

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

В.І. МАЗУР, В.З. КУЦОВА, М.А. КОВЗЕЛЬ, О.А. НОСКО

СПЛАВИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Дніпропетровськ

НМетАУ

2013

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

В.І., МАЗУР, В.З. КУЦОВА, М.А. КОВЗЕЛЬ, О.А. НОСКО

СПЛАВИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

**Затверджено Міністерством освіти і науки, молоді та
спорту України
як підручник для студентів вищих навчальних закладів**

Дніпропетровськ

НМетАУ

2013

УДК 669.01 Сплави на основі заліза. Підручник / Мазур В.І., Куцова В.З., Ковзель М.А., Носко О.А. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2013. – 500 с.

Викладені важливі розділи дисципліни «Сплави на основі заліза», що складають невід’ємну частину сучасної освіти та застосовуються в інженерії, в постановці та вирішенні прикладних технічних завдань.

Призначений для студентів спеціальностей: 7.05040304, 8.05040304 – металознавство, 7.05040301, 8.05040301 – прикладне матеріалознавство, а також може використовуватися студентами інших спеціальностей.

Іл. 157. Табл. 40. Бібліогр.: найм.

Затверджено Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України як підручник для студентів вищих навчальних закладів; №1/11-16220, від 17.10.2012 р.

Відповідальний за випуск В.І. Мазур, д-р. техн. наук, проф.

Рецензенти:

Вахрушева В.С., доктор технічних наук, професор кафедри «Матеріалознавства та технології матеріалів» Придніпровської державної академії будівництва та архітектури

Дідик Р.П., доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, завідувач кафедрою «Технології гірничого машинобудування» Національного гірничого університету

Санін А.Ф., доктор технічних наук, професор кафедри «Технології виробництва» Дніпропетровського національного університету ім. Олеса Гончара

© В.І. Мазур

© В.З. Куцова

© М.А. Ковзель

© О.А. Носко

ЗМІСТ

ГЛАВА 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕРМОДИНАМІКИ

- 1.1 Термодинамічна система
- 1.2 Фаза
- 1.3 Компонент
- 1.4 Термодинамічні параметри стану системи
- 1.5 Термодинамічний потенціал системи
- 1.6 Хімічний потенціал атомів компонентів
- 1.7 Рівновага в гетерогенній системі
- 1.8 Правило фаз Гіббса
- 1.9 Фазовий простір Гіббса

ГЛАВА 2. АНАЛІЗ ДІАГРАМ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ У ПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ

- 2.1 Діаграми стану з необмеженою розчинністю компонентів у твердій і рідкій фазах
 - 2.1.1 Двокомпонентна система
- 2.2 Діаграми фазових рівноваг в системах з обмеженою розчинністю компонентів у твердих фазах
 - 2.2.1 Діаграма стану з евтектичною рівновагою фаз
 - 2.2.2 Діаграма стану з перитектичною рівновагою фаз
- 2.3 Діаграми стану з поліморфізмом компонентів
 - 2.3.1 Однокомпонентна система
 - 2.3.2 Двокомпонентна діаграма стану з поліморфізмом одного компоненту
 - 2.3.3 Діаграма стану з евтектоїдною рівновагою фаз
- 2.4 Діаграми стану з проміжними фазами
- 2.5 Будова евтектики в системі Fe-C (метастабільна

рівновага)

ГЛАВА 3. КОМПОНЕНТИ, ФАЗИ І ДІАГРАМИ СТАНУ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ

3.1 Основні компоненти термодинамічної системи

Залізо - Вуглець

3.1.1 Термодинамічна система Залізо

3.1.2 Термодинамічна система Вуглець (Карбон)

3.2 Термодинамічна система Fe-C

3.2.1 Компоненти

3.2.2 Основні фази

3.3 Фазові рівноваги в системі Fe-C

ГЛАВА 4. ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ В СТАЛЯХ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ І ОХОЛОДЖЕННІ В ТВЕРДОМУ СТАНІ

4.1 Кристалізація сталі

4.2 Формування структур в доевтектоїдних сталях
при повільному охолодженні після кристалізації

4.2.1 Поліморфне перетворення в доевтектоїдних
сталях

4.2.2 Евтектоїдне перетворення аустеніту

4.2.3 Використання доевтектоїдних сталей

4.3 Формування структур заевтектоїдних сталей

4.4 Особливі структури сталей

ГЛАВА 5. ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ В ЧАВУНАХ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ І ОХОЛОДЖЕННІ У ТВЕРДОМУ СТАНІ

5.1 Сірі чавуни

5.1.1 Будова кристалів графіту

5.1.2 Будова кристалів аустеніту

5.1.3 Кристалізація первинного аустеніту

- 5.1.4 Кристалізація первинного графіту
 - 5.1.5 Евтектична кристалізація сірих чавунів
 - 5.1.6. Утворення вторинного графіту
 - 5.1.7 Евтектоїдне перетворення аустеніту в сірих чавунах
 - 5.2 Білі чавуни
 - 5.2.1 Доевтектичні білі чавуни
 - 5.2.2 Заевтектичні білі чавуни
 - 5.2.3 Кристалізація евтектики білих чавунів
 - 5.2.4 Будова евтектики в системі Fe-C (метастабільна рівновага)
 - 5.2.5 Виділення вторинного цементиту при охолодженні білих чавунів в твердому стані
 - 5.2.6 Евтектоїдне перетворення первинного і евтектичного аустеніту в білих чавунах
 - 5.2.7 Вплив структури білих чавунів на механічні властивості відливки білих чавунів
 - 5.3 Половинчасті чавуни
 - 5.4 Ковкі чавуни
- ГЛАВА 6. ВПЛИВ ДОМІШОК, ДЕФОРМАЦІЇ, УМОВ НАГРІВУ І ОХОЛОДЖЕННЯ НА БУДОВУ Fe-C СПЛАВІВ
- 6.1 Вплив на структуру і властивості сталей і чавунів звичайних домішок, легуючих елементів і модифікаторів
 - 6.2 Вплив пластичної деформації на структуру і властивості Fe-C сплавів
 - 6.3 Термічна обробка сплавів Fe-C
 - 6.3.1 Класифікація видів термічної обробки
 - 6.3.2 Фазові перетворення, структурні зміни та зміна

властивостей при термічній обробці сплавів Fe-C

6.3.3 Відпал другого роду

6.3.4 Відпал чавунів

6.3.5 Утворення аустеніту при нагріванні. Механізм і кінетика аустенізації

6.3.6 Процеси розпаду переохолодженого аустеніту

6.3.7 Гартування

6.3.8 Бейнітне перетворення

6.3.9 Старіння і відпуск

6.3.10 Хіміко-термічна обробка (ХТО)

7. БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМІЧНО

ОБРОБЛЕНИХ СТАЛЕЙ І ЧАВУНІВ

7.1 Структурні зміни при науглецюванні і знеуглецюванні Fe-C сплавів

ЛІТЕРАТУРА

ДОДАТКИ

ВСТУП

Залізо та його сплави є однією з важливіших матеріальних основ людської цивілізації з біблійських часів до наших днів. Швидкість технічного прогресу суттєво залежить від швидкості розвитку технології залізних сплавів, оскільки, попри інтенсивного розвитку технології легких, кольорових, жароміцних, важких та інших груп металевих сплавів з особливими властивостями, композитів, керамічних матеріалів, пластмас, переважна кількість конструкцій виготовляється з залізних сплавів.

Досягнення нових більш високих рівней міцносних, пластичних та інших службових властивостей залізних та інших сплавів є можливе лише на основі цілеспрямованого наукового пошуку, що базується на досягненнях таких фундаментальних наук, як термодинаміка, фізика і хімія твердого тіла, кристалографія, матеріалознавство та теорія термічної обробки.

Розробка нових технологій, які забезпечують підвищення фізико-механічних характеристик та технологічних властивостей сплавів на основі заліза було і остається головною задачею матеріалознавства. Рішення її можливо лише на основі поглибленого вивчення закономірностей фазових рівноваг і фазових перетворень в системах Fe-C та Fe-C-Me (легуючий елемент) та пошуку технологічних режимів, що забезпечують оптимізацію усього комплексу властивостей металургійної продукції.

Основним інструментом вивчення фазових рівноваг в даному підручнику є аналіз діаграм фазових рівноваг на основі теорії термодинамічних потенціалів Дж. Гіббса, згідно

до якої умовами фазової рівноваги при даних інтенсивних параметрах стану є рівність температури та тиску в усіх точках системи, а також рівність хімічних потенціалів атомів даного компонента в усіх фазах системи. За цих умов термодинамічний стимул для дифузійних процесів є відсутній, отже фазове перетворення принципово неможливо.

Діаграми плавкості, які побудовано експериментально шляхом нанесення на фазовий простір Гіббса (T , p , c) параметрів критичних точок, в яких починається (або закінчується) фазове перетворення, можуть доповнювати, але ніяк не ототожнюватись з діаграмами фазових рівноваг. Це обумовлено тим, що в зворотному випадку вони змушують визнати, як це робиться в багатьох сучасних підручниках відомих авторів, що температура фазової рівноваги є «теоретична температура початку фазового переходу», що фізично є абсурдним.

Для розв'язання цього, на перший погляд, протиріччя автори підручника застосували принципи термодинаміки зворотних процесів (версія переносу).

Слід відзначити, що на поширеність такого підходу звернув увагу ще К.П.Бунін в своїй монографії «Введение в металлографию» (1954). Для розв'язання цього протиріччя він запропонував метод малих відхилень від рівноваги. Це дало можливість розрізняти стани рівноваги, при якому фазовий перехід неможливий, та нерівноважного, коли виникають дифузійні потоки та відбувається фазове перетворення. Однак ця новація не отримала поширення в інших наукових школах, де продовжували ототожнювати діаграми плавкості з діаграмами фазових рівноваг. Можливо

це пояснювалось побоюванням надмірно ускладнити учбовий матеріал для студентів.

Термодінаміка зворотних процесів, яка була розвинута вже після робіт К.П.Буніна і базувалась на експериментально встановлених закономірностях переносу речовини, тепла, електрики, кількості руху в нерівноважних системах, дозволила авторам даного підручника більш вимогливо обґрунтувати коректність аналізу фазових перетворень за допомогою діаграми фазових рівноваг при малому локальному відхиленні від рівноваги системи як цілого. Градієнти інтенсивних термодинамічних параметрів, що виникають при цьому, викликають нерівноважні явища переносу і дозволяють визначати напрямок та величину дифузійних потоків, а також вузьку ланку процесу фазового перетворення. Це відкриває можливість прогнозування шляхів інтенсифікації процесу перетворення з безпосереднім виходом на технологію виробництва.

Другою особливістю наукової методології, що була застосована авторами підручника, є широке використання метода стереометричного мікроаналізу як вихідної структури, так і продуктів фазового перетворення. Ця методологія, яка була розвинута співробітниками наукової школи металознавців під керівництвом К.П.Буніна та Ю.Н.Тарана, в тому числі і авторами підручника, дозволила побудувати реальні моделі важливіших типів структур сплавів, в тому числі просторові моделі евтектичних колоній в різних системах, які відрізняються кристалохімічною природою фаз як на базі компонентів, так і на базі проміжних фаз. Це дало можливість авторам відмовитись від поширеного, але помилкового уявлення про евтектики, як про механічну суміш

ізолюваних кристалів (або зерен) фаз на користь розуміння про евтектичну колонію, як бікристаліту (в бінарних системах), утвореного двома дендритами евтектичних фаз, що взаємно проростають.

Детальне розглянуто фазові рівноваги та фазові перетворення, які широко проілюстровані мікрофотографіями, що були накопичені за більш ніж 70 років роботи кафедри металознавства (зараз – матеріалознавства, заснованою В.Н. Свечніковим і К.П.Буніним, і якою керував Ю.Н.Таран). Залучено великий матеріал по термічній обробці Fe-C сплавів. Це дозволяє дійти висновку, що даний підручник з успіхом буде використовуватись в учбовому процесі вищих учбових закладів металургійного та металознавчого напрямків спеціалізації студентів. Він буде корисний аспірантам, інженерам і науковим співробітникам, які займаються проблематикою Fe-C сплавів.

Автори свідчать свою пошану та вдячність кадровим співробітникам різних років кафедри Металознавство ДМетІ та відділу Металознавство Інституту чорної металургії К.П. Буніну, Ю.М.Тарану-Жовніру, А.А. Баранову, Ю.К. Буніній, І.П. Горловій (Федоровій), Л.А. Долінській, Л.І. Іванову, Л.Г. Калининій, В.І. Новіку, Е.Н. Погребному, М.І. Притоманову, Н.І. Репіній, А.В. Чорноволу, С.А. Федоровій, В.І. Шаповалову, Т.М. Шпаку, А.І. Яценку, наукове надбання яких було використане в даному підручнику.

ГЛАВА 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1 Термодинамічна система

Матеріальне тіло, що складається з досить великого числа часток, фактично або уявно виділене нами з навколишнього середовища, називається *системою*.

Система, в якій відбувається матеріальний обмін між складовими її частинами, називається *термодинамічною*.

Термодинамічна система повинна містити досить велике число часток, оскільки макроскопічні властивості тіла не повинні визначатися закономірностями руху окремих часток, а формуються в результаті їх сукупного, колективного руху.

Таким чином, термодинаміка розглядає системи, до складу яких входять лише макроскопічні об'єкти.

Системи, які зовсім не взаємодіють з навколишнім середовищем, називаються *замкнутими або ізольованими*.

Системи, що не обмінюються з навколишнім середовищем частками, не взаємодіють з нею будь-яким іншим чином, наприклад, теплообміном, або обміном механічною енергією, називаються *закритими*.

Системи, що обмінюються з навколишнім середовищем частками, називаються *відкритими*.

Однорідна (гомогенна) система має лише точні просторові границі, що відокремлюють її від навколишнього середовища.

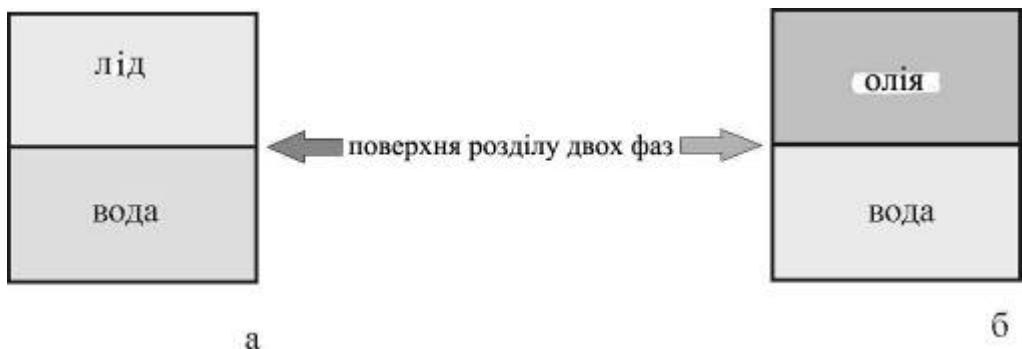
В неоднорідній (гетерогенній) системі поряд із зовнішніми границями існують і внутрішні, що розділяють декілька однорідних (гомогенних) тіл, які утворюють систему.

1.2 Фаза

Гомогенна частина гетерогенної системи, що відокремлена від інших частин поверхнею розділу, на якій стрибкоподібно змінюються будь-які властивості, називається *фазою*.

Приклад 1. Система включає до себе дві фази: лід та воду – рис. 1, а. Між ними є поверхня розділу, при переході через яку стрибком змінюються фізичні властивості, наприклад, щільність, твердість, текучість.

Не можна плутати і ототожнювати фази системи з агрегатними станами. У той час, як агрегатних станів усього чотири (твердий, рідкий, газоподібний, плазмовий), в гетерогенній системі може утворюватися значно більша кількість фаз - рідких, твердих і т.ін.



а – з твердою і рідкою фазами; б – з двома рідкими фазами

Рисунок 1 - Двофазні системи

Приклад 2. У посуді є дві рідкими: вода і олія – рис. 1, б. Система представлена одним агрегатним станом – рідким, при цьому рідкий агрегатний стан включає до себе дві ж рідкі фази. При переході через міжфазну границю стрибком змінюється щільність, в'язкість і текучість двох рідких фаз.

1.3 Компонент

Будь-яка система, як гомогенна, так і гетерогенна, утворена вихідними незалежними речовинами – простими (хімічними елементами) або складними (сполуками хімічних елементів). Таким чином, *компонент* – це така частина системи, вміст якої не залежить від вмісту інших частин.

Приклад. В тиглі розміщений розплав алюмінію, у якому розчинено декілька відсотків міді. У цій системі є два компоненти: алюміній і мідь. Ці два компоненти утворюють одну рідку фазу.

Слід враховувати, що якщо в даній фазі є N різних хімічних елементів, між якими можливі n хімічних реакцій, то число компонентів в даній системі дорівнює $N-n$.

1.4 Термодинамічні параметри стану системи

Стан системи, яка знаходиться у термодинамічній рівновазі, може бути визначений сукупністю властивостей. Усі величини, які характеризують будь-яку макроскопічну властивість системи, називаються термодинамічними параметрами. Розрізняють параметри зовнішні та внутрішні.

Зовнішні термодинамічні параметри задаються співвідношенням зовнішніх тіл по відношенню до системи, що розглядається (наприклад, об'єм системи, напруженість силового поля і т.ін.

Внутрішні термодинамічні параметри визначаються сукупним рухом і розподілом у просторі системи часток, які

входять до її складу (наприклад, щільність, тиск, енергія і т.ін.).

Будь-який стан системи описується мінімум двома параметрами, один з яких є величиною екстенсивною, а інший – інтенсивною.

Значення екстенсивних параметрів є пропорційними масі і тому мають властивість адитивності. Це – об'єм системи, число її молей, маса.

Інтенсивні параметри описують специфічні властивості системи у даному стані і не залежать від маси. Величини їх не адитивні, вони можуть мати одне й те ж значення для усієї системи або змінюватися від точки до точки. Це – усі молярні і питомі властивості, температура, тиск.

Зазвичай, в якості незалежних термодинамічних параметрів вибирають інтенсивні властивості.

Термічний стан Q системи описується ентропією S (екстенсивний параметр) і температурою T (інтенсивний параметр):

$$Q=TS \quad (1)$$

Аналогічно механічний стан A системи характеризується об'ємом V (екстенсивний параметр) і тиском p (інтенсивний параметр):

$$A=pV \quad (2)$$

Аналогічно W_i – хімічну енергію i -компоненту системи можна представити у вигляді добутку двох параметрів:

кількості молей i -компоненту – n_i (екстенсивний параметр) і його хімічного потенціалу μ_i (інтенсивний параметр):

$$W_i = \mu_i \times n_i \quad (3)$$

1.5 Термодинамічний потенціал системи

Потенціал Z системи характеризує здатність системи виконати корисну роботу (передати у зовнішнє середовище термічну, механічну, хімічну або іншу енергію). При цьому термодинамічний потенціал Z системи зменшиться. В умовах рівноваги $Z = \text{const}$. Окрім того, при стабільній рівновазі, термодинамічний потенціал прагне до абсолютного мінімуму, а при метастабільній рівновазі – до відносного мінімуму.

Наприклад, для суто механічної системи – шару, що котиться по нерівній поверхні, термодинамічним потенціалом Z є потенціальна енергія шару. При зміні положення центру маси шару по висоті на Δh зміна термодинамічного потенціалу системи:

$$\Delta Z = mg\Delta h \quad (4)$$

де m – маса шару; g – прискорення сили тяжіння.

В термодинамічних системах, що застосовані в металургійному виробництві, взаємно перетворюються декілька видів енергії: механічна, термічна, хімічна і ін. Це обумовлює ускладнення поняття термодинамічного потенціалу у порівнянні з розглянутим прикладом суто механічної системи.

Розглянемо докладніше, якими енергетичними параметрами буде характеризуватися термодинамічний потенціал при різній ступені ізоляції системи.

Термічна і механічна ізоляція (замкнута система): $V = \text{const}$; $S = \text{const}$. Підвищення температури супроводжується підвищенням тиску. Термодинамічний потенціал визначається рівнем накопичених усередині системи усіх видів енергії і носить назву внутрішньої енергії U :

$$U = f(S, V); \quad dU = TdS - pdV \quad (5)$$

Тільки термічна ізоляція системи. Підвищення температури супроводжується збільшенням об'єму. Термодинамічним потенціалом системи є тепловміст (ентальпія) H :

$$H = f(S, p) = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp \quad (6)$$

Тільки механічна ізоляція системи. Виконана усередині робота (наприклад, вибух заряду) викличе підвищення тиску, але не температури. Термодинамічний потенціал у цьому випадку буде відрізнятись від U на величину TS . Він називається "вільна енергія Гельмгольца", або ізотермно-ізохорний потенціал:

$$F = f(T, V) = U - TS; \quad dF = -SdT - pdV \quad (7)$$

Система відкрита (немає ні механічної, ні термічної ізоляції). Термічним потенціалом у цьому випадку виступає "вільна енергія Гіббса", або ізотермно-ізобарний потенціал:

$$G = f(T, p) = U + pV - TS = H - TS; dG = -SdT + Vdp \quad (8)$$

Оскільки, згідно другого початку термодинаміки, в ізотермно-ізобарних системах повинно виконуватися рівняння $\Delta G \leq 0$, то реакції і процеси у них можуть відбуватися за умови:

$$0 < \Delta H < TS; \quad -TS < Q < 0 \quad (9)$$

де $Q = -\Delta H$ (теплота реакції).

В металургійних конденсованих системах різниця між F і G :

$$G = F - pV \quad (10)$$

є невеликою, тому що питомий об'єм конденсованих фаз є невеликим. Ще меншою є різниця між ΔG та ΔF , тому що зміна об'єму при кристалізації і твердофазних перетвореннях зазвичай не перевищує декількох відсотків. Тому параметри G і F часто не розрізняють, називаючи і один і інший вільною енергією, і позначають загальним символом Z .

Вільна енергія є величиною екстенсивною. У фізичній хімії її зручно приводити до одного молю речовини:

$$Z = n\bar{Z} \quad (11)$$

де n – число молей; \bar{Z} – мольна вільна енергія.

1.6 Хімічний потенціал атомів компонентів

Хімічним потенціалом i -компоненту μ_i Дж. Гіббс назвав похідну

$$\mu_i = (dU / dn_i)_{S,V,n_j}, \quad (12)$$

де S , V , n_j – незалежні перемінні: відповідно ентропія, об'єм, число молей компонентів.

Щоб більш наглядно уявити собі сенс хімічного потенціалу атомів i -компоненту, врахуємо, що згідно першої фундаментальної термодинамічної теореми для відкритих систем, повний диференціал внутрішньої енергії для випадку, коли незалежними перемінними є S , V і n_j ,

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k (dU / dn_i)_{S,V,n_j} dn_i \quad (13)$$

У цьому рівнянні усі три похідні внутрішньої енергії по незалежних параметрах є узагальненими силами, або факторами інтенсивності. Іншими словами, μ_i у (12) є фактором інтенсивності, що визначає процес перерозподілу числа молей компонентів у системі. Таким чином, хімічний потенціал при перерозподілі мас компонентів між фазами при фазовому переході відіграє таку саму роль, що і тиск при зміні об'єму або температура у процесі теплообміну.

1.7 Рівновага в гетерогенній системі

Рівновага у багатофазній системі настає при

$$\begin{aligned}T^\alpha &= T^\beta = T^\gamma = \dots = T^\Phi; \\p^\alpha &= p^\beta = p^\gamma = \dots = p^\Phi; \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots = \mu_i^\Phi;\end{aligned}\tag{14}$$

де $\alpha, \beta, \gamma, \phi$ - фази системи; i - індекс компонента. При рівності температур і тисків в усіх точках системи умовою рівноваги фаз є рівність хімічних потенціалів атомів компонентів в усіх фазах системи:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots = \mu_i^\Phi;\tag{15}$$

1.8 Правило фаз Гіббса

Отримані умови рівноваги гетерогенної системи дозволяють визначити кількість фаз, що здатні одночасно знаходитися у рівновазі, або число незалежних параметрів гетерогенної системи (число термодинамічних ступенів свободи системи S), які можна змінювати без порушення її рівноваги. Цю задачу вирішив Дж. Гіббс і її результат називається правилом Гіббса.

Розгорнемо умову фазової рівноваги (15) для кожного компонента:

$$\begin{aligned}\mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\Phi; \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\Phi;\end{aligned}\tag{16}$$

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta = \dots = \mu_k^\Phi$$

Як відомо, хімічні потенціали представляють собою функції температури, тиску і концентрації. Тому рівності (16) представляють собою рівняння, що зв'язують усі незалежні параметри, які визначають стан системи. У кожній строчці міститься $\Phi - 1$ рівнянь, а число усіх строчок – K , отже, число рівнянь дорівнює $(\Phi - 1)K$.

У рівняннях (14) не усі змінні у дійсності є незалежними. Як виходить з курсу математики, число незалежних змінних дорівнює різниці між числом усіх змінних і числом рівнянь. Отже, число незалежних змінних або число термодинамічних ступенів свободи системи:

$$C = (K - 1)\Phi + 2 - (\Phi - 1)K = K + 2 - \Phi \quad (17)$$

У тому випадку, якщо аналіз проводиться при постійному тиску:

$$C = K + 1 - \Phi \quad (18)$$

Якщо число термодинамічних ступенів свободи дорівнює нулю, це означає, що жодний з термодинамічних параметрів системи, які визначають стан системи, не може бути змінений без порушення рівноваги.

1.9 Фазовий простір Гіббса

Умови існування окремих фаз у даній системі, а також умови співіснування декількох фаз (багатофазні рівноваги)

зручно описувати і аналізувати з допомогою геометричних образів. При цьому, згідно засадничих ідей Дж. Гіббса, кожному окремому стану, у якому знаходиться система, відповідає цілком визначена на площині або в об'ємі. В якості координат цієї точки, яку називають фігуративною або нодою, вибирають незалежні термодинамічні параметри системи – температуру, тиск, концентрацію. Виявляється, що в такого роду пласкому або тривимірному просторі у деякому інтервалі зміни незалежних параметрів стану фігуративні точки описують один й той самий випадковий стан або навіть одну й ту саму фазу.

Приклад 1. Для однокомпонентної системи фазовий простір будується в координатах температура – тиск. Згідно наведеної на рисунку 2 діаграми стану, усі фігуративні точки, що знаходяться вище і лівіше від лінії 1-1, описують α - стан системи, в якому стійкою є α -фаза. Усі точки, що знаходяться нижче і правіше від лінії 1-1, описують область стійкості β - фази. Границя 1-1 цих двох фазових просторів описує умови рівноваги двох α - та β -фаз.

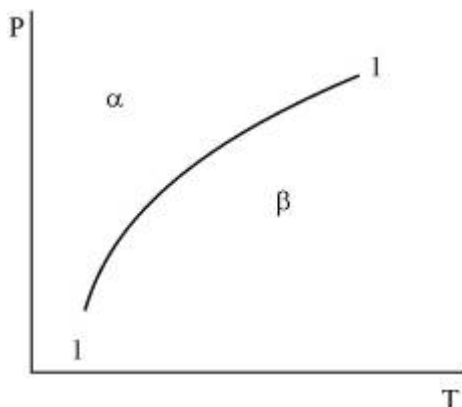


Рисунок 2 – Діаграма фазових рівноваг в однокомпонентній системі

В принципі ці умови можна виразити з допомогою методів аналітичної геометрії.

