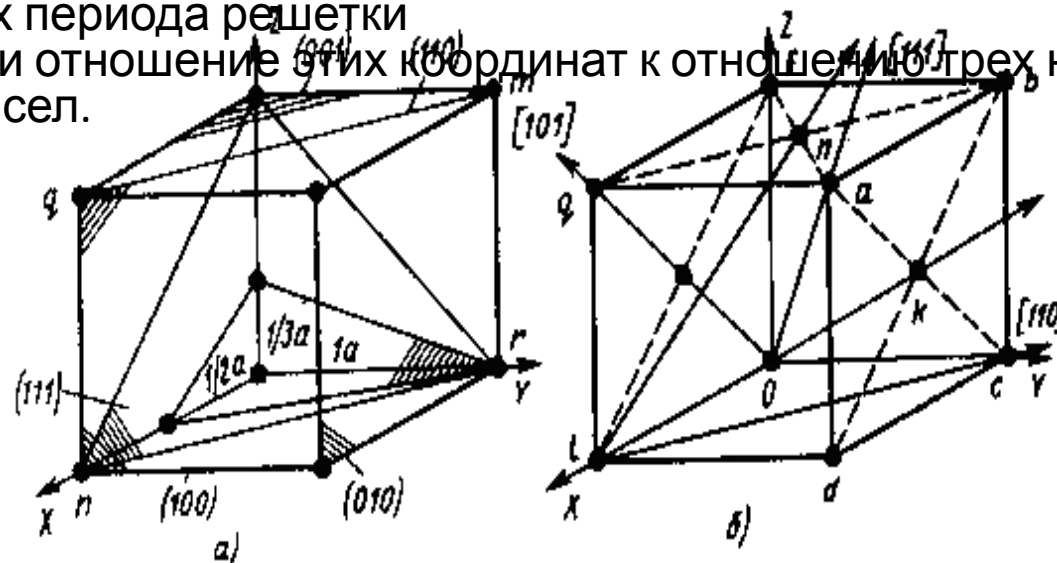
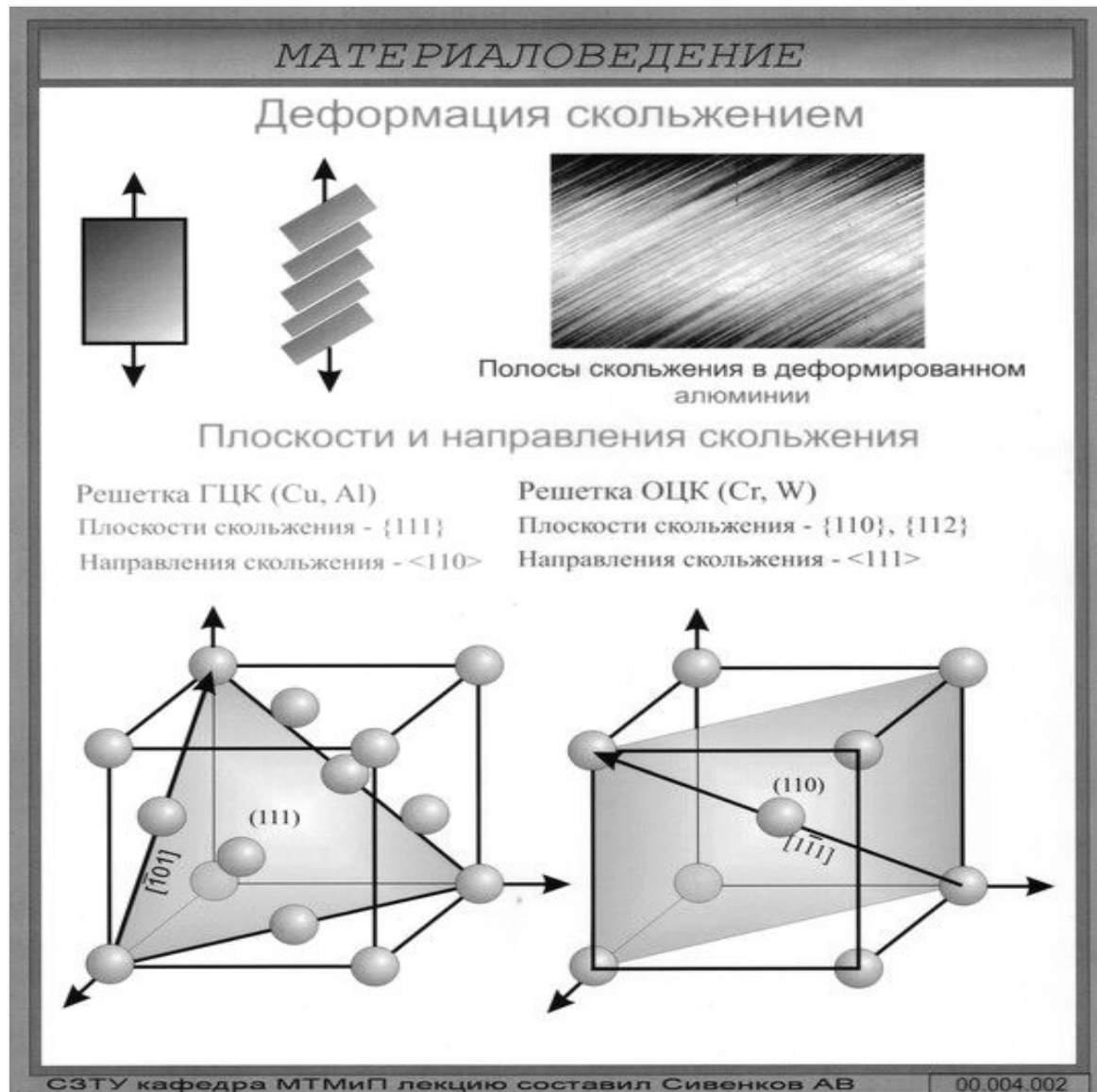
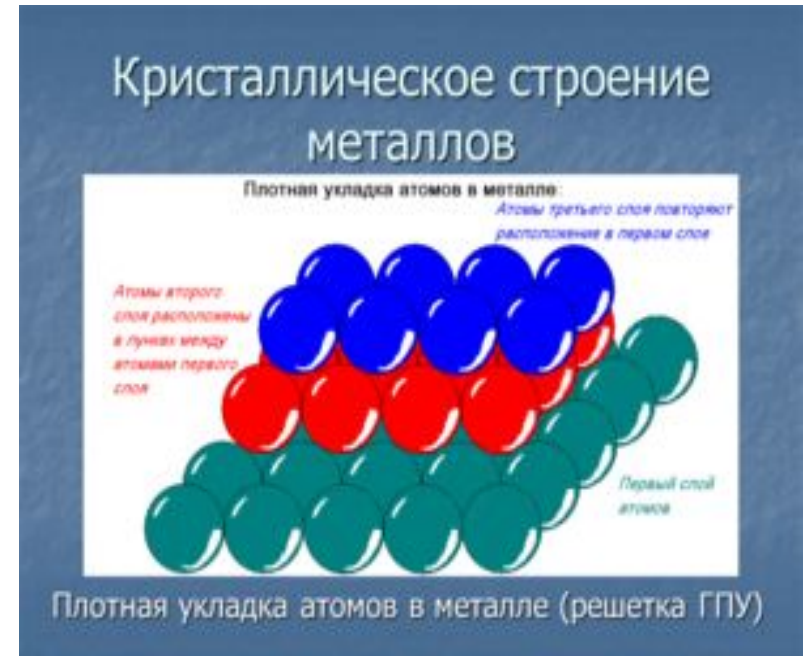


Иллюстрация кристаллографических плоскостей при деформации скольжения



Примеры обозначения кристаллографических плоскостей и плотной упаковки атомов

Пример диагональной атомной плоскости



Пример плотной упаковки атомов

Л.2 Аллотропия или полиморфные превращения.

- Способность некоторых металлов существовать в различных кристаллических формах в зависимости от внешних условий (давление, температура) называется **аллотропией или полиморфизмом**.
- Каждый вид решетки представляет собой **аллотропическое** видоизменение или **модификацию**. Примером **аллотропического видоизменения** в зависимости от температуры является железо (*Fe*).
- **$Fe: t < 911^{\circ}C$ - ОЦК - $Fe\alpha$**
- **$911 < t < 1392^{\circ}C$ - ГЦК - $Fe\beta$**
- **$1392 < t < 1539^{\circ}C$ - ОЦК – $Fe\delta$ высокотемпературное**
- Примером **аллотропического** видоизменения, обусловленного изменением давления, является углерод: при низких давлениях образуется графит, а при высоких – алмаз.

Краевая дислокация

- Представляет собой линию, вдоль которой обрывается внутри кристалла край “лишней” полуплоскости (рис. 2.2)
- **Экстраплоскость** - неполная плоскость
- Дислокации образуются путем сдвигового механизма. Сдвигается нижняя часть (ABCD), рис.2.2. относительно верхней на один период решетки в направлении, перпендикулярном АВ, а затем вновь атомы сближаются на краях разреза внизу.
- Наибольшие искажения в расположении атомов в кристалле имеют место вблизи нижнего края экстраплоскости.
- Вправо и влево от края экстраплоскости эти искажения малы (несколько периодов решетки).
- Вдоль края экстраплоскости искажения простираются через весь кристалл и $\approx$ очень велики (тысячи периодов решетки) (рис. 2.3).

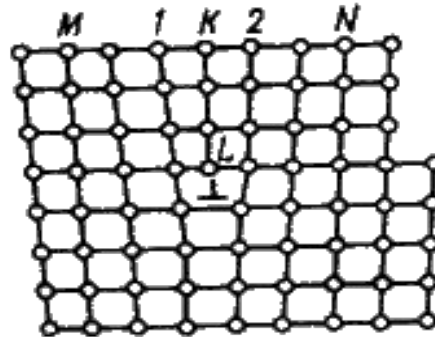


Рис.2.3 Искажения в кристаллической решетки при наличии краевой дислокации

Полиморфные превращения в металлах.

Полиморфное превращение происходит в том случае, если при данной температуре может существовать металл с иной кристаллической решеткой и меньшим уровнем свободной энергии.



Рис 4

На рис. 4 показана кривая охлаждения чистого железа и полиморфные превращения в металле. Полиморфное превращение - процесс кристаллизационный и осуществляется путем образования зародышей и последующего их роста. Образование зародышей идет с соблюдением принципа структурного и размерного соответствия.

Продолжение

Полиморфные превращения в металлах

- Рост зерен новой фазы происходит путем неупорядоченных, взаимно не связанных переходов отдельных атомов(группы атомов) через межфазную границу.
- В результате граница новых зерен передвигается в сторону исходных, поглощая их.
- Зародыши новой фазы возникают по границам старых зерен или в зонах с повышенным уровнем свободной энергии.
- Вновь образующиеся кристаллы закономерно ориентированы по отношению к кристаллам исходной модификации.
- В результате полиморфного превращения образуются новые зерна,
- имеющие другой размер и форму. Происходит скачкообразное изменение свойств материала.
- Полиморфное превращение также называют перекристаллизацией.

Магнитные превращения

- Некоторые металлы намагничиваются под действием магнитного поля. После удаления магнитного поля они обладают остаточным магнетизмом. Это явление впервые обнаружено на железе и получило название ферромагнетизма.
- К ферромагнетикам относятся **железо, кобальт, никель** и некоторые другие металлы.
- При нагреве ферромагнитные свойства металла уменьшаются постепенно: вначале слабо, затем резко, и при определенной температуре (точка Кюри) исчезают (точка Кюри для железа – 768 град.С).
- Выше этой температуры металлы становятся парамагнетиками.
- Магнитные превращения не связаны с изменением кристаллической решетки или микроструктуры, они обусловлены изменениями в характере межэлектронного взаимодействия.

Жидкие кристаллы.

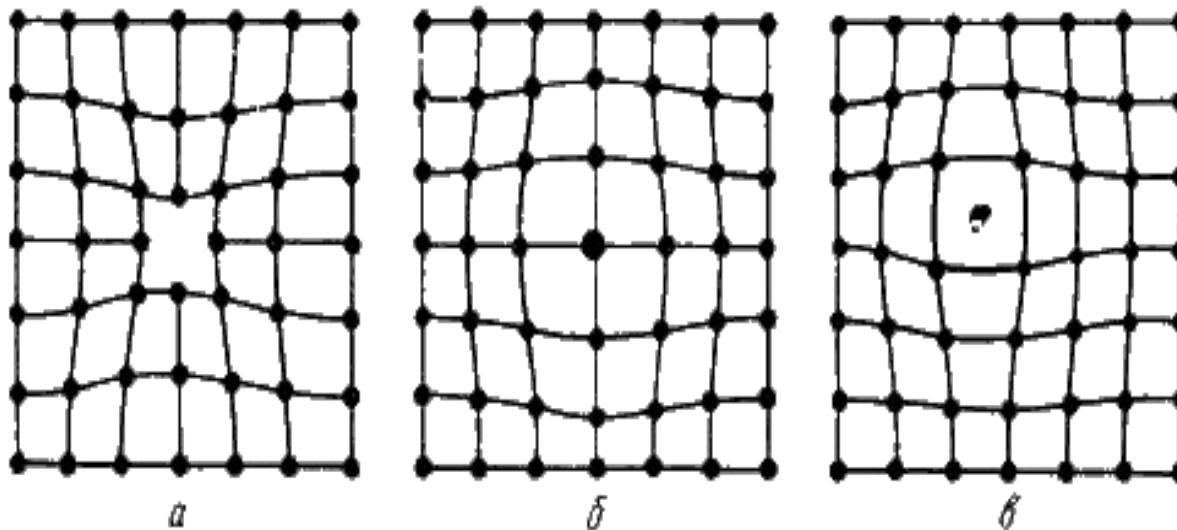
- **Жидкокристаллическое состояние**
термодинамическое устойчивое агрегатное состояние, при котором вещество сохраняет анизотропию физических свойств, присущую твердым кристаллам, и текучесть, характерную для жидкостей
- Существует ряд соединений, преимущественно органических, обладающих таким комплексом свойств, например сложные ароматические эфиры - производные трансциклогексана:
 - фенилбензонаты;
 - азотометины;
 - азотосоединения и т.п.
- Жидкие кристаллы обладают **аллотропическими превращениями**, не изменяющие их жидкого состояния
- Превращения наблюдаются при воздействии электромагнитного поля, изменения температуры и давления, и других физических воздействиях.
- Свойства их также как и у твердых тел скачкообразно изменяются..

Л. 2 Строение реальных металлов. Дефекты кристаллического строения

- В кристаллической решетке реальных металлов имеются различные дефекты (несовершенства), которые нарушают связи между атомами и оказывают влияние на свойства металлов. Различают следующие **структурные несовершенства**:
 - точечные** – малые во всех трех измерениях;
 - линейные** – малые в двух измерениях и сколь угодно протяженные в третьем;
 - поверхностные** – малые в одном измерении

Точечные дефекты

- Одним из распространенных несовершенств кристаллического строения является наличие точечных дефектов: **вакансий**, дислоцированных атомов и примесей. (рис. 2.1.) *а* – вакансии, *б* – дислоцированные атомы, *в* – атомы примесей



Линейные дефекты

- Основными линейными дефектами являются **дислокации**
- Дислокация – это дефекты кристаллического строения, представляющие собой линии, вдоль и вблизи которых нарушено характерное для кристалла правильное расположение атомных плоскостей.
- Простейшие виды дислокаций – **краевые и винтовые**

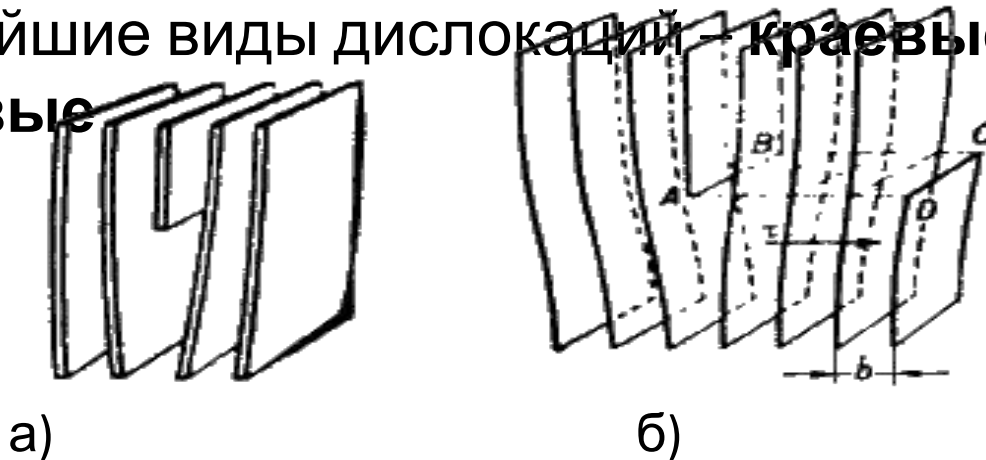


Рис.2.2 Краевая дислокация (а) и механизм ее образования (б)

Винтовая дислокация

- Получена за счет частичного сдвига по плоскости Q вокруг линии EF (**рис. 2.4**)
- На поверхности кристалла образуется ступенька, проходящая от точки E до края кристалла.
- Такой частичный сдвиг нарушает параллельность атомных слоев. Кристалл превращается в одну атомную плоскость, закрученную по винту в виде полого геликоида вокруг линии EF.
- Линия EF представляет границу, отделяющую часть плоскости скольжения, где сдвиг уже произошел, от части, где сдвиг не начинался.
- Винтовая дислокация может перемещаться по любой плоскости, проходящей через линию дислокации.

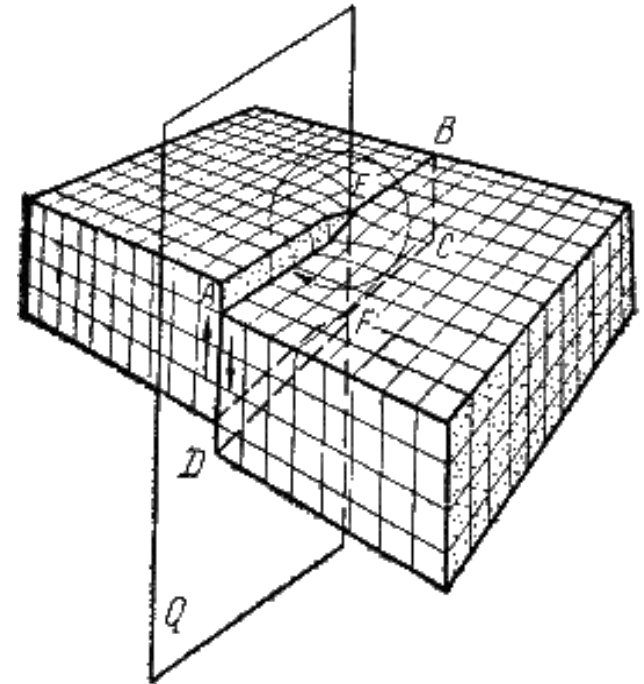


Рис. 2.4. Механизм образования винтовой дислокации

Описание дислокаций

- Линии дислокаций не могут обрываться внутри кристалла, они либо замкнутые и образуют петлю, либо разветвляются на несколько дислокаций, либо выходят на поверхность кристалла.
- Дислокационная структура материала характеризуется **плотностью дислокаций**.
- **Плотность дислокаций** в кристалле определяется как среднее число линий дислокаций, пересекающих внутри тела площадку площадью 1 м² или как суммарная длина линий дислокаций в объеме 1 м³

$$\rho = \frac{\sum l}{V} \quad (\text{см}^{-2}; \text{м}^{-2})$$

- Плотность дислокаций изменяется в широких пределах и зависит от состояния материала.
- После тщательного отжига плотность дислокаций составляет 10⁵...10⁷ м⁻²,
- В кристаллах с сильно деформированной кристаллической решеткой плотность дислокаций достигает 10¹⁵...10¹⁶ м⁻².
- Плотность дислокации в значительной мере определяет пластичность и прочность материала.
- Минимальная прочность определяется критической плотностью дислокаций

Поверхностные дефекты

- Поверхностные дефекты – границы зерен, фрагментов и блоков (**рис. 2.5**).
- Размеры зерен составляют до 1000 мкм.
- Углы разориентации составляют до нескольких десятков градусов.
- Граница между зернами представляет собой тонкую в 5 – 10 атомных диаметров поверхностную зону с максимальным нарушением порядка в расположении атомов.
- На границах зерен повышена концентрация примесей, которые понижают поверхностную энергию.
- Внутри зерна не идеальное строения кристаллической решетки. Имеются участки, разориентированные один относительно другого на несколько градусов ().
- Эти участки - **фрагменты**.
- каждый фрагмент состоит из блоков, размерами менее 10 мкм, разориентированных на угол менее одного градуса ().