Приклад 2. У двохкомпонентній системі фазовий простір будується в координатах тиск – температура – концентрація і представляє собою деякий об'єм. Однак на практиці металургійного виробництва процеси найчастіше усього відбуваються при атмосферному або близькому до нього тиску. Тому, приймаючи для простоти тиск величиною постійною, фазовий простір зручно будувати у двох координатах: концентрація-температура.

Як виходить з діаграми стану, що наведена на рис. 3, фазовий простір системи А-В розділений на дві області: вище за криву а-с-в – область стійкості α -фази і нижче за лінію а-d-b – область стійкості β -фази.

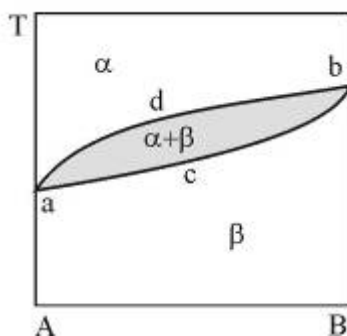


Рисунок 3 – Діаграма фазових рівноваг у двокомпонентній системі А – В

Нескладно побачити, що область перетину α - і β -фазових просторів (затемнена) утворює двофазну ($\alpha+\beta$) область і описує умови двофазної ($\alpha+\beta$) рівноваги.

ГЛАВА 2 АНАЛІЗ ДІАГРАМ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ У ПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ

Аналіз діаграм фазових рівноваг наводиться з метою встановлення:

- фазового складу сплаву даного складу при заданій температурі;
- рівноважної концентрації фаз за даних умов;
- співвідношення мас і об'ємів фаз, що знаходяться у рівновазі за даних умов;
- ступеню свободи системи при даних умов;
- граничних розчинностей атомів компонентів у даній фазі.

Розглянемо докладніше методику проведення аналізу на діаграмах фазових рівноваг кожного типу.

2.1 Діаграми стану з необмеженою розчинністю компонентів у твердій і рідкій фазах

2.1.1 Двокомпонентна система

Розглянемо обумовленість взаємних положень фігуративних точок на фазовій діаграмі і кривих мольних вільних енергій чистих компонентів і відповідних подвійних сплавів системи А - Б (рис. 4).

Точка плавлення чистого компоненту А (точка 5, рис. 4, б) знаходиться на перетині кривих мольних вільних енергій рідкої (5-1) і твердої (5-2) фаз цього компоненту. Аналогічно знаходиться точка плавлення б компоненту Б.

Отримані точки проектуємо на температурну ось діаграми фазових рівноваг (рис. 4, а) і отримуємо точки T_A і T_B відповідно.

Потім знаходимо на рис. 4, б величини мольних вільних енергій твердої і рідкої фаз чистих компонентів при температурі T_1 . вони визначаються як точки 2, 1, 3, 4 перетину відповідних кривих вільних мольних енергій $Z_\alpha^A, Z_P^A, Z_\alpha^B, Z_P^B$ з ізотермою T_1 . спроектуємо отримані чотири точки на ось вільних енергій діаграми $G = f(c)$ - рис. 4, в.

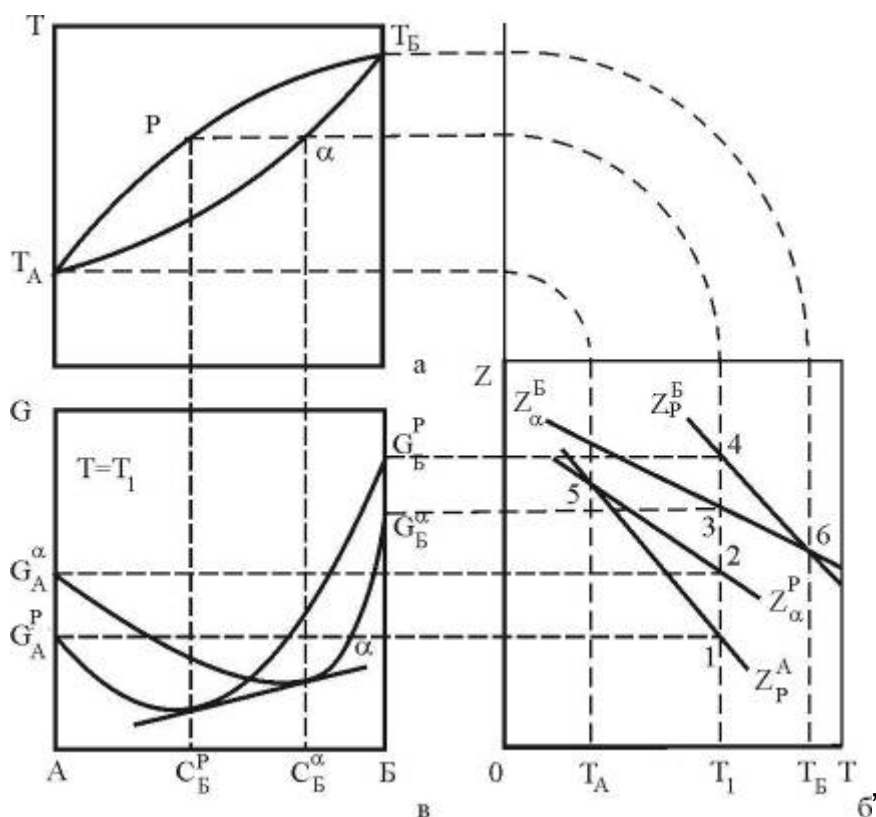


Рисунок 4 – Зв'язок кривих термодинамічного потенціалу компонентів, концентраційної залежності вільної енергії фаз з елементами діаграми стану в системі А – Б

Через точки G_A^α , G_A^P , G_B^α , G_B^P на рис. 4, в проведемо криві мольних вільних енергій твердої і рідкої фаз подвійних сплавів у припущенні, що однозначно відомий профіль кривих.

Згідно рівняння (16) рівновага твердої і рідкої фаз досягається при рівності хімічних потенціалів атомів компонентів, що утворюють ці фази: $\mu_A^\alpha = \mu_A^P$ і $\mu_B^\alpha = \mu_B^P$. Тому, щоб знайти величини рівноважних концентрацій співіснуючих фаз при $T=T_1$, достатньо у відповідності з рівнянням (12) провести графічне диференціювання, тобто знайти загальну дотичну до кривих Q^α і Q^P . Точки дотику визначають концентрації фаз α і P , що знаходяться в рівновазі. Спроектувавши ці точки на ізотерму T_1 фазового простору діаграми стану (рис. 4, а), отримаємо точки L_1 і S_1 , що належать, як видно на рисунку, кривим ліквідус і солідус відповідно.

Якщо повторити викладена для $T = T_1$ побудова для більшості інших температур T_2, T_3, \dots, T_n можна показати, що сімейства точок L_2, L_3, \dots, L_n і S_2, S_3, \dots, S_n , побудують криві ліквідус і солідус.

Розглянемо тепер більш докладно деякі геометричні залежності на діаграмі стану (рис. 5).

Виберемо сплав I, склад (концентрація компоненту Б) якого буде описуватися довжиною відрізка $\overline{A4}$. При зміні температури фігуративна точка (нода) буде ковзати по прямій 1-2-3-4.

Як видно на рис. 5, фазовий простір діаграми складається з трьох фазових областей: двох однофазних (області рідкої фази і α -твердого розчину) і однієї двофазної ($P+\alpha$).

Таким чином, при $T = T_1$ сплав I знаходиться в рідкому стані (стійка рідка фаза), при T_3 і T_4 - у твердофазному (стійка α -фаза). При $T = T_2$ сплав I знаходиться у двофазному стані $P+\alpha$.

Для визначення рівноважного складу α і P, що знаходяться в рівновазі, через точку 2 проведемо ізотерму до перетину з лініями ліквідус і солідус. Цей відрізок $\overline{2^I 2^{II}}$ в геометричній термодинаміці називається конодою.

Склади фаз, що знаходяться у рівновазі при $T = T_2$, визначаються абсцисами точок 2^I і 2^{II} : склад твердої α -фази – відрізком $\overline{Ac_\alpha}$ або відрізком $\overline{T_2 2^I}$, рідкої фази – відрізком $\overline{A\bar{c}_P}$ або відрізком $\overline{T_2 2^{II}}$.

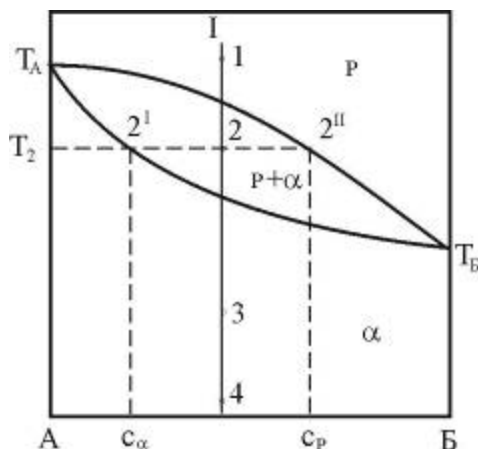


Рисунок 5 – Діаграма стану з необмеженою розчинністю компонентів у рідкій і твердій фазах

За допомогою коноди можна визначити співвідношення мас фаз, що знаходяться у рівновазі при даній температурі. Це можна зробити за допомогою нескладного правила, що іноді (переважно у підручниках старих видань) називають правилом ричага. Сутність цього у наступному: співвідношення мас є зворотно пропорційним відношенню

відрізків коноди, на які ділить коноду фігуративна точка, що відповідає складу сплаву.

Наприклад, при $T = T_2$ співвідношення мас твердої і рідкої фаз, що знаходяться у рівновазі, зворотно пропорційно

$$\text{співвідношенню відрізків } \overline{2^I 2} \text{ і } \overline{2^I 2^{II}} \text{ тобто } \frac{m_\alpha(V_\alpha)}{m_p(V_p)} = \frac{\overline{22^{II}}}{\overline{2^I 2}}.$$

Таким чином, для визначення співвідношення мас фаз слід користуватися шкалою масових відсотків.

$$\text{Отже, } \frac{m_\alpha}{m_p} = \frac{\overline{22^{II}}}{\overline{2^I 2}}, \quad \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_p} = \frac{\overline{22^{II}}}{\overline{2^I 2^{II}}}, \quad \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_p} = \frac{\overline{22^I}}{\overline{2^I 2^{II}}}.$$

Визначення варіантності (ступеню свободи) системи.

Для аналізу ступенів свободи системи при постійному тиску користуються формулою (18).

Отже, для однофазного стану двокомпонентної системи (коли в рівновазі знаходиться одна фаза α або рідка) $C=2+1-1=2$. Система є двоваріативною.

Якщо у рівновазі знаходяться дві ($P+\alpha$) фази, $C=2+1-2=1$, система є моноваріантною.

У випадку рівноваги трьох фаз $C=0$ (система не має ступенів свободи), вона є нонваріантною.

Визначення межової розчинності атомів компонентів у фазах.

Під межевою розчинністю атомів компонентів у фазах системи розуміють максимальну або мінімальну (або і максимальну і мінімальну) концентрації атомів компонентів у даній фазі, за яких сплав знаходиться ще в однофазному стані.

Наприклад, межева (максимальна) розчинність атомів Б в α -фазі на рис. 5 визначиться лінією $T_A - 2^I - T_B$.

Насправді, збільшення концентрації атомів Б понад цю величину (наприклад, для $T=T_2$ понад C_2) зсуває фігуративну точку вправо, до області двофазного (P+ α) стану.

З іншого боку, межа (у даному випадку мінімальна) концентрація атомів Б в рідкій фазі виділиться лінією $T_B - 2'' - T_A$, тому її зменшення зсуває фігуративну точку лівіше за цю лінію і приводить сплав у двофазний стан. Ця сама лінія може бути описана як лінія межевої (максимальної) розчинності компоненту А в рідкій фазі, тому що подальше збільшення концентрації компоненту А в рідині викликає утворення "осаду" - кристалів α -фази, тобто приводить систему у двофазний стан.

Лінії межевої розчинності у двокомпонентних системах називають лініями сольвусу.

2.2 Діаграми фазових рівноваг в системах з обмеженою розчинністю компонентів у твердих фазах

Обмежена розчинність компонентів у твердих фазах суттєво ускладнює вигляд діаграми стану. У найпростішому випадку це обумовлено існуванням як мінімум трьох фаз: рідкої і двох твердих розчинів – на базі компонентів А і Б. Природно, що рівновага цих трьох фаз у двокомпонентній системі має нонваріантний характер і в залежності від особливостей електронної структури атомів компонентів і співвідношення величин енергії парних взаємодій атомів ($\varepsilon_{A-A}, \varepsilon_{A-B}, \varepsilon_{B-B}$) може приводити до реалізації нонваріантних –

евтектичного або перитектичного, або екстектичного типів рівноваг.

Розглянемо більш докладно особливості відповідних діаграм стану.

2.2.1 Діаграма стану з евтектичною рівновагою фаз

Розглянемо взаємне розташування кривих ізобарно-ізотермічного потенціалу для фаз системи при температурі $T_1 < T_E$ (рис. 6, б).

Загальні дотичні до кривих для α , β і рідкої фази проходять через точки 1^I і 1^{II} (рівновага $P \leftrightarrow \alpha$) і через точки 1^{III} і 1^{IV} (рівновага $P \leftrightarrow \beta$). При проектуванні вказаних точок на відповідні гілки кривих ліквідус і солідус отримуємо концентрації фаз, що знаходяться у рівновазі при $T = T_1$.

При $T = T_E$ загальна дотична 2_I-E-2_{II} до усіх трьох кривих ізобарно-ізотермічного потенціалу показує, що усі три фази знаходяться у рівновазі. Точки дотику вказують на рівноважні концентрації кожної фази: c_2' - для α -фази; c_2'' - для β -фази і c_E - для рідкої фази.

При $T = T_3 < T_E$ крива ізобарно-ізотермічного потенціалу для рідкої фази знаходиться вище, ніж аналогічні криві для твердих α - і β -фаз, що свідчить про нестійкість рідкої фази при низьких температурах.

Загальна дотична 3^I-3^{II} до кривих для α - і β -фаз вказує, що обидві фази знаходяться в рівновазі, причому α -фаза має склад c_3' , а β -фаза - c_3'' .

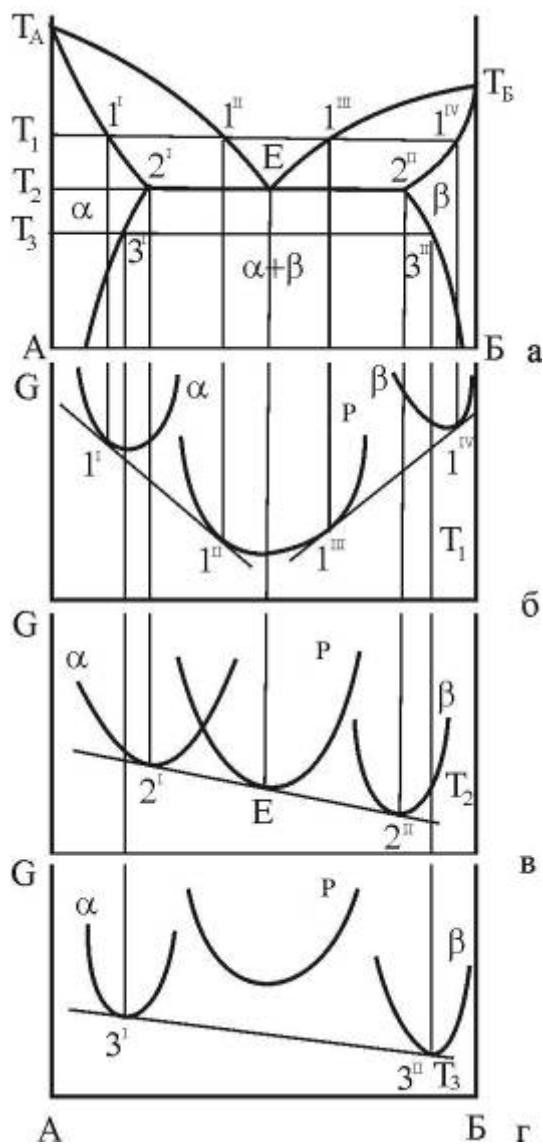


Рисунок 6 – Зв'язок кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу з діаграмою стану з трифазною рівновагою евтектичного типу

Корисно зауважити, що будь-яка зміна складів α - і β -фаз автоматично виведе систему зі стану рівноваги, оскільки провести загальну дотичну до кривих ізобарно-ізотермічного потенціалу для α - і β -фаз інакше, ніж через точки 3' і 3'', не

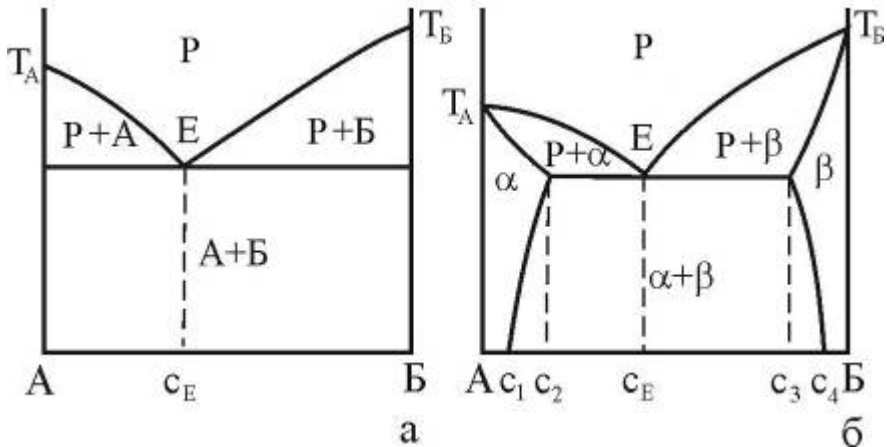
можна. Іншими словами, для виконання умов фазової рівноваги (15):

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

при $T=T_3$ (див. рис. 6) склади α - і β -фаз повинні відповідати точкам Z^I і Z^{II} .

Як виходить з ходу кривих сольвус - ліній межевої розчинності компонентів у α - і β -фазах зміна температури може суттєво вплинути на рівноважну концентрація фаз – рис. 7, б.



а - при відсутності розчинності компонентів у твердих фазах (гіпотетична); б – з обмеженою розчинністю компонентів у твердих фазах

Рисунок 7 – Діаграми стану з евтектичною рівновагою фаз

Максимальна концентрація твердих розчинів, як правило, відповідає евтектичній температурі. У випадку розчинності компонентів у твердих розчинах, якою можна

знехтувати, діаграма стану набуває вигляду, що показаний на рис. 7, а. у цьому випадку кажуть, що евтектика (А+Б) утворена майже чистими компонентами.

У деяких випадках, що залучають металічний компонент і компонент з типово ковалентним міжатомним зв'язком, наприклад, Al-Si, максимальна розчинність атомів металу у неметалевому компоненті виявляється при більш високій температурі (c_1), ніж евтектична (c_2) - рис. 8. У цьому випадку кажуть, що має місце ретроградна розчинність і, відповідно, ретроградний β -солідус.

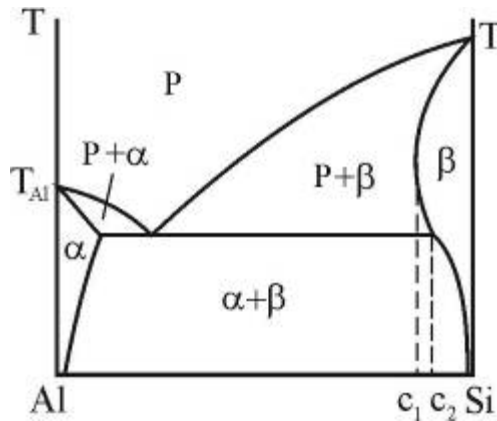


Рисунок 8 – Ретроградний β -солідус в системі Al-Si

Концентрації фаз, що знаходяться у рівновазі і їх питома кількість (об'єм і маса) визначають у відповідності з методикою, що розглянута раніше, для випадку діаграми стану з необмеженою взаємною розчинністю.

Конкретизуємо це для діаграми стану з евтектичною рівновагою, що розглядається (рис. 9).

Для сплаву складу I рівноважний стан при $T=T_1$ характеризується двома фазами: рідкою фазою складу 1¹

(скорочений запис: P_{C_1}) і β -фазою складу 1^{II} (β_{C_1}).

Співвідношення мас фаз:

$$\frac{m_P}{m_\beta} = \frac{\overline{11^{II}}}{\overline{11^I}}; \quad \frac{m_P}{m_P + m_\beta} = \frac{\overline{11^{II}}}{\overline{1^I 1^{II}}}.$$

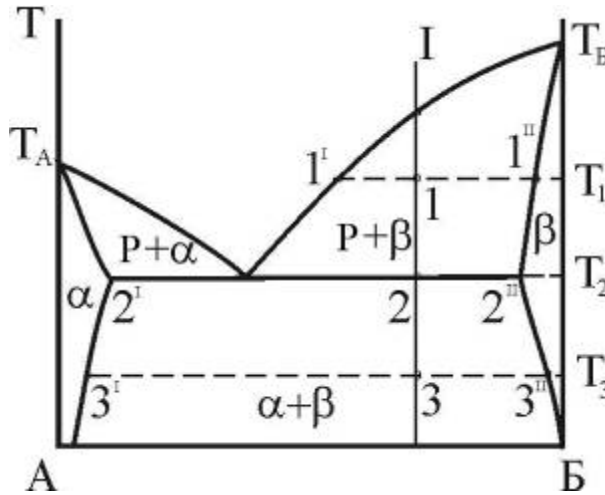


Рисунок 9 – До визначення рівноважних концентрацій фаз і співвідношення структурних складових

При евтектичній температурі ($T=T_2=T_E$) у трифазній нон варіантній рівновазі приймають участь $\alpha_{C_2}, P_{C_E}, \beta_{C_2}$.

Співвідношення мас фаз в евтектиці:

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{\overline{E 2^{II}}}{\overline{E 2^I}}; \quad \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} = \frac{\overline{E 2^{II}}}{\overline{2^I 2^{II}}}$$

Співвідношення первинних кристалів β -фази і евтектичної складової:

$$\frac{m_{\beta_i}}{m_{(\alpha+\beta)}} = \frac{\overline{E 2}}{\overline{2 2^{II}}}.$$

Іноді кажуть про ступінь евтектичності злитка. При цьому мають на увазі долю евтектичної складової в об'ємі злитка. Для сплаву I ступінь евтектичності (ε) виражається

$$\text{пропорцією } \varepsilon = \frac{m_{(\alpha+\beta)}}{m_{\beta_1} + m_{(\alpha+\beta)}} = \frac{\overline{22^{\text{II}}}}{\overline{E2^{\text{II}}}}.$$

З викладеного виходить, що ступінь евтектичності наближається до одиниці при наближенні складу I до C_E .

2.2.2 Діаграма стану з перитектичною рівновагою фаз

Умовою рівноваги фаз на діаграмі, що обговорюється (рис. 10), є рівність хімічних потенціалів атомів компонентів у відповідних фазах (15).

Для $T=T_1$ маємо рівновагу $\beta \leftrightarrow P$;

Іншими словами, $\mu_A^\beta = \mu_A^P, \mu_B^\beta = \mu_B^P$

Геометрично це проявляється у тому, що криві ізобарно-ізотермного потенціалу β - і рідкої фази мають загальну дотичну у точках 1^{I} і 1^{II} , що описують рівноважні концентрації фаз:

$$\beta_{C_1^{\text{II}}} \leftrightarrow P_{C_1^{\text{I}}}.$$

Слід звернути увагу на те, що крива ізобарно-ізотермного термічного потенціалу α -фази розташовується вище, ніж криві для β - і рідкої фаз. Це свідчить про нестійкість α -фази при високій температурі T_1 .

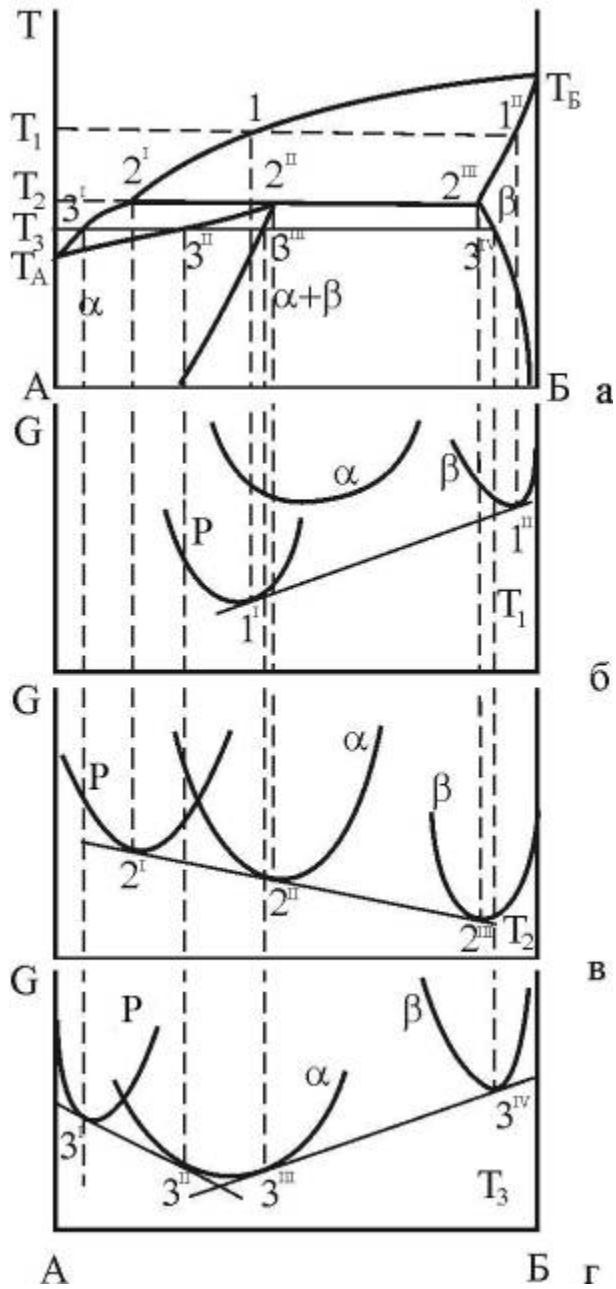
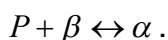


Рисунок 10 – Зв'язок кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермного потенціалу з діаграмою стану з трифазною рівновагою перитектичного типу

При $T=T_2$ в сплавах, склади яких знаходяться в інтервалі концентрацій $C_{2'} - C_{2''}$ здійснюється трифазна нонваріантна рівновага перитектичного типу:



Рівноважні концентрації фаз визначаються, як завжди, з умови (15):

$$\mu_A^P = \mu_A^\beta = \mu_A^\alpha;$$

$$\mu_B^P = \mu_B^\beta = \mu_B^\alpha;$$

геометрична інтерпретація якого надана на рис. 10, в.

Криві ізобарно-ізотермного потенціалу для усіх трьох фаз мають загальну дотичну у точках $c_{2'}$, $c_{2''}$, $c_{2'''}.$ Таким чином, можна уточнити запис фазової рівноваги $P_{c_{2'}} + \beta_{c_{2''}} \leftrightarrow \alpha_{c_{2'''}}$

В сплавах, склади яких розташовуються лівіше від точки $2'$ і правіше від точки $2'''$, при $T=T_2$ будуть здійснюватися однофазні рівноваги рідкої і β -фази відповідно.