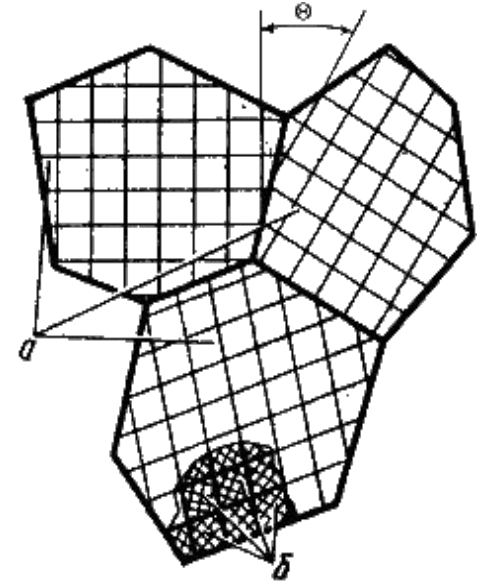


Рис 2.5.
Разориентация
зерен и блоков

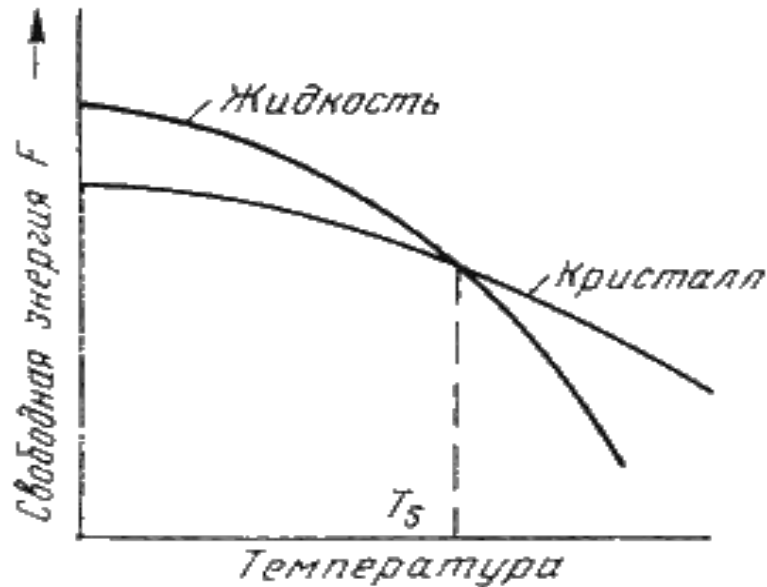
Лекция 3 **Кристаллизации металлов.**

- Механизм и закономерности кристаллизации металлов
- Строение металлического слитка
- Изучение структуры.
- Физические методы исследования
- Любое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: **твердом, жидком, газообразном.**
- Возможен переход из одного состояния в другое, если новое состояние в новых условиях является более устойчивым, обладает меньшим запасом энергии.
- С изменением внешних условий **свободная энергия Гиббса** изменяется по сложному закону различно для жидкого и кристаллического состояний.
- Характер изменения свободной энергии жидкого и твердого состояний с изменением температуры показан на **рис. 3.1.**

Изменение свободной энергии в зависимости от температуры

Выше температуры T_S вещество должно находиться в жидком состоянии, а ниже T_S – в твердом.

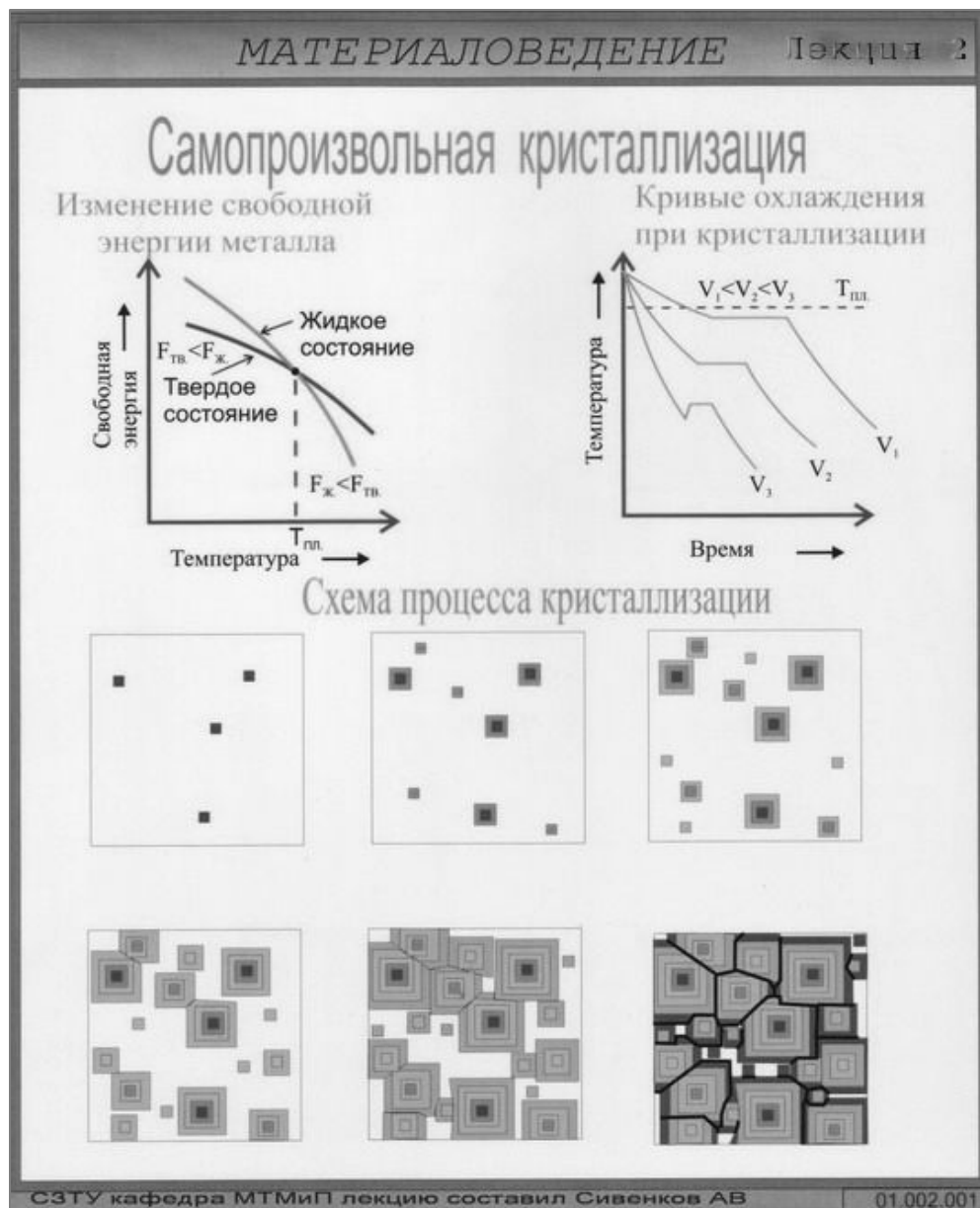
При температуре равной T_S жидкая и твердая фаза обладают одинаковой энергией, металл в обоих состояниях находится в равновесии, поэтому две фазы могут существовать одновременно бесконечно долго.



Температура T_S – *равновесная или теоретическая температура кристаллизации*

Рис.3.1. Изменение свободной энергии в зависимости от температуры

Иллюстрация процесса кристаллизации



Кривая охлаждения чистого металла

$$\Delta T = T_{\text{теор}} -$$

$T_{\text{кр.}}$

Процесс кристаллизации чистого металла:

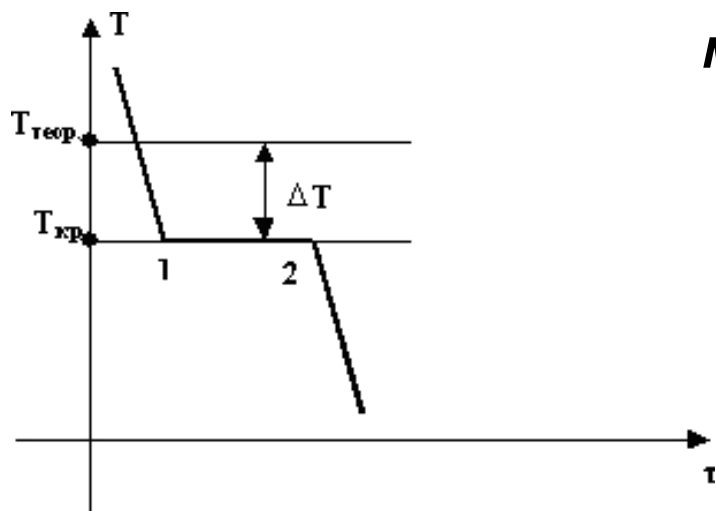


Рис.3.2. Кривая охлаждения чистого металла

$T_{\text{теор.}}$ – теоретическая температура кристаллизации;

$T_{\text{кр.}}$ – фактическая температура

До точки 1 охлаждается металл в жидком состоянии, процесс сопровождается плавным

понижением температуры.

Участок 1-2 процесс кристаллизации, сопровождается

выделением тепла - скрытая теплота кристаллизации, поэтому t постоянна.

После окончания кристаллизации в точке 2 температура снова начинает снижаться, металл охлаждается в твердом состоянии

Иллюстрация процесса кристаллизации

Самопроизвольная кристаллизация

Изменение свободной энергии (ΔF)
при кристаллизации

$$\Delta F = -V\Delta f + S\sigma$$

где

Δf - разность удельных свободных энергий
жидкой и твердой фаз

V - объём зародыша твердой фазы

S - площадь поверхности зародыша

σ - удельная поверхностная
энергия межфазной границы

Для зародыша шаровидной формы

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f + 4\pi r^2 \sigma$$

где r - радиус зародыша

Критический радиус зародыша рассчитывается
из следующего уравнения:

$$\frac{d\Delta F}{dr} = 0$$

Отсюда
$$r^{кр} = \frac{2\sigma}{\Delta f}$$



Механизм кристаллизации металлов.

- При соответствующем понижении температуры в жидком металле начинают образовываться кристаллики – **центры кристаллизации** или **зародыши**. Для начала их роста необходимо уменьшение G Гиббса металла, иначе зародыш растворится.
- Минимальный размер, способного к росту зародыша, называется *критическим размером*, а зародыш – устойчивым.
- Зародыши с размерами равными и большими критического растут с уменьшением энергии и поэтому способны к существованию.
- Центры кристаллизации образуются независимо друг от друга в случайных местах.

Процесс кристаллизации состоит из центров образов.

кристаллизации и роста кристаллов из этих центров. Число центров кристаллизации и скорость роста кристаллов зависят от степени переохлаждения.

Мелкозернистая структуры – при максимальном числе центров кристаллизации и малой скорости роста кристаллов. Практически *модифицированием*, когда в жидкие металлы добавляются вещества – *модификаторы*,

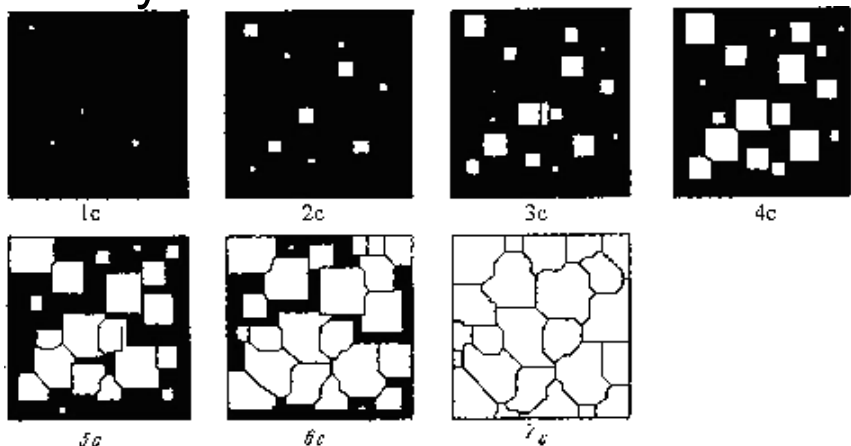
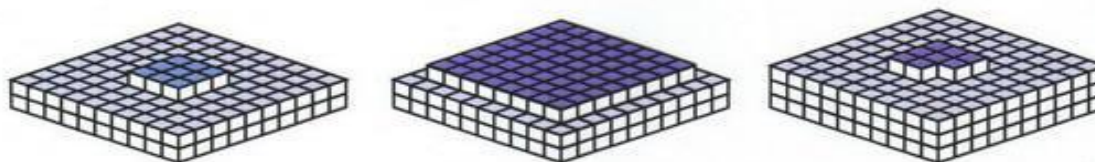


Рис.3.4. Модель процесса кристаллизации

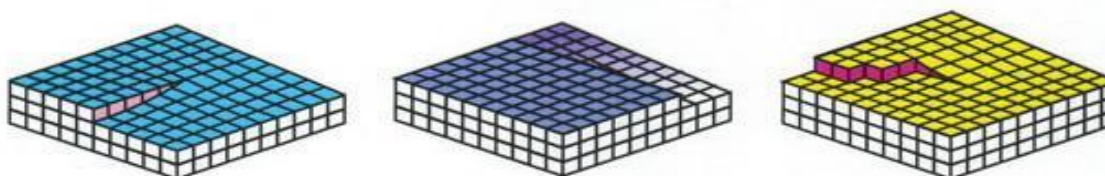
Продолжение лекции Рост зародышевых центров

Рост зародышевых центров

с образованием двумерного зародыша

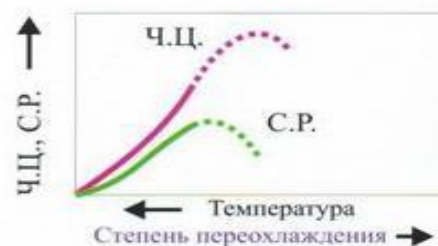


при наличии винтовой дислокации

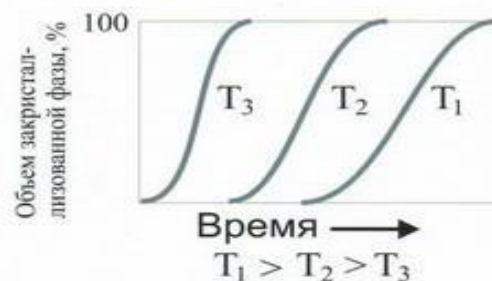


Параметры кристаллизации

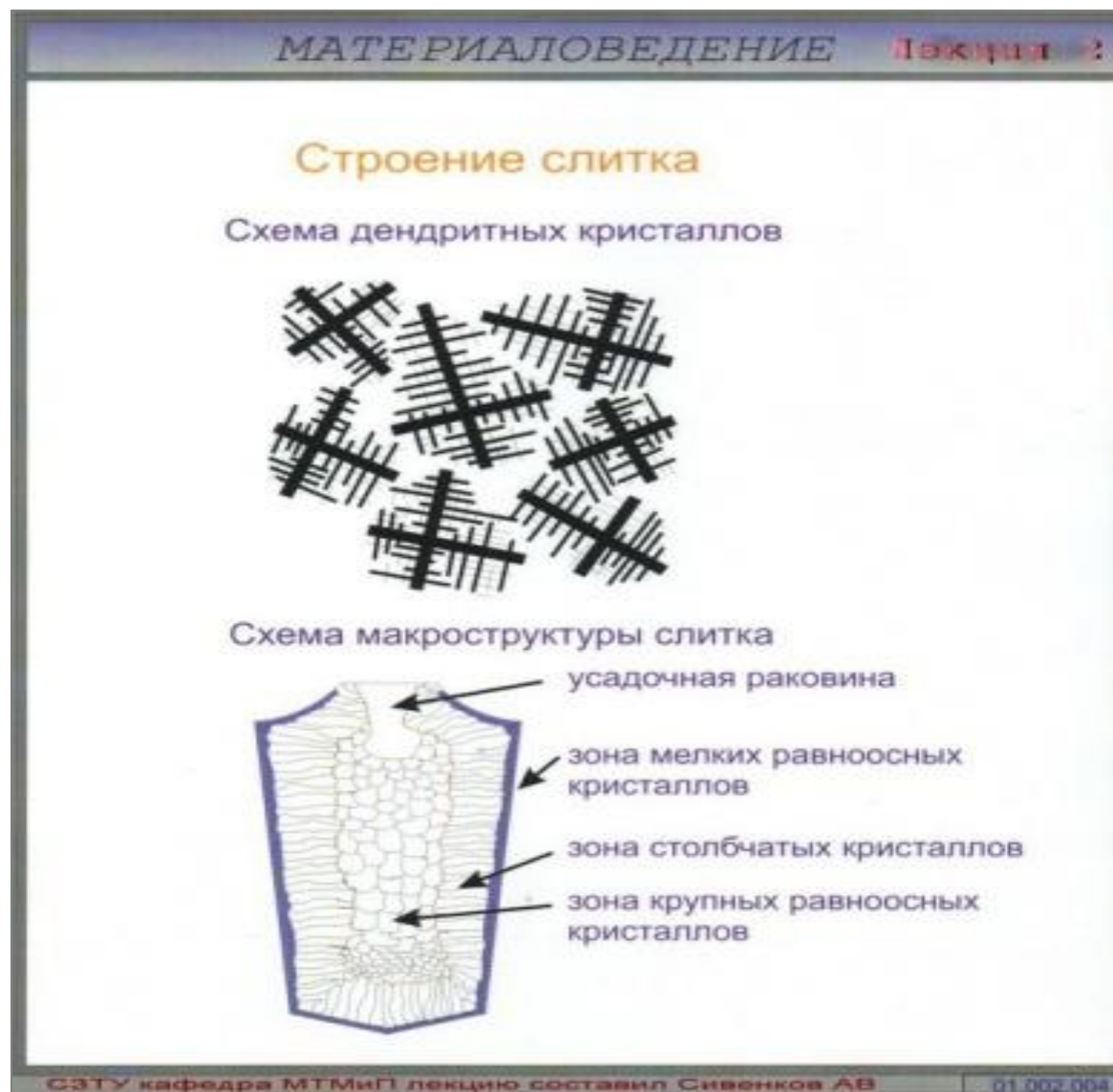
Ч.Ц. - число зародышевых центров, возникающих в единице объема за единицу времени
С.Р. - скорость увеличения линейных размеров растущего кристалла



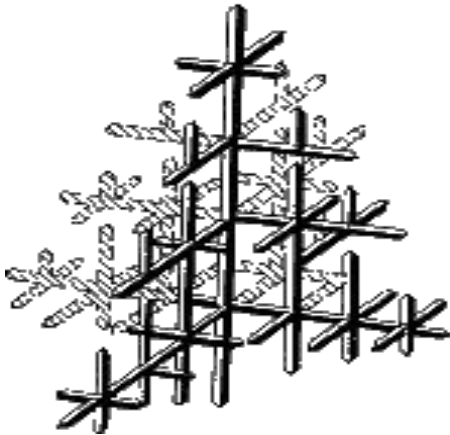
Кинетика кристаллизации



продолжение Строение металлического слитка



Строение металлического слитка



- Слиток состоит из трех зон:
- мелкокристаллической корковой зоны;
- зона столбчатых кристаллов; -
- внутренняя зона крупных равноосных
- Растут дендриты с направлением, близким к направлению теплоотвода.