При $T=T_3$ в залежності від концентрації сплаву будуть реалізовуватися одно- або двофазні рівноваги:

$0 < c < c_{3'}$: в рівновазі рідка фаза;

$c_{3'} < c < c_{3''}$: двофазна рівновага $P_{c_{3'}} \leftrightarrow \alpha_{c_{3''}}$ (див. рис. 10, г);

$c_{3''} < c < c_{3'''} :$ однофазна рівновага (α -фаза);

$c_{3'''} < c < c_{3''''} :$ двофазна рівновага $\alpha_{c_{3'''}} \leftrightarrow \beta_{c_{3''''}}$ (див. рис. 10,

г);

c_3^{IV} : однофазна рівновага (β -фаза).

Слід відзначити, що при зміні складу сплаву в інтервалі двофазних рівноваг змінюються частки фаз при незмінності їх рівноважних концентрацій при даній температурі.

2.3 Діаграми стану з поліморфізмом компонентів

2.3.1 Однокомпонентна система

В однокомпонентній системі, як відомо, умовою рівноваги α - і β -фаз є рівність вільних енергій цих фаз: $Z_\alpha = Z_\beta$.

Тому зміна взаємного розташування цих кривих при різному тиску (рис. 11, б – г) визначає положення границь фазових областей на відповідній діаграмі стану (рис. 11, а). Рівність у точці 1' $Z_\Gamma = Z_\alpha$ (рис. 11, б) обумовлює рівновагу газоподібної і твердої α -фази при P_1 . Зі збільшенням тиску ця точка ковзає по лінії 1-2, тому остання описує умови рівноваги газоподібної і α -фази.

У точці 2' (див. рис. 11, в) здійснюється рівність величини вільної енергії трьох фаз: газоподібної і двох кристалічних: α і β . Це визначає на рис. 11, а точку 2 як умову трифазної рівноваги. Фази α - і β -поліморфні модифікації компоненту, що вивчається.

Вони відрізняються типом упаковки атомів в кристалічній ґратці. Розмірковуючи аналогічно, знаходимо (см. рис. 11, г), що точка 3' – умова рівноваги $\alpha \leftrightarrow \beta$ при P_3 , а точка 3 описує термодинамічні параметри цієї рівноваги у фазовому просторі діаграми стану.

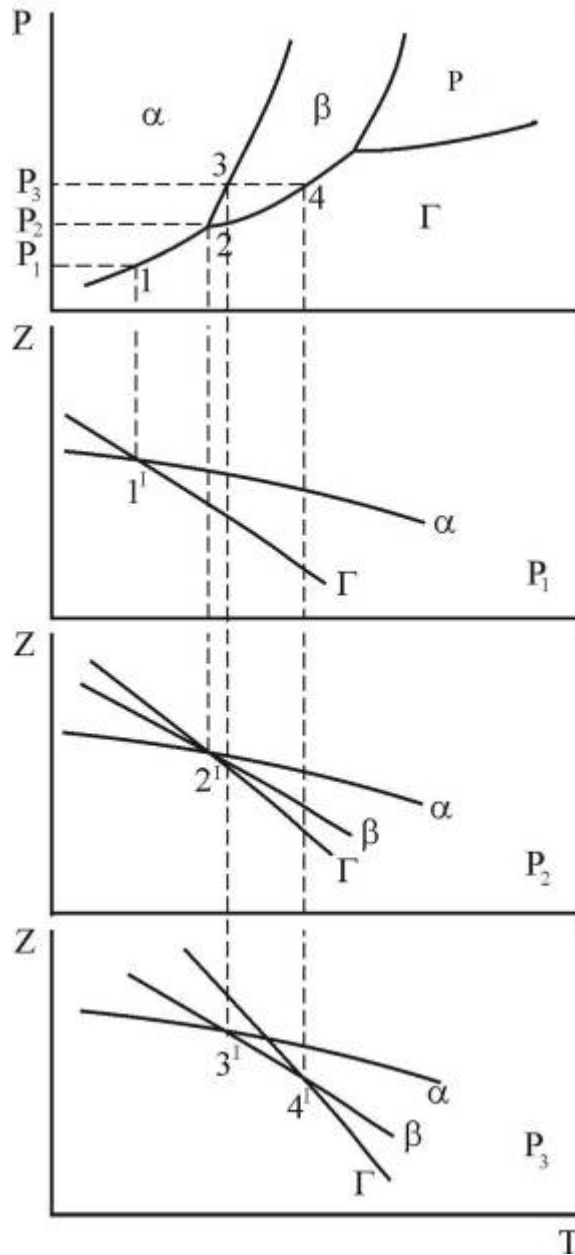


Рисунок 11 – Зв'язок кривих температурної залежності термодинамічного потенціалу з параметрами фазових рівноваг в однокомпонентній системі з поліморфізмом

Природно, що лінія, що містить відрізок $\overline{23}$ і продовжує його, описує умову рівноваги $\alpha \leftrightarrow \beta$ при різних P і T .

Відзначимо, що як виходить з рис. 11, а при $P=P_3$ реалізується ще одна фазова рівновага: $\beta \leftrightarrow \Gamma$. Вона відбувається при $T=T_4$.

Ступені свободи системи розподілені наступним чином. В однофазній області $C=2$, система є двоваріантною. На лінії двофазної рівноваги $C=1$ система є моноваріантною. У точці трифазної рівноваги система є нонваріантною, $C=0$.

Таким чином, у випадку, що розглядається, чотирифазна рівновага є неможливою, тому що у такому випадку система повинна була мати негативний ступінь свободи.

2.3.2 Двокомпонентна діаграма стану з поліморфізмом одного компоненту

На рис. 12, а приведена діаграма стану з поліморфізмом компоненту А.

Твердий α -розчин на базі низькотемпературної модифікації A_α має обмежену область стійкості. Високотемпературна модифікація A_β є ізоморфною по структурі кристалічної ґратки компоненту Б. Це обумовило утворення β твердого розчину в усьому інтервалі концентрацій - від 0 % Б до 100 % Б.

Умова рівноваги фаз визначається, як і у раніше розглянутих діаграмах, з умови рівності хімічних потенціалів атомів компонентів у кожній з фаз.

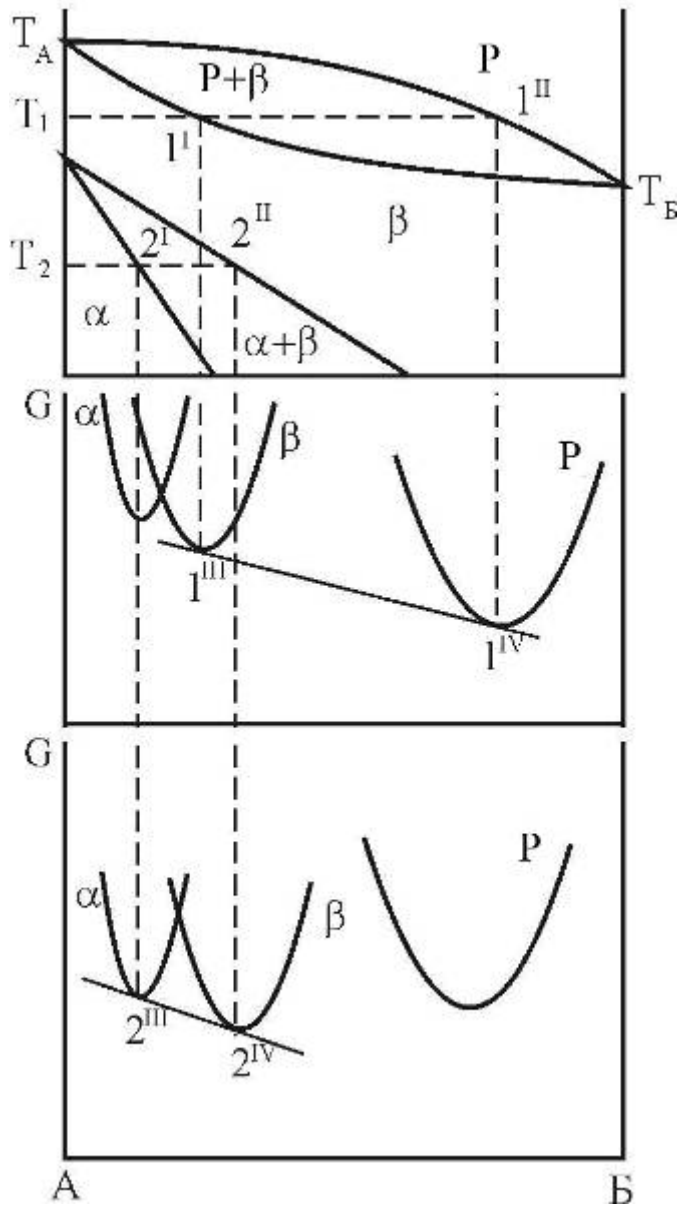


Рисунок 12 – Взаємне розташування кривих ізобарно-ізохорного потенціалу і фазових областей діаграми стану з поліморфізмом компоненту А

Зокрема, рівновага $P \leftrightarrow \beta$ при $T=T_1$ (рис. 12, а) визначається з умови

$$\mu_A^P = \mu_A^\beta; \mu_B^P = \mu_B^\beta,$$

що графічно інтерпретується у вигляді загальної дотичної до кривих G_β і G_P (рис. 12, б) у точках 1^{III} і 1^{IV} . Аналогічно знаходяться умови рівноваги $\alpha \leftrightarrow \beta$ при $T=T_2$: загальна дотична до кривих G_α і G_β (рис. 12, в) дозволяє знайти концентрації фаз $c_{2^{III}}$ і $c_{2^{IV}}$.

З цього знаходять точки $2'$ і $2''$ на фазовому просторі С-Т діаграми стану.

Аналогічні побудови можна зробити для будь-якої іншої температури і таким чином побудувати криві $T_A-1''-T_B$ (ліквідус), $T_A-1^I-T_B$ (солідус), а також $T_A^I-2^I$ і $T_A^I-2^{II}$ – лінії межової розчинності компонентів Б і А в α - і β -фазах відповідно.

2.3.3 Діаграма стану з евтектоїдною рівновагою фаз

Якщо у двокомпонентній системі поліморфними є обидва компоненти, то як один з варіантів можлива реалізація трифазної рівноваги евтектоїдного типу (рис. 13, а).

Встановлення концентрації фаз при двофазній рівновазі $\gamma \leftrightarrow P$ при даній температурі, наприклад $T=T_1$, дозволяє встановити геометричні місця точок C^P і C^γ , які представляють собою криві ліквідусу і солідусу відповідно.

Знаходження точок 1_{III} і 1_{IV} загальної дотичної до кривих G_γ і G_P (рис. 13, б) і зв'язок їх з точками рівноважних концентрацій фаз 1^I і 1^{II} у фазовому просторі діаграми стану є повністю аналогічним процедурі, що описана у 2.3.2. Корисно звернути увагу, що крива G_α розташована значно вище, ніж G_γ і G_P , тобто ізобарно-ізотермний потенціал α -фази є набагато вищим, ніж γ - і рідкої фаз при даній температурі T_1 .

Отже, при T_1 ні при яких концентраціях α -фаза не може бути стійкою.

Для того, щоб α -фаза була термодинамічно стійкою, необхідно знизити температуру. При $T = T_2$ (рис. 13, в) нестійкою є вже рідка фаза, тому що її ізобарно-ізотермний потенціал перевищує енергію α - і γ -фаз. Криві G_α і G_γ мають загальну дотичну, тобто $\mu_A^\alpha = \mu_A^\gamma$ і $\mu_B^\alpha = \mu_B^\gamma$, і це показує, що при даній температурі T_2 обидві фази знаходяться в рівновазі за умови, що α -фаза має концентрацію C_2 , а β -фаза - C_2' (див. рис. 13, а).

При зміні температури рівноважні концентрації α - і γ -фаз змінюються по кривим $T_A^1-2^I$ і $T_A^1-2^{II}$ відповідно.

Як виходить з рис. 13, г, при зниженні температури до $T=T_3$ в рівновазі будуть знаходитися три фази: $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \beta$, причому умова рівності хімічних потенціалів в усіх трьох фазах накладає обмеження на склади цих фаз. Вони повинні відповідати величинам c_{3^I} , $c_{3^{II}}$ і $c_{3^{III}}$ для α -, γ - і β - фаз.

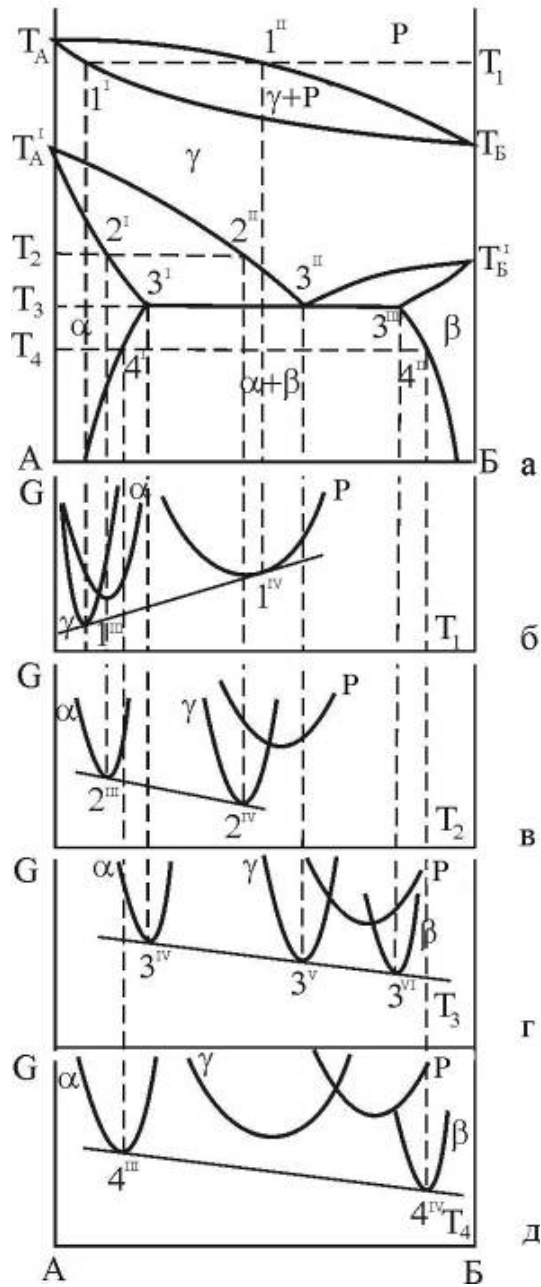


Рисунок 13 – Взаємне розташування кривих ізобарно – ізотермного потенціалу і фазових областей діаграми стану з евтектоїдною рівновагою фаз

При подальшому зниженні температури, наприклад до $T = T_4$, криві G_p і G_γ розташовуються набагато вище кривих G_α і G_β і загальної дотичної до цих останніх (рис. 13, д). Ця обставина робить термодинамічно нестійкими фази γ і P .

Як і у попередній випадках, загальна дотична до кривих G_α і G_β (що геометрично інтерпретує рівність $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$) демонструє фазову рівновагу $\alpha \leftrightarrow \beta$ з рівноважними концентраціями c_{4I} і c_{4II} відповідно.

2.4 Діаграми стану з проміжними фазами

Проміжні фази утворюються в результаті хімічної взаємодії між атомами компонентів, якщо в сплаві є певне співвідношення цих компонентів. Прийнято розділяти проміжні фази на дві групи. Якщо склад максимуму проміжної фази на діаграмі С–Т співпадає зі стехіометричною формулою, таку фазу відносять до дальтонідів. У випадку, коли є помітне відхилення від стехіометрії, фаза відноситься до бертолідів.

З точки зору стійкості проміжних фаз їх розрізняють по способу плавлення або дисоціації. Якщо проміжна фаза плавиться без зміни складу (конгруентно), іноді говорять, що така проміжна фаза має відкритий максимум M_1 (рис. 14, а).

У випадку плавлення фази по перитектичній реакції (із зміною складу, інконгруентно) полягають, що максимум M_2 , на діаграмі є схованим, він будується шляхом перетину політерми складу фази з екстрапольованою гілкою ліквідусу, яка належить даній проміжній фазі (рис. 14, б).

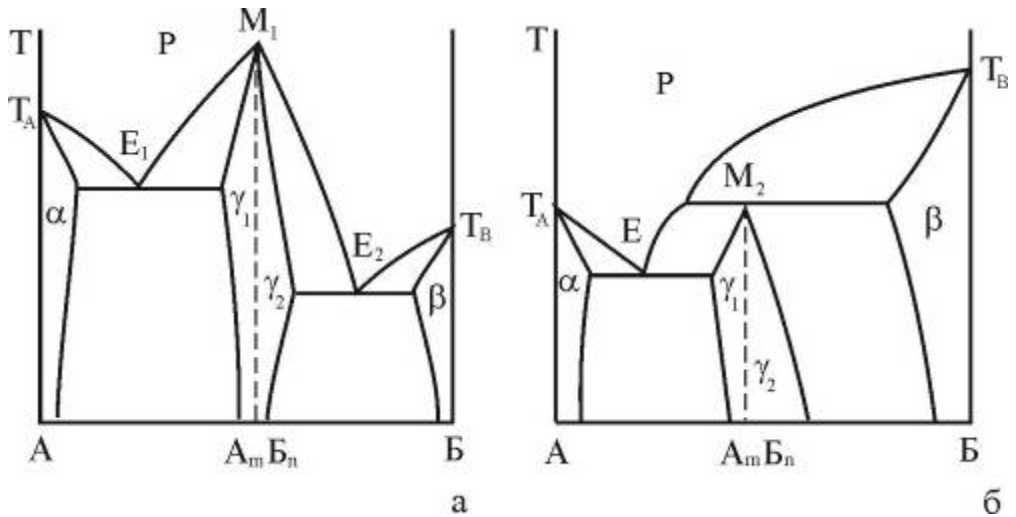


Рисунок 14 – Діаграми стану з проміжними фазами $A_m B_n$, що плавляться конгруентно (а) і інконгруентно (б)

У останній час у зв'язку з деталізацією термодинамічного аналізу систем з проміжними фазами велику увагу приділяють термічній стійкості сполуки $A_m B_n$. Припускають [5], що вельми стійка сполука близько до точки плавлення не дисоціює і в точці максимуму не має загальної дотичної до обох гілок ліквідусу (і солідусу) - рис. 15, а.

Тверді фази γ_1 і γ_2 отримують шляхом розчинення в сполуці атомів А і Б, що мають, у загальному випадку, різну електронну будову. Це призведе до того, що кристалохімічні параметри розчинів γ_1 і γ_2 можуть виявитися суттєво різними, і в цьому випадку ми повинні розглядати γ_1 і γ_2 як дві різні фази. При цьому сполука $A_m B_n$ відіграє роль компонента, що розділяє систему А-Б на дві підсистеми: А- $A_m B_n$ і $A_m B_n$ -Б. З цієї причини рівновагу стехіометричної сполуки $A_m B_n$ зі своєю рідкою фазою аналізують як рівновагу в однокомпонентній системі.

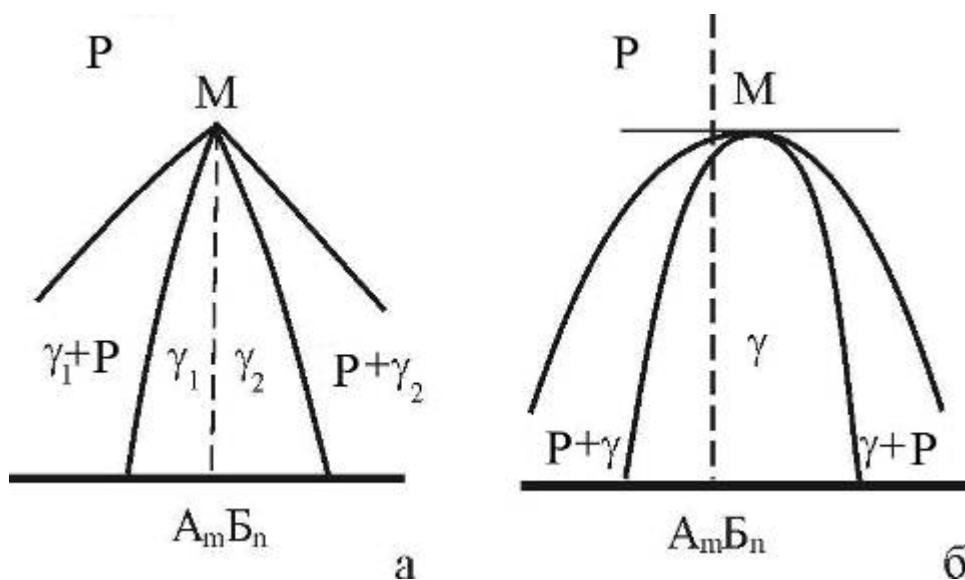


Рисунок 15 – Форма максимуму сполуки $A_m B_n$ при відсутності дисоціації у рідкій фазі (а) і з деякою дисоціацією (б) (В.М.Глазов)

У випадку деякої дисоціації сполуки в області предплавлення обидві гілки кривих ліквідус і солідус мають загальну дотичну у точці M (рис. 15, б). Максимум M зсунутий відносно стехіометричної формули $A_m B_n$. Ці ознаки, що свідчать про меншу жорсткість системи міжатомного зв'язку у частково дисоційованій сполуці, дозволяють вважати однією фазою тверді розчини, що утворюються по обидві сторони від стехіометричного складу.

Розглянемо рівновагу сполуки $A_m B_n$, яка не дисоціює, з рідкою фазою у точці M_1 (див. рис. 14, а). через те, що ця сполука розглядається як компонент, то при даній температурі вона характеризується деяким значенням ізобарно-ізотермічного потенціалу. Отже в системах $A-A_m B_n$ і $A_m B_n-B$ рідкі фази будуть мати криві ізобарно-ізотермічного

потенціалу у вигляді дуг, що повернуті опуклістю до осі складу (рис. 16).

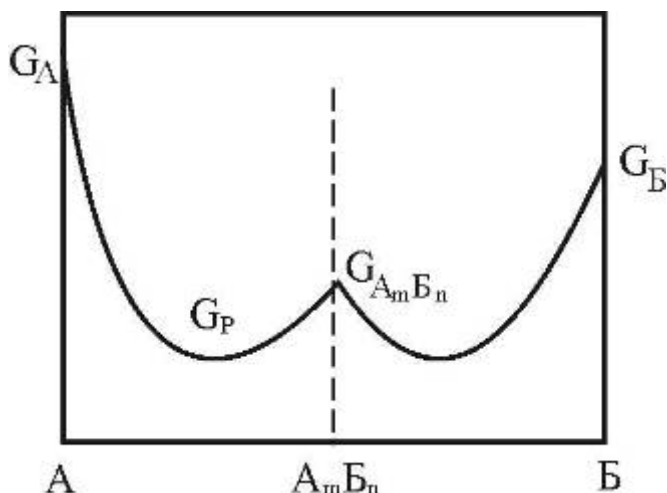


Рисунок 16 – Концентраційна залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу рідкої фази в системі з недисоціюючою сполукою A_mB_n (В.М.Глазов)

Відзначимо, що оскільки ліва і права криві G_p належать до різних систем $A-A_mB_n$ і A_mB_n-B , проводити загальну дотичну до них не можна.

Вказані міркування відносяться не тільки до фазових рівноваг сполук і рідких розчинів, але їх можна використовувати і до рівноваг сполук і твердих розчинів, тому що з термодинамічної точки зору принципової різниці між ними немає.

Розглянемо більш детально діаграму стану з недисоціюючою сполукою, що плавиться конгруентно (рис. 17).

Сполуку A_mB_n розглядаємо як компонент, що ділить систему А-В на дві підсистеми: $A-A_mB_n$ і A_mB_n-B . Якщо точка плавлення компоненту А знаходиться вище за температуру

рівноваги, в якій бере участь твердий розчин γ_1 на базі сполуки (у даному випадку компоненту) A_mB_n і рідкої фази, то така трифазна рівновага буде евтектичного типу. В протилежному випадку (A_mB_n -Б) трифазна рівновага перитектичного типу.

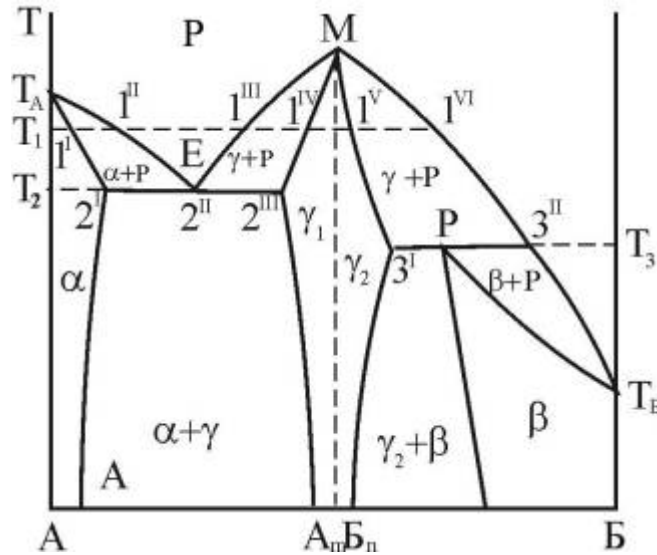


Рисунок 17 – Діаграма стану з недисоціюючою сполукою, що плавиться конгруентно, і рівновагами перитектичного і евтектичного типу

Таким чином, в обох підсистемах при $T > T_M$ в рівновазі рідка фаза. При $T = T_M$ ($T_M > T_A > T_B$) в рівновазі дві фази: P_{C_M} і A_mB_n . Оскільки у точці М система складається з одного компоненту – A_mB_n , ступінь свободи визначається за формулою $C = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$, тобто система є нонваріантною. В сплавах інших складів $K = 2$; $\Phi = 1$ (в рівновазі одна рідка фаза) і $C = 2 + 1 - 1 = 2$. При застосуванні методики досліджень фазових рівноваг, встановимо:

при $T = T_1$:

$0 < c < c_{1I} :$	α (склад фази дорівнює складу сплаву)
$c_{1I} \leq c \leq c_{1II} :$	$\alpha_{c_{1I}} + P_{c_{1II}}$
$c_{1II} < c < c_{1III} :$	P (склад фази дорівнює складу сплаву)
$c_{1III} \leq c \leq c_{1IV} :$	$\gamma_{1c_{1IV}} + P_{c_{1III}}$
$c_{1IV} < c < c_{A_m B_n} :$	γ_1 (склад фази дорівнює складу сплаву)
$c_{A_m B_n} < c < c_{1V} :$	γ_2
$c_{1V} \leq c \leq c_{1VI} :$	$\gamma_{2c_{1V}} + P_{c_{1VI}}$
$c > c_{1VI} :$	P

При $T = T_2$ (тільки для підсистеми А–А_мБ_н):

$0 < c < c_{2I} :$	α (склад фази дорівнює складу сплаву)
$c_{2I} \leq c \leq c_{2III} :$	$\mathcal{K}_{c_{2II}} \leftrightarrow \alpha_{c_{2I}} + \gamma_{1c_{2III}}$
$c_{2III} < c < c_{A_m B_n} :$	γ_1 (склад фази дорівнює складу сплаву)

При $T = T_3$ (тільки для підсистеми А_мБ_н–Б):

$A_m B_n < c < c_{3I} :$	γ_2 (склад фази дорівнює складу сплаву)
$c_{3I} \leq c \leq c_{3II} :$	$\gamma_{2c_{3I}} + P_{c_{3II}} \leftrightarrow \beta_{c_P}$
$c > c_{3II} :$	P (склад фази дорівнює складу сплаву)

Проаналізуємо діаграму стану з хімічною сполукою, що плавиться інконгруентно (рис. 18).