Рис. 3.7. Схема стального слитка

Изучение структуры.

- Различают макроструктуру, микроструктуру и тонкую структуру.
- **1. Макроструктурный анализ** – изучение строения металлов и сплавов невооруженным глазом или при небольшом увеличении, с помощью лупы.
- **2. Микроструктурный анализ** – изучение поверхности при помощи световых микроскопов. Увеличение – 50...2000 раз. Позволяет обнаружить элементы структуры размером до 0,2 мкм. Образцы – микрошлифы с блестящей полированной поверхностью, так как структура рассматривается в отраженном свете.
- **Рентгенографические методы** – для изучения атомно-кристаллического строения твердых тел (тонкое строение).

Лекция 4

Общая теория сплавов

- Под сплавом понимают вещество, полученное сплавлением двух или более элементов.

Основные понятия в теории сплавов

- **Система** – группа тел выделяемых для наблюдения и изучения.
- **Компоненты** – вещества, образующие систему. В качестве компонентов выступают чистые вещества и химические соединения, если они не диссацируют на составные части в исследуемом интервале температур.
- **Фаза** – однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностного раздела, при переходе через которую структура и свойства резко меняются.
- **Вариантность** (С) (число степеней свободы) – это число внутренних и внешних факторов (температура, давление, концентрация), которые можно изменять без изменения количества фаз в системе.
- **Правило фаз** или **закон Гиббса** $C = K - \Phi + 2$ при постоянном давлении $C = K - \Phi + 1$, где:
 - **С** – число степеней свободы,
 - **К** – число компонентов,
 - **Φ** – число фаз,
 - 1 – учитывает возможность изменения температуры.
- Строение металлического сплава зависит от того, в какие взаимодействия вступают компоненты, составляющие сплав.
- Почти все металлы в жидком состоянии растворяются друг в друге в любых соотношениях.
- При образовании сплавов в процессе их затвердевании возможно различное взаимодействие компонентов.

Л.4 Особенности строения, кристаллизации и свойств сплавов

- В зависимости от характера взаимодействия компонентов различают сплавы:
 1. механические смеси;
 2. химические соединения;
 3. твердые растворы.
- Сплавы **механические смеси** образуются, когда компоненты не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения.

Условия образования механические смеси

- Образуются между элементами значительно различающимися по строению (размер атомов сильно отличается) и свойствам (разные группы в табл. Менделеева), когда сила взаимодействия между однородными атомами больше чем между разными.
- Сплав состоит из кристаллов входящих в него компонентов (рис. 4.1). В сплавах сохраняются кристаллические решетки компонентов



Рис. 4.1. Схема микроструктуры механической смеси

Л.4 Сплавы химические соединения и твердые растворы

Сплавы химические соединения

- Сплавы **химические соединения** образуются между элементами, значительно различающимися по строению и свойствам, если сила взаимодействия между разнородными атомами больше, чем между однородными

Особенности сплавов типа хим. соединения

- Постоянство состава (сплав образуется при определенном соотношении компонентов), химическое соединение обозначается $A_n B_m$
- Образуется специфическая, отличающаяся от решеток элементов, составляющих химическое соединение, кристаллическая решетка с правильным упорядоченным расположением атомов
- Ярко выраженные индивидуальные свойства
- Постоянство температуры кристаллизации, как у чистых компонентов

Сплавы твердые растворы

- Сплавы **твердые растворы** – это твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться. Являются кристаллическими веществами.
- Характерная особенность твердых растворов - наличие в их кристаллической решетке разнородных атомов, при сохранении типа решетки растворителя.
- Твердый раствор состоит из однородных зерен

Л.4

Классификация сплавов твердых растворов

- По степеням растворимости компонентов различают твердые растворы:
 - с неограниченной растворимостью компонентов;
 - с ограниченной растворимостью компонентов.

Для образования растворов с неограниченной растворимостью необходимы:

- изоморфность (однотипность) кристаллических решеток компонентов;
- близость атомных радиусов компонентов, которые не должны отличаться более чем на 8...13 %.
- близость физико-химических свойств подобных по строению валентных оболочек атомов.

При неограниченной растворимости компонентов Кр. решетка компонента растворителя с увеличением концентрации растворенного компонента плавно переходит в Кр. решетку растворенного компонента.

При ограниченной растворимости компонентов возможна концентрация растворенного вещества до определенного предела.

- По характеру распределения атомов растворенного вещества в кристаллической решетке растворителя различают твердые растворы:
 - замещения;
 - внедрения;
 - вычитания.

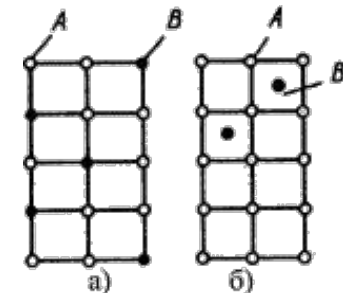


Рис.4.2. Кристаллическая решетка твердых растворов замещения (а), внедрения (б)

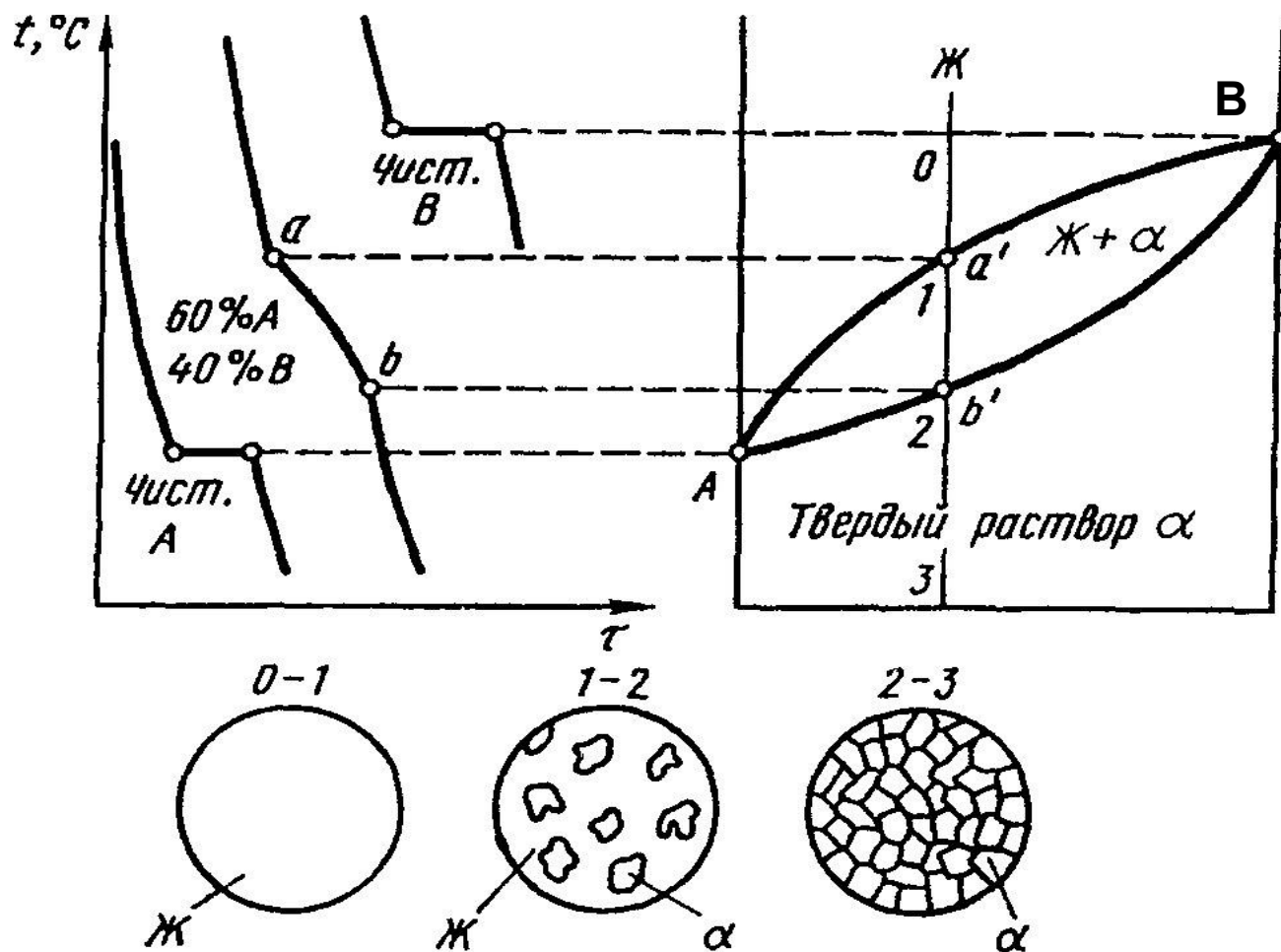
Л. 4

Диаграммы состояния сплавов

- Для **построения диаграмм** состояния пользуются термическим методом, т. е. строят кривые охлаждения, и по остановкам и перегибам на кривой охлаждения, вызванным тепловым эффектом **фазовых превращений**, определяют температуры превращения (критические точки).
- **Диаграмма состояния** для случая полной **взаимной растворимости** компонентов **A и B** в жидком и твердом состояниях в зависимости от концентрации и температуры представлена на рис.4.3.
- Имея достаточное количество сплавов с различным соотношением количества компонентов A и B и, определив в каждом сплава температуры превращения (критические точки), можно построить диаграмму состояния.
- Если **два компонента неограниченно растворяются** в жидком и твердом состояниях, то возможно **существование только двух фаз** - жидкого раствора $\mathcal{J}$ (L) и твердого раствора (a).
- Следовательно, **трех фаз быть не может**, кристаллизация не наблюдается при постоянной температуре и горизонтальной линии на диаграмме нет.

Л 4 Диаграмма состояния, кривые охлаждения и схемы типовых структур сплавов с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях

Рис.4.3



Л.4 Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (продолжение)

- **Исходные данные:** оба компонента неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии и не образуют химических соединений.
- **Компоненты:** химические элементы **A, B** ($K = 2$).
- **Фазы:** жидкость Ж, кристаллы твердого раствора α ($\Phi = 2$).
- Примером сплавов с такими диаграммами состояния являются сплавы системы Cu - Ni (Рис. 4.5, 4.6).
- Если два компонента (A и B) неограниченно растворяются в жидком и твердом состоянии, то они не могут при затвердевании образовывать собственных кристаллов во всех сплавах на базе этих компонентов. Соответственно при кристаллизации в этих сплавах будут выделяться кристаллы **α -твердого раствора**, а следовательно, максимальное число фаз в этих сплавах равняется двум (жидкость и α -твердый раствор).
- В этом случае **в соответствии с правилом фаз кристаллизация всех сплавов будет протекать только в интервале температур** (кристаллизация при постоянной температуре у сплавов возможна только при наличии трех фаз) и на диаграмме состояния отсутствует горизонтальная линия, а присутствуют только наклонные кривые

пример

Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (II рода)

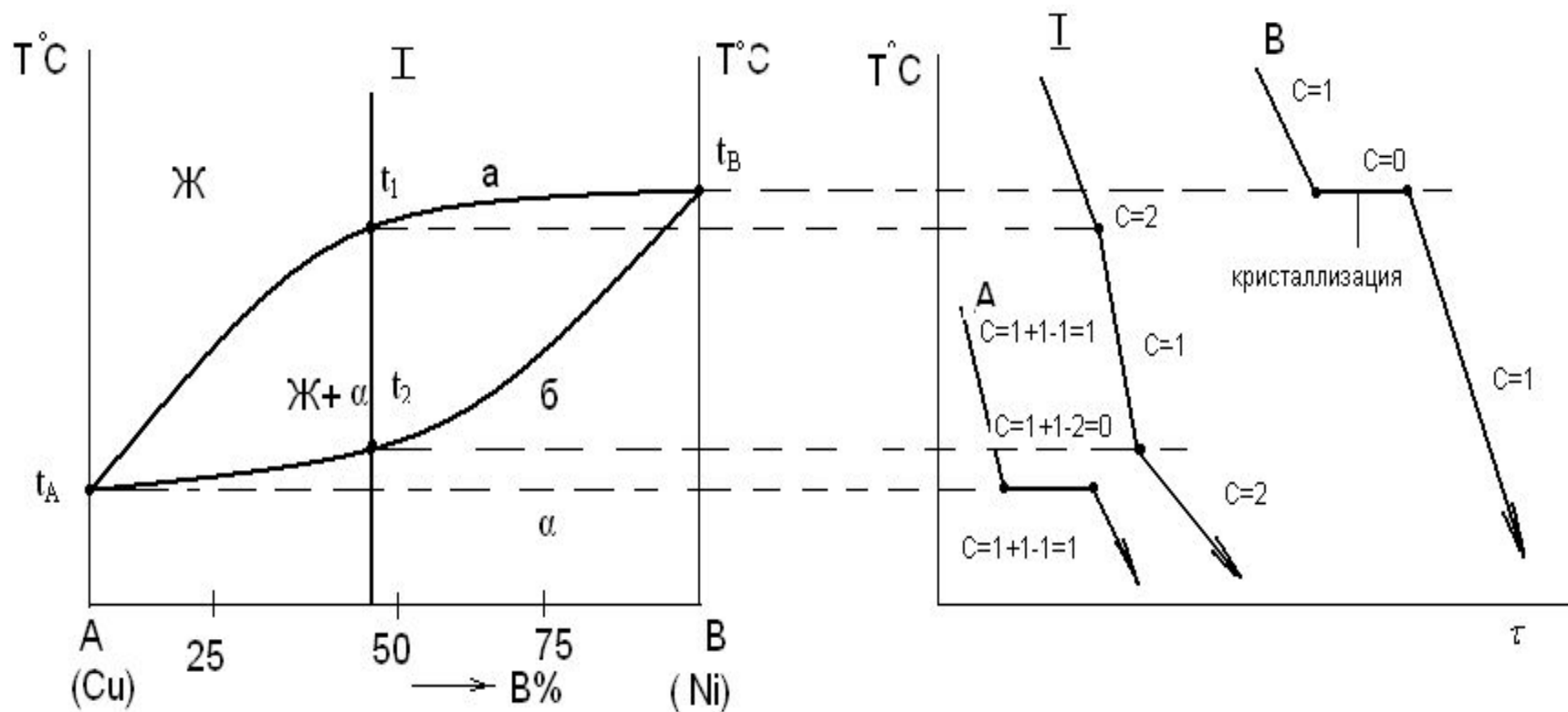


Рис.4.5

Д.С.сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (Продолжение)

- При температуре выше линии $a\ b$, называемой линией **ликвидус**, существует только жидкая фаза L ($Ж$). В этой области свободная энергия жидкой фазы F_L ниже свободной энергии твердого раствора, состоящего из компонентов A и B .
- В области ниже линии a, d, b , называемой линией **солидус**, устойчив α - твердый раствор, так как $F_\alpha < F_{ж}$.
- Между линиями ликвидус и солидус в равновесии находятся жидкая фаза и α -твердый раствор.
- Диаграмма состояния строится методом термического анализа.
- Кристаллизация чистого **компонента A**: равномерное понижение температуры до значения t_A (температура плавления компонента A), при которой компонент A затвердевает (до $t_A - C = 1 + 1 - 1 = 1$).
- На кривой отмечается остановка (горизонтальная линия), так как согласно правилу фаз только при этой температуре одновременно могут существовать две фазы - твердая и жидкая ($C=1+1-2=0$).
- После затвердевания ($\Phi = 1$), температура снова равномерно понижается $C = 1 + 1 - 1 = 1$. Аналогично для компонента B

Диаграмма состояний сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

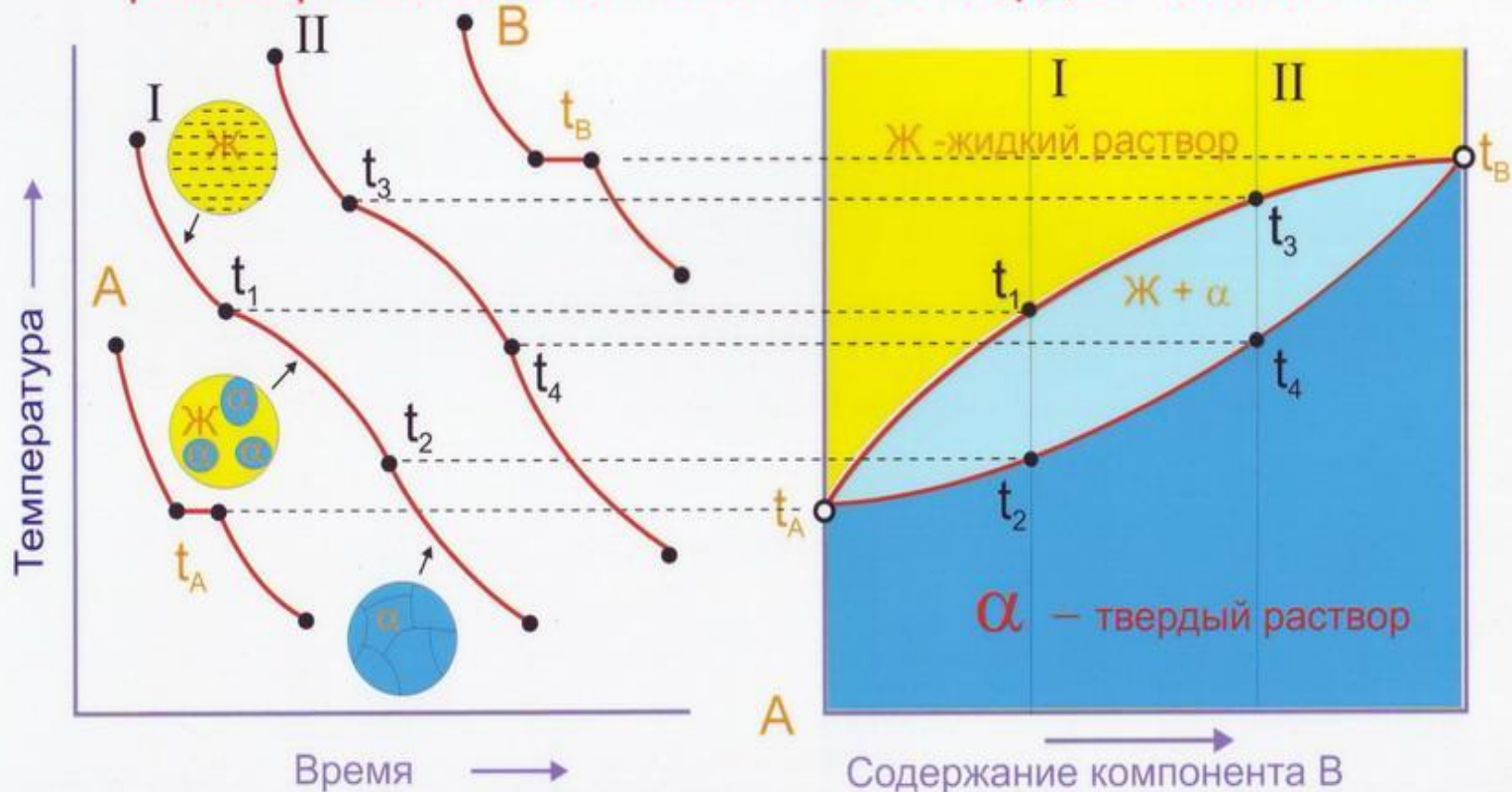
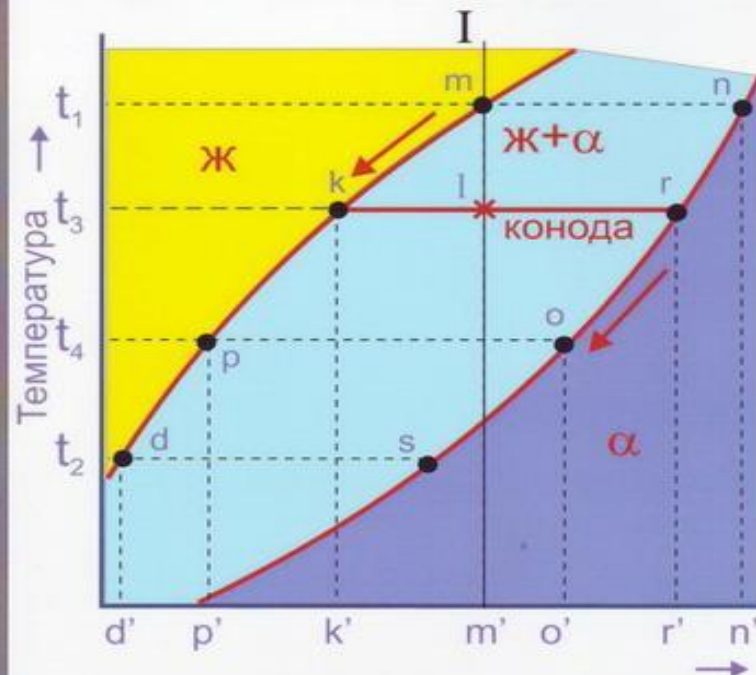


Рис 4.6

Правила концентраций и отрезков

Правило концентраций устанавливает концентрации фаз при заданной температуре. Через фигуративную точку проводят **коноду**. Проекция точки пересечения **коноды** с линией ликвидус на ось концентраций определяет состав жидкой фазы. Проекция точки пересечения **коноды** с линией солидус определяет состав твердой фазы. Для t_3 - состав жидкой фазы соответствует точке k' , а твердой g' .

Правило отрезков - устанавливает количественное соотношение фаз при заданной температуре. Фигуративная точка делит коноду на отрезки, пропорциональные количеству фаз.



на отрезки, пропорциональные количеству фаз.

При температуре t_3 :
количество жидкой фазы

$$Q_{\text{ж}} = \frac{lr}{kr} \cdot 100\%$$

При температуре t_3 :
количество твердой фазы

$$Q_{\alpha} = \frac{kl}{kr} \cdot 100\%$$

Рис 4.7.

Л.4 Диаграмма состояния сплавов с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии (механические смеси)

- Исходные данные: оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений.
- Компоненты: химические элементы А, В ($K = 2$).
- Фазы: жидкость Ж, кристаллы А, В ($\Phi = 3$).
- На линии АВ диаграммы (рис. 4.8) жидкие сплавы начинают выделять при охлаждении кристаллы компонента А а на линии СВ — кристаллы компонента В.
- В точке С из жидкого сплава, содержащего А и В в некотором процентном соотношении ,выделяются одновременно кристаллы А и Б, образуя структуру механической смеси, называемую эвтектикой. Одновременное выделение обеих фаз приводит к тому, что эвтектический сплав затвердевает при постоянной температуре, т. е. аналогично чистым металлам
- Примером диаграмм этого типа является диаграмма состояния сплавов системы Pb-Sb.
- Диаграмма Pb-Sb строится на основе использования кривых охлаждения, полученных методом термического анализа (рис. 4.9).

Л.4 продолжение

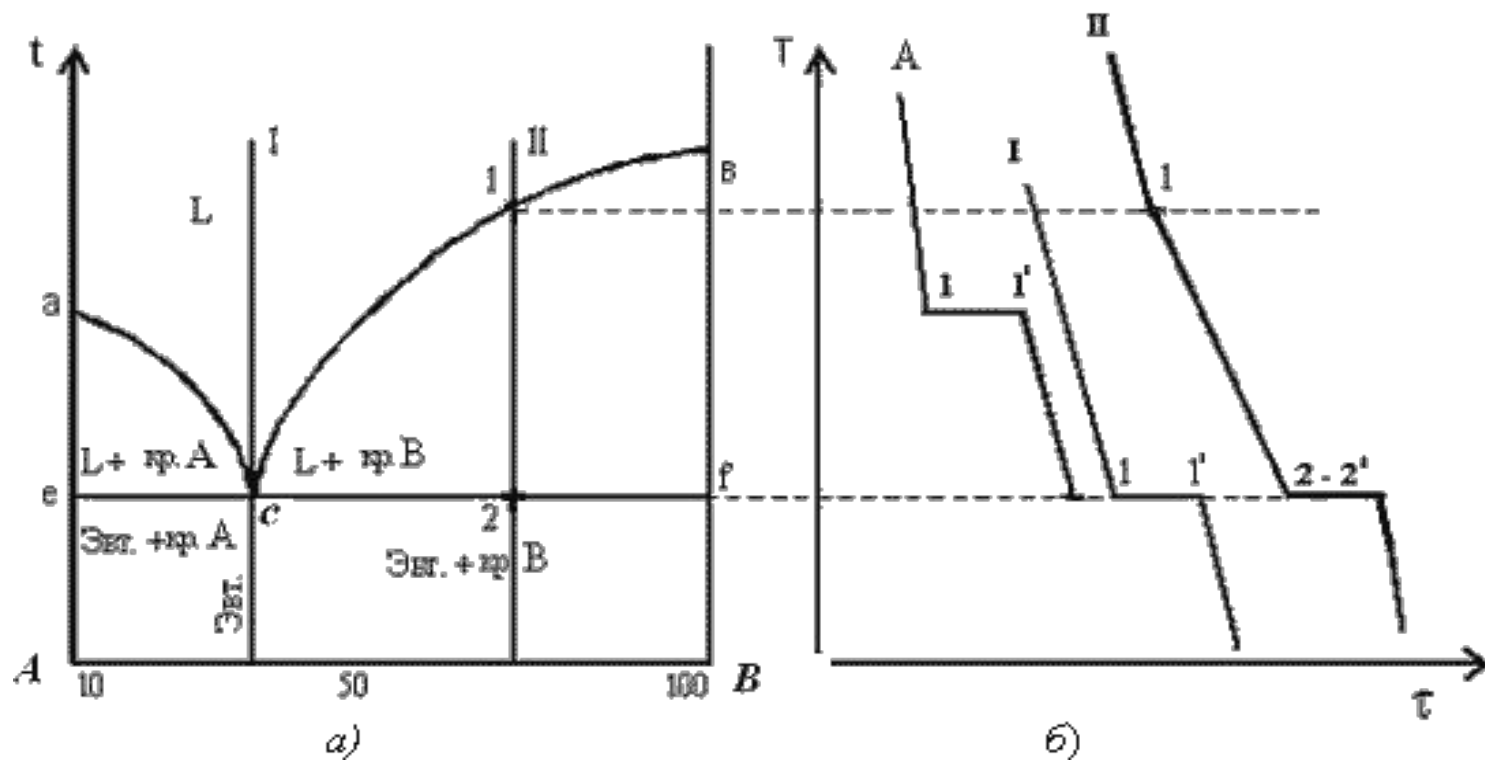


Рис.4.8 Диаграмма состояния сплавов с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии (а) и кривые охлаждения сплавов (б)

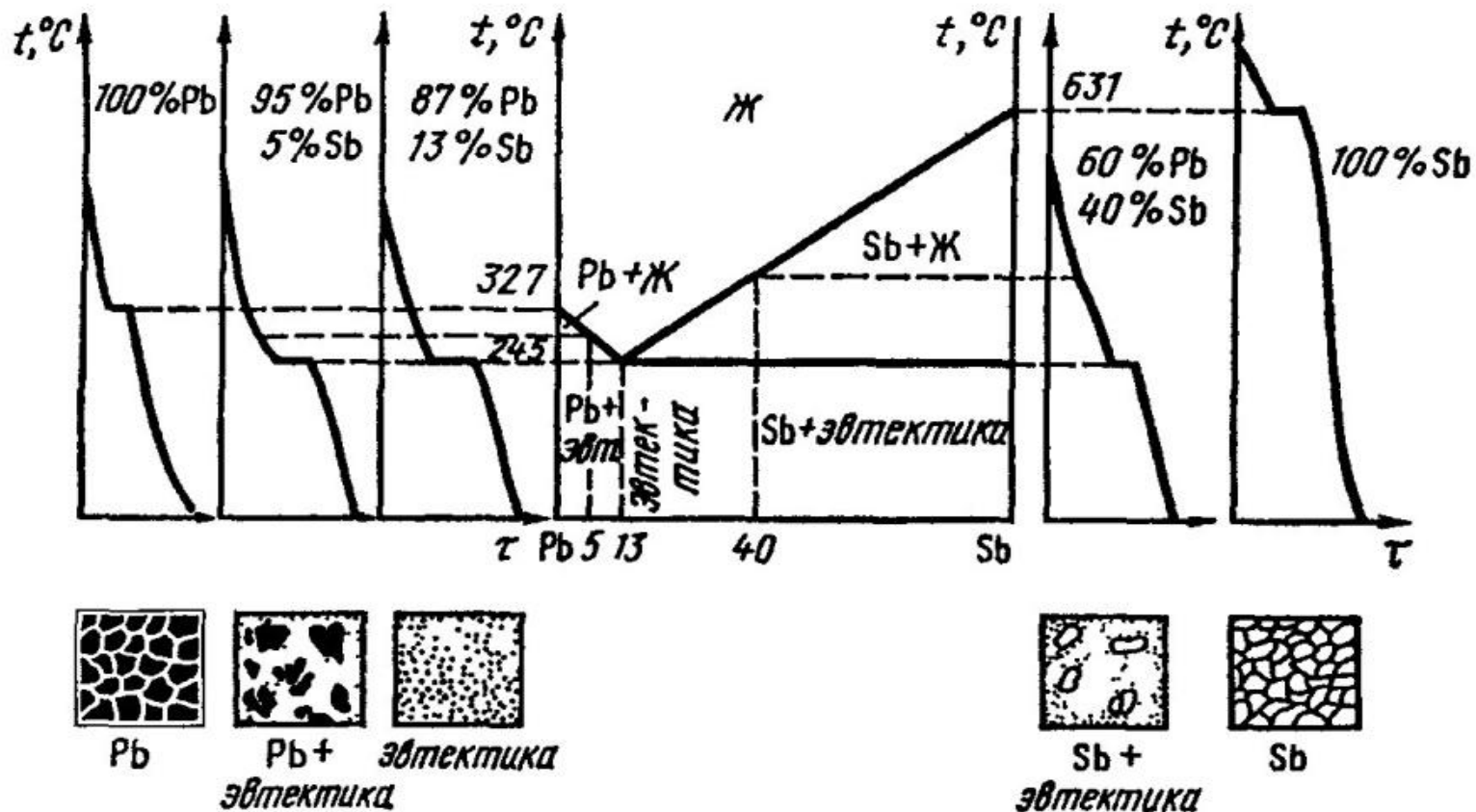


Рис.4. 9 Диаграмма состояния, кривые охлаждения и схемы структур сплавов системы Pb—Sb при полном охлаждении до комнатной температуры

продолжение

- Система сплавов Pb-Sb включает в себя составы со 100 % РЬ и 0 % Sb, т. е. чистый свинец, и со 100 % Sb и 0 % РЬ, т. е. чистую сурьму.
- Кривые охлаждения для этих чистых металлов имеют по одному горизонтальному участку, характеризующему температуру кристаллизации: соответственно для свинца 327 °С и для сурьмы 631 °С.
- На диаграмме состояния эти температуры находятся на осях ординат, где содержатся соответственно чистый свинец и чистая сурьма. Структура чистых металлов представляет собой однородные зерна.
- Сплав, содержащий 13 % Sb и 87 % РЬ, также имеет один горизонтальный участок, т. е. одну критическую точку (245 °С) -температуру затвердевания этого сплава.
- Этот сплав характеризуется одновременной кристаллизацией из жидкой фазы кристаллов РЬ и Sb (в общем случае компонентов А и В) с образованием механической смеси - эвтектики.

Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (III рода)

- Диаграмма с **эвтектическим превращением**
- **Исходные данные:** оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно растворимы в твердом состоянии и не образуют химических соединений.
- **Компоненты:** химические элементы А, В ($K = 2$).
- **Фазы:** жидкость Ж, твердые растворы а (раствор компонента А в В) и Р (раствор компонента В в А) ($\Phi = 3$).
- Этот тип диаграмм очень важен в практическом отношении, так как часто представлен в составе сложных диаграмм широко распространенных промышленных сплавов, например сплавов систем Fe-C, Al-Cu и др.
- В рассматриваемой системе ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии может не меняться с изменением температуры, а может и меняться.
- Оба рассматриваемых случая представлены на рис. 4.10, 4.11 (линии EN и DF). В итоге имеем диаграмму состояния с двусторонней ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

продолжение

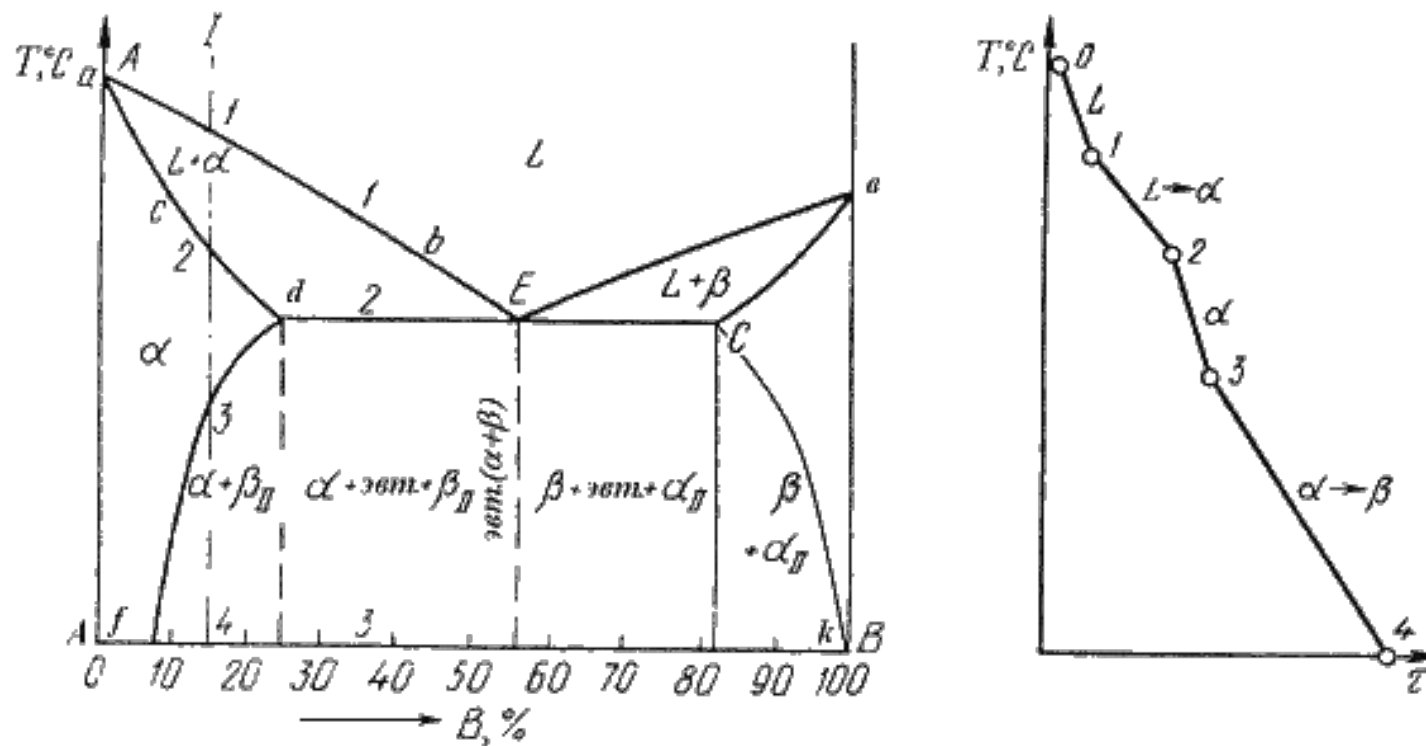


Рис. 4.10 Диаграмма состояния сплавов, испытывающих фазовые превращения в твердом состоянии (а) и кривая охлаждения сплава (б)