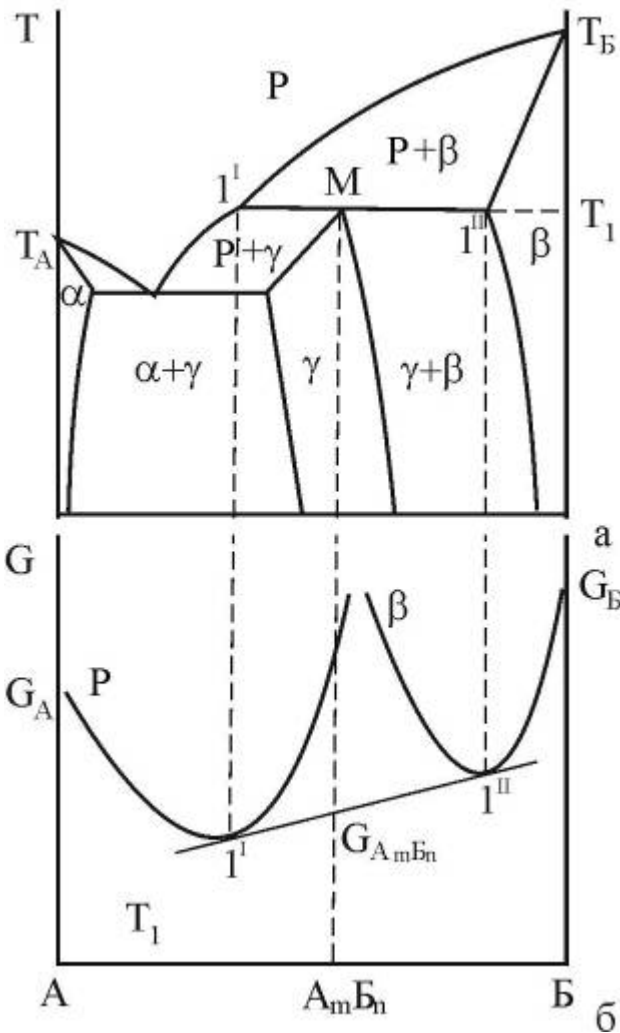


Рисунок 18 – Зв'язок кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу з параметрами трьохфазної рівноваги з участю сполуки, що плавиться інконгруентно

Сполука $A_m B_n$, що плавиться інконгруентно, та утворює γ -твердий розчин, в точці максимуму M приймає участь у трифазній нонваріантній перитектичній рівновазі, аналіз якої практично не відрізняється від того, що був виконаний в п. 2.2.2. Особливістю діаграми концентраційної залежності

кривих ізобарно-ізотермічного потенціалу фаз, що входять до рівноваги, є проходження спільної дотичної до кривих G_α і G_β через точку GA_mB_n , ордината якої відповідає величині ізобарно-ізотермічного потенціалу сполуки A_mB_n .

Проеціюючи потім отриманні точки дотику (см. рис. 18, б) на ізотерму $T=T_1$, що відповідає температурі перитектичної рівноваги, отримаємо концентрації фаз, що знаходяться у рівновазі при $T=T_1$.

2.5 Використання принципів термодинаміки незворотних процесів до аналізу фазових переходів в реальних системах

Основні положення класичної термодинаміки, що розглянуті у попередніх розділах, описують закономірності, які виникають в системі при встановленні рівноваги. При цьому, як підкреслювалося раніше, будь-яка точка системи характеризується постійними температурою і тиском. Гетерогенна система, окрім цього, характеризується рівністю хімічного потенціалу атомів даного компонента в усіх фазах.

Відмінною особливістю основних законів термодинаміки є відсутність в них параметру часу і похідних незалежних параметрів стану у часі. Це й зрозуміло: стани рівноваги мають властивості не змінюватися до тих пір, доки зовнішні умови є незалежними. Саме цьому класична термодинаміка, яка розглядає лише рівноважні, класичні ситуації, не надає можливості проведення фізико-хімічного

аналізу процесів фазових переходів і є, по-суті, термостатикою.

В останні десятиріччя були зроблені багато чисельні спроби побудови термодинаміки незворотних процесів. У дійсний час розвивається декілька підходів до опису динаміки процесу фазових переходів. В них використовуються різні за своєю природою простори уявлень. Один з них – фазовий простір Гіббса – обговорювався раніше. Можливими є й інші простори уявлень – простір «подій», простір «імпульсу і енергії», простір «станів», простір «станів і енергії» і інші. Частина цих просторів – скалярні, інші – векторні. Еволюція системи при фазовому переході описується деякою єдиною траєкторією фігуративної точки. Параметри траєкторії задаються конкретними умовами процесу.

Один з найважливіших напрямків розвитку термодинаміки незворотних процесів базується на останніх досягненнях макроскопічної теорії явищ переносу [3]. До цих досягнень відносять феноменологічні (тобто експериментально встановлені) закони:

- закон теплопровідності Фур'є $I = -k \text{grad} T$ ($k > 0$) про пропорційність теплового потоку градієнту температури;

- закон дифузії Фіка $I = -D \text{grad} c$ ($D > 0$) про пропорційність потоку атомів компоненту градієнту концентрації;

- закон Ома $j = -\sigma \text{grad} \varphi$ про пропорційність щільності току j градієнту потенціалу φ ;

- закон Ньютона $F = -\eta \text{grad} u$ про пропорційність сили внутрішнього тертя F градієнту швидкості u і т.і.

Причини, що викликають незворотні явища, носять назву «сили» і позначаються через X_i ($i=1, 2, \dots$): градієнт температури, градієнт концентрації і т.д. Кількісні характеристики незворотних явищ, що викликані силами X_i , називаються «потокami» I_i ($i=1, 2, \dots$): потік теплоти, потік атомів, що дифундують, і т. ін.

Фізичні потоки представляють собою швидкості зміни відповідних параметрів стану (температури, концентрації і т. ін.).

Як бачимо, в термодинаміці незворотних процесів параметр «швидкість» враховує фактор часу.

Грунтуючись на законах класичної термодинаміки і явищ переносу, термодинаміка незворотних процесів базується на трьох основних принципах.

1. Стан локально рівноважних частин системи визначається основним рівнянням термодинаміки для квазістатистичних процесів:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (19)$$

Загальна зміна ентропії системи аддитивно складається зі змін в окремих її частинах. Локальна швидкість виникнення ентропії має вигляд $\sigma = \sum I_i X_i$, де I_i – потік; X_i – сила.

2. Потік I_i , що викликаний дією сил X_k , є пропорційним цим силам:

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (20)$$

Коефіцієнти L_{ik} називають класичними.

3. При відповідному виборі потоків I_i та X_i матриця кінетичних коефіцієнтів є симетричною (співвідношення взаємності Онзагера):

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k=1, 2, \dots, n) \quad (21)$$

Це означає, що якщо градієнт температури викликає градієнт концентрації, то й градієнт концентрації при деякому процесі викликає градієнт температури.

Наведені три принципи термодинаміки незворотних процесів утворюють самоузгоджену систему рівнянь для визначення спряжених потоків I_i та X_i .

Аналіз фазових переходів з допомогою принципів термодинаміки незворотних процесів базується поперед усього на понятті локальної рівноваги. Відомо, час встановлення термодинамічної рівноваги зростає зі збільшенням розміру системи. Тому можна вважати, що в малих макроскопічних об'ємах рівновага встановлюється значно раніше, ніж між цими об'ємами. З цього виходить, що хоча система в цілому і не знаходиться в рівновазі, в невеличких частинах її рівновага вже встановилася при певних параметрах: температурі, тиску, хімічному потенціалі атомів компонентів. При цьому важливо, щоб в малих частинах системи було ще багато часток, а також щоб відхилення від рівноваги були невеликими.

Конкретизуємо ці положення на прикладі розглядання фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta$. Знаючи вихідний склад материнської фази α c_1^α при температурі T_1 , а також рівноважні концентрації обох фаз c_2^α і c_2^β при температурі T_2

(знаходяться на діаграмі стану), можна знайти напрямок та величину потоку дифузії атомів компонентів. Для цього припустимо, що рівноважні значення концентрацій для фаз α і β при T_2 (температурі фазового переходу) встановилися тільки в невеликих об'ємах цих фаз, які примикають до фазової границі α/β .

Оскільки процес фазового переходу продовжується невеликий час, очевидно, що ділянки материнської α -фази, які віддалені від границі α/β , ще не встигли змінити концентрацію.

Таким чином, у припущенні, що дифузія в системі є вирівнюючою і з врахуванням знаку нерівності $c_1^\alpha < c_2^\alpha$ з'являється можливість визначити напрямок дифузії атомів компоненту Б в α -фазі, а обчисливши $grad c$ (у припущенні, що відома величина D при даній T_2) – визначити величину дифузійного потоку I атомів компоненту Б.

При цьому можливі два випадки.

1. Дифузійний потік I атомів компоненту Б в α -фазі направлений до границі α/β (β -фаза побудована в основному з атомів компоненту Б). Пересичення α -фази компонентами Б, що виникає, приводить до пересування α/β границі всередину α -фази, тобто приведе до росту кристалів β -фази.

2. Дифузійний потік I атомів компоненту Б в α -фазі направлений від границі α/β . У результаті склад α -фази на границі α/β обідниться по відношенню до рівноважного. Для підтримання рівноваги атоми Б з β -фази будуть переходити до α -фази до тих пір, доки рівноважна концентрація α -фази

на між фазній границі не відновиться. Природно, що це приведе до часткового розчинення кристалів β -фази.

Описана схема аналізу фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta$ дозволяє не тільки визначити стимулюючий направлену дифузію атомів компонентів градієнт концентрації як рушійну силу процесу, а й спрогнозувати кінцевий результат процесу (розчинення або виділення β -фази).

ГЛАВА 3. КОМПОНЕНТИ, ФАЗИ І ДІАГРАМИ СТАНУ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ

Залізо та його сплави є матеріальною основою сучасної цивілізації. Людство виробляє заліза у десятки разів більше, ніж усіх інших металів.

Варіюючи склад і структуру залізних сплавів, можна отримувати найрізноманітніші властивості, що дозволяє задовольнити широкі вимоги користувачів.

3.1 Основні компоненти термодинамічної системи Залізо - Вуглець

Промислові залізні сплави – хімічно складні багатокомпонентні системи. Однак, для більшості з них основними компонентами, що визначають структуру та властивості, є залізо і вуглець.

3.1.1 Термодинамічна система Залізо

Згідно з таблицею Д.І. Менделєєва, залізо належить до перехідних металів. Його порядковий номер – 26 і розподіл електронів в атомі має вигляд – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. При наявності 2-х електронів у 4s-стані в атомах заліза недостає чотирьох 3d-електронів. Можливість перерозподілу електронів при зміні зовнішніх умов, що при цьому з'являється, приводить до перемінної валентності.

Залізо може існувати у чотирьох модифікаціях – α , γ , δ та ϵ з металевим міжатомним зв'язком.

Упаковка атомів в α -Fe та δ -Fe характеризується кристалічною об'ємно центрованою кубічною (ОЦК) ґраткою з координаційним числом $K=8$; в γ -Fe – гранецентрованою кубічною (ГЦК) ґраткою ($K=12$) та в ε -Fe – гексагональною щільно упакованою (ГЦУ) ґраткою ($K=12$).

Діаграму фазових рівноваг в термодинамічній системі «Залізо» приведено на рис. 19, а. Згідно з правилом фаз Гіббса $C=K+2-\Phi$ () в однокомпонентній системі Fe найбільше число фаз, що можуть бути в рівновазі, за умови, що система нонваріантна ($C=0$), $\Phi=K+2-C=1+2-0=3$.

Оскільки система нонваріантна, це означає, що при трифазній рівновазі не може змінюватися жоден термодинамічний параметр системи – ні тиск, ні температура. Іншими словами певна трифазна рівновага реалізується лише в певній точці, а саме $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \Gamma$ (точка В), $\gamma \leftrightarrow \Gamma \leftrightarrow \delta$ (точка С), $\delta \leftrightarrow \Gamma \leftrightarrow \text{Ж}$ (точка D), $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \varepsilon$ (точка E), $\gamma \leftrightarrow \delta \leftrightarrow \text{Ж}$ (точка F). Якщо фігуративна точка виходить з позиції вказаних точок, трифазна рівновага порушується.

Двофазна ($\Phi=2$) рівновага може відбуватися при ступені свободи системи $C=K+2-\Phi=1+2-2=1$. Тобто при двофазній рівновазі незалежно може змінюватися лише один термодинамічний параметр системи: або тиск, або температура. Якщо задається, наприклад, значення тиску двофазної рівноваги, то значення температури задається: аналітично - виходячи з рівняння відповідної лінії двофазної рівноваги, графічно – шляхом пошуку значення температури, відповідної даному значенню тиску.

Таким чином двофазна рівновага $\alpha \leftrightarrow \Gamma$ відбувається на лінії GB, $\gamma \leftrightarrow \Gamma$ на лінії BC, $\delta \leftrightarrow \Gamma$ на лінії CD, $\text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$ на лінії DH,

$\alpha \leftrightarrow \gamma$ на лінії BE, $\gamma \leftrightarrow \delta$ на лінії CF, $\delta \leftrightarrow \text{Ж}$ на лінії DF, $\alpha \leftrightarrow \varepsilon$ на лінії EI, $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ на лінії EJ, $\gamma \leftrightarrow \text{Ж}$ на лінії FK.

Якщо фігуративна точка виходить за межі лінії двофазна рівновага порушується.

Однофазна рівновага ($\Phi=1$) відбувається при ступені свободи системи $C = K+2-\Phi = 1+2-1=2$. Це означає, що при однофазній рівновазі незалежно можуть змінюватися обидва термодинамічних параметри системи: і тиск, і температура. Іншими словами однофазна рівновага відбувається на площині, а саме рівновага однієї α -фази локалізована на площині IEBG, рівновага газової фази – на площині GBCDH, γ -фази – на площині JEBCFK, ε -фази – на площині IEJ, δ -фази – на площині CDF, рідкої фази – на площині KFDH.

Важливе значення для металургійної практики має аналіз фазових рівноваг за умови атмосферного тиску. Тому проаналізуємо це питання більш детально.

При атмосферному тиску ($P=1$ бар) термодинамічно стабільними в залежності від температури можуть бути лише три тверді фази, а саме α -, γ - та δ . В температурному інтервалі від 0 до 910°C (точка A_3) термодинамічно стабільною є α - фаза. До точки Кюрі (точка $A_2=768^\circ\text{C}$) залізо є феромагнітним. Поблизу точки A_2 феромагнетизм втрачається і в інтервалі A_2 - A_3 залізо є парамагнітним. Цей стан раніше приймали за самостійну поліморфну модифікацію β . Зараз цим позначенням не користуються, тому що магнітне перетворення в точці Кюрі не пов'язано зі зміною типу ґратки.

Точка A_3 відповідає температурі двофазної рівноваги $\alpha \leftrightarrow \gamma$. В точці A_4 (1400°C) відбувається термодинамічна рівновага $\gamma \leftrightarrow \delta$. Таким чином в інтервалі A_3 - A_4

термодинамічно стабільною є ГЦК γ - фаза, а в інтервалі від точки A_4 до точки плавлення заліза ($1539\text{ }^\circ\text{C}$) – ОЦК δ - фаза. Области однофазних рівноваг γ - та ε - фаз, які характеризуються найщільнішою упаковкою атомів (з координаційним числом $K=12$), розширюються з підвищенням тиску, α і δ - фаз, з менш щільною упаковкою атомів ($K=8$), звужуються (рис. 19, а).

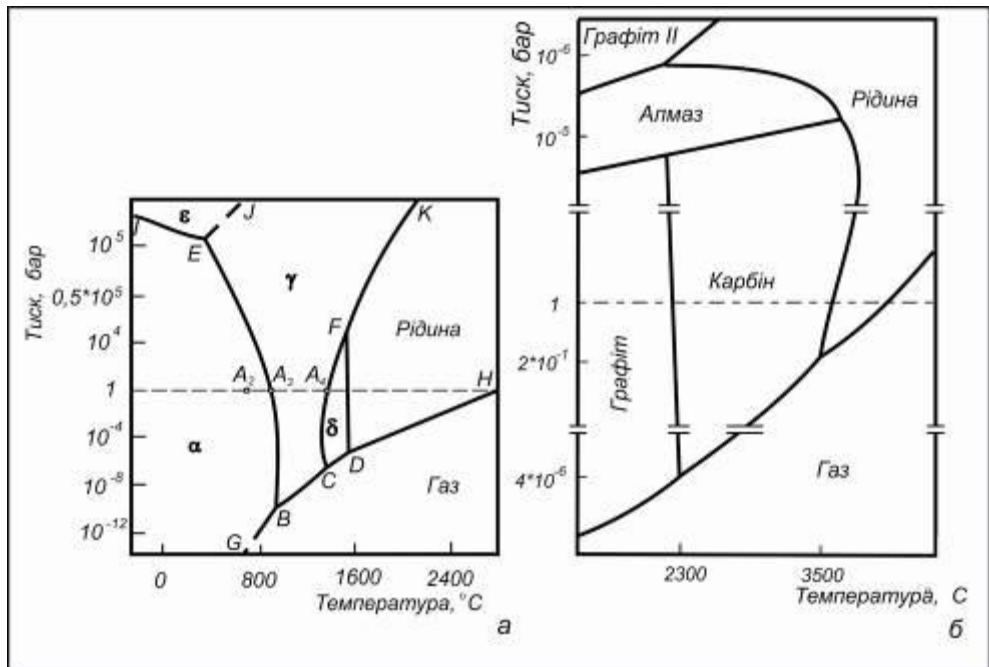


Рисунок 19 – Діаграма фазових рівноваг в залізі (а) і вуглеці (б)

За непрямыми даними поблизу точки плавлення ближній порядок характеризується координаційним числом ~ 8 . Між атомами переважає металевий зв'язок. Енергія зв'язку є на 7-8% меншою, ніж в кристалах δ -Fe.

Газоподібне залізо характеризується поляризаційним міжатомним зв'язком.

3.1.2 Термодинамічна система Вуглець (Карбон)

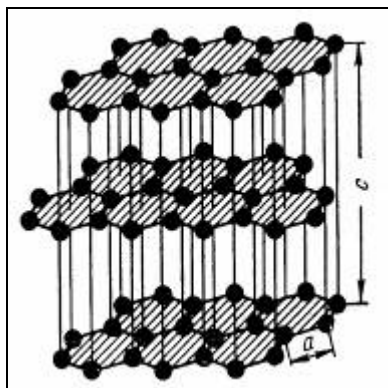
Другим основним компонентом залізовуглецевих сплавів є вуглець (карбон). В періодичній системі елементів він займає шосте місце, і в його атомі електрони розподіляються так: $1s^2 2s^2 2p^2$. Міжатомний зв'язок в кристалічній ґратці атоми вуглецю утворюють за допомогою гібридизації орбіталей s та p-електронів. Відомі три основні стани гібридизації: sp^1 , sp^2 , sp^3 . Кожному стану гібридизації відповідає певний тип кристалічної ґратки, а саме: стану sp^1 відповідає лінійна (ланцюгова) ґратка карбіну, стану sp^2 – плоска шарувата ґратка графіту з шестикутковими кільцями, а гібридизація типу sp^3 утворює просторову ґратку алмазу.

Таким чином можна стверджувати, що поліморфізм вуглецю обумовлений здатністю атомів вуглецю утворювати різні стани гібридизації за різними температурами та тиском.

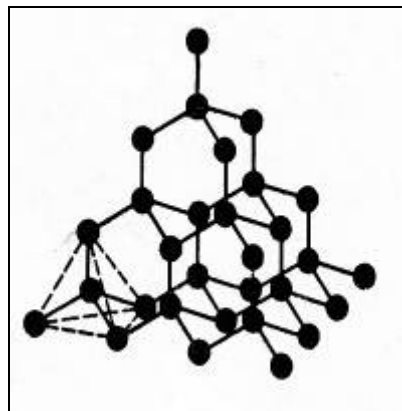
У звичайних умовах вуглець утворює графітну модифікацію з гексагональною шаруватою ґраткою (рис. 20, а).

Між атомами вуглецю кожного шару діє сильний ковалентний зв'язок. Міжатомні відстані тут є дуже малими $\sim 0,1415$ нм ($1,415 \text{ \AA}$). Кожен атом зв'язується з трьома сусідніми спарюванням валентних p- і s-електронів. Четверні валентні електрони колективізуються, що надає графіту велику електропровідність, непрозорість і металевий блиск. Шари знаходяться на більших відстанях один від одного – $0,3354$ нм ($3,3544 \text{ \AA}$) та пов'язані слабкими поляризаційними силами. В термодинамічній системі Вуглець графітна фаза знаходиться в стані однофазної рівноваги в площині параметрів GFEN. При зниженні тиску настає двофазна

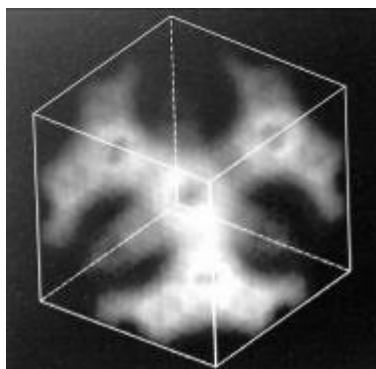
рівновага по лінії GH з газовою фазою, а при підвищенні тиску – двофазна рівновага графіту з алмазом по лінії FE.



а



б



в

Рисунок 20 – Упаковки атомів в графіті (а), алмазі (б) та візуалізація електронної щільності по напрямкам міжатомного зв'язку C-C в кубічній ґратці алмазу (в)

Алмазна модифікація характеризується тетраедричною елементарною коміркою (рис. 20, б). У цьому стані кожен атом вуглецю є ковалентно пов'язаним з чотирма сусідами, які знаходяться від нього на відстані 0,1545 нм (1,5445 Å). Візуалізація електронної щільності (рис. 20, в) свідчить про те, що ймовірність знаходження електрону, що виконує міжатомний зв'язок, максимальна на напрямках C-C

та практично нульова на інших напрямках. Це показує гостру спрямованість ковалентного зв'язку.

Як показує діаграма фазових рівноваг (рисунок 19, б) алмазна модифікація вуглецю у звичайних умовах є метастабільною. Однак перехід її у графіт є можливим лише за умови підвищення температури понад 1200 °С. Тиск, який перевищує 10 кбар, стабілізує алмазну модифікацію. При тисках, вищих за 600 кбар стабільним є графіт II, який має об'ємноцентровану тетрагональну упаковку атомів, яку можна представити як сильно викривлену тетраедричну.

Двофазна рівновага алмазу та графіту II за порівняно низьких температур відбувається по лінії АВ, за температур вищих, ніж T_B настає двофазна рівновага алмазу з рідиною по лінії ВD. Іншими словами плавлення алмазу можливе лише за умови перевищення температури та тиску вище лінії ВD.

В області EDIH в однофазній рівновазі знаходиться карбін. Саме такі комбінації температури та тиску стабілізують sp^1 -гібридизацію електронів, що забезпечує утворення одномірної ланцюгової структури $=C-C=C-C=...$. При підвищенні температури до лінії DI настає двофазна рівновага карбіну з рідиною, а після перевищення температури вище цієї лінії – карбін розплавлюється. При температурі та тиску, що відповідають точці D, настає трифазна рівновага алмазу, карбіну та рідини.

За умови високих температур та низького тиску в області діаграми стану, що лежить нижче лінії GHJJ, в системі відбувається однофазна рівновага газової фази, а на лінії GHJJ – послідовно двофазні рівноваги графіт-газ, карбін-

газ та рідина-газ. Точки Н та І відповідають трифазним рівновагам графіт-карбін-газ та карбін-рідина-газ відповідно.

3.2 Термодинамічна система Fe-C

3.2.1 Компоненти

Компонентами термодинамічної системи Fe-C є атоми заліза та вуглецю.

Залізо як кристалічна речовина є поліморфною. Повний аналіз фазових рівноваг в термодинамічній системі залізо при різних температурах та тисках надано в розділі 3.1.1. Але з урахуванням того, що переважаюча більшість металургійних процесів відбувається при зовнішньому тиску близькому до атмосферного доцільно аналізувати фазові рівноваги та фазові перетворення в залізі саме при такому тиску.

Для цього на рис. 19, а проведемо ізобару при $P=1$ бар і визначимо температури фазових рівноваг поліморфних модифікацій заліза.

Фазові рівноваги $\alpha \leftrightarrow \gamma$ та $\gamma \leftrightarrow \delta$ відбуваються при $910\text{ }^\circ\text{C}$ (точка A_3) та $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (точка A_4) відповідно. Для того, щоб забезпечити фазовий перехід $\alpha \rightarrow \gamma$ або $\gamma \rightarrow \delta$ необхідно дещо перегріти залізо вище вказаних точок відповідних фазових рівноваг. Для фазового переходу в зворотному напрямку залізо необхідно переохолодити нижче цих точок.

Температура фазової рівноваги $\delta \leftrightarrow P$ (рідина) дорівнює $1539\text{ }^\circ\text{C}$. Оскільки для розплавлення заліза необхідний незначний перегрів його над температурою фазової рівноваги $\delta \leftrightarrow P$, то для вирішення практичних задач часто

приймають, що температура плавлення чистого заліза при атмосферному тиску теж дорівнює 1539 °С.

Але коли аналізують процес кристалізації заліза, тобто фазовий перехід $P \leftrightarrow \delta$, завжди зважають на те, що для цього потрібно значне переохолодження рідини (розплаву) і тим більше, чим чистіше по хімічному складу залізо, чим менше об'єм металу і чим більше швидкість охолодження. Так, за даними австралійського металофізика Р.Мондольфо кристалізація хімічно чистого заліза в малих краплях ($V_{\text{охол}} \approx 10^4$ °С/с) відбувається при переохолодженнях розплаву в декілька сотень градусів відносно точки рівноваги $P \leftrightarrow \delta$.

Вуглець в Fe-C сплавах в залежності від умов та складу сплаву може утворювати або графіт, або хімічну сполуку – карбід заліза Fe_3C . При кристалізації в умовах дуже високого тиску та дуже великих швидкостей охолодження в цих сплавах можуть утворюватися мікроскопічні кристали алмазу. При атмосферному тиску та кімнатній температурі термодинамічно стабільною фазою є лише графіт. Це означає, що за умови підвищення рухомості атомів (наприклад, за рахунок підвищення температури) є можливий розпад (дисоціація) нестабільних в тих умовах алмазу та карбіду заліза на графіт (в випадку алмазу) або на графіт та залізну фазу, що є стабільною в умовах реакції.

3.2.2 Основні фази

Основними фазами залізних сплавів є рідкі і тверді розчини атомів домішок в кристалічних ґратках заліза,

графіту та карбідів. В чистих подвійних сплавах Fe-C в якості домішки виступають атоми вуглецю. В сплавах промислової чистоти домішками разом з вуглецем є атоми природних (S, P, O, H, Si) та технологічних компонентів (Cr, Mn, W, V, Si, Al та інші).

Рідкі розчини представляють собою фази з відносно щільною упаковкою атомів заліза, пов'язаних металевим зв'язком. Не сильно перегріті розплави, ймовірно, є мікроскопічно неоднорідними. Приймають, що вони містять мікрогрупування величиною 10^{-7} - 10^{-6} см атомів вуглецю. Таке відхилення від повної атомної змішаності заліза і вуглецю в рідкому стані обумовлене більш сильною взаємодією однойменних атомів (C-C і Fe-Fe), ніж різнойменних (Fe-C), що особливо сильно проявляється в твердому стані. При кімнатній температурі, наприклад, вуглець практично не розчиняється в залізі. Значні перегріви вище за лінію ліквідус забезпечують формування мікроскопічно однорідних рідких розчинів в сплавах на основі заліза з вмістом вуглецю до 2%.

З підвищенням температури розчинність вуглецю в кристалічному залізі збільшується і утворюються тверді розчини. В залежності від поліморфного стану заліза, яке є розчинником, розрізняють α -, γ - і δ -розчини. Твердий розчин вуглецю і інших домішок в α -Fe (δ -Fe), який називають феритом (Φ), характеризується ОЦК граткою. Розрізняють високотемпературний δ -ферит (з максимальною концентрацією вуглецю $\sim 0,1\%$) і низькотемпературний α -ферит (максимальна розчинність вуглецю 0,020 - 0,025 %). Розчин вуглецю і інших домішок в γ -Fe (максимальна

розчинність вуглецю $\sim 2\%$), який називається аустенітом (A), характеризується ГЦК граткою.

У високовуглецевих залізних сплавах ($\sim 4\%$ C) можна отримати і твердий розчин домішок в ε -Fe. Він утворюється, зокрема, при невивірковій кристалізації тонких плівок високовуглецевих залізних сплавів. В цих умовах рідина, яка містить $\sim 4\%$ C , перетворюється у твердий розчин того ж складу, який має ГПУ гратку з параметрами: $a=0,2622$ нм ($2,622$ Å) та $c=0,4312$ нм ($4,312$ Å). При атмосферному тиску ε -розчин є нестабільний: при температурах ізотермічної витримки, що не набагато перевищують 100 °C, він розпадається через десятки хвилин. При кімнатній температурі, коли рухомість атомів загальмована, він зберігається декілька тижнів.

Атоми розчинених елементів можуть займати в кристалічній гратці заліза вузли гратки, міжвузловини і дефектні області (вакансії, дислокації, субграниці та границі зерен). Атоми вуглецю втрачають валентні електрони і іонізуються позитивно. Іони вуглецю завдяки малим розмірам здатні розміщуватись у міжвузловинах. Вони оточують і дефектні ділянки кристалів заліза, розташовуючись у вакантних вузлах, вздовж дислокацій, на субграницях.

Більша розчинність вуглецю в ГЦК, ніж в ОЦК залізі обумовлена більшою величиною міжатомних порожнин в γ -Fe. В α - і δ -Fe число цих порожнин є втричі більшим, але вони майже у півтори рази є менші за величиною і незручні для розміщення іонів вуглецю. Різниця у розчинності вуглецю у γ - і α -модифікаціях заліза використовується при зміцненні залізних сплавів. Якщо поліморфне перетворення $\gamma \leftrightarrow \alpha$ здійснюється за низьких температур бездифузійним шляхом,

утворюється мартенсит – сильно пересичений твердий розчин вуглецю в α -Fe. Він має об'ємноцентровану тетрагональну гратку. Ступінь тетрагональності залежить від вмісту вуглецю в мартенситі: Вона збільшується від 1 до 1,08 при підвищенні концентрації вуглецю від 0 до 1,7 %.

Подібно до вуглецю позиції впровадження у твердих розчинах заліза можуть займати і атоми інших елементів, які характеризуються невеликими розмірами (азот, бор, водень). Метали і більшість металоїдів з великими розмірами атомів займають в кристалічній гратці позиції атомів заліза, тобто утворюють з залізом тверді розчини заміщення.

Тверді розчини вуглецю в залізі характеризуються такими властивостями. Ферит має твердість 80 HB, межу міцності при розриві 250 МПа, межу текучості 120 МПа, відносне подовження до 50% і відносне звуження до 80%. Аустеніт має твердість 170-200 HB і межу міцності при розриві 500-800 МПа. Для нього є характерною більша пластичність і мала схильність до крихкого руйнування. Мартенсит має високу твердість – 550-650 HB, високу межу міцності при розриві – 1400-1800 МПа і схильність до крихкого руйнування. Відомі випадки спонтанного руйнування загартованих на мартенсит деталей в перебігу їх витримки при кімнатній температурі.

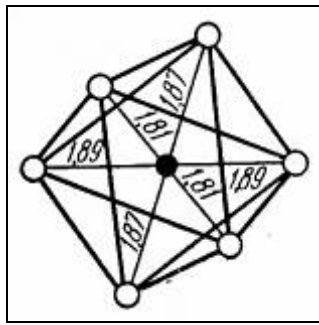
Графіт (Г), що утворюється в залізних сплавах, являє собою майже чистий вуглець. При хімічному аналізі виділених зі сплавів графітних включень часто виявляють залізо, іноді навіть у значній кількості. Проте за даними рентгенографічного вимірювання параметрів кристалічної гратки графіту виходить, що розчинність заліза в графіті є дуже малою. Це протиріччя пояснюється збереженням

частинок залізної матриці сплаву в графітних включеннях при їх вилученні для аналізу. Гратка графіту, як вказувалося раніше, характеризується шаруватим пакуванням атомів (рис. 20, а). Через легку рухливість слабо зв'язаних одного з іншим шарів графіт є найменш міцною фазою залізних сплавів. Якщо ж усунути можливість зісковзування шарів, графіт проявляє себе як дуже міцна фаза. Ця властивість використовується в новітніх технологіях вуглецевих конструкційних матеріалів.

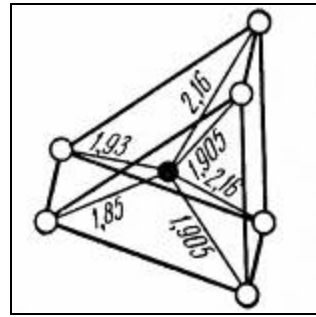
Карбід заліза, який утворився у звичайних промислових залізних сплавах, має 6,67 % (мас) С, його формула Fe_3C і називається він цементит (Ц).

За наявності в Fe-C сплавах легуючих домішок утворюється легований цементит, який містить окрім заліза і вуглецю і інші елементи: $(\text{FeMn})_3\text{C}$; $(\text{FeCr})_3\text{C}$; $(\text{FeW})_3\text{C}$; $(\text{FeCrMn})_3\text{C}$ і інші. В легованих залізних сплавах утворюються і складні леговані карбіди, кристалічна гратка яких відрізняється від цементитної, наприклад $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$; $(\text{FeW})_6\text{C}$; $(\text{FeMo})_6\text{C}$ і карбіди, що не містять заліза (TiC ; VC і інші).

Цементит характеризується орторомбічною граткою. До його елементарної комірки входять 12 атомів заліза і 4 атоми вуглецю. Параметри гратки: $a=0,4514$ нм (4,514 Å), $b=0,5079$ нм (5,079 Å), $c=0,6729$ нм (6,729 Å). Пакування атомів заліза в цементиті характеризується ромбічною симетрією (рис. 21).



а



б

Рисунок 21 – Упаковки атомів в цементиті з октаедричним (а) і призматичним (б) розміщенням атомів вуглецю (цифри вказано відстань між атомами)

Дані про розміщення атомів вуглецю є дискусійними. Можливе розміщення атомів вуглецю в октаедричних і призматичних порах субґратки заліза. Рентгенографічний аналіз не надає однозначної інформації про розміщення атомів легких елементів, до яких відносять вуглець. Більш надійним є нейтроноструктурний аналіз. Він надає дані на користь призматичного варіанту структури цементиту.

Не виключено також, що на особливості розміщення атомів вуглецю в кристалічній ґратці цементиту впливає також і ґене́за цих кристалів. Так якщо цементитні кристали утворюються в результаті кристалізації з розплаву, вони формують плоскі дендрити з шаруватою субструктурою, що може вказувати на призматичний варіант.

При формуванні цементиту в перебігу розпаду пересиченого твердого розчину атомів вуглецю в кристалічній ґратці однієї з поліморфних модифікацій заліза кристали цементиту мають рівноосну округлу форму, яка характерна для габітусу кристалів з більш симетричною кристалічною ґраткою. Пакування атомів вуглецю в

октаедричних порах краще пояснює вказані морфологічні особливості цементиту цієї ґенези.

Зв'язок атомів в цементиті має комплексний характер, ймовірно, ковалентно-металевий. Ковалентний зв'язок утворюється чотирма валентними електронами вуглецю і 3d-електронами чотирьох найближчих атомів заліза. Це узгоджується з геометрією призматичного структурного елементу ґратки цементиту. Згідно рис. 21, на найближчих відстанях від атомів вуглецю розташовані лише чотири атоми заліза. Інші два належать до сусідньої призми, де вони знаходяться на менших відстанях від наступного атому вуглецю і ковалентно зв'язуються з ним. Таким чином, структурний елемент комірки цементиту можна описати як викривлений тетраедр, у вершинах якого знаходяться атоми заліза, що ковалентно зв'язані з ексцентрично розташованими атомами вуглецю. Утворення такого типу алмазоподібної структури виявлено у багатьох сполуках.

Модель призматичного варіанту структури цементиту (2 шари по 9 комірок у кожному) показана на рис. 22, а у вигляді ортогональної проекції на площину (010). З моделі виходить, що цементит повинен мати шарувату структуру, причому шари розмежуються площинами (001). Ковалентний зв'язок локалізується всередині кожного шару призм, а між шарами діє зв'язок з меншою локалізацією електронної щільності.

Вивчення тонкої структури цементиту, що утворився в білому чавуні в перебігу кристалізації розплаву, підтверджує реальність призматичної моделі – рис. 23.

Властивості цементиту підтверджують дану модель. Висока твердість (>70 HRC) і крихкість цементиту є

характерними для проміжних фаз з великою долею ковалентного зв'язку. Комплексний характер зв'язку і шаруватість структури обумовлюють анізотропію властивостей цементиту.

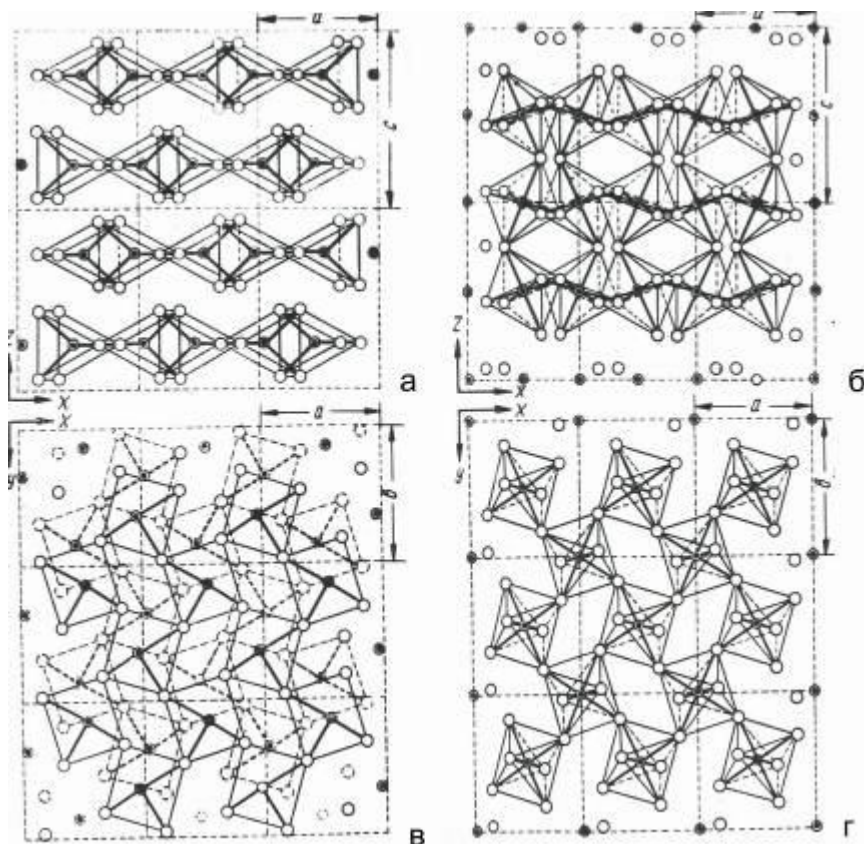


Рисунок 22 – Ортогональна проекція на площини (010) (а, б) та на площину (001) (в,г) просторової ґратки цементиту з октаедричним (а в) і призматичним (б, г) розміщенням атомів вуглецю

Наприклад, коефіцієнти термічного розширення вздовж головних осей α_a і α_b є на порядок меншими за α_c .

Таким чином, шаруваті структури графіту і цементиту є схожими. Обидві фази характеризуються ковалентним зв'язком атомів у середині шарів і металевою провідністю, яка обумовлена колективізацією електронів у міжшарових проміжках. В обох фазах виявляється велика неоднорідність властивостей у напрямках вздовж та поперек шарів, що проявляється при термічному розширенні і при деформації.



Рисунок 23 – Тонка структура кристалу цементиту, яку було отримано електролітичною поліровкою. Горизонтальні штрихи, паралельні площині (001), показують шарову субструктуру кристалу, 800^x

Висока твердість і анізотропія є притаманними і легованому цементиту і іншим карбідним фазам, що також обумовлено великою роллю ковалентного зв'язку.

Окрім розглянутих вище основних фаз (рідкі і тверді розчини, графіт і цементит), промислові залізні сплави містять і інші фази, поява яких обумовлена наявністю

домішок. Часто зустрічаються сульфіди (FeS , MnS), фосфіди (Fe_3P), оксиди заліза і домішок (FeO , MnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2), нітриди (FeN , AlN), хімічні сполуки заліза з легуючими елементами (вольфраміди, молебденіди, силіциди заліза і інші).

3.3 Фазові рівноваги в системі Fe-C

Перший нарис діаграми стану Fe-C сплавів зробив Д.К. Чернов, який знайшов більше ста років тому назад (у 1868 році) в залізних сплавах критичні точки. У подальшому значний внесок у розробку діаграми системи Fe-C здійснили Аустен, Розебоом, Осмонд, Хоу, Вітторф, Геренс і інші.

Діаграми фазових рівноваг в системі Fe-C у їх сучасному вигляді показані на рис. 24. Оскільки високовуглецева фаза може існувати у вигляді графіту (за умови стабільних рівноваг) і цементиту (за умови метастабільних рівноваг) користуються двома діаграмами стану. Одна з них характеризує стабільний, а друга – метастабільний фазовий стан залізобуглецевих сплавів. Інколи для зручності ці діаграми викреслюють у одній системі координат (рис. 24, в).

Інтенсивні термодинамічні параметри (температура та концентрація) однофазних, двохфазних та трифазних рівноваг показані на діаграмах як стабільних, так і метастабільних рівноваг. Проаналізуємо ці рівноваги детальніше.

Однофазні рівноваги за участю одного з твердих (α , γ , δ , ζ) або рідкого розчинів відбуваються на площині. Тут

можна змінювати (в певних інтервалах концентрації та температури) обидва термодинамічні параметри без зміни фазового складу системи. Це означає, що система біваріантна. Області твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій α , γ та δ -Fe прилягають до відповідних відрізків температурних інтервалів лінії чистого заліза. Ширина областей твердих розчинів відповідає розчинності вуглецю в кристалічній ґратці даної поліморфної модифікації заліза. Ця розчинність залежить від двох факторів: температури та типу кристалічної ґратки. Найбільш потужний вплив має останній фактор. Дійсно, якщо порівняти вплив температури на максимальну розчинність вуглецю в ОЦК твердому розчині (α та δ -Fe), то можна виявити, що підвищення температури з 727 до 1494 °С (точки P і J відповідно) збільшують розчинність з 0,025 до 0,16 %, тобто в 7 разів. В той же час зміна типу кристалічної ґратки з ОЦК на ГЦК і підвищення температури з 727 до 1147 °С збільшує максимальну розчинність вуглецю з 0,023 до 2,03 %, тобто майже в 100 разів.

Двофазні рівноваги визначені похилими лініями, тобто лініями граничної розчинності. В низьковуглецевій частині обох діаграм двофазні рівноваги можуть відбуватися за участю двох твердих ($\alpha \leftrightarrow \zeta$, $\alpha \leftrightarrow \gamma$, $\gamma \leftrightarrow \zeta$, $\gamma \leftrightarrow \delta$), або твердого та рідкого розчинів ($\delta \leftrightarrow P$, $\gamma \leftrightarrow P$, $P \leftrightarrow \zeta$, $P \leftrightarrow G$). Для сплаву даного складу двофазна рівновага відбувається в деякому інтервалі температур, причому зі зміною концентрації сплаву границі та ширина цього інтервалу теж з необхідністю змінюються по закону ліній граничної розчинності. В цьому полягає сутність правила фаз Гіббса для двофазної моноваріантної рівноваги.

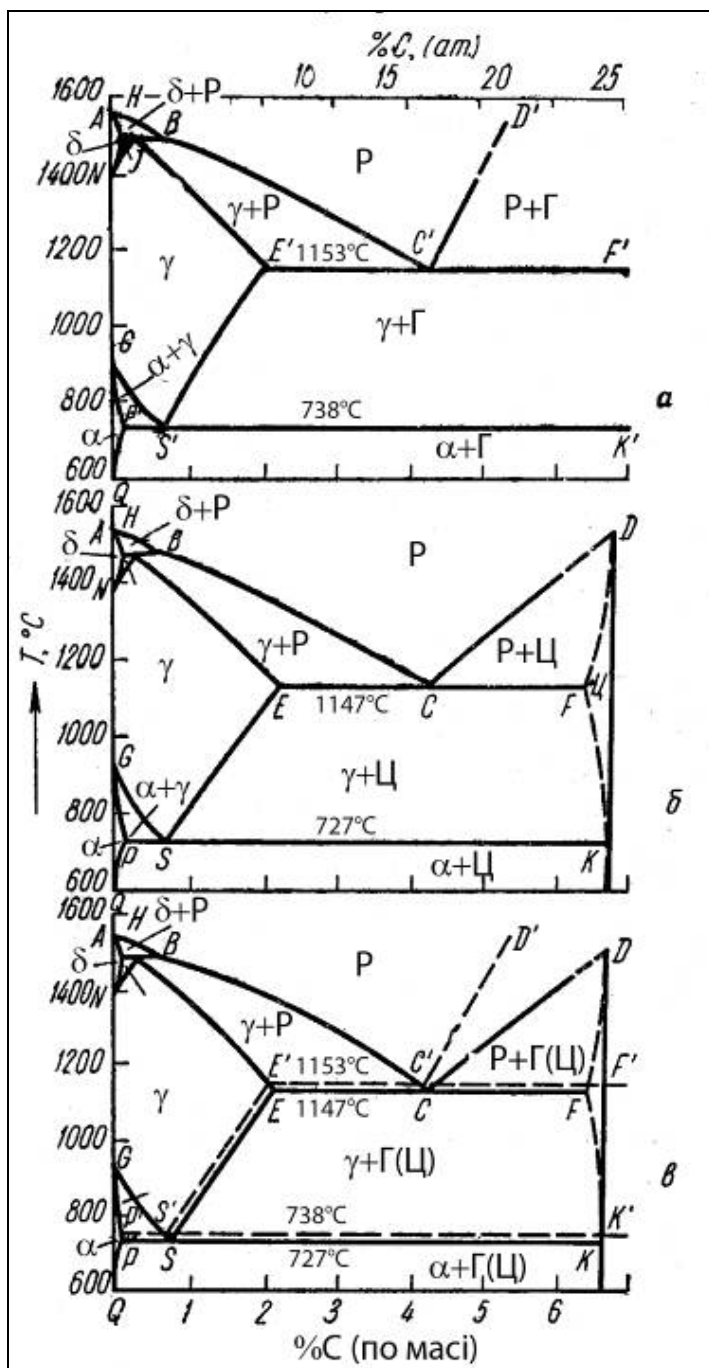


Рисунок 24 – Діаграми стабільних (а) та метастабільних (б) рівноваг системи Fe-C; в – діаграма стану з подвійними лініями

В системі Fe-C можливі і трифазні рівноваги: $\delta_H \leftrightarrow \gamma_J + P_B$ при перитектичній рівновазі (1494°C), $P_C \leftrightarrow \gamma_{E'} + \Gamma$ при стабільній евтектичній рівновазі (1153 °C), $P_C \leftrightarrow \gamma_E + \zeta$ при евтектичній метастабільній рівновазі (1147 °C), $\gamma_S \leftrightarrow \alpha_P + \Gamma$ при стабільній (738°C) і $\gamma_S \leftrightarrow \alpha_P + \zeta$ при метастабільній (727°C) евтектоїдних рівновагах. Координати основних точок обох діаграм стану вказані у таблиці 1.

Таблиця 1 – Координати основних точок діаграм Fe-C

Стабільні рівноваги			Метастабільні рівноваги		
точка	температура, °C	C, %	точка	Температура, °C	C, %
A	1539	0.00	A	1539	0.00
B	1494	0.53	B	1494	0.53
C'	1153	4.26	C	1147	4.30
N	1400	0.00	N	1400	0.00
H	1494	0.08	H	1494	0.08
J	1494	0.16	J	1494	0.16
E'	1153	2.01	E	1147	2.03
G	910	0.00	G	910	0.00
S'	738	0.68	S	727	0.80
P'	738	0.023	P	727	0.025
Q'	20	0.000	Q	20	0.000

Трифазні рівноваги перитектичного, евтектичного та евтектоїдного типів є нонваріантними. Вони характеризуються тим, що температура кожної з них в певному концентраційному інтервалі не залежить від концентрації сплаву.

Точки Кюрі фериту ($A_2=768^\circ\text{C}$) і цементиту ($A_0=210^\circ\text{C}$) на діаграмах не вказані.

В залежності від вмісту вуглецю залізні сплави поділяють на сталі та чавуни. Сплави, що містять вуглецю менше, ніж C_E ($C_{E'}$), називають сталями, а з більш високим вмістом вуглецю – чавунами.

Сталі поділяють на доевтектоїдні, евтектоїдні та заевтектоїдні. Доевтектоїдні сталі містять вуглецю менше, ніж C_S ($C_{S'}$). Концентрація вуглецю в евтектоїдних сталях дорівнює C_S ($C_{S'}$).

Більш високовуглецеві сталі називають заевтетодними. Як правило, сталі знаходяться в метастабільному стані – вони містять високовуглецеву фазу у вигляді цементиту. Якщо вона частково або повністю представлена у вигляді графіту, їх називають графітізованими сталями. Чавуни поділяють на доевтектичні, евтектичні та заевтектичні. В доевтектичних вміст вуглецю коливається в інтервалі C_E-C_C ($C_{E'}-C_{C'}$), в заевтектичних більше, ніж C_C ($C_{C'}$).

В залежності від фазового стану, який створюється при твердінні, чавуни поділяють на білі ($P \rightarrow \gamma + \text{Ц}$), сірі ($P \rightarrow \gamma + \text{Г}$) і половинчасті ($P \rightarrow \gamma + \text{Ц} + \text{Г}$). Іноді в одній відливці зустрічаються усі структурні типи чавуну. Такі чавунні відливки називають відбіленими.

Окрім білих, сірих та половинчастих чавунів розрізняють ще ковкі чавуни. Їх отримують з білих чавунів після термічної обробки, яку називають графітізацією, в результаті якої утворюється графіт.

Наведені діаграми є неповними (до 6,67% С). Вони характеризують фазові рівноваги у хімічно чистих Fe-C

сплавах. Домішки, що містяться в промислових сплавах, взаємодіють з атомами основних компонентів Fe і C і при розчиненні в рідких та твердих розчинах, в цементиті і графіті змінюють умови рівноваги. Найбільш повно ці зміни описуються потрійними і більш складними діаграмами стану.

Домішки поділяють на звичайні – P, S, Mn, Si, H, N, O, і легуючі – Cr, Ni, Al, Cu, Ti, Mo, W, V, і ін. При великій концентрації домішок вони змінюють не тільки параметри фазових рівноваг, але й фазовий склад сплавів за рахунок утворення нових фаз, що містять атоми цих домішок. Їх відносять до розряду легуючих. Сплави, що містять легуючі домішки, називають легованими.

При невеликих концентраціях домішки зміщують координати точок і ліній діаграм Fe-C сплавів.

В таблиці 2 показана зміна положення основних точок діаграми стабільних рівноваг Fe-C сплавів при додаванні 1% деяких елементів.

Таблиця 2 – Зміщення точок діаграми стабільної рівноваги Fe-C при додаванні 1% елементу

Елементи	E'		C'		S'	
	$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta C, \%$	$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta C, \%$	$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta C, \%$
Si	+2,5	-0,11	+4	-0,3	+30	-0,04
P	-180	-0,7	-30	-0,33	+6	+0,1
Mn	-2	+0,03	-2	+0,03	-35	+0,04
Ni	+	-0,09	+4	-0,05	-30	-0,04
Al	+	+0,08	+	-0,22	+10	-0,02
Cu	+	+0,014	+	-0,07		
Cr	-	-0,07	-	0,0	+8	-0,05
S		-0,08		-0,4		

ГЛАВА 4. ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СТАЛЕЙ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ І ОХОЛОДЖЕННІ В ТВЕРДОМУ СТАНІ

Мікроскопічна картина кристалізації залізних сплавів залежить від вмісту вуглецю в розплаві. При твердінні сталей відбуваються однофазна кристалізація твердих розчинів і перитектична реакція. При твердінні чавунів завжди зустрічається евтектичне перетворення. Розглянемо кристалізацію сталей і чавунів з різним вмістом вуглецю.

4.1 Кристалізація сталі

Сплави Fe-C, що містять вуглецю менше, ніж C_B , при температурах, що перевищують лінію АВ, перебувають в однофазній рівновазі, де рівноважною є рідка фаза Р (рис. 25). Після зниження температури до лінії АВ починається двофазна рівновага $P \leftrightarrow \delta$. При подальшому зниженні температури стан двофазної рівноваги зберігається за умови, що рівноважні концентрації змінюються: рідкої фази - по лінії АВ, а твердої – по лінії АН. При цьому не важливо, є чи немає твердої фази в сплаві. Стан рівноваги визначається умовами системи рівнянь (14).

Після переохолодження сплаву на ΔT нижче лінії АВ в рідкій фазі утворюються зародки кристалічної δ -фази. Подальший ріст кристалів δ -фериту може відбуватися як при постійній, тобто незмінній, температурі, так і при її поступовому зменшенні.

Якщо температура переохолодження незмінна, кристалізація припиняється, коли співвідношення рідкої та

кристалічної фаз досягає величини, що визначається співвідношенням відрізків коноди для даної температури.

При поступовому зменшенні температури рівноважна концентрація фаз на межі їх контакту змінюється наступним чином: локальна концентрація рідкої фази на межі з δ -фазою змінюється по лінії АВ, а локальна концентрація кристалічної δ -фази на межі з рідкою фазою змінюється по лінії АН. Згідно з правилом важеля при цьому кількість кристалічної фази збільшується, а рідкої – зменшується.

Кристалізація δ -фериту завершується при невеликих швидкостях охолодження при температурі лінії НВ. Якщо охолодження сплаву досить швидке, рідка фаза може спостерігатися і при менших температурах за рахунок того, що дифузійні процеси не встигають повністю забезпечити дифузійний перерозподіл атомів компонентів між фазами.