продолжение Д.С с эвтектическим превращением

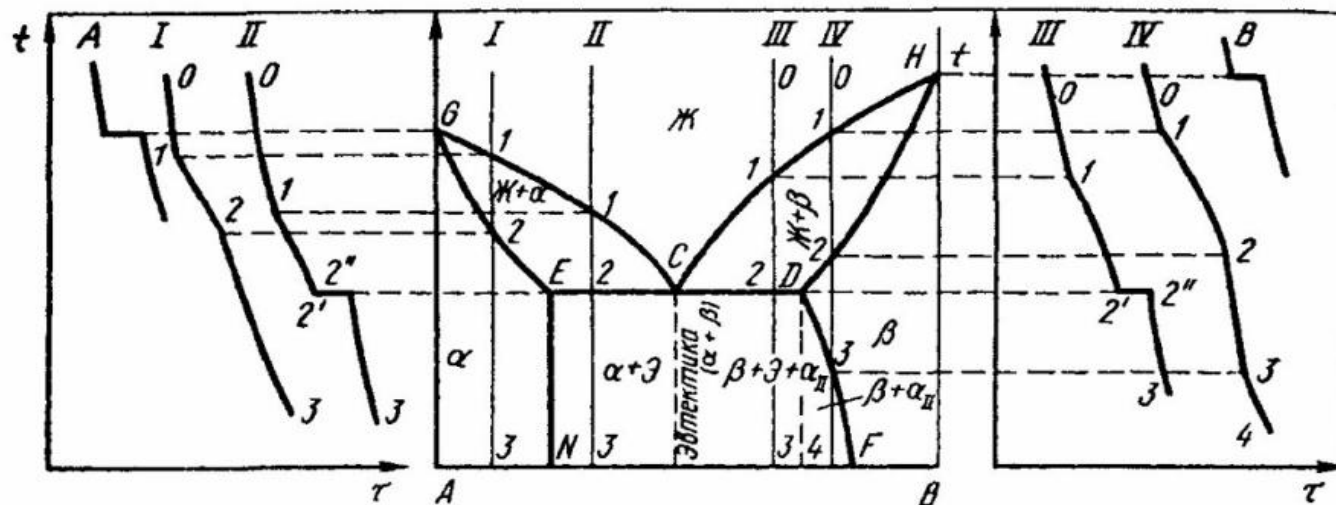
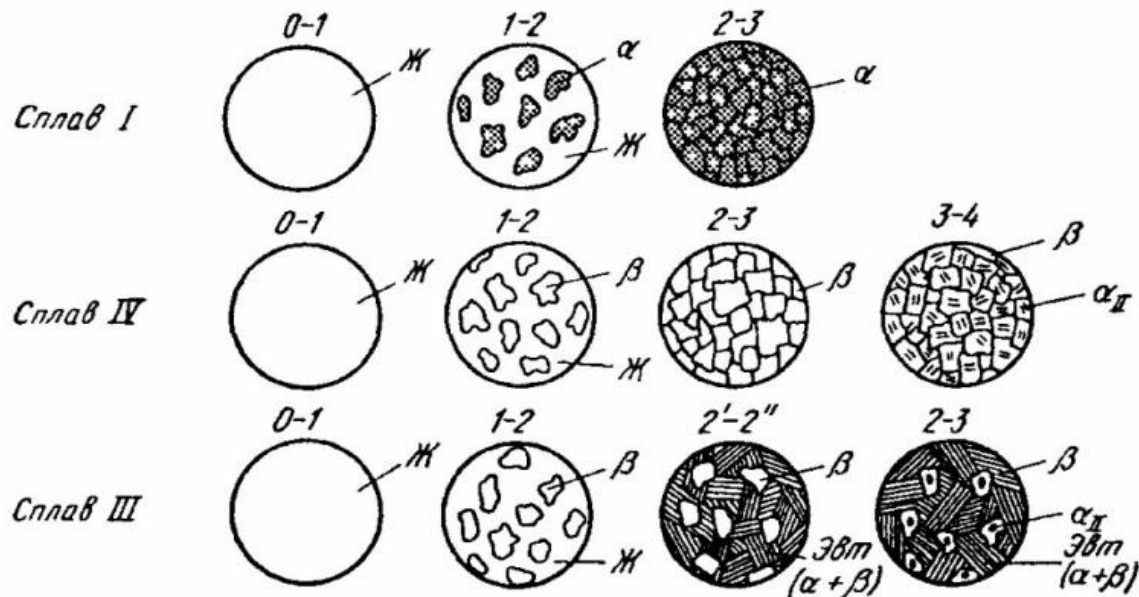


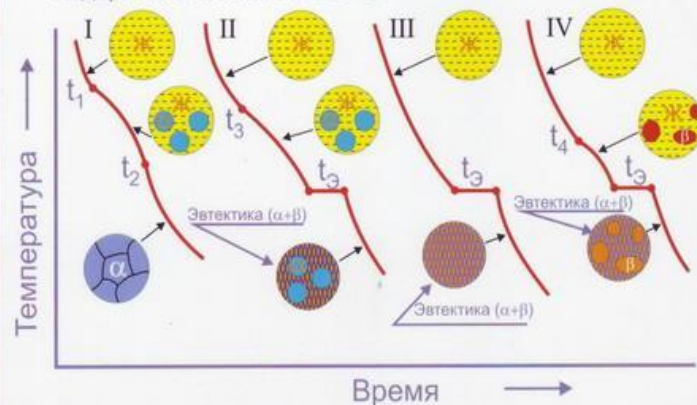
Рис.4.11



Примеры

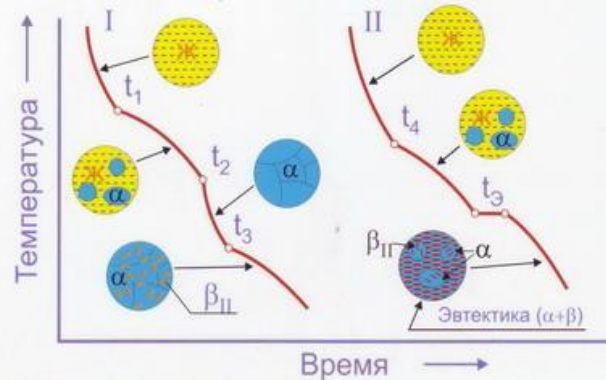
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Диаграмма состояний сплавов
с ограниченной растворимостью компонентов
в твердом состоянии



МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Диаграмма состояний сплавов
с ограниченной переменной растворимостью
компонентов в твердом состоянии



Л.4 Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых образуют химические соединения

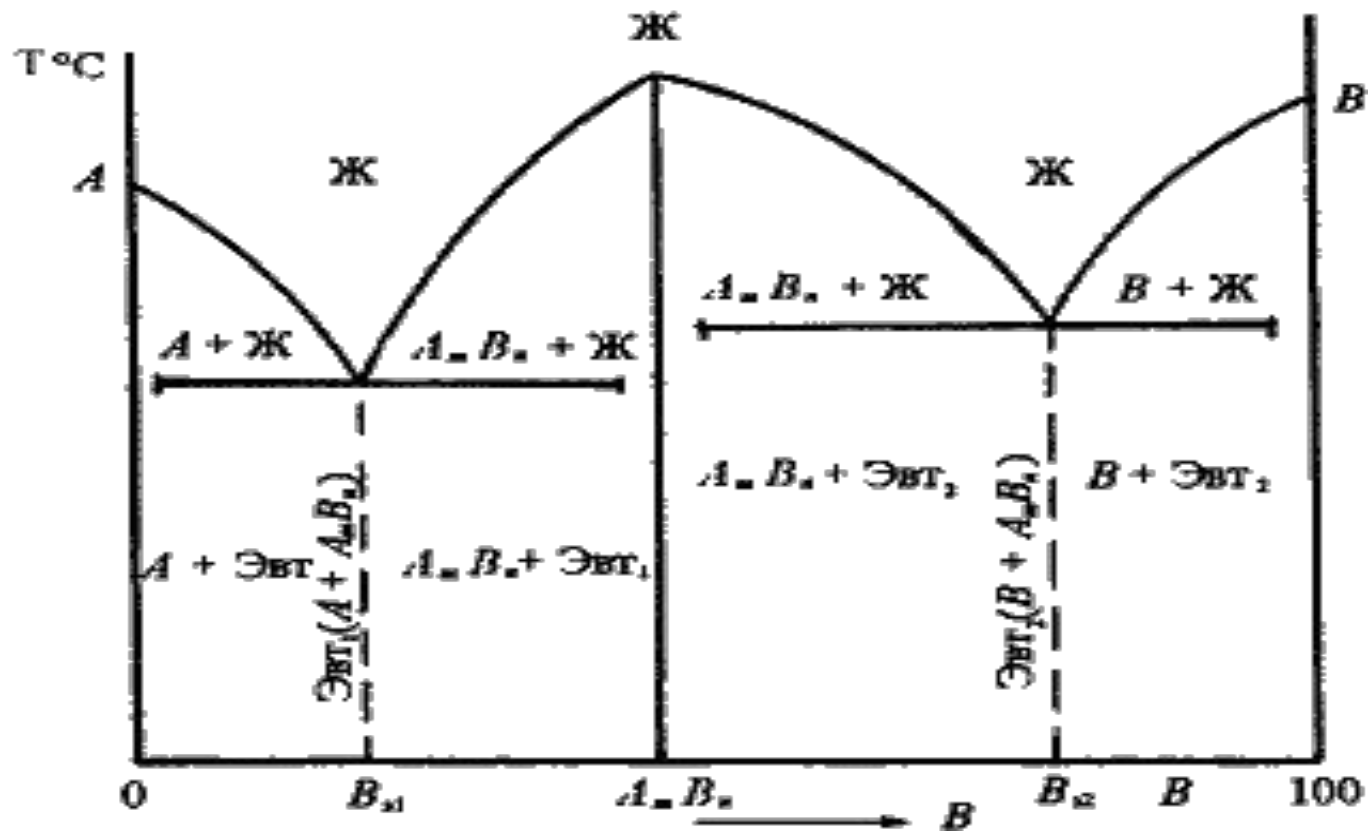


Рис. 4.12

Л.4 Связь между свойствами сплавов и типом диаграммы состояния

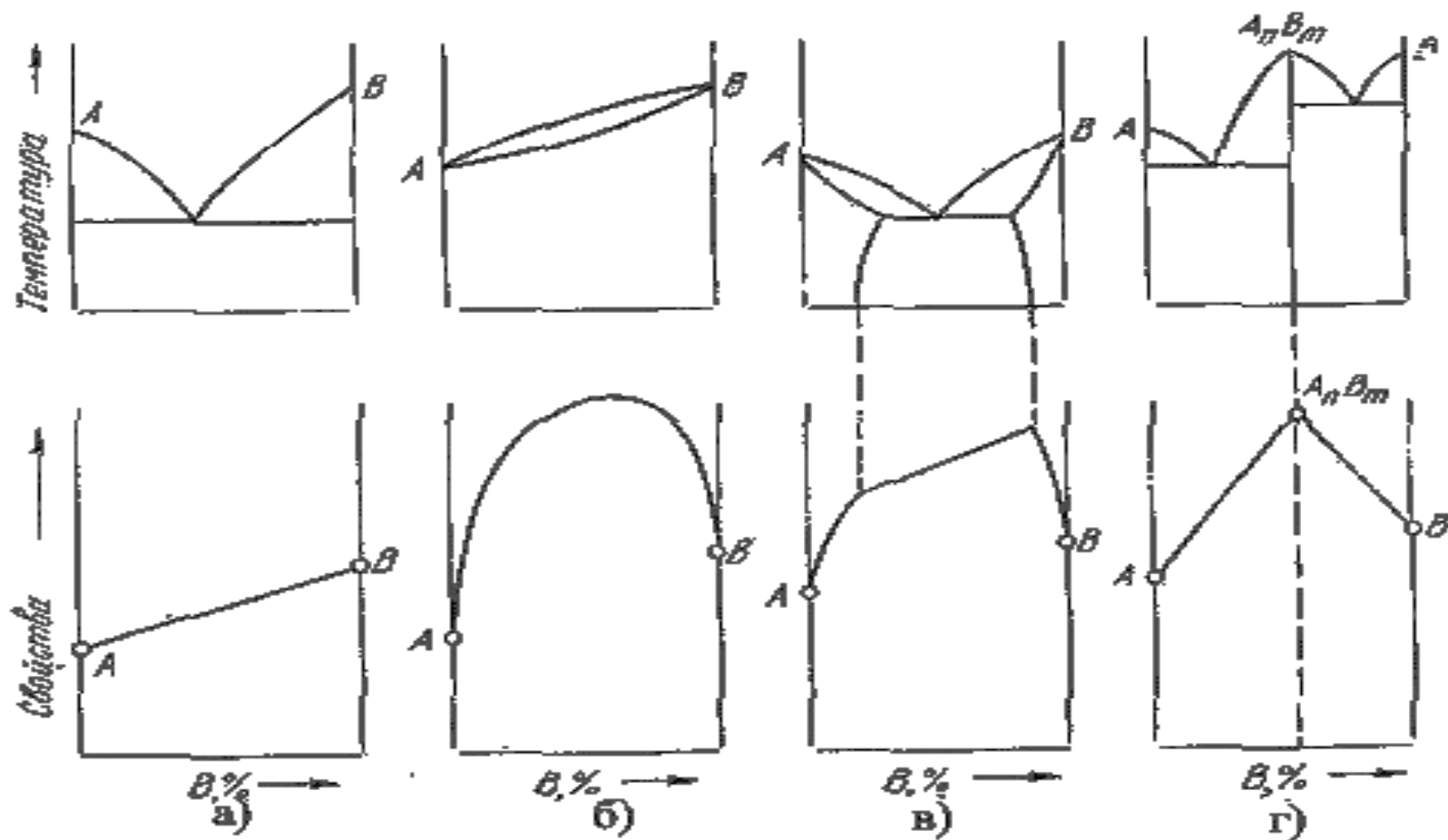


Рис. 4.13

Л.4

Железоуглеродистые сплавы.

Диаграмма состояния железо – углерод

Структуры железоуглеродистых сплавов

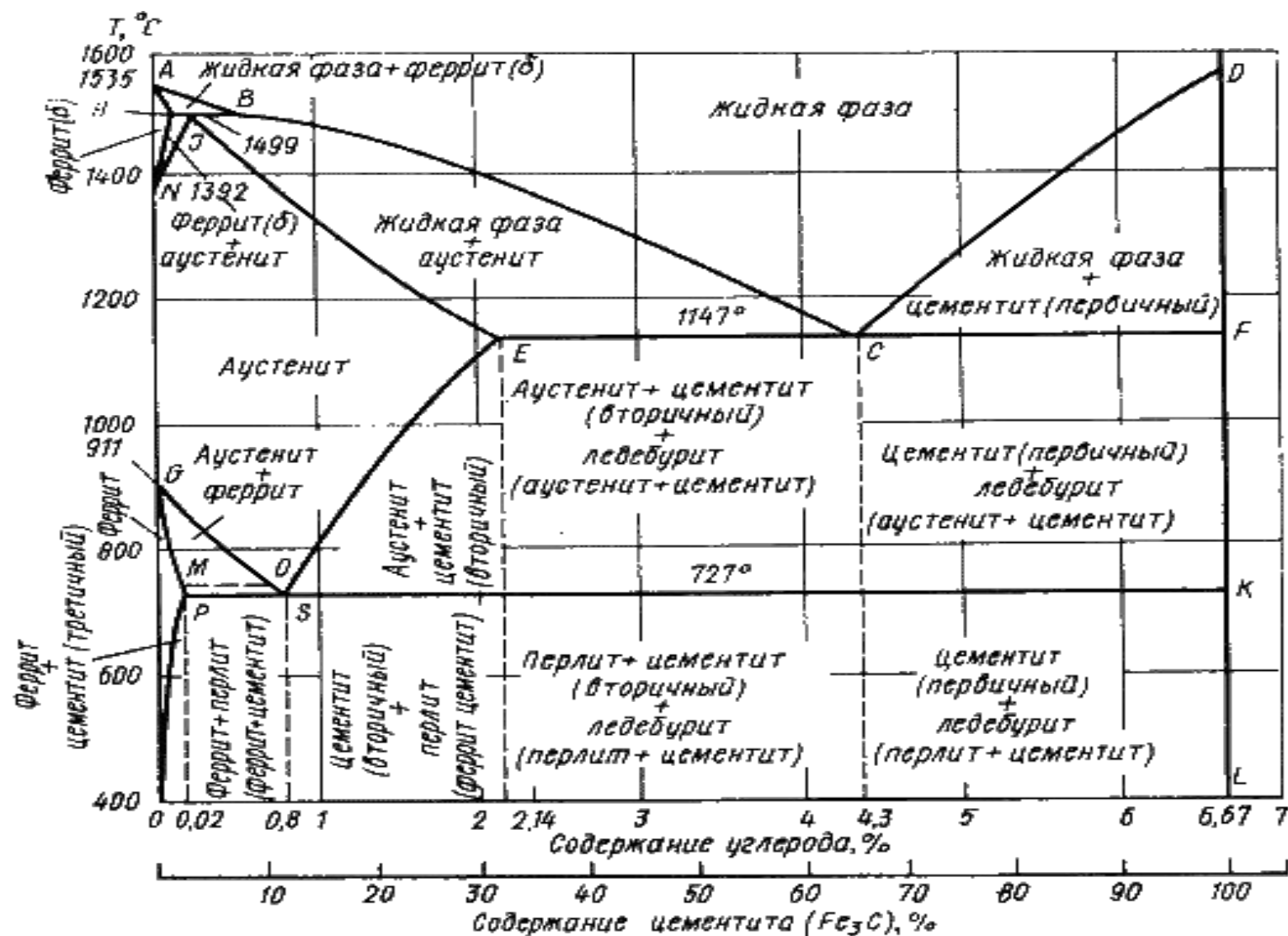
- Диаграмма состояния железо – углерод дает основное представление о строении железоуглеродистых сплавов – сталей и чугунов
- Начало изучению диаграммы железо – углерод положил Чернов Д.К. в 1868 г.
- Диаграмма железо – углерод должна распространяться от ***Fe*** до ***C***.
- Железо образует с углеродом химическое соединение: цементит – ***Fe₃C*** .
- В химическом соединении ***Fe₃C*** содержание углерода **6,67%**.
- Рассматриваемая часть диаграммы состояния до **6,67%** углерода.
- Компонентами железоуглеродистых сплавов являются железо, углерод и цементит.
- В системе железо – углерод существуют следующие фазы: **жидкая фаза, феррит, аустенит, цементит.**

Л. 4 Компоненты и фазы железоуглеродистых сплавов

- 1. **Железо** – переходный металл серебристо-светлого цвета. Имеет высокую температуру плавления – 1539° С.
- В твердом состоянии железо может находиться в двух модификациях. Полиморфные превращения происходят при температурах 911° С и 1392° С. При температуре ниже 911° С существует **Fe α** с ОЦК решеткой. В интервале температур 911...1392° С устойчивым является **Fe γ** с ГЦК решеткой. Выше 1392° С железо имеет ОЦК решетку и называется **Fe δ** или высокотемпературное. Высокотемпературная модификация не представляет собой новой аллотропической формы.
- Критическую температуру 911°С превращения **Fe α** в **Fe γ** обозначают точкой A3, а температуру 1392° С превращения - точкой A4.
- При температуре ниже 768° С железо ферромагнитно, а выше – парамагнитно. Точка Кюри железа 768° С обозначается A2.
- Железо технической чистоты обладает невысокой твердостью (80 НВ) и прочностью
- 2. **Углерод** относится к неметаллам, обладает полиморфным превращением, в зависимости от условий образования
- В сплавах железа с углеродом, углерод находится в состоянии твердого раствора с железом и в виде химического соединения – цементита (**Fe $_3$ C**), а также в свободном состоянии в виде графита (в серых чугунах).

Л. 5

Диаграмма состояния железо – углерод



Фазы в системе железо – углерод

- **1. Жидкая фаза.** Железо хорошо растворяет углерод в любых пропорциях.
- **2. Феррит (Φ)**– твердый раствор внедрения углерода в альфа -железо.
- Феррит имеет переменную предельную растворимость углерода: минимальную – 0,006 % при комнатной температуре (точка Q), максимальную – 0,02 % при температуре 727° С (точка P). Углерод располагается в дефектах решетки.
- При температуре выше 1392° С существует высокотемпературный феррит), с предельной растворимостью углерода 0,1 % при температуре 1499° С (точка J)
- Свойства феррита близки к свойствам железа. Он мягок (твердость – 130 HV), и пластичен, магнитен до 768° С.
- **3. Аустенит (A)**– твердый раствор внедрения углерода в гамма - железо.
- Углерод занимает место в центре гранецентрированной кубической ячейки.
- Аустенит имеет переменную предельную растворимость углерода: минимальную – 0,8 % при температуре 727° С (точка S), максимальную – 2,14 % при температуре 1147° С (точка E). Аустенит имеет твердость 200...250 HV , пластичен, парамагнитен.
- При растворении в аустените других элементов могут изменяться свойства и температурные границы существования.
- **4. Цементит (Fe_3C)** – химическое соединение железа с углеродом (карбид железа), содержит 6,67 % углерода. Аллотропических превращений не испытывает.
- Температура плавления цементита точно не установлена (1250, 1550° С). При низких температурах цементит слабо ферромагнитен, магнитные свойства теряет при 217° С.
- Цементит имеет высокую твердость (более 800 HV , легко царапает

Процессы при структурообразовании железоуглеродистых сплавов

- **Линия $ABCD$** – ликвидус системы. На участке AB начало кристаллизации феррита, на участке BC начало кристаллизации аустенита, на участке CD – кристаллизация Fe_3C (1) го.
- **Линия $АНЕСС$** – линия **солидус**. На участке $АН$ заканчивается кристаллизация феррита. На линии $НВ$ при постоянной температуре $1490\text{ }^{\circ}\text{C}$ идет перетектическое превращение, (жидкая фаза реагирует с кристаллами феррита), образуется аустенит:
- На участке $ЕС$ заканчивается кристаллизация аустенита. На участке $ЕС$ при температуре $1147\text{ }^{\circ}\text{C}$ идет эвтектическое превращение. Жидкость, содержащая $4,3\%$ углерода превращается в эвтектическую смесь аустенита и Fe_3C (1):
- Эвтектика системы железо – цементит - ледебурит (Л), - $4,3\%$ углерода.
- При температуре ниже $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ в состав ледебурита входят цементит (1) и перлит, его называют ледебурит превращенный (ЛП).
- По линии HN начинается превращение феррита в аустенит, обусловленное полиморфным превращением железа. По линии NI превращение феррита в аустенит заканчивается.
- По линии GS превращение аустенита в феррит, обусловленное полиморфным превращением железа. По линии PG превращение аустенита в феррит заканчивается. По линии ES начинается выделение цементита (2) из аустенита, за счет снижения растворимости углерода в $Fe\gamma$ при понижении температуры.
- По линии MO при температуре $768\text{ }^{\circ}\text{C}$ - магнитные превращения. По линии PSK при температуре $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ - эвтектоидное превращение. Аустенит, с $0,8\%$ углерода, превращается в эвтектоидную смесь феррита и Fe_3C (2) го.
- Эвтектоидные системы $Fe - Fe_3C$ наз. перлитом (П), содержит $0,8\%$ углерода

Структуры железоуглеродистых сплавов

- Все сплавы системы железо – цементит по структурному признаку делят на две большие группы: стали и чугуны.
- **Сплавы**, с содержанием углерода менее 0,02% (точка Р) - техническое железо.. Структура таких сплавов после окончания кристаллизации состоит или из зерен феррита, при содержании углерода менее 0,006 %, или из зерен феррита и кристаллов цементита третичного, расположенных по границам зерен феррита, если содержание углерода от 0,006 до 0,02 %.
- Углеродистыми сталями называют сплавы железа с углеродом, содержащие 0,02...2,14 % углерода.
- По содержанию углерода и по структуре стали подразделяются на **доэвтектоидные** (С 0,02...0,8 %) , структура феррит + перлит; **эвтектоидные** , (С= 0,8 %) структура перлит (П), перлит может быть пластинчатый или зернистый; **заэвтектоидные** (С 0,8...2,14 %), структура перлит + цементит вторичный (П + ЦII), цементитная сетка располагается вокруг зерен перлита.
- Фазовый состав сталей и чугунов при нормальных температурах один и тот же, они состоят из феррита и цементита. Однако свойства сталей и белых чугунов значительно различаются.
- Основным фактором, определяющим свойства сплавов системы железо – цементит является их структура

Влияние углерода на свойства сталей

С ростом содержания углерода в структуре стали:

- увеличивается количество цементита, одновременно снижается доля феррита,
- это приводит к уменьшению пластичности,
- повышается прочность и твердость,
- изменяются вязкие свойства,
- повышается порог хладноломкости,
- снижается ударная вязкость,
- повышаются электросопротивление и коэрцитивная сила,
- снижаются магнитная проницаемость и плотность магнитной индукции
- ухудшаются литейные свойства, обрабатываемость давлением и резанием,

Влияние примесей.

Четыре группы примесей: постоянные, скрытые, специальные, примеси

- **Постоянные примеси: кремний, марганец, сера, фосфор.**
- **Марганец и кремний - технологические примеси для раскисления (при выплавке стали).**

Влияние примесей.

- Марганец (0,5...0,8 %). повышает прочность, не снижая пластичности, и резко снижает красноломкость стали, вызванную влиянием серы. Вместо сульфида железа FeS , образуется соединение сульфид марганца MnS .
- Кремний (0,35...0,4%) дегазируя металл, повышает плотность слитка, кремний растворяется в феррите и повышает прочность стали и предел текучести, снижает пластичность.
- Фосфор (0,025...0,045 %), растворяясь в феррите, искажает кристаллическую решетку и увеличивает предел прочности и предел текучести, но снижает пластичность и вязкость. Повышение содержания фосфора на каждую 0,01 % повышает порог хладноломкости на 20...25°C.
- Содержание серы в сталях составляет 0,025...0,06 %, вредная примесь. При взаимодействии с железом образует химическое соединение – сульфид серы FeS , которое образует с железом легкоплавкую эвтектику с t плавления 988°C. При нагреве под прокатку или ковку эвтектика плавится, нарушаются связи между зернами, в местах расположения эвтектики возникают надрывы и трещины, заготовка разрушается – явление красноломкости.
- Красноломкость – повышение хрупкости при высоких температурах
- S – уменьшает пластичность, свариваемость и коррозионную стойкость. P – искажает кристаллическую решетку.
- Скрытые примеси - газы (азот, кислород, водород) – попадают в сталь при выплавке. Примеси внедрения (азот N, кислород O) повышают порог хладноломкости и снижают сопротивление хрупкому разрушению.

Назначение легирующих элементов.

- **Специальные примеси** – специально вводятся в сталь для получения заданных свойств. Примеси называются **легирующими элементами**, а стали - легированные сталями
- Основным легирующим элементом является хром ($0,8...1,2\%$). Он повышает прокаливаемость, повышает равномерность твердости стали. Порог хладоломкости хромистых сталей - ($0...-100$) $^{\circ}\text{C}$.

Дополнительные легирующие элементы.

- Бор - 0.003% . Увеличивает прокаливаемость, повышает порог хладоломкости ($+20-60$ $^{\circ}\text{C}$).
- Марганец – увеличивает прокаливаемость, но содействует росту зерна, и повышает порог хладоломкости до ($+40...-60$) $^{\circ}\text{C}$.
- Титан ($\sim 0,1\%$) вводят для измельчения зерна в хромомарганцевой стали.
- Молибден ($0,15...0,46\%$) в хромистых сталях увеличивает прокаливаемость, снижает порог хладоломкости до $-20-120^{\circ}\text{C}$, увеличивает статическую, динамическую и усталостную прочность стали, устраняет склонность к внутреннему окислению.

Продолжение Назначение легирующих элементов.

- Ванадий ($0.1...0.3$) % в хромистых сталях измельчает зерно и повышает прочность
- Никель в хромистых сталях, повышает прочность и прокаливаемость, понижает порог хладоломкости, но повышает склонность к отпускной хрупкости (молибден компенсирует этот недостаток). У хромоникелевых сталей, наилучший комплекс свойств. Однако никель дефицитен, и применение таких сталей ограничено. Никель можно заменить медью..
- При легировании хромомарганцевых сталей кремнием получают, стали – хромансиль ($20ХГС$, $30ХГСА$), которые хорошо свариваются, штампуются и обрабатываются резанием.
- Кремний повышает ударную вязкость и температурный запас вязкости.
- Добавка свинца, кальция – улучшает обрабатываемость резанием. Термическая обработка улучшает комплекс механических свойств

Классификация и маркировка сталей

Классификация сталей

- По химическому: составу: углеродистые и легированные.
- По содержанию углерода:
 - низкоуглеродистые, с содержанием углерода до 0,25 %;
 - среднеуглеродистые, с содержанием углерода 0,3...0,6 %;
 - высокоуглеродистые, с содержанием углерода выше 0,7 %
- По равновесной структуре: доэвтектоидные, эвтектоидные, заэвтектоидные.
- По качеству, содержания вредных примесей: серы и фосфора:
 - углеродистые стали обыкновенного качества;
 - качественные стали;
 - высококачественные стали.
- По способу выплавки:
 - в мартеновских печах;
 - в кислородных конверторах;
 - в электрических печах: электродуговых, индукционных и др.
- По назначению:
 - конструкционные – применяются для изготовления деталей машин и механизмов;
 - инструментальные – применяются для изготовления различных инструментов;
 - специальные – стали с особыми свойствами: электротехнические, с особыми магнитными свойствами и др.

продолжение Маркировка сталей

•Качественные углеродистые стали

- Конструкционные качественные углеродистые стали
Маркируются двухзначным числом, указывающим среднее содержание углерода в сотых долях процента. Сталь 08 кп, сталь 10 пс, сталь 45. Содержание углерода, соответственно, 0,08 %, 0,10 %, 0.45 %.
- Инструментальные качественные углеродистые стали (У) и число, указывающее содержание углерода в десятых долях процента. Сталь У8, сталь У13. (0,8 % и 1,3 %)
- Инструментальные высококачественные углеродистые стали. Маркируются аналогично качественным инструментальным углеродистым сталям, только в конце марки ставят букву А, для обозначения высокого качества стали. Сталь У10А.

•Обозначения легирующих элементов:

- Х – хром, Н – никель, М – молибден, В – вольфрам, К – кобальт, Т – титан, А – азот (указывается в середине марки), Г – марганец, Д – медь, Ф – ванадий, С – кремний, П – фосфор, Р – бор, Б – ниобий, Ц – цирконий, Ю – алюминий. Сталь 15Х25Н19ВС2

Лекция 5 Виды термической обработки металлов. Основы теории термической обработки стали

Виды термической обработки металлов

- Термическая обработка - основной способ, изменения структуры и свойств сплавов. Основы термической обработки разработал Чернов Д.К.
- Термическая включает операции нагрева, выдержки и охлаждения, выполняемых в определенной последовательности при определенных режимах.
- Цель - изменения внутреннего строения сплава и получения нужных свойств (представляется в виде графика в осях температура – время, см. рис. 7..1).
- Различают следующие виды ТО: 1. Отжиг 1 рода и II рода. 2. . Закалка.. 3. Отпуск
- Отжиг 1 рода – возможен для любых металлов и сплавов. Включает нагрев, выдержку, при определенной температуре и медленное охлаждение Без фазовых превращений
Разновидности отжига 1 рода :
 - a. диффузионный;
 - b. рекристаллизационный;
 - c. отжиг для снятия напряжения послековки, сварки, литья

Виды ТО

- Отжиг II рода – отжиг металлов и сплавов, испытывающих фазовые превращения в твердом состоянии при нагреве и охлаждении.
- Проводится для сплавов, в которых имеются полиморфные или эвтектоидные превращения, а также переменная растворимость компонентов в твердом состоянии.
- Проводят отжиг второго рода с целью получения более равновесной структуры и подготовки ее к дальнейшей обработке.

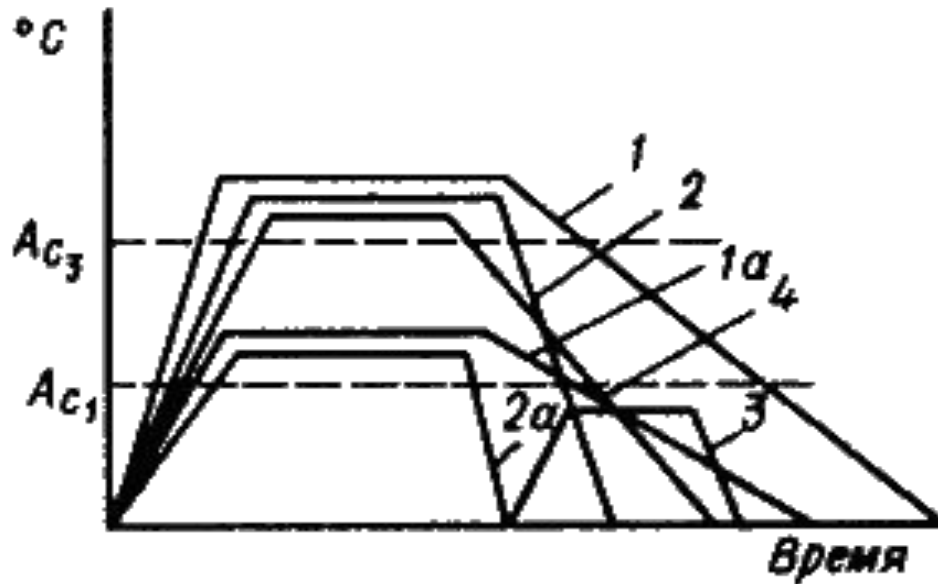


Рис.7

Отжиг 2 –го рода, закалка

- В результате отжига измельчается зерно, повышаются пластичность и вязкость, снижаются прочность и твердость, улучшается обрабатываемость резанием.
- Характеризуется нагревом до температур выше критических и очень медленным охлаждением, как правило, вместе с печью (рис. 7 (1, 1a)).
- **Закалка** – проводится для сплавов, испытывающих фазовые превращения в твердом состоянии при нагреве и охлаждении, с целью повышение твердости и прочности путем образования неравновесных структур (сорбит, троостит, мартенсит).
- Характеризуется нагревом до температур выше критических и высокими скоростями охлаждения
- **Отпуск** – проводится с целью снятия внутренних напряжений, снижения твердости и увеличения пластичности и вязкости закаленных сталей.
- Характеризуется нагревом до температуры ниже критической А (рис. 12.1 (3)). Скорость охлаждения роли не играет. Происходят превращения, уменьшающие степень неравновесности структуры закаленной стали.
- Термическую обработку подразделяют на **предварительную** и **окончательную**.
- **Предварительная** – для подготовки структуры и свойств материала для последующих технологических операций (для обработки давлением, улучшения обрабатываемости резанием).
- **Окончательная** – формирует свойство готового изделия.

Превращения, протекающие в структуре стали при нагреве и охлаждении

- Любая разновидность термической обработки состоит из комбинации четырех основных превращений, в основе которых лежат стремления системы к минимуму свободной энергии
- 1. Превращение перлита в аустенит, происходит при нагреве выше критической температуры A_1 , минимальной свободной энергией обладает аустенит.
- 2. Превращение аустенита в перлит, происходит при охлаждении ниже A_1 , минимальной свободной энергией обладает перлит:
- 3. Превращение аустенита в мартенсит, происходит при быстром охлаждении ниже температуры неустойчивого равновесия
- 4. Превращение мартенсита в перлит; – происходит при любых температурах, т.к. свободная энергия мартенсита больше, чем свободная энергия перлита.
- При разработке технологии необходимо установить:
 - режим нагрева деталей (температуру и время нагрева);
 - характер среды, где осуществляется нагрев и ее влияние на материал стали;
 - условия охлаждения.
- Режимы термической обработки назначают в соответствии с диаграммами состояния и диаграммой изотермического распада аустенита.
- Нагрев может осуществляться в нагревательных печах, топливных или электрических, в соляных ваннах или в ваннах с расплавленным металлом, пропусканием через изделие электрического тока или в

Электромагнетизм

Магнитные свойства вещества.

- 1. Магнитные моменты электронов и атомов.
- 2. Атом в магнитном поле.
- 3. Магнитное поле в веществе.
- 4. Диамагнетики и парамагнетики в магнитном поле.
- 5. Ферромагнетики.

1. Магнитные моменты электронов и атомов

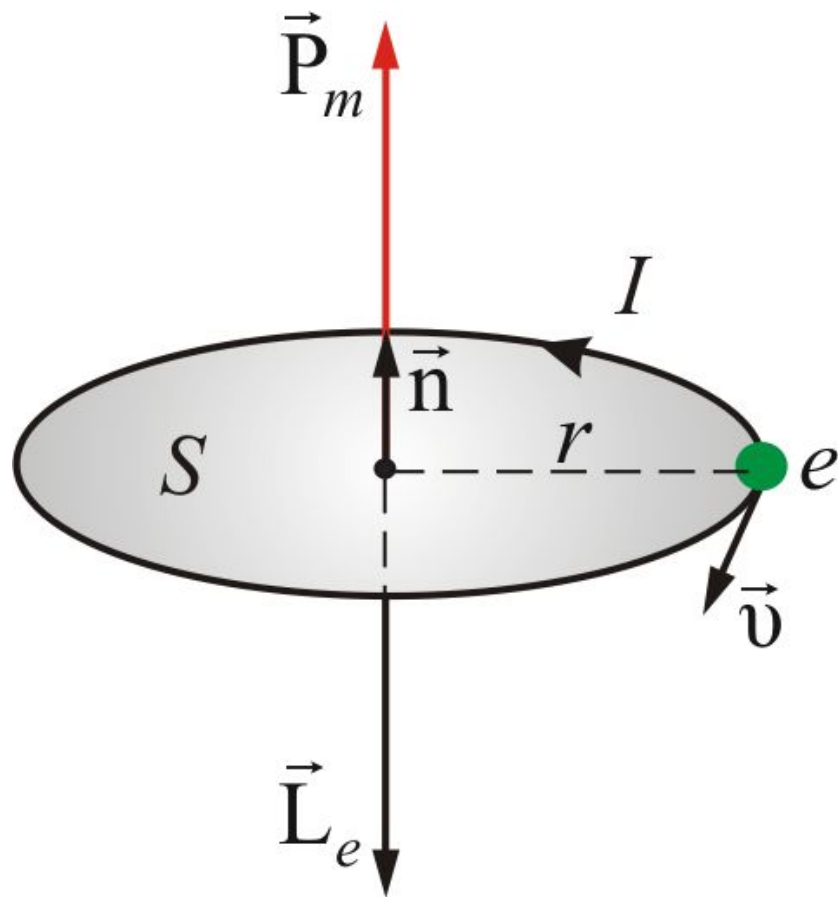
- **Различные среды при рассмотрении их магнитных свойств называют магнетиками.**
- **Все вещества в той или иной мере взаимодействуют с магнитным полем. У некоторых материалов магнитные свойства сохраняются и в отсутствие внешнего магнитного поля.**
- **Намагничивание материалов происходит за счет токов, циркулирующих внутри атомов – вращения электронов и движения их в атоме. «амперовские токи».**
- **В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты атомов вещества ориентированы обычно беспорядочно, так что создаваемые ими магнитные поля компенсируют друг друга.**

Продолжение лекции

- При наложении внешнего магнитного поля атомы стремятся сориентироваться своими магнитными моментами по направлению внешнего магнитного поля, и тогда компенсация магнитных моментов нарушается, тело приобретает магнитные свойства – *намагничивается*
- ***Все тела*** при внесении их во внешнее магнитное поле *намагничиваются* в той или иной степени, т.е. создают собственное магнитное поле, которое накладывается на внешнее магнитное поле.
- ***Магнитные свойства вещества определяются магнитными свойствами электронов и атомов.***
- ***Магнетики*** состоят из атомов, которые в свою очередь состоят из положительных ядер и, условно говоря, вращающихся вокруг них электронов.