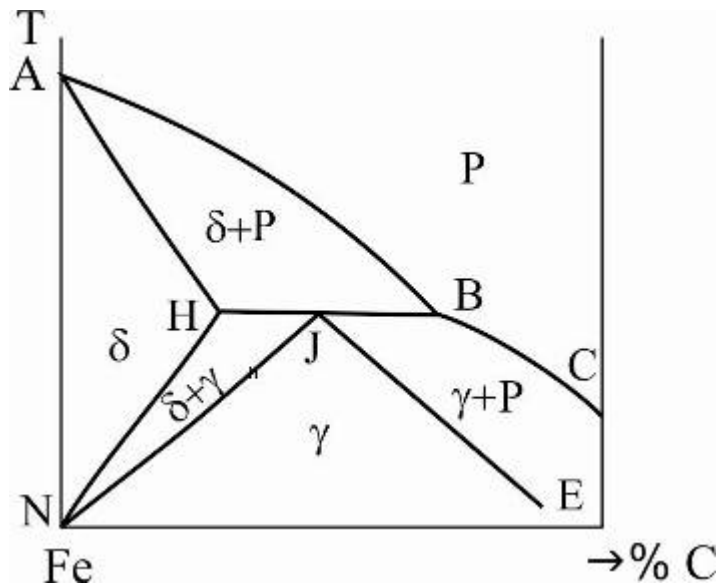


Рисунок 25 – Ділянка діаграми Fe-C з перитектичною рівновагою

Наступний перебіг подій залежить від концентрації сплавів.

Якщо концентрація вуглецю не перевищує C_H , кристалізація в інтервалі від $(T_A - \Delta T)$ до $T_B - \Delta T$ проходить у один етап $P \rightarrow P + \delta \rightarrow \delta$ і сталь після завершення твердіння набуває однофазної структури кристалів δ -фериту.

В сталях з більш високим вмістом вуглецю при охолодженні до лінії HJB кристалізація не завершується і при температурах нижче цієї лінії відбувається перитектичне перетворення $P + \delta \rightarrow \gamma$.

В сталях з концентрацією вуглецю в інтервалі $C_H - C_J$ перитектична кристалізація при температурах, рівних (при повільному охолодженні), або ледь нижчих (при швидкому охолодженні за T_r , приводить до повного твердіння і створення двофазної $\delta + \gamma$ структури. Рівноважна концентрація δ -фериту на межі з аустенітом визначається точкою H, рівноважна концентрація аустеніту на межі з δ -феритом – точкою J.

Сталі з концентрацією в інтервалі $C_J - C_B$, при закінченні перитектичної кристалізації залишаються напіврідкими. При подальшому охолодженні кристалізація аустеніту продовжується. Твердіння завершується тільки при температурах, рівних або дещо нижчих за лінію JE.

Мікроскопічна кінетика перитектичного перетворення на вільній поверхні сплаву Fe-C представлена на рис. 26 у вигляді кінограми.

Спочатку в рідкій фазі (P) зароджуються та ростуть дендритні кристали δ -фериту (див. рис. 26, а). Потім (середній кадр) на поверхні розділу P/δ зароджується та зростає γ -фаза у вигляді обідків, які в перебігу

перитектичного перетворення потовщуються в результаті проростання γ -фази як в рідку, так і в δ -фазу. Кількість рідкої фази зменшується, канали з рідиною звужуються, а рівень рідини понижується (рис. 26, в). На поверхні твердих кристалів з'являється рельєф, обумовлений кристалографічними напрямками щільно упакованих атомних площин.

Необхідно підкреслити, що перитектичне перетворення $P+\delta\rightarrow\gamma$, яке відбувається як результат дифузії атомів компонентів в рідкій та твердій фазах, сильно залежить від швидкості охолодження в температурному інтервалі перетворення.

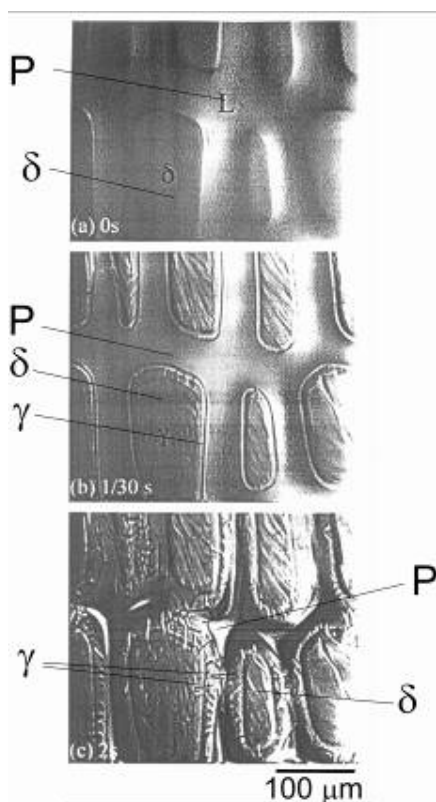
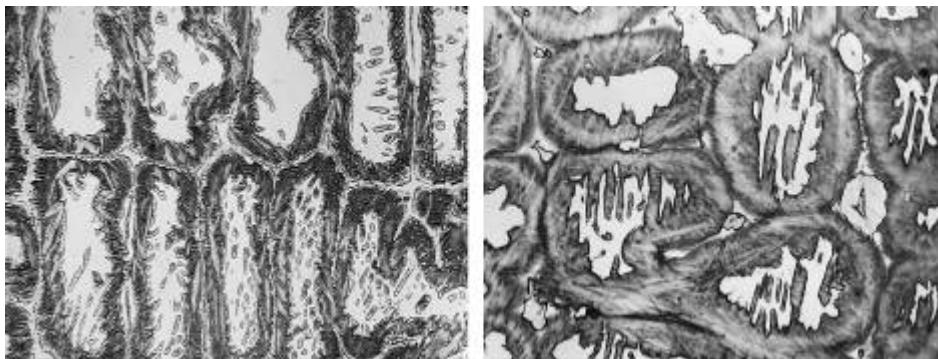


Рисунок 26 – Мікроскопічна кінетика перитектичного перетворення на вільній поверхні сплаву Fe-C. (H.Sibata et al, 2000)

Якщо швидкість охолодження достатньо мала, дифузійні процеси проходять повністю і перитектичне перетворення завершується повністю також. При прискореному охолодженню дифузія не встигає забезпечити фазове перетворення і при температурі нижче кінця перитектичного перетворення можна спостерігати поряд зі стабільними кристалами аустеніту і деяку кількість залишкових кристалів δ -фериту (рис. 27), які є нестабільними для низьких температур.

Особливо легко δ -ферит зберігається в легованій сталі, в якій кінетика перитектичної кристалізації пов'язана з перерозподілом не тільки вуглецю, а й легуючих елементів, що неоднаково розчиняються у фериті і аустеніті.



а

б

Рисунок 27 – Мікроструктура сталі після перитектичного перетворення з великою (а) та малою (б) кількістю залишкового нестабільного δ -фериту (світлі області). Залишки δ -фериту розташовані в середині темно-сірих зерен аустеніту. х300. (А.И.Яценко та співроб.)

Якщо аустенітна фаза утворює суцільну оболонку на поверхні розділу з δ -феритом і при цьому δ -ферит повністю ізольований від рідкої фази, можливе утворення

перитектичних тріщин в кожному зерні аустеніту. Це явище обумовлене ущільненням металу при фазовому перетворенні δ -фериту з координаційним числом 8 в аустеніт з координаційним числом 12. Оскільки перетворення з ущільненням пакування атомів йде від поверхні зерна δ -фериту до його центру, в середині зерна утворюється дефіцит атомів заліза, що призводить до виникнення пустої порожнини. Її поверхня окислюється розчиненим киснем і не заварюється при подальшій обробці тиском. Тому такий розжарений зливочок в перебігу кування або при прокатці може розвалитися на дрібні шматочки.

Сталь зі складом C_J при закінченні перитектичної кристалізації складається з одних кристалів аустеніту.

Якщо концентрація вуглецю в сталі перевищує C_B , кристалізація починається з утворення зародків аустеніту. Виникають вони при переохолодженні рідкої сталі нижче лінії BC. При охолодженні нижче температур, що відповідають лінії JE, сталь набуває однофазної структури аустеніту.

Кристали δ -фериту і аустеніту зростають у вигляді дендритів. Вміст вуглецю в них у ході твердіння збільшується. В залежності від швидкості охолодження може виникнути дендритна ліквіація (див. розділ 3.2).

Усунення дендритної ліквіації (гомогенізація) для чистих залізовуглецевих сплавів не пов'язано з великими труднощами, оскільки атоми вуглецю дифундують між вузлами кристалічної ґратки заліза з великою швидкістю. Якщо ж сплави містять інші домішки, гомогенізація твердих розчинів уповільнюється. У складному сплаві неоднорідність твердого розчину, що викликана нерівномірним розподілом легуючих і звичайних домішок, спричиняє нерівномірний

розподіл вуглецю. Повна гомогенізація таких неоднорідних розчинів є можлива лише за умови усунення ліквації малорухливих атомів легуючих елементів, що відбувається повільно і вимагає тривалої високотемпературної витримки.

За схильністю до дендритної ліквації домішки можна розташувати у наступний убутний ряд: S, P, B, C, W, As, V, Ti, Mo, Al, Cr, Mn, Co, Ni.

Особливо сильно ліквують сірка і фосфор, які знижують температуру кристалізації розплаву. Накопичуються вони в основному у міжгілкових просторах і на границях дендритів і можуть утворювати спеціальні фази – сульфіди та фосфіди, що є хімічними сполуками їх з залізом. Кристали цих фаз, або евтектики на їх основ, погіршують механічні властивості сталі, а тому їх присутність є небажаною.

4.2. Формування структур в доевтектоїдних сталях при повільному охолодженні після кристалізації

Фазові перетворення і структура доевтектоїдних сталей досліджена в роботах відомих вчених-металознавців: А.П. Гуляєва, Р.О. Ентіна, В.К. Садовського, К.П. Буніна та їх учнів, які встановили, що в результаті кристалізації і $\delta \rightarrow \gamma$ перекристалізації структура сталі стає однофазною – аустенітною.

При подальшому охолодженні структура змінюється.

4.2.1 Поліморфне перетворення в доевтектоїдних сталях

В доевтектоїдних сталях (до 0,77 %C) при переохолодженні до температур, нижчих за лінію GS (рисунок 28), відбувається поліморфне перетворення аустеніту на ферит.

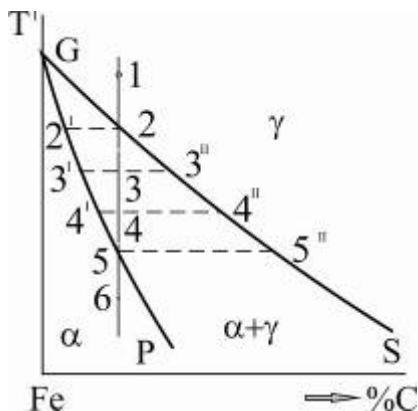


Рисунок 28 – До аналізу поліморфного перетворення

При температурі $T=T_1$ сплав перебуває в рівноважному однофазному стані. Тут стабільна аустенітна фаза. При температурі $T=T_2$ фаза має незмінну концентрацію $c_2=c_1$.

При температурі $T=T_2$ двофазна рівновага $\gamma \leftrightarrow \tilde{\alpha}$

При температурі $T=T_3$ починається перетворення переохолодженого аустеніту складу $c_3=c_1$ по реакції $\gamma \rightarrow \tilde{\alpha}$

Перекристалізація починається з появи в аустеніті зародків α -фериту (рис. 34, б). Поява таких ділянок є найбільш ймовірною біля дефектів кристалічної будови аустеніту, особливо на границях зерен. Там у першу чергу і з'являються зародки фериту.

Процес виділення фериту супроводжується не тільки перебудовою кристалічної ґратки, а й перерозподілом

вуглецю, розчинність якого у фериті є набагато меншою, ніж в аустеніті. Тому в ділянках фериту, що зароджується на межі з аустенітом, концентрація вуглецю дорівнює c_3^I і є меншою, ніж вихідна. З іншого боку концентрація вуглецю на межі аустеніту з феритом (c_3^{II}) є більшою, ніж вихідна. Тому виникає дифузійний потік атомів вуглецю всередині аустенітного зерна від межі з феритом до середини зерна. При збагаченні аустеніту вуглецем до концентрації c_3^{II} (рисунки 28 і 29) перекристалізація припиняється і встановлюється рівновага аустеніту складу C_3^{II} з феритом складу C_3^I (рисунок 29).

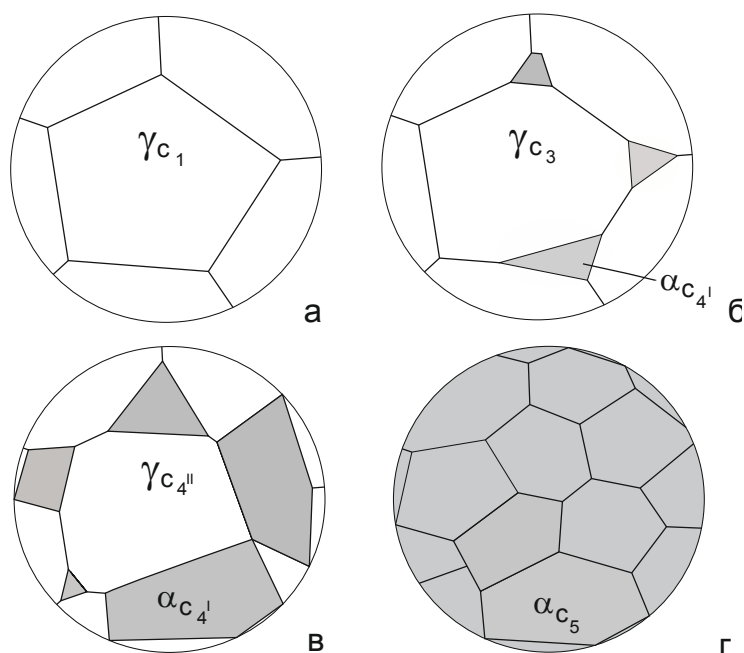


Рисунок 29 – Схема процесу перекристалізації аустеніту на ферит

Якщо охолодити сталь до $T=T_4$, то аустеніт знову стає пересиченим залізом і виділення фериту продовжується. Концентрація вуглецю в аустеніті зростає, стійкість його

підвищується і встановлюється рівновага (при $T=T_4$ склад аустеніту c_4^I , фериту – c_4^{II} , див. рис. 28).

При температурі T_5 фазове перетворення завершується і сталь стає однофазною зі структурою α -фериту.

При подальшому охолодженні до температури $T=T_6>T_P$ фазовий склад сталі не змінюється і концентрація α -фериту дорівнює концентрації сталі.

В сталях, які містять до 0,02% С, при температурі $T=T_5$ аустеніт повністю перетворюється на ферит. Такі сталі називають технічним залізом (рис. 29, г).

При подальшому охолодженні сталей розчинність вуглецю у фериті зменшується у відповідності з лініями PQ і P'Q'.

В залежності від швидкості охолодження з фериту виділяється надлишковий графіт (при дуже повільному охолодженні), або надлишковий цементит (при прискореному охолодженні).

Оскільки розчинність вуглецю у фериті є малою, кількість графіту та цементиту, що виділилися (їх називають третинними) є невеликою. Якщо в структурі вже є графіт або цементит, виділення третинного цементиту і графіту відбувається, як правило, на їх поверхні і загальна структура змінюється мало.

Велике значення має виділення третинного графіту і цементиту в технічному залізі. Розглянемо докладніше ці процеси (рисунок 30). Якщо пересичення твердого розчину вуглецем є невеликим (фігуративні точки, що характеризують температуру та концентрацію даного сплаву, знаходяться лівіше від лінії PQ), то можливим є виділення тільки графіту.

Виділення цементиту є термодинамічно можливим тільки тоді, коли фігуративні точки, розташовуються правіше від лінії PQ.

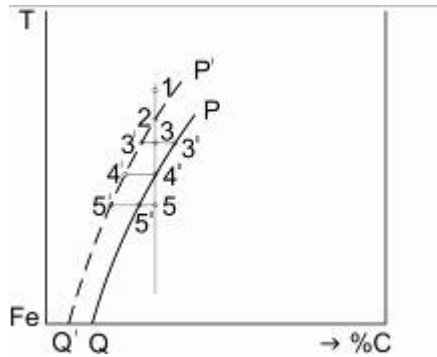


Рисунок 30 – Виділення третинного графіту і цементиту в технічному залізі

При виділенні графіту проблема масопереносу є набагато більшою, ніж при виділенні цементиту, тому що для дифузії вуглецю до місць виділення необхідно відвести з цих місць атоми заліза. Дифузія атомів заліза проходить повільно. Тому саме ця ланка визначає швидкість процесу виділення графіту (таку ланку часто називають «вузькою»). Ці труднощі є незначними при виділенні цементиту, і воно відбувається набагато швидше, ніж виділення графіту.

Істотне значення мають труднощі зародження графіту. Досвід і розрахунок показують, що зародження графіту у бездефектній кристалічній ґратці фериту є практично неможливим. Точкові, лінійні і двовимірні дефекти кристалічної будови полегшують зародження графіту, але виявляються малоефективними. Зародження графіту відбувається найчастіше в об'ємних мікродефектах

кристалічної будови – мікропорах та мікротріщинах, наявність яких усуває вказані вище труднощі.

При $T=T_3$ пересичення твердого розчину вуглецем $\Delta C = C_3 - C_{3'}$ приведе до зародження і росту тільки включень графіту (рисунок 31).

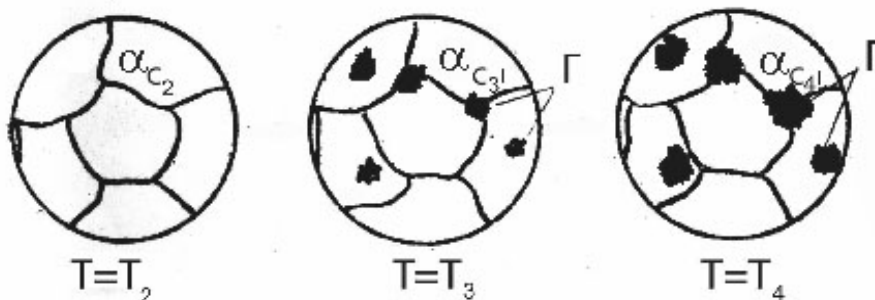


Рисунок 31 – Зародженні і ріст включень графіту

Графіт, як правило, виділяється у вигляді нечисленних компактних включень. Ферит збіднюється вуглецем і набуває рівноважного складу C_6 . При подальшому охолодженні до $T=T_4$ ферит знову пересичується вуглецем і виділення третинного графіту продовжується. Після зняття пересичення ріст графіту припиняється. При подальшому охолодженні структура не змінюється.

В системі Fe-C (метастабільна рівновага) надлишковою фазою, що виділяється при пересиченні фериту вуглецем, є третинний цементит. Двофазна рівновага $\alpha \leftrightarrow \zeta$, за якої ферит розчиняє максимальну кількість вуглецю, відбувається при температурі T_4 (рисунок 30, а).

При переохолодженні сталі відносно температури двофазної рівноваги до $T=T_5$ ферит пересичується вуглецем і

система переходить в нерівноважний стан. Пересичення фериту зменшується, коли виділяється надлишковий вуглець у вигляді третинного цементиту.

На відміну від графіту при зародженні третинного цементиту ефективними є усі дефекти кристалічної будови, особливо міжзеренні границі, тому при достатньому пересиченні фериту вуглецем третинний цементит легко зароджується і зростає на міжзеренних границях, особливо на стиках декількох зерен (рисунок 32, б). Максимальна доля третинного цементиту і графіту в структурі є невеликою і складає приблизно 0,3%.

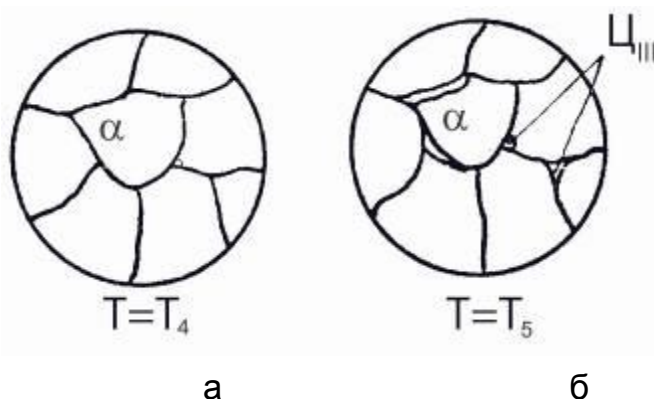


Рисунок 32– Зародження і ріст цементиту на міжзеренних границях

В процесі формування структури доевтектоїдних сталей відбувається евтектоїдне перетворення аустеніту. Після виділення надлишкового фериту аустеніт набуває евтектоїдного складу S (рисунок 37). При його переохолодженні до температур, нижчих за лінію PSK (нижче за точку A_1), аустеніт пересичується вуглецем і надається можливість для виділення графіту і цементиту.

фаз: α -фериту і графіту. Спочатку з'являється одна з них. Це відбувається, як правило, в ділянках з дефектами кристалічної структури - на границях зерен, на дефектах упаковки, біля неметалічних включень, тріщин, скопичень дислокацій, вакансій. Виділення фериту складу c_1'' (рис. 33) приведе до локального збагачення аустеніту вуглецем на границі з феритом до складу c_1 і до полегшення зародження графіту на границі α/γ . Після появи двох нових фаз розпад аустеніту відбувається шляхом перерозподілу вуглецю у твердих розчинах – рисунок 34. В умовах, коли $c_1'' > c_1''$ виникає концентраційний градієнт вуглецю в аустенітних зернах. Для його зменшення виникає дифузійний струм – атоми вуглецю спрямовуються до границі γ/Γ , а атоми заліза – до границі γ/α . Ці два дифузійні струми спричиняють пересичення аустеніту: вуглецем – на межі з графітом та залізом – на межі з α -феритом.

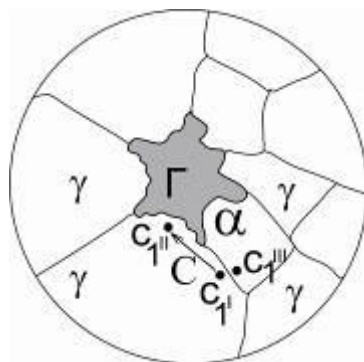


Рисунок 34 - Локальні концентрації фаз на міжфазних границях та локальний дифузійний потік атомів вуглецю як рушійна сила росту кристалів графіту

Через деякий час включення графіту, як правило, виявляється з усіх боків оточеним феритом ізольованим від материнської фази – аустеніту. У подальшому ріст графіту

проходить без прямого контакту з аустенітом – вуглець до нього підводиться через феритну оболонку. Такий хід евтектоїдного перетворення називають абнормальним. Якщо швидкість охолодження (переохолодження) не збільшується, такий механізм діє до повного зникнення аустеніту. Кінцева структура сталі буде складатися з включень графіту розгалуженої форми і фериту (рисунок 35).

Якщо сплав переохолодити нижче за лінію РК, то у цьому випадку утворення графіту унеможливлується. Кінетично більш вигідним процесом росту цементиту.

Перетворення починається з зародження однієї з фаз: фериту або цементиту. У будь-якому випадку зародження однієї з фаз полегшує

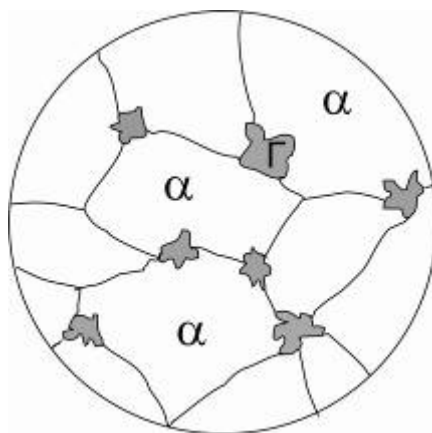


Рисунок 35 – Схема кінцевої структури сталі при абнормальному ході евтектоїдного перетворення

зародження іншої по сусідству з нею. Тому спочатку нові фази виявляються у контакті одна з одною і з аустенітом. Якщо переохолодження (швидкість охолодження) є малим, то перетворення має абнормальний характер – включення цементиту обволікаються феритом. Кінцева структура

повільно охолодженої сталі складається з зерен цементиту і феритної матриці (рисунок 36).

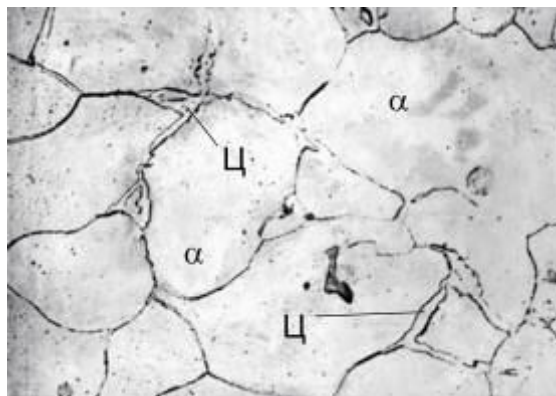
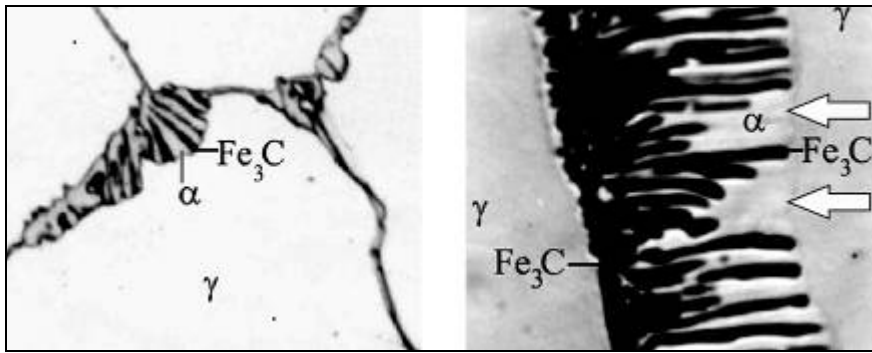


Рисунок 36 – Мікроструктура повільно охолодженої сталі, 400^x

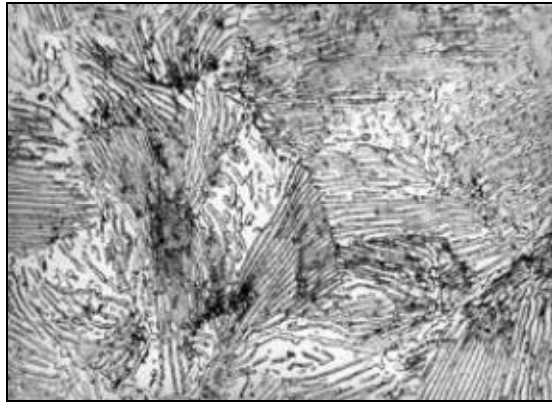
За умови прискореного охолодження розпад має нормальний характер. Вже на ранньому етапі (рисунок 37, а, б) формується двофазний пакет, який складається з пластин фериту і цементиту, що перемежаються. Ця структурна складова отримала спеціальну назву «перліт» внаслідок веселкового перламутрового забарвлення полірованої травленої поверхні евтектоїдної сталі.

Кооперативний ріст двофазного перлітного пакету починається від міжзеренних границь, де щільність дефектів кристалічної структури найбільша, та де швидкість дифузії атомів вуглецю та інших компонентів максимальна. Частіше всього це може відбуватися на тонких пластинах цементиту, що зародилися на границях зерен аустеніту. Прискорене охолодження сталі приводить до поступового зменшення зерен материнської аустенітної фази і кінцева структура буде складатися з колоній перліту.



а

б



в

Рисунок 37 – Початок евтектоїдного перетворення (а - 300^x, б – 5000^x. Е.Н.Погребний) та кінцева структура сталі (в – 1000^x) при нормальному (кооперативному) рості евтектоїдного пакету

Зміна швидкості охолодження сталі в інтервалі температур евтектоїдного перетворення ефективно впливає на важливі геометричні характеристики мікроструктури перліту, а разом з тим на рівень механічних властивостей сталі.