Продолжение лекции

Электрон, движущийся по орбите в атоме эквивалентен замкнутому контуру с **орбитальным током**



$I = ev$, где e –
заряд электрона,
 v – частота его
вращения по орбите.

Общие положения

- По характеру взаимодействия с магнитным полем все материалы принято делить на слабо взаимодействующие и сильно взаимодействующие материалы. Мерой взаимодействия материалов с магнитным полем является магнитная индукция (**B**), то есть средняя напряженность магнитного поля внутри материала при нахождении во внешнем магнитном поле напряженностью **H**. Магнитная индукция является суперпозицией напряженности внешнего магнитного поля и намагниченности:

- $$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$$

- где **M** - намагниченность материала, то есть отношение векторной суммы элементарных магнитных моментов к объему материала.

Продолжение лекции

Магнетики можно разделить на три основные группы: **диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики.**

Если магнитное поле слабо усиливается в веществе, то такое вещество называется парамагнетиком

$$\frac{B}{B_0}$$

(Ce³⁺, Pr³⁺, Ti³⁺, V³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Li,

Na)

$$\mu = \frac{B}{B_0} < 1$$

- **если ослабевает, то это диамагнетик**

- (Bi, Cu, Ag, Au и др.).

- **Вещества, обладающие сильными магнитными свойствами, называются ферромагнетиками.**

- (Fe, Co, Ni и пр.).

Диамагнетики (Продолжение лекции)

- **Вектор намагниченности** диамагнетика равен

$$\vec{J} = -\frac{\vec{B}}{\mu_0} = -\vec{H},$$

- **Для всех диамагнетиков** $\chi < 0$

- **Вектор магнитной индукции** $\vec{B}_{\text{внутр}}$ собственного магнитного поля, создаваемого диамагнетиком при его намагничивании во внешнем поле **направлен в сторону, противоположную** $\vec{B}_{\text{внеш}}$ (В отличии от диэлектрика в электрическом поле).

- **У диамагнетиков** $|\chi| \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$.
–магнитная восприимчивость среды.

Магнитная восприимчивость диамагнетиков

(Продолжение лекции)

Вещество	$i_{\text{мол}} \cdot 10^{-6}$
He	-2,02
Cu	-5,41
Zn	-11,40
Ag	-21,50
Au	-29,59
Bi	-284,0
CO ₂	-21

Парамагнетики (Продолжение лекции)

- **Парамагнетизм** (от греч. *para* – возле) – свойство веществ во внешнем магнитном поле намагничиваться в направлении этого поля поэтому внутри парамагнетика к действию внешнего поля прибавляется действие наведенного внутреннего поля.
- **Парамагнетиками** называются вещества, атомы которых имеют в отсутствие внешнего $\mathbf{P}_m$ магнитного поля, отличный от нуля магнитный $\mathbf{B}_{внеш}$ момент .
- Эти вещества намагничиваются в направлении вектора
- **К парамагнетикам** относятся многие щелочные металлы, кислород O_2 , оксид азота NO , хлорное железо $FeCl_2$, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Li , Na и др.

Магнитная восприимчивость парамагнетиков в расчете на один моль (атом)

Вещество	$i_{\text{мол}} \cdot 10^{-6}$	Вещество	$i_{\text{мол}} \cdot 10^{-6}$
Mg	13,25	Sr	91,2
Na	15,1	Ti	161,0
Rb	18,2	U	414,0
Ba	20,4	Pu	627,0
K	21,25	FeS	1074,0
Li	24,6	EuCl ₃	2650,0
Ca	44,0	CoCl ₃	121660,0
W	55,0		

5. Ферромагнетики

- **К ферромагнетикам** (*ferrum* – железо) относятся вещества, магнитная восприимчивость которых положительна и очень велика.
- Намагниченность $\vec{J} = \chi \vec{H}$ и магнитная индукция $\vec{B} = (\vec{H} + \vec{J})\mu_0$ ферромагнетиков растут с увеличением напряженности магнитного поля нелинейно, и в полях $\sim 8 \cdot 10^3$ А/м намагниченность ферромагнетиков достигает предельного значения, а вектор магнитной индукции растет линейно с $\vec{H}$:

$$\vec{B} = \vec{J}_m \mu_0 + \vec{H} \mu_0.$$
- Наличие у ферромагнетиков самопроизвольного магнитного момента в отсутствие внешнего магнитного поля означает, что электронные спины и магнитные моменты атомных носителей магнетизма ориентированы в веществе упорядоченным образом.

Ферромагнетики (продолжение)

- Ферромагнетики это вещества, обладающие самопроизвольной намагниченностью, которая сильно изменяется под влиянием внешних воздействий – магнитного поля, деформации, температуры.
- У ферромагнетиков *магнитная восприимчивость положительна и очень велика* $= 10^4 \div 10^5$.
- В ферромагнетиках происходит резкое усиление внешних магнитных полей.
- Для ферромагнетиков *сложным образом зависит от величины магнитного поля.*
- Типичными ферромагнетиками являются Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, а также соединения ферромагнитных материалов с неферромагнитными: Fe_3Al , Ni_3Mn , ZnCMn_3
- Ферромагнетики, в отличие от слабо магнитных диа- и парамагнетиков, являются *сильно магнитными веществами*: внутреннее магнитное поле в них может в сотни раз превосходить внешнее поле.

Природа ферромагнетизма.

- У атома имеются магнитные моменты ядер, орбитальные магнитные моменты электронов и спиновые магнитные моменты электронов.
- Магнитные моменты ядер атомов ничтожно малы по сравнению с магнитными моментами электронов, поэтому их влиянием на магнитные свойства материалов можно пренебречь.
- Орбитальные магнитные моменты электронов также заметно меньше спиновых магнитных моментов.
- Поэтому магнитные свойства материалов в основном определяются спиновыми магнитными моментами электронов.

Природа ферромагнетизма. (продолжение лекции)

- Согласно правилу Хунда заполнение электронных орбиталей производится таким образом, чтобы магнитный и механический моменты электронов были максимальны.
- У переходных металлов внутренние электронные орбитали (3d или 5f) заполнены не полностью.
- У атомов таких элементов имеется значительный магнитный момент.
- В том случае, когда внутренние орбитали атомов заполнены, не полностью происходит обмен электронами незаполненных орбиталей соседних атомов.
- При этом энергия атомов понижается на величину обменной энергии ($U_{\text{обм}}$).

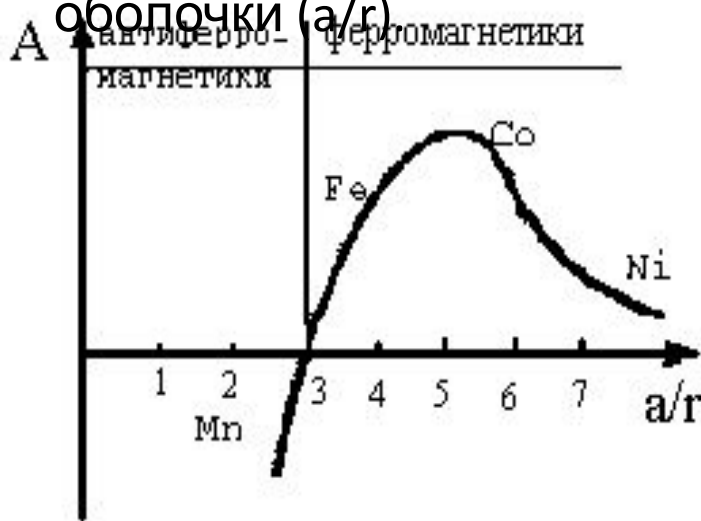
Природа ферромагнетизма.

(продолжение лекции)

- Величина обменной энергии зависит от квантовомеханической функции - обменного интеграла (A) и взаимной ориентации суммарных спиновых моментов соседних атомов:
- $U_{\text{обм}} = -A (\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2)$
- Обменное взаимодействие может привести к взаимной ориентации магнитных моментов соседних атомов.
- В зависимости от ориентации магнитных моментов соседних атомов все вещества делят на ферромагнетики, антиферромагнетики и парамагнетики.
- Обменный интеграл зависит от расстояния между соседними атомами (a) и от радиуса незаполненных орбиталей (r) или в обобщенном виде от отношения (a/r). Зависимость обменного интеграла от отношения a/r показана на рисунке 46.

Зависимость обменного интеграла от расстояния между атомами (продолжение лекции)

Зависимость обменного интеграла (A) от расстояния между атомами, отнесенного к радиусу незаполненной электронной оболочки (a/r)



При отношении расстояния между атомами к радиусу незаполненных оболочек больше 3 обменный интеграл положителен. Вычитание обменной энергии из общей энергии системы обусловлено параллельной ориентацией спиновых магнитных моментов соседних атомов. Такие вещества ферромагнетики

При отношении a/r меньше 3 обменный интеграл отрицателен - магнитные моменты соседних атомов антипараллельны - вещества антиферромагнетики

При равенстве отношения a/r 3 обменная энергия нулевая и взаимная ориентация магнитных моментов произвольна - вещества парамагнетики.

Доменная структура ферромагнетиков.

- Магнитные моменты соседних атомов ферромагнетиков ориентированны параллельно,
- однако в кристалле достаточно большой величины все магнитные моменты не могут быть ориентированны параллельно.
- В противном случае вокруг кристалла появится магнитное поле и энергия системы возрастет.
- Для снижения энергии системы кристалл разбивается на домены - области спонтанной намагниченности, причем разбиение производится таким образом, чтобы внешнее магнитное поле отсутствовало
- Таким образом, на границе доменов происходит постепенный поворот магнитных моментов атомов из одного положения в другое.

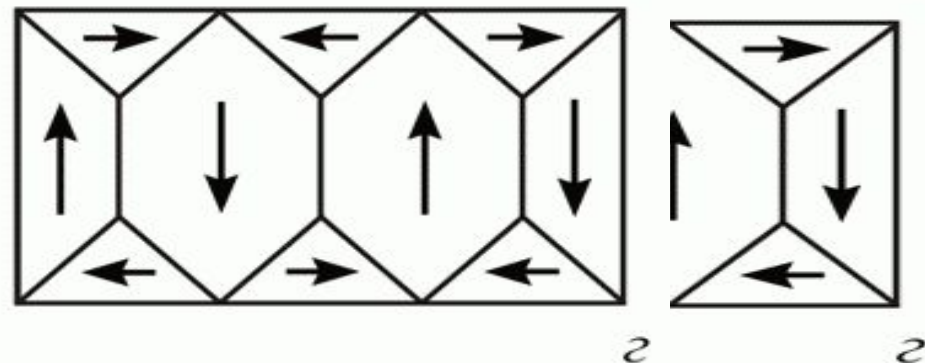
Свойства ферромагнетиков

продолжение

- Элементарными носителями магнетизма в ферромагнетиках являются спиновые магнитные моменты электронов.

Самопроизвольно намагничиваются макроскопические **области монокристаллов** ферромагнитных материалов - **домены**, например никеля или железа, размером $10^{-3} \div 10^{-5}$ м.

- Векторы намагниченности доменов в отсутствие внешнего магнитного поля ориентированы таким образом, что **полный магнитный момент ферромагнитного материала равен нулю**



Основные отличия магнитных свойств ферромагнетиков.

- **Ферромагнетики** (Fe, Co, Ni и др.) и **парамагнетики** (U, Pu, FeS) втягиваются в область более сильного поля,
- **диамагнетики** (Bi и др.) – выталкиваются из области сильного поля.

1) Нелинейная зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля H (рис.).

Как видно из (рис.1), при $H > H_s$ наблюдается **магнитное насыщение**.

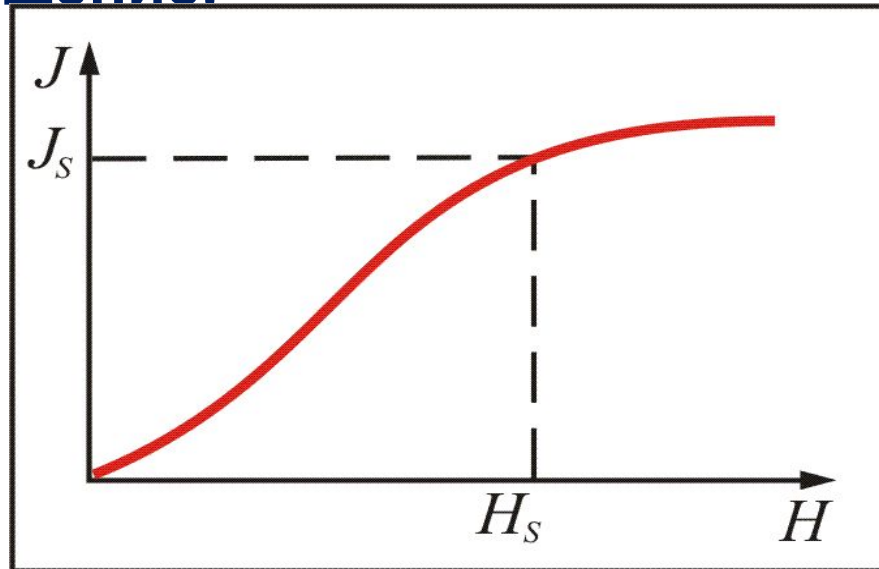
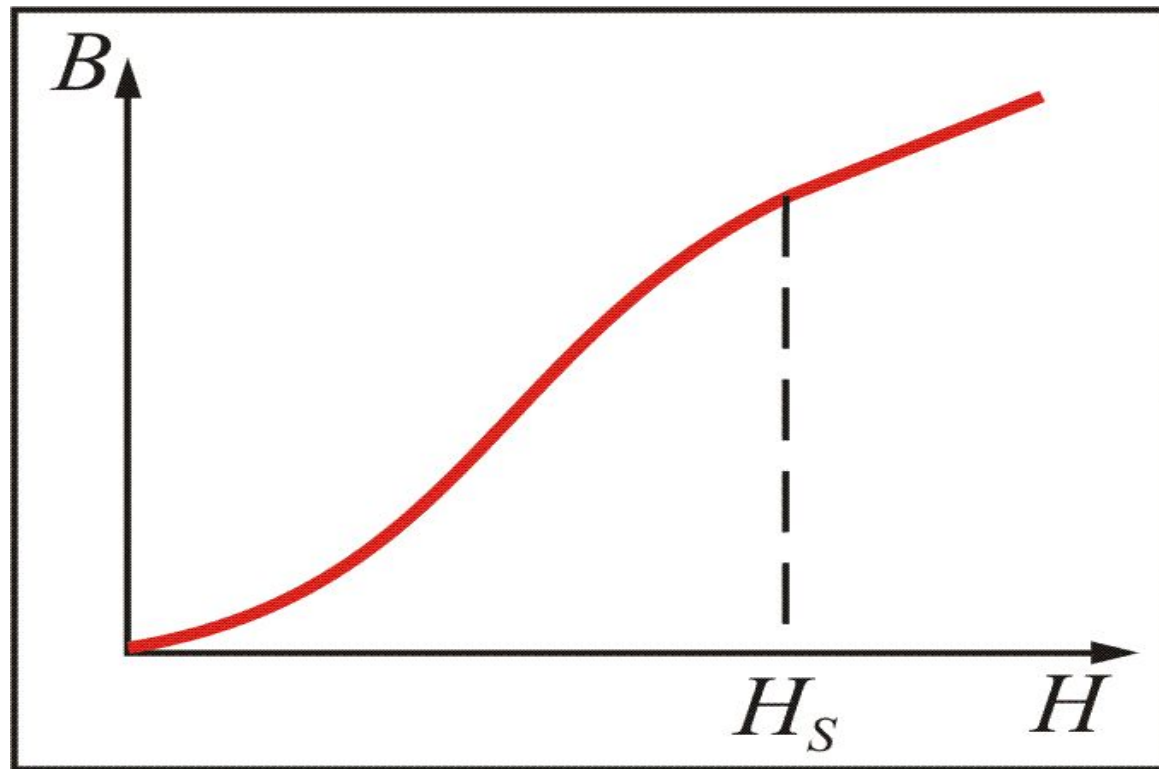


Рис. 1.

Основные отличия магнитных свойств ферромагнетиков.

- 2) При $H < H_s$ зависимость магнитной индукции B от H - нелинейная, а при $H > H_s$ - линейна (рис. 2).



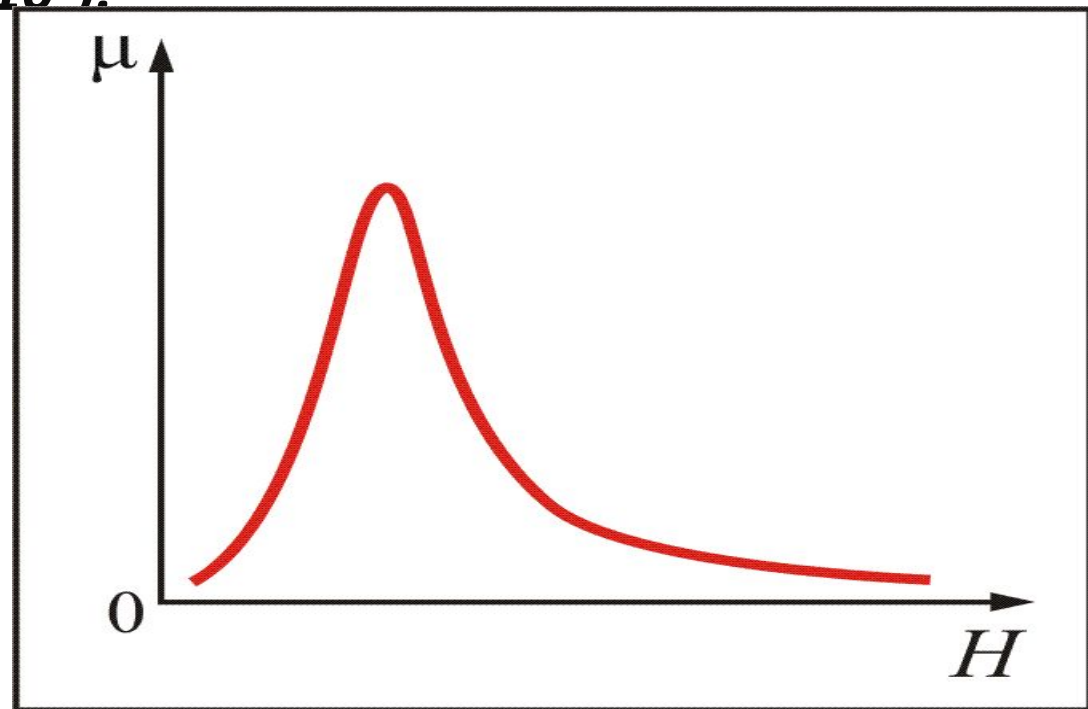
- (рис. 2).

Процесс намагничивания

- Процесс намагничивания в переменном поле сводится:
- В более слабых полях приводит к увеличению тех доменов, угол магнитных моментов которых составляет минимальное значение с направлением магнитного поля (процесс смещения границ доменов).
- В более сильных полях - к повороту магнитных моментов в направлении внешнего поля в направлении внешнего поля (процесс ориентации).
- В сильном поле увеличение магнитной индукции не происходит, т.к. все моменты уже ориентированы по полю. Величина B_r (J_s) соответствует значению H при котором наблюдается полная ориентация моментов носит название индукции насыщения. Дальнейший небольшой рост индукции происходит за счет парамагнетизма. Если затем уменьшать H , то при $H=0$, $B > 0$, т.е. в образце остается преимущественно ориентация части магнитных моментов. Явление отставания кривой намагниченности при многократном перемагничивании называется петлей гистерезиса.

Основные отличия магнитных свойств ферромагнетиков.

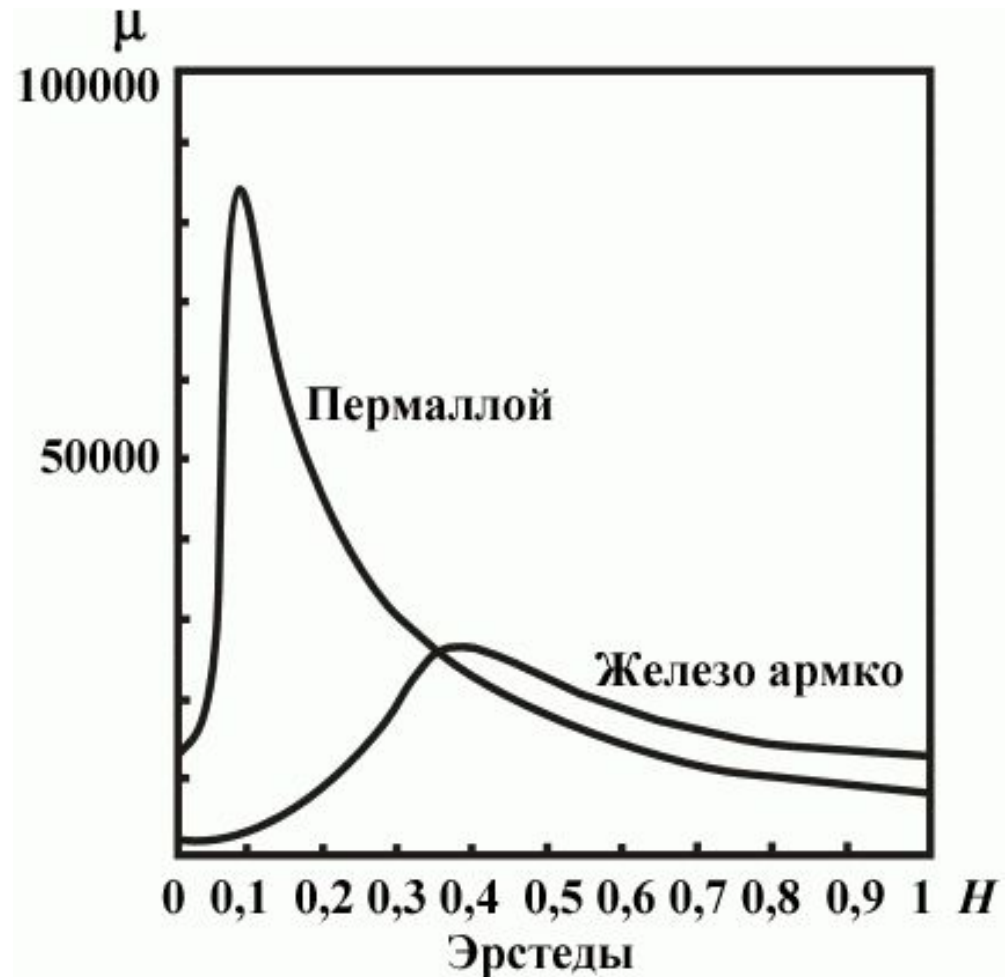
- 3) Зависимость относительной магнитной проницаемости μ от H имеет сложный характер (рис. 3), причем максимальные значения μ очень велики ($10^3 \div 10^6$).



- (рис. 3)

Основные отличия магнитных свойств ферромагнетиков. (продолжение)

- Впервые систематические исследования μ от H были проведены в 1872 г. **А. Г. Столетовым** (1839–1896) – выдающимся русским физиком.
- На рис. 4 изображена зависимость магнитной проницаемости ферромагнетиков от напряженности магнитного поля – **кривая Столетова**.

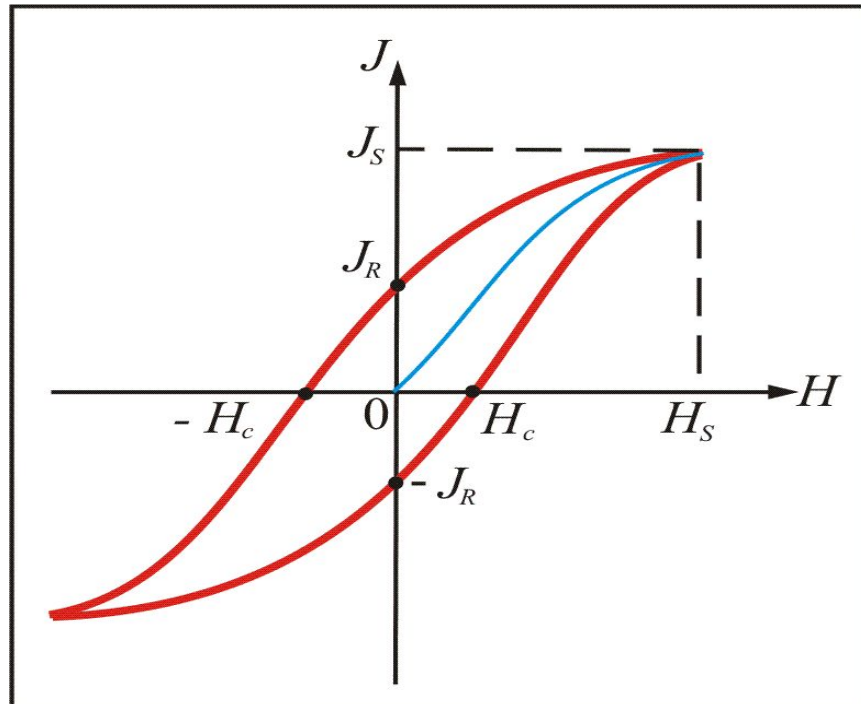


Свойства ферромагнетиков

5) *Существование магнитного гистерезиса.*

На (рис. 5) показана **петля гистерезиса** – график зависимости намагниченности вещества от напряженности магнитного поля H .

- J_S – намагниченность насыщения
- J_R – остаточная намагниченность
- H_c – коэрцитивная сила.



- Рис.5

Свойства ферромагнетиков

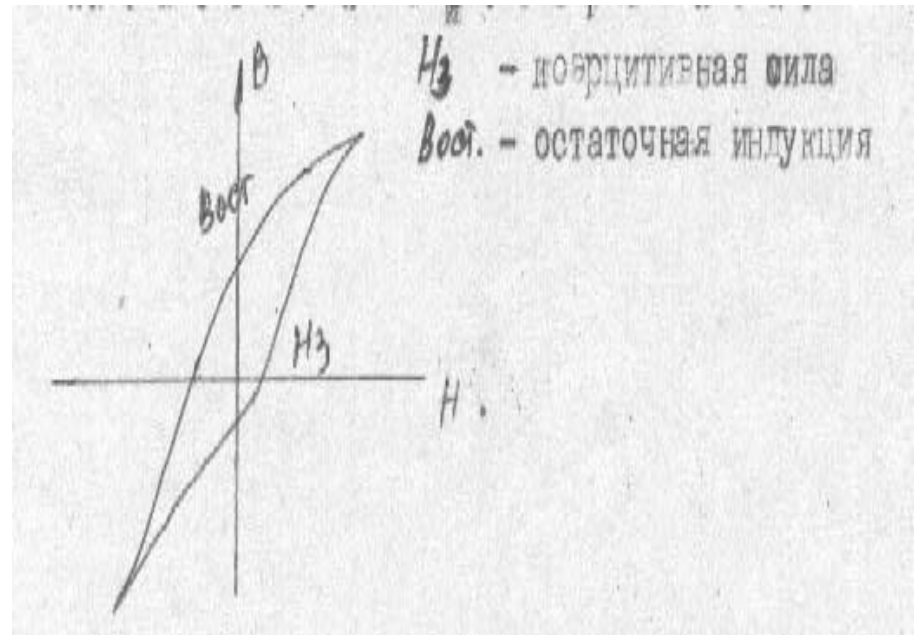
продолжение

- Намагниченность J_s при $H = H_s$ называется **намагниченностью насыщения**.
- Намагниченность J_R при $H = 0$ называется **остаточной намагниченностью** (что служит для создания постоянных магнитов)
- **Напряженность H_c магнитного поля, полностью размагниченного ферромагнетика, называется коэрцитивной силой**. Она характеризует способность ферромагнетика сохранять намагниченное состояние.
- **Большой коэрцитивной силой** (широкой петлей гистерезиса) обладают **магнитотвердые материалы**, используемые для изготовления постоянных магнитов
- **Малую коэрцитивную силу** имеют **магнитомягкие материалы** (используются для изготовления трансформаторов)

Свойства магнитных материалов и их параметры

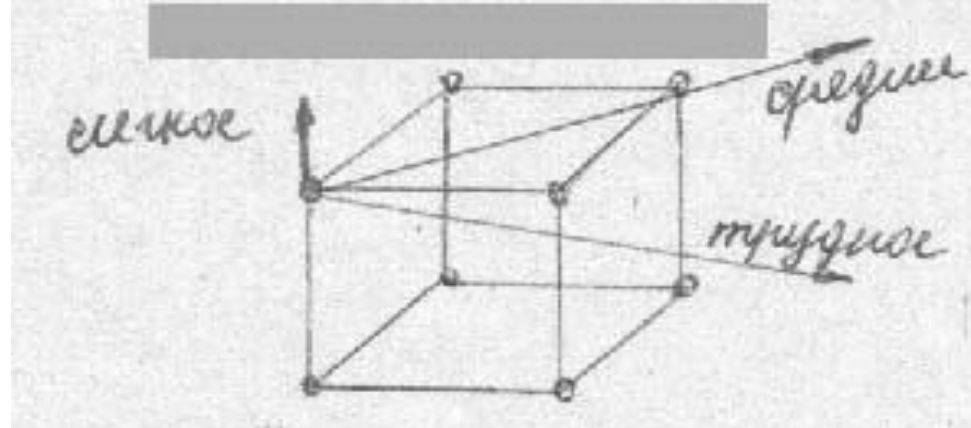
При перемагничивании возникают потери:

- на гистерезис (в постоянных полях)
- на вихревые точки (в переменных полях)
- на последействие
- Кривые гистерезиса могут быть различны для различных материалов.



Магнитная анизотропия

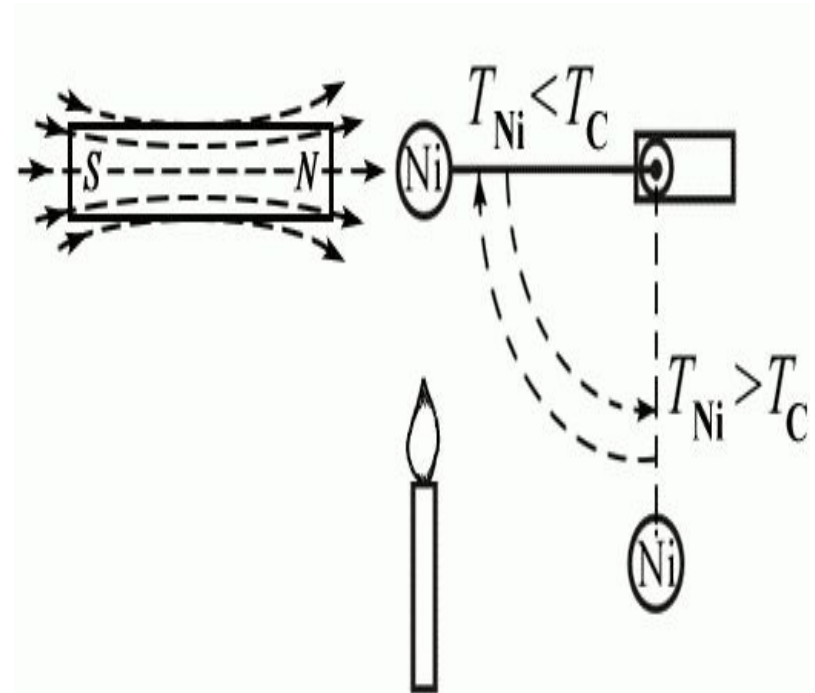
- Магнитная анизотропия – разница в свойствах вдоль разных осей различная степень намагниченности
- Для Fe наиболее сильное намагничивание -вдоль ребра куба, через объем



В тех случаях, когда анизотропия в поликристаллических ферромагнетиках выражена наиболее ярко, говорят, что он обладает магнитной текстурой (текстурой доменов). Явление анизотропии используется для создания определенном направлении повышенных магнитных характеристик

Основные отличия магнитных свойств ферромагнетиков. (продолжение)

- 4) У каждого ферромагнетика имеется такая температура называемая точкой Кюри (T_K), выше которой это вещество теряет свои особые магнитные свойства.
- Наличие температуры Кюри связано с разрушением при $T > T_K$ упорядоченного состояния в магнитной подсистеме кристалла – параллельной ориентации магнитных моментов.



Основные отличия магнитных свойств ферромагнетиков. (продолжение)

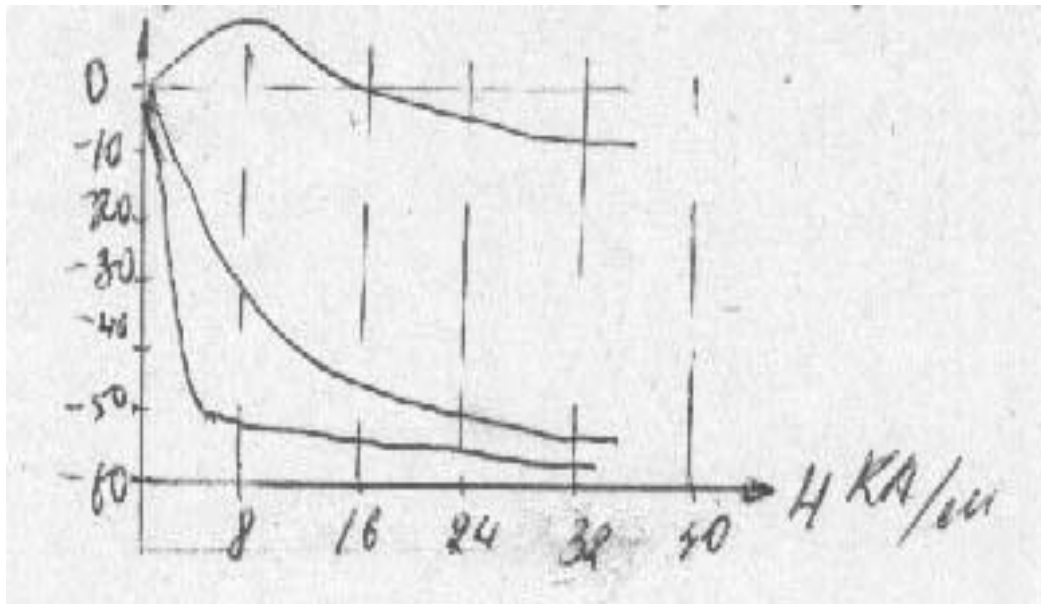
- Для никеля температура Кюри равна 360 °С.
- Если подвесить образец никеля вблизи пламени горелки так, чтобы он находился в поле сильного постоянного магнита, то не нагретый образец может располагаться горизонтально, сильно притягиваясь к магниту.
- По мере нагрева образца и достижения температуры $T > T_K$ ферромагнитные свойства у никеля исчезают и образец никеля падает. Остыв до температуры ниже точки Кюри, образец вновь притянется к магниту. Нагревшись, вновь падает и т. д. Эти периодические колебания будут продолжаться все время, пока горит свеча или горелка .

Температура Кюри T_c ферромагнетиков

Материал	Fe	Co	Ni	Gd	Dy	Ho	Tm	Er
Температура Кюри, К	1043	1403	631	289	87	20	25	19,6

Магнитострикция

Магнитострикция – явление изменения размеров монокристаллов при намагничивании. Явление магнитострикции зависит от напряженности поля и для разных материалов может иметь различные знаки. При этом возникают внутренние напряжения. Сплав Fe – Ni используется для создания высокой, а магнитострикционный момент равен нулю.



Влияние на магнитные материалы структуры и ее дефекты

- Магнитные свойства зависят от величины зерна.
- У мелкозернистой структуры магнитные свойства ниже, т.к. меньше магнитная поверхность на единицу объема зерен.
- Для получения крупнозернистой структуры проводят рекристаллизацию металла и добавляют некоторые присадки. Искажение решетки связано с существованием некоторых примесей.
- Введение в Fe углерода, вольфрама, хрома, кобальта увеличивает коэрцитивную силу.
- Отрицательное влияние оказывает растворенный в железе азот, кислород и водород. Искажения возникают также при термической обработке и внутренних напряжениях.
- Механическая обработка (вальцовка, штамповка, протяжка) оказывает влияние на магнитные свойства. При удлинении образца технически чистого железа на 3%, его магнитная проницаемость составляет всего 25% от первоначального, а коэрцитивная сила возрастает в 2 раза.
- Для устранения напряжений металл отжигают.

Магнитомягкие материалы

- Для НЧ ММ обладают низкой коэрцитивной силой, малыми потерями на гистерезис, высокой магнитной проницаемостью. Используются они в тех случаях, когда необходимо при наименьшей затрате энергии достигнуть наибольшей индукции. Изготавливают из сердечников трансформаторов, электромагнитов, измерительных приборов. Среди материалов можно встретить:
- низкоуглеродистую электротехническую сталь
- альсифер
- пермаллой
- пермендюр
- перминвар
- и др.
- 1 Технически чистое железо – содержит небольшие примеси углерода ($<0,1\%$), серы, марганца, кремния и др., ухудшающие свойства.
- $\mu = 4000$; $H_c = 8 \text{ А/м}$; $B_{25} = 1,65 \text{ Тл}$.

Магнитомягкие материалы

- Введение примесей:
- повышает удельное сопротивление ($\rho = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$), что снижает потери на вихревые токи
- способствует выделению углерода в виде графита, что увеличивает μ , уменьшает H_c и снижает потери на гистерезис.
- Снижается магнитострикция и анизотропия, строение приобретает крупнозернистую структуру. С ростом содержания кремния снижается индукция B_5 , повышается хрупкость и твердость.