В узагальненому вигляді залежності механічних властивостей від геометричних характеристик подаються рівнянням Холла-Петча:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (22)$$

де:

σ_y - міцнісна характеристика сплаву з даним розмірним параметром мікроструктури, наприклад, межа міцності, межа плинності, твердість, тріщиностійкість;

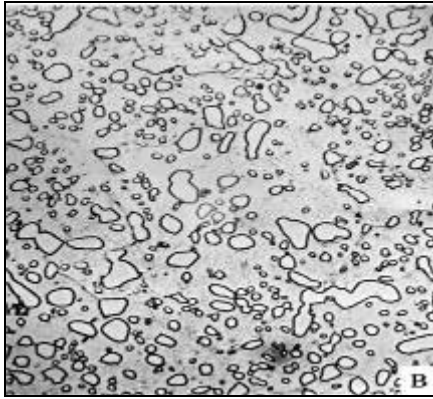
d – характерний розмірний параметр мікроструктури евтектоїду, наприклад, розмір евтектоїдної колонії, міжпластинна (або міжзеренна – для зернистого евтектоїду) відстань;

k_y – константа Холла-Петча.

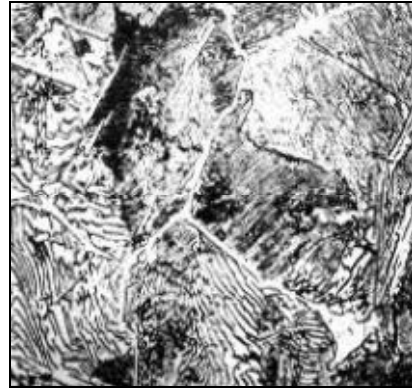
В той же час співвідношення між товщинами феритної і цементитної пластин практично не змінюється і дорівнює 7-8.

За умови проміжних швидкостей охолодження (при середньому переохолодженні) розпад аустеніту проходить спочатку за абнормальним, а потім за нормальним механізмом: після утворення феритної оболонки навколо цементиту формуються евтектоїдні колонії перлиту, які і займають увесь об'єм, що залишився (рисунок 38). В доевтектоїдних сталях евтектоїдний розпад аустеніту відбувається за умови наявності надлишкового фериту, що попередньо виділився (рисунок 40, а).

В низьковуглецевих доевтектоїдних сталях після виділення надлишкового фериту залишається небагато аустеніту евтектоїдного складу. За цих умов на границі γ/α аустеніт виявляється пересиченим залізом на величину $c_1'' - c_s$ а на границі $\gamma/\text{Ц}$ – вуглецем на величину $c_s - c_1''$.



а



б

Рисунок 38 – Кінцева структура сталі, що утворилася при абнормальному (а, 600^x) та нормальному (б, 400^x) ході евтектоїдного перетворення

Тому термодинамічно можливим виявляється розпад аустеніту одночасно на дві фази – ферит і цементит. Але оскільки об'ємна частка аустеніту в сталі заданого на рис. 39 складу дуже мала, то евтектоїдний розпад аустеніту при $T=T_1$, як правило, відбувається без утворення перліту (рисунок 40, б). Евтектоїдний ферит складу c_1 виділяється на надлишковому, а евтектоїдний цементит на міжфазній γ/α поверхні.

Якщо при цьому зберігається контакт між трьома фазами, то евтектоїдне перетворення завершується без повторного зародження цементиту і структура сталі буде складатися з феритної матриці і включень цементиту (рис. 40, в). У цьому випадку доевтектоїдну сталь структурно важко відрізнити від технічного заліза, що містить третинний цементит (рис. 40, г).

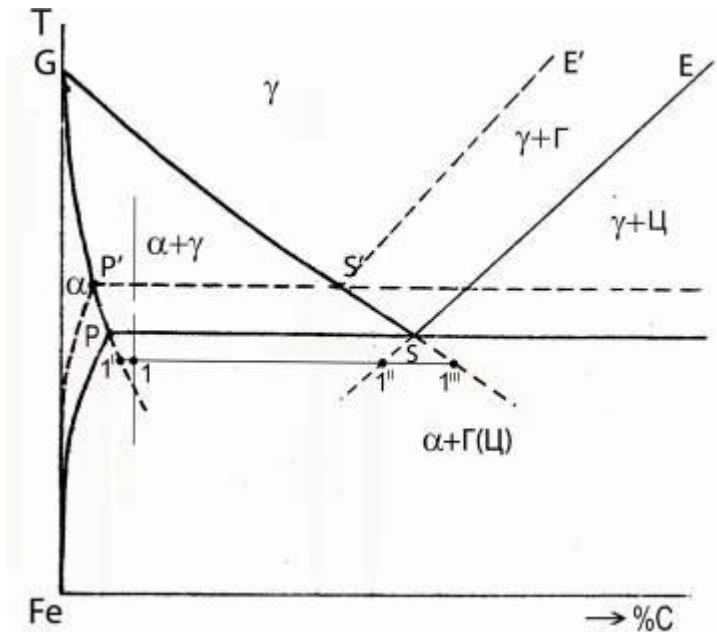
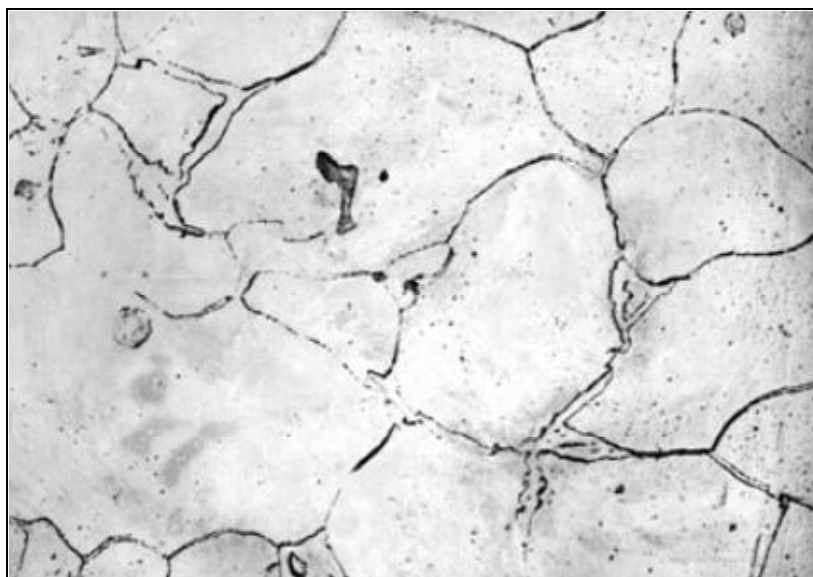
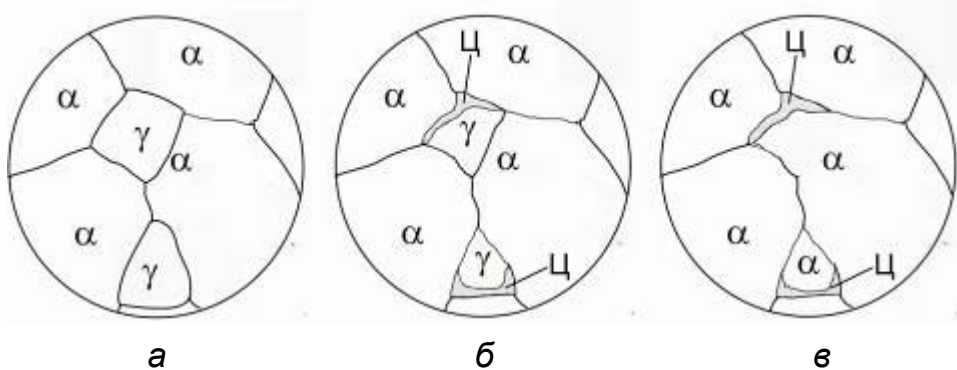


Рисунок 39 - До аналізу евтектоїдного перетворення аустеніту в доевтектоїдній сталі

У високовуглецевих доевтектоїдних сталях, склад яких наближається до складу евтектоїдних, перлітне перетворення аустеніту є можливим без попереднього виділення надлишкового фериту. Так, за умов $T > T_s$ (рисунок 41) структура сталі буде складатися із зерен аустеніту. За умови прискороного охолодження до T_1 виділення надлишкового фериту гальмується і аустеніт пересичується залізом (на границі з феритом, пересичення $\Delta Fe = C_{1''} - C_s$) і вуглецем (на границі з цементитом, пересичення вуглецем $\Delta C = C_{1''} - C_s$).



г

Рисунок 40 – Схема розпаду аустеніту на Ф+Ц (а-в) та мікроструктура доєвтектоїдної сталі (г)

З'являється термодинамічний стимул для одночасного і сумісного виділення з аустеніту фериту і цементиту. При цьому формуються структури, що є морфологічно подібними до перлітних, але з більшою долею фериту, ніж у перліті евтектоїдних сталей. Такі структури називають квазіевтектоїдними.

Проаналізуємо вплив концентрації вуглецю на мікроструктуру доєвтектоїдних сталей.

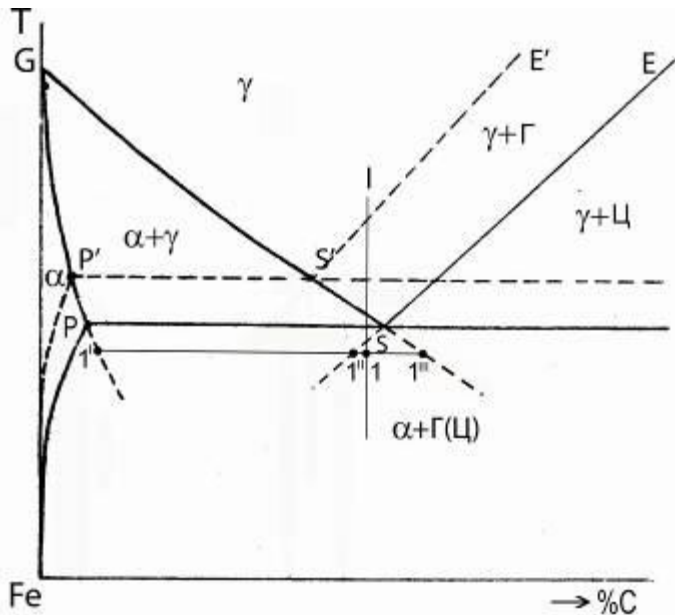


Рисунок 41 – Ділянка діаграми Fe-C з евтектоїдним перетворенням у високовуглецевій доевтектоїдній сталі

У високовуглецевих доевтектоїдних сталях зерна структурно вільного фериту зароджуються та зростають вздовж границь зерен аустеніту.

В залежності від вмісту вуглецю структура доевтектоїдних сталей за умови нормального перетворення складається з надлишкового фериту і перліту. При цьому доля перліту в структурі сталі визначається за допомогою правила важеля. Так для сталі складу I (рисунок 42) відношення частки перліту до частки фериту є пропорційним до відношення відрізків коноди PS.

$$\alpha + \text{Ц} / \alpha = P1 / 1S,$$

тобто при збільшенні вмісту вуглецю частка перліту збільшується від 0 до 100 % (рисунок 43).

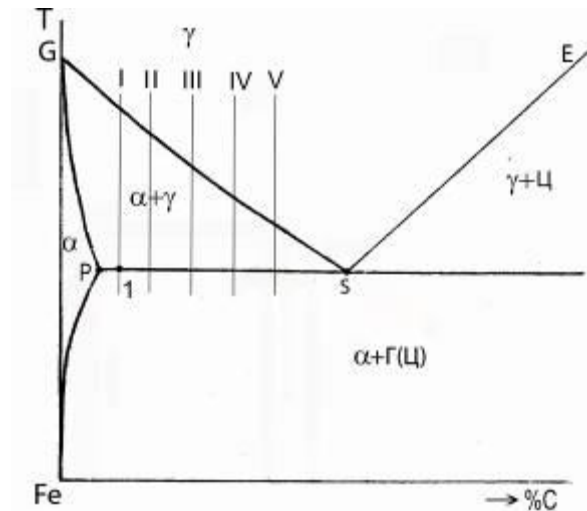
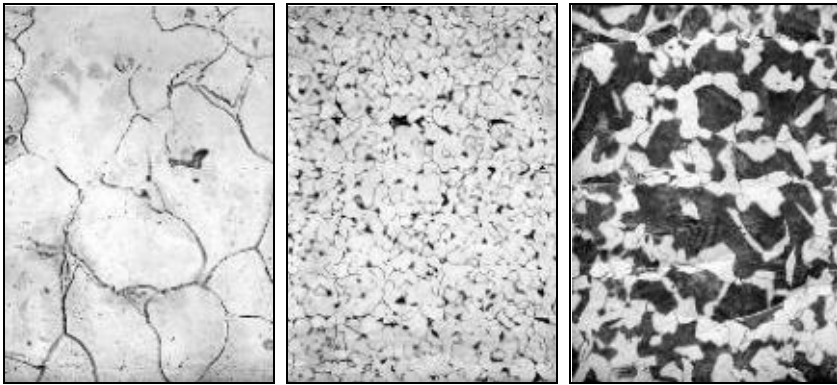


Рисунок 42 – Розміщення на діаграмі стану Fe-C сплавів з різним вмістом вуглецю

При зменшенні вмісту вуглецю доля фериту збільшується, а доля перліту зменшується (рис. 43). Структура набуває вигляду феритної матриці з острівцями перліту.

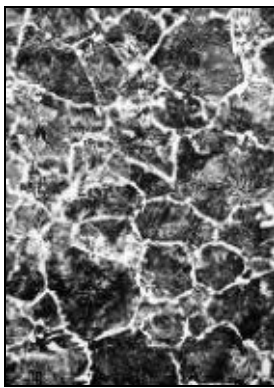
Ферит може виділятися не тільки у вигляді сітки і рівноосних зерен. Якщо вихідні зерна аустеніту є достатньо великими, а швидкість охолодження є підвищеною зерна фериту можуть формуватися не тільки як рівно вісні зерна, а й і у вигляді пластин, які закономірно розташовуються в напрямках найщільнішого пакування атомів в гратці аустеніту. Така структура називається відманштедтовою.



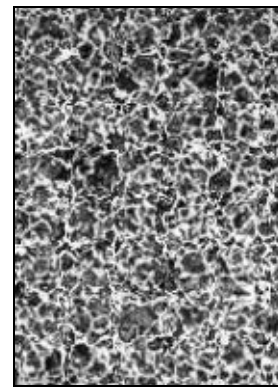
а

б

в



г



д

Рисунок 43 – Кінцеві мікроструктури доевтектоїдних сталей з вмістом вуглецю (див. рисунком 42) а-I, б-II, в-III. Г-IV, д-V (100^x)

Третинний цементит в доевтектоїдних сталях не утворює самостійних включень, а відкладається на евтектоїдному цементиті, що вже присутній. Тому структурні зміни, що обумовлені виділенням третинного цементиту, тут є мало помітними.

Промислові сталі, як правило, не мають в структурі графіту. Присутність включень графіту є, як правило, небажаною, оскільки вони знижують механічні властивості сталі, сприяють зародженню і розвитку тріщин. Можливість

розглянутих вище процесів виділення графіту слід враховувати для того, щоб передбачити способи їх запобігання як при виготовленні, так і при експлуатації сталевих виробів.

У деяких випадках, однак, в промисловості використовуються і сталі, що містять графіт (їх називають графітізованими). Такі сталі використовуються як антифрикційні матеріали.

4.2.3 Використання доєвтектоїдних сталей

Використання доєвтектоїдних сталей, що містять цементит, залежить від концентрації в них вуглецю. Технічне залізо (до 0,02% С) використовують в електротехнічній промисловості як магнітом'який матеріал, що має малі втрати при перемагнічуванні. Сталі, що містять до 0,1% С, широко використовуються для виготовлення тонкого листу. Сталі з вмістом вуглецю 0,1-0,3% використовують як будівельні.

Механічні властивості доєвтектоїдних сталей (твердість, міцність, в'язкість, пластичність) сильно залежать від вмісту в них вуглецю: з підвищенням концентрації вуглецю твердість НВ та межа міцності σ_B зростають, а характеристики, що визначають пластичні властивості сталі (відносне звуження шийки зразка ψ , відносне подовження при розриві δ) знижуються (рисунок 44). Це обумовлено збільшенням в структурі частки цементиту, який є значно більш твердим, ніж ферит і відіграє роль зміцнюючої фази (твердість фериту 100 НВ, твердість цементиту – 600 НВ).

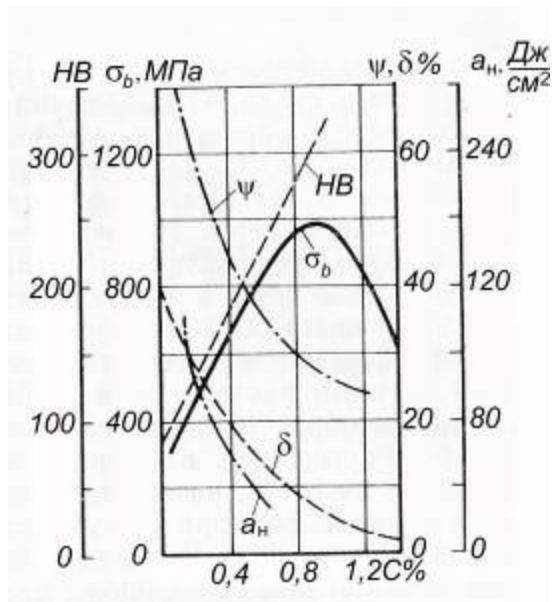


Рисунок 44 – Вплив вмісту вуглецю на механічні властивості сталей

Низьковуглецеві сталі, що містять багато фериту, мають високу в'язкість і пластичність при порівняно низькій твердості і міцності. Для виготовлення виробів з таких сталей (тонкий лист, проволока, гнучий профіль, різні метизи і т. ін.) часто використовують холодну пластичну деформацію.

Низьковуглецева доєвтектоїдна сталь використовується також для виготовлення виробів з наступною зміцнюючою поверхневою хіміко-термічної обробкою. Ці вироби мають в'язку серцевину і високу поверхневу твердість та зносостійкість.

Середньовуглецева доєвтектоїдна сталь (0,4-0,5% C) є найбільш розповсюдженою як конструкційний матеріал для складно навантажених деталей механізмів і машин.

Цим сталям, особливо після термічної обробки, характерно поєднання міцності і в'язкості, що надає їм конструктивної надійності, тобто спроможності тривалий час

протистояти різноманітним статичним і динамічним навантаженням.

Високовуглецеві доевтектоїдні сталі (0,6-0,8% С) мають більшу пружність, зносостійкість і використовуються для виробництва залізничних рельсів, пружин, ресор, торсійних валів і ін. Частіше усього такі сталі використовують після термічної обробки. З цих сталей виготовляють також проволоку для виробництва канатів. Таким чином, доевтектоїдні сталі використовують, в основному, як конструкційний матеріал найрізноманітнішого призначення.

Сталі, що за складом наближаються до евтектоїдних, використовуються для виготовлення мало навантаженого інструменту – штампів і прес-форм для полімерів, інструменту для обробки дерева, м'яких кольорових металів і т. ін.

4.3 Формування структур заевтектоїдних сталей

При охолодженні закристалізованих заевтектоїдних сталей ($C > 0,765\%$) у першу чергу відбуваються фазові перетворення, що викликані пересиченням аустеніту вуглецем – виділення графіту і цементиту. Закономірності виділення третинного графіту і цементиту з α -твердого розчину вже розглядалися. Графіт і цементит, що виділяються з пересиченого вуглецем аустеніту, називають вторинними.

Розглянемо детальніше це фазове перетворення – рисунок 45.

При $T = T_1$ сплав має структуру аустеніту.

температури до $T < T_S$ нестабільний за цих температур аустеніт перетворюється на ферит.

Виділення вторинного графіту (рисунок 46 - 47) вимагає малих швидкостей охолодження, які реалізуються при спеціальних обробках, що призначені для отримання заевтектоїдних графітізованих сталей для деяких видів штампів і підшипників. У звичайних сталях присутність графіту є небажаною.

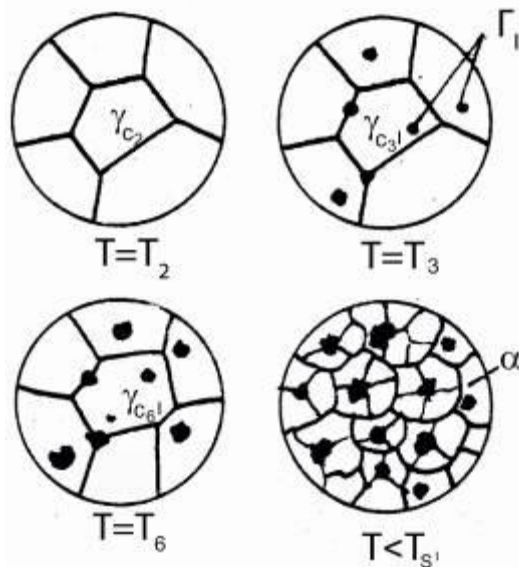


Рисунок 46 – Виділення вторинного графіту за умови малих швидкостей охолодження

За умови великого пересичення, коли точки, що визначають склад аустеніту, знаходяться правіше від лінії ES, можливим є виділення і графіту, і цементиту. Так само, як і третинний, вторинний цементит виділяється швидше за вторинний графіт. Тому при достатньо великому пересиченні твердого розчину вуглецем відбувається виділення

цементиту. Це, як правило, реалізується в промислових сталях.

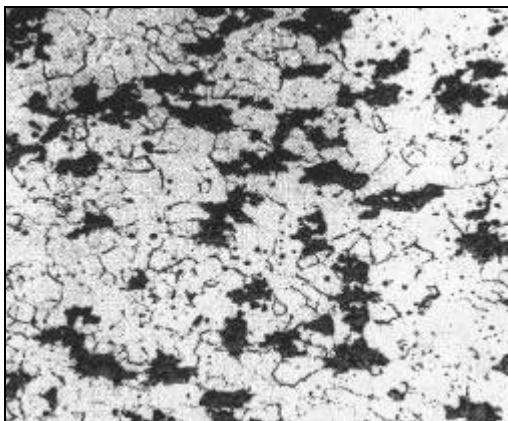


Рисунок 47 – Вторинний графіт в графітизованій сталі (100^x)(К.П. Бунін)

Заевтектоїдна сталь (рис. 45) складу C_1 при $T=T_1$ має структуру аустеніту. Якщо її охолодити до $T=T_5$, то виникнуть умови для двофазної рівноваги $\gamma \leftrightarrow \text{Ц}$. При подальшому охолодженні до T_6 аустеніт пересичується вуглецем на величину $c_6 - c_6^*$. Це пересичення є достатнім для виділення і графіту, і цементиту. Але кінетично більш вигідним є утворення кристалів цементиту, що і спостерігається на практиці.

У звичайних заевтектоїдних сталях швидкість охолодження при їх твердінні, термообробці, куванні і т. ін. є недостатньо низькою для виділення графіту. У цьому випадку при охолодженні від $T=T_1$ до $T=T_6$ з'являється термодинамічний стимул для виділення цементиту. Вторинний цементит зароджується і росте по границям зерен аустеніту, утворюючи оболонку (рисунки 48, 49).

За умови прискореного охолодження вторинний цементит може рости і у вигляді відманштеттових пластин.

Аустеніт збіднюється вуглецем, склад його змінюється приблизно по лінії ES. Охолодження до температур, нижчих за лінію PSK, створює умови для евтектоїдного розпаду аустеніту на ферит і цементит. Після нормального евтектоїдного розпаду мікроструктура заевтектоїдної сталі буде складатися з перлітної матриці з приграничною цементитною сіткою.

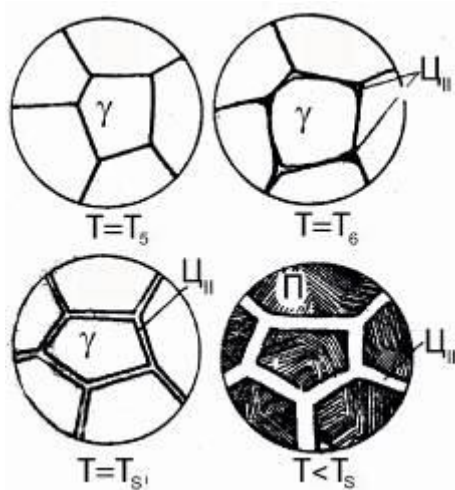


Рисунок 48 – Зародження і ріст вторинного цементиту по границях зерен аустеніту

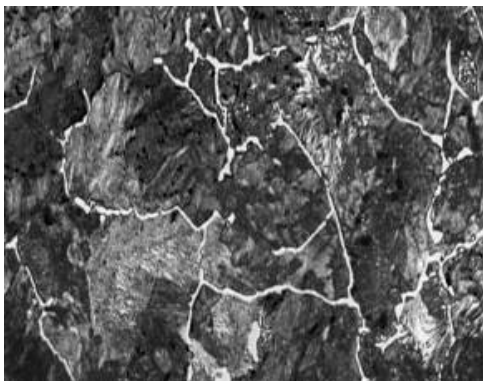


Рисунок 49 – Мікроструктура заевтектоїдної сталі: перлітна матриця з прошарком вторинного цементиту по границях зерен перліту (200^x)

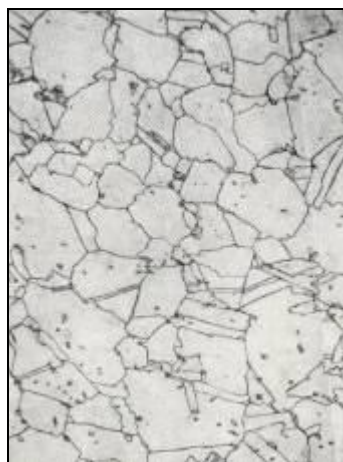
Максимально можливу кількість вторинного цементиту можна визначити за правилом важелю:

$$\%C_{MAX} = \frac{2.14 - 0.765}{6.67 - 0.765} \cdot 100 \cong 23$$

За умови абнормального ходу евтектоїдного розпаду евтектоїдний цементит нашаровується на вторинному і перліт не утворюється. Створюється грубозерниста абнормальна ферито-цементитна структура (рисунок 50, а). За умови середніх швидкостей охолодження евтектоїдний розпад спочатку відбувається абнормально, а на заключному етапі – нормально, з утворенням перліту (рисунок 50, б).



а



б

Рисунок 50 – Утворення грубозернистої абнормальної ферито-цементитної структури (а) та суміші нормальної з абнормальною – з частковим утворенням перліту (б) ($200\times$)

Евтектоїдні і заевтектоїдні сталі містять багато цементиту і мають підвищену твердість і зносостійкість. Такі механічні властивості, як в'язкість і пластичність, а в деяких випадках і міцність у цих сталей знижені. Властивості

евтектоїдних і заевтектоїдних сталей визначають область їх використання.

Ці сталі, в основному, використовують для виготовлення інструменту: ріжучого (свердла, напильники, зубила, мітчики, лерки, ножівкові полотна і т.ін.), для обробки тиском (прокатні валки, філь'єри для протяжки, матриці, пуансони і т. ін.), вимірювального (штангенциркулі, мікрометри, лінійки, кронциркулі, пробки, калібри і т.ін.).

У ряді випадків евтектоїдні і заевтектоїдні сталі використовують і як конструкційні для виготовлення зносостійких деталей механізмів (деталі, що труться, шестерні, частини амортизаційного обладнання і т.ін.). Однак у цих виробках евтектоїдний і заевтектоїдний склад мають лише приповерхневі шари, а серцевина має склад і структуру доевтектоїдних сталей. Це досягається шляхом насичення поверхні деталі вуглецем за допомогою спеціальної хіміко-термічної обробки – цементації.

4.4 Особливі структури сталей

В результаті прискореного охолодження грубокристалічного аустеніту можливе утворення важливих особливостей мікроструктури сталей. Їх завчасний мікроаналіз дозволяє уникнути можливих ускладнень або навіть пропуску бракованого металу в подальший переділ.

Якщо в процесі перетворення частини аустеніту в надлишковий ферит (в доевтектоїдній сталі) або у вторинний цементит (в заевтектоїдній сталі) кристали нової фази проростають орієнтовано відносно кристалічної ґратки

аустеніту, можливе утворення відманштеттових структур – рисунок 51. Утворенню такої морфології сприяють два фактори. По-перше – зростання пластин нової фази по напрямкам найщільнішого пакування атомів заліза у материнській аустенітній фазі, а також по двійниковим границям аустеніту. По друге – закономірність орієнтації кристалічних ґраток аустеніту і фериту диктується принципом орієнтаційної та розмірної відповідності П. Данкова, згідно з яким зародження нової фази на підложці є можливим тільки коли відмінність міжатомної відстані в обох фазах не перевищує 10 – 15 %. Відманштеттова структура утворюється в перебігу охолодження великих сталевих зливків в інтервалі надкритичних температур та в перебігу перлітного перетворення.

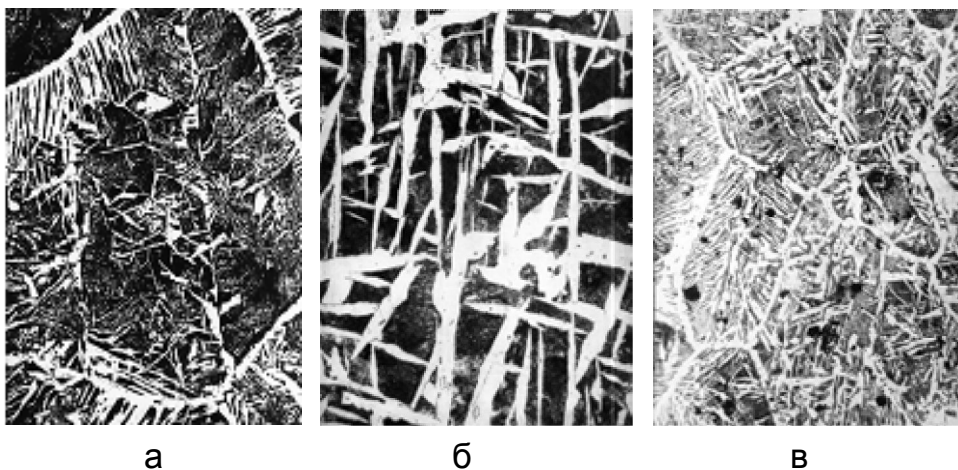


Рисунок 51 - Мікроструктура сталі типу «феритний відманштетт» з малою (а, 100^х) та великою часткою фериту (б, 500^х; в, 100^х)

Аналогічна структура утворюється також при сильному перегріві сталі, коли внаслідок рекристалізації зерна аустеніту швидко збільшуються. Якщо сталь витримати за

таких температур тривалий час атоми домішок дифундують в зони з підвищеною щільністю дефектів кристалічної структури і утворюють спеціальні фази: карбіди, оксиди, сульфіди, фосфіди і ін. При охолодженні ці фази змінюються мало і провокують крихке руйнування.

Особливо слід підкреслити небезпечність цементитного відманшtedту – рисунок 52. Формування цементитної (або карбідної – для легованої сталі) сітки по міжзеренним границям та в тілі перлітного зерна різко знижує ударну в'язкість сталі.

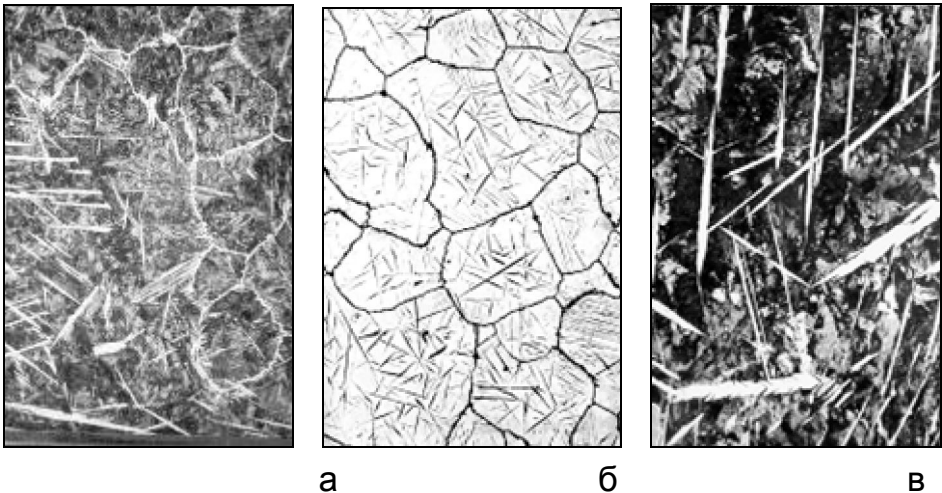


Рисунок 52 - Мікроструктура сталі типу «цементитний відманшtedт». Пластини цементиту однозначно виявляються вибірково при травленні: після травлення ніталем цементит та ферит залишаються білими, а перліт – темний (а, $100\times$; в, $500\times$), після травлення пікралем пластини цементиту темні (б, $100\times$)

Таким чином відманшtedтова структура сталі, що свідчить про перегрів сталі, є небажаною. Виправлення структури перегрітої сталі зводиться до фазової перекристалізації. Для цього сталь охолоджують нижче

температури перлітного перетворення, проводять витримку для повного завершення цього перетворення, потім нагрівають до аустенізації перліту і фериту (в доевтектоїдній сталі), тобто на $30 - 50^\circ$ вище A_{c3} (для доевтектоїдної сталі) або вище A_{c1} (в випадку заевтектоїдної сталі) і охолоджують для перлітного перетворення.

При невеликих перегрівих вище температури повної аустенізації фериту та перліту зерна аустеніту залишаються малими і наступне прискорене охолодження забезпечує дрібнозернистий ферит і пластинчатий перліт або структури гартування.

В перебігу тривалої витримки в окислювальній атмосфері за дуже високих температур, що наближаються до температур плавлення сталі, різко підвищується розчинність кисню в кристалічній ґратці перліту. Дифузія атомів кисню по границям зерен та субзерен спричиняє їх окислення з утворенням оксидних фаз заліза, марганцю та інших природних та легуючих домішок – рисунок 53.

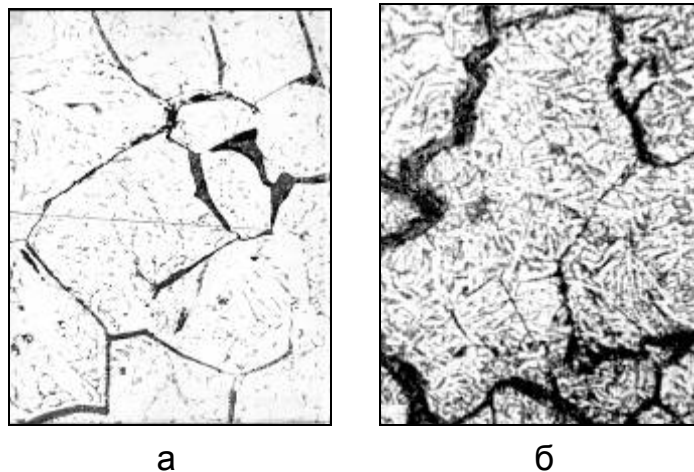


Рисунок 53 - Утворення сітки оксидів заліза по границям зерен при перепалі сталі, а- $300\times$, б- $500\times$

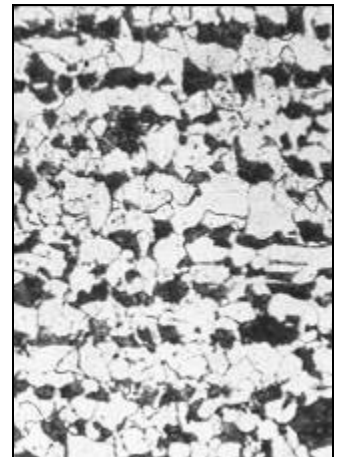
Сітки оксидів добре розрізняються на нетравленій поверхні металографічного шліфа (рисунок 53, а) і цим оксиди можна відрізнити від інших фаз не перепаленої сталі, наприклад, від сітки вторинного цементиту. Структура перепаленої сталі є дефектом, який неможливо виправити будь якою додатковою термічною або пластичною обробкою. Така сталь придатна лише на переплавку.

В гарячедеформованій доевтектоїдній сталі звичайної якості (тобто з підвищеним вмістом сірки та фосфору) часто утворюється строчкова мікроструктура, в якій рівновісні зерна фериту і перліту вишикувані в паралельні ряди, які чередуються.

Формування такої структури спричиняється строчковим заляганням сульфідів та фосфідів заліза (а іноді і марганцю) в гарячекатаному листі – рисунок 54, а.



а



б

Рисунок 54 – Строчкове залягання сульфідів заліза в гаряче деформованій сталі (а, 100^x) та обумовлена цим строчкова структура ферито-перлітної матриці сталі (б, 150^x)

Ріст зерна сульфїду залїза в аустенїтній матриці збїднює оточуючий аустенїт залїзом та збагачує його вуглецем, що полегшує зародження та ріст цементиту на границі $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$. При досягненні субкритичних температур аустенїт розпадається на ферит і цементит і таким чином зерна перлїту утворюються на границі з сульфїдом (рисунок 54, б).

Аналогічну роль відіграє фосфор.

Строчкова структура гарячекатаної сталі візуально свїдчить про підвищений вміст в сталі сульфїдів, які можуть утворювати з залїзом легкоплавку евтектику $\gamma+\text{FeS}$ з температурою плавлення 988 °С. Це означає, що при температурі розпїкання сталі до червоного кольору в сталі існують мікрообласті рїдини. Тому така сталь не може бути придатна до гарячої пластичної обробки. Таку негативну властивість сталі з фосфїдами називають червоноломкістю.

Сталь з такою структурою має анізотропію механїчних властивостей і при кімнатній температурі, тобто має неоднакові рівні механїчні властивості вздовж та поперек напрямку прокатки.

ГЛАВА 5. ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЧАВУНІВ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ І ОХОЛОДЖЕННІ У ТВЕРДОМУ СТАНІ

Чавунами називають евтектичні сплави заліза з вуглецем та іншими домішками, в яких вміст вуглецю перевищує c_E' (для сплавів зі стабільною високовуглецевою фазою – графітом) або c_E (для сплавів з метастабільною високовуглецевою фазою – цементитом). Це означає, що на відміну від сталей, які теж включають у свою структуру і графіт, і цементит, які утворюються шляхом розпаду пересичених твердих розчинів - аустеніту та фериту, високовуглецеві фази чавунів формуються в перебігу евтектичної кристалізації рідкого сплаву.

В залежності від того, яка саме високовуглецева фаза утворилася в перебігу кристалізації, розрізняють сірі ($P \rightarrow \gamma + \Gamma$), білі ($P \rightarrow \gamma + \text{Ц}$) і половинчасті ($P \rightarrow \gamma + \Gamma + \text{Ц}$) чавуни. Обидві високовуглецеві фази можуть утворюватися також і в одній відливці в різних її зонах, що охолоджувалися з різною швидкістю. Такі чавунні відливки називають половинчастими або відбіленими.

Розглянемо детально процеси структуроутворення в сірих, білих та половинчастих чавунах.

5.1 Сірі чавуни

Структура сірих чавунів формується в результаті виділення з рідкого сплаву аустеніту та графіту $P \rightarrow \gamma + \Gamma$. В доевтектичних чавунах кристалізація починається з утворення кристалів первинного аустеніту і завершується

евтектичним розпадом залишку рідини на графіт і аустеніт. В заевтектичних сірих чавунах твердіння починається з виділення первинного графіту і також завершується евтектичним перетворенням ($P \rightarrow \gamma + \Gamma$). При кристалізації евтектичних чавунів відбувається тільки евтектичне перетворення.

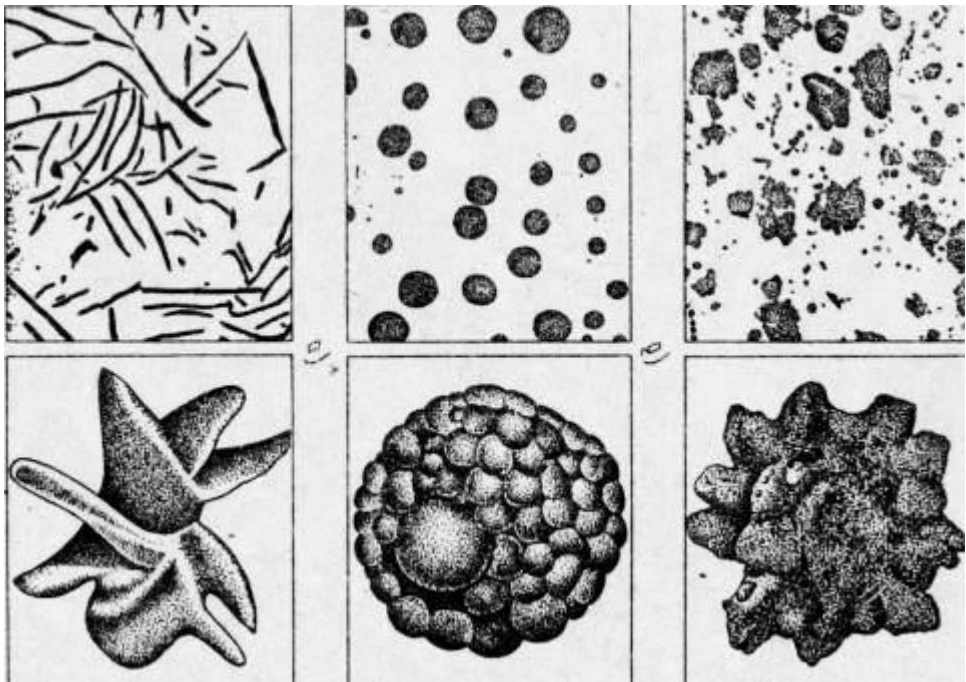
5.1.1 Будова кристалів графіту

Розглянемо детальніше морфологічні різновиди кристалів графіту.

Графіт, що утворюється в чавунах, є морфологічно різноманітним. В залежності від умов охолодження розплаву, його хімічного складу і попередньої обробки в рідкому стані включення графіту можуть бути пластинчатими (слабо та сильно розгалуженими), кулястими та неправильної компактної форми (рисунок 55).

Схема механізму утворення кристалів графіту різної морфології наведена на рисунку 56.

Оскільки при цьому забезпечується отримання найбільшого радіусу кривизни міжфазної поверхні аустеніт / графіт. Через те, що міцність графітного включення дуже мала, його можна розглядати як тріщину в металічній матриці. Згідно механіки руйнування твердого тіла, чим більшим є радіус кривизни на кінці тріщини в металі, тим меншою концентрація напруги, яка приводить до руйнування. Тому кулястий графіт забезпечує отримання найбільш високих механічних властивостей для чавунів з даним типом металічної матриці.

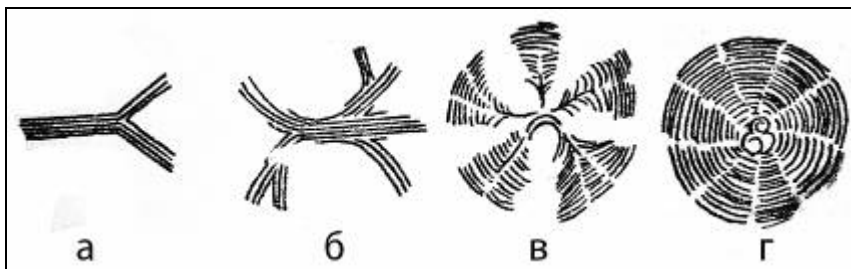


а

б

в

Рисунок 55 – Форми графітних кристалів в чавунах та реконструкція їх просторової будови : пластинчата (а), куляста (б) та компактна (в)



а

б

в

г

Рисунок 56 – Схема утворення кристалів графіту різної морфології

Кулястий графіт формується в чавунах частіше усього в результаті модифікування розплаву. Для цього найчастіше використовують добавки магнію або церію. Ці елементи зв'язують у сполуки кисень і сірку, чим послабляють зв'язки

між атомами, що знаходяться в сусідніх атомних шарах графіту, сприяють легкому розщепленню атомних шарів графіту і утворенню сферолітів графіту. Не виключено також, що реалізація поляризаційних (Ван-дер-Ваальсових) зв'язків проміж шарами графітного кристалу в чистому вигляді в результаті очищення їх від високоенергетичної ковалентно-іонної складової сприяє активізації дислокаційного механізму росту графітного сферокристалу. При цьому на поверхні зародкового сферокристалу починають працювати гвинтові дислокації, вісі яких орієнтовані в радіальному напрямку. В результаті уся сферична поверхня графітного кристалу укривається згірочками, які надають їй характерний вигляд, показаний на рисунку 55, б.

З огляду на досить складну топографію поверхні графітних кристалів при мікроскопічних дослідженнях форми включень графіту в металічній матриці слід проявляти обережність при трактуванні розтинів у площині шліфа. На рисунку 57, а наведена 3D модель графітного кристалу, яку було синтезовано шляхом зіставлення багаточислених перерізів однієї і тієї ж графітної розетки, отриманих в результаті послідовної переполіровки металографічного шліфа.

Ясно, що перетини окремих гілок одного розгалуженого включення можна легко помилково прийняти за багаточисленні ізолювані пластини графіту (рисунк 57, б).

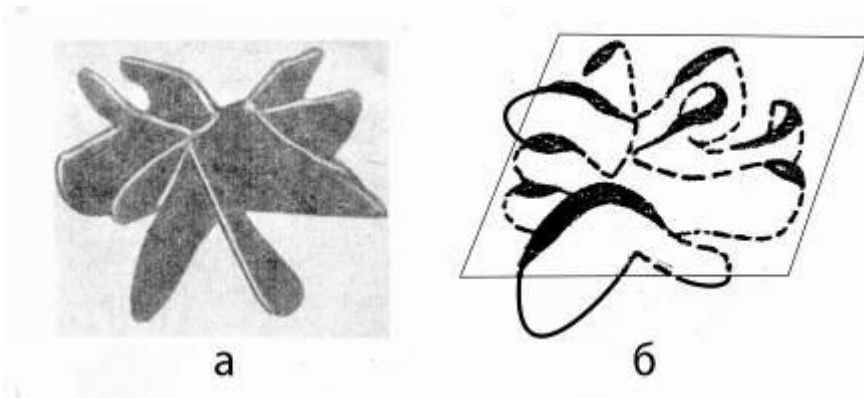


Рисунок 57 – Перетини окремих гілок одного розгалуженого включення (а) на шліфі можуть виглядати як багаточисленні ізольовані пластини графіту (б)

5.1.2 Будова кристалів аустеніту

Кристали первинного аустеніту в доевтектичних чавунах починають рости у вигляді октаедрів – рисунки 58 та 59, а.

Прискорений ріст вершин октаедру у напрямках $\{111\}_{\square}$, які є взаємно перпендикулярними, формує гілки дендриту першого порядку – рисунок 59, б. На них виникають виступи, що ростуть потім перпендикулярно до гілок першого порядку як гілки другого порядку – рисунок 59, в.

Розгалуженість дендритів первинного аустеніту збільшується при прискоренні охолодження.

Таким чином, наприкінці першого етапу твердіння доевтектичних чавунів у рідині формується просторова сітка взаємно перпендикулярних гілок дендритів первинного аустеніту (рисунок 60), у проміжках між якими знаходиться рідина евтектичного складу.

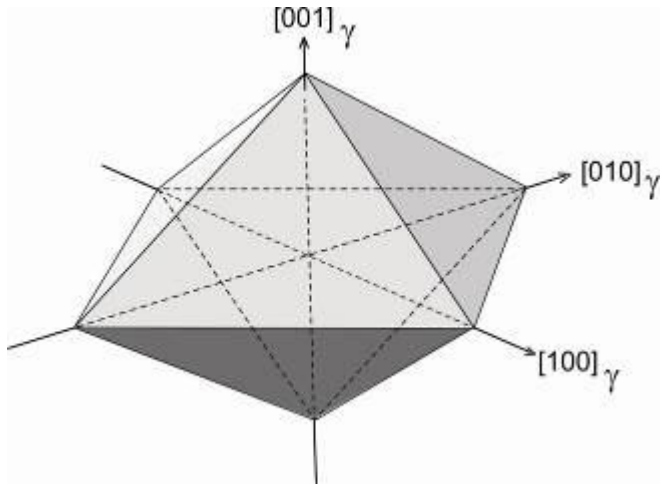


Рисунок 58 - Октаедрична форма кристалічного зародку аустеніту

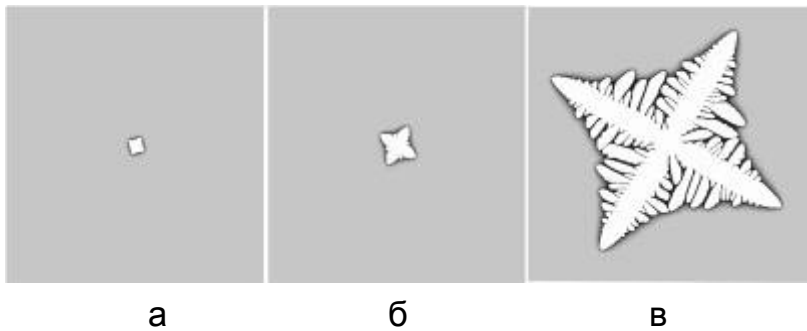


Рисунок 59 – Ріст кристалів твердого розчину у вигляді дендритів з взаємно перпендикулярними гілками (А.Бурбелко)

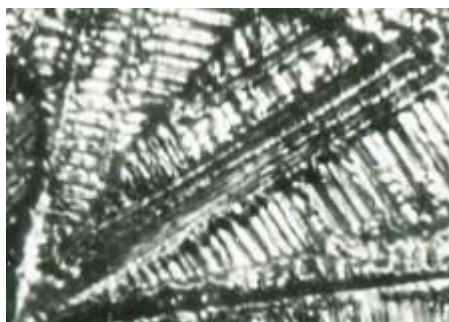


Рисунок 60 – Розгалужені гілки дендритів первинного аустеніту в чавуні, 2000^x

5.1.3 Кристалізація первинного аустеніту

Розглянемо більш детально кристалізацію первинного аустеніту. Для цього скористаємось ділянкою з евтектичною рівновагою діаграми стабільних рівноваг Fe-C сплавів (рисунок 61).

Доевтектичний чавун складу I знаходиться в рідкому стані і в однофазній рівновазі при температурах, вищих за T_1 . При охолодженні до T_1 настає двофазна рівновага рідкої фази складу c_1'' та твердої фази – аустеніту - складу c_1' : $P_{c_1''}$ і $\gamma_{c_1'}$ - рисунок 61, а. Криві термодинамічного потенціалу фаз розташовані таким чином, що їх точки дотику до спільної прямої співпадають по концентраційній вісі з рівноважними концентраціями відповідних фаз – рисунок 61, б. Це свідчить про рівність хімічних потенціалів атомів кожного компоненту в рідкій та твердій фазах, що і є поважною умовою двофазної рівноваги.

Доевтектичний чавун складу I знаходиться в рідкому стані і в однофазній рівновазі при температурах, вищих за T_1 .

При охолодженні до T_1 настає двофазна рівновага рідкої фази складу c_1'' та твердої фази – аустеніту - складу c_1' : $P_{c_1''}$ і $\gamma_{c_1'}$ - рисунок 61, а. Криві термодинамічного потенціалу фаз розташовані таким чином, що їх точки дотику до спільної прямої співпадають по концентраційній вісі з рівноважними концентраціями відповідних фаз – рисунок 61, б. Це свідчить про рівність хімічних потенціалів атомів кожного компонента в рідкій та твердій фазах, що і є важливою умовою двофазної рівноваги.

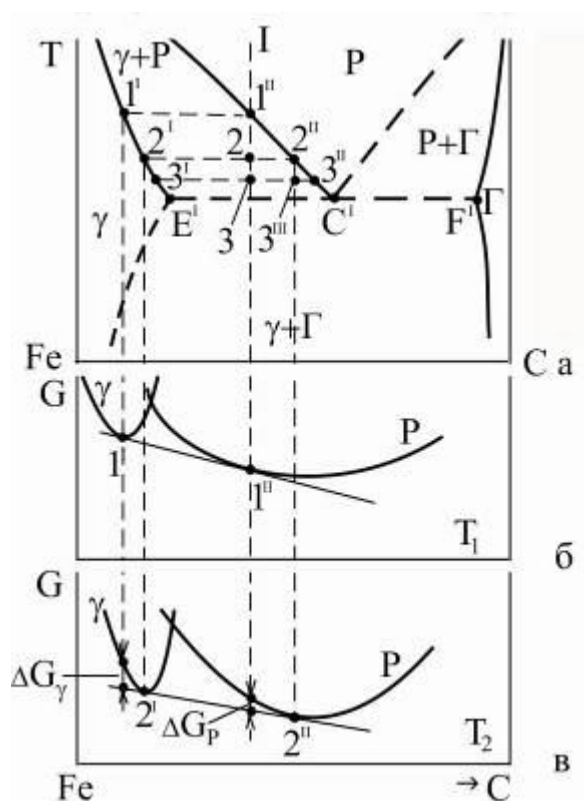


Рисунок 61 – Розташування кривих термодинамічного потенціалу фаз при кристалізації первинного аустеніту

Важливо визначити, що в цьому конкретному випадку двофазної рівноваги в дійсності існує лише одна – рідка –

фаза, тому що для утворення кристалів другої – кристалічної - фази не було створено достатніх термодинамічних стимулів.

При швидкому охолодженні сплаву до $T=T_2$ двофазна рівновага з зазначеними вище концентраціями фаз порушується. Дійсно, при T_2 рівноважними концентраціями будуть c_2' для γ - фази та c_2'' для рідкої фази. При цих концентраціях розташовані точки дотику до дотичної прямої, спільної для кривих термодинамічного потенціалу обох фаз – рисунок 61, в. Але оскільки ніяких структурних перетворень в системі не відбулося, то не змінилися і концентраційні умови попередньої рівноваги. Тому якщо спроектувати точки рівноважних концентрацій c_1' та c_1'' на криві G_γ та G_P (рисунок 61, в) можна визначити, що при T_2 термодинамічний потенціал γ - фази є підвищеним на величину ΔG_γ , а рідкої фази – на ΔG_P . Повний термодинамічний потенціал системи в загальному випадку є перевищеним на $\Delta G = \Delta G_\gamma + \Delta G_P$. Але оскільки в даному конкретному випадку тверда γ -фаза ще не утворилася, то $\Delta G_\gamma = 0$ і $\Delta G = \Delta G_P$. Таким чином термодинамічна система є нестабільною і для переходу в стабільний стан вона потребує, щоб була виконана умова $\Delta G = \Delta G_P = 0$.

Це стає можливим у випадку переводу системи в двофазний стан: $P_{c_1''} \Rightarrow P_{c_2''} + \gamma_{c_2'}$.

Розглянемо цей процес детальніше та визначимо його рушійну силу.

Як впливає з рисунку 61, в при $T=T_2$ рідка фаза є пересиченою залізом. При появі зародкового кристалу γ - фази виникає концентраційна неоднорідність рідкої фази – рисунок 62.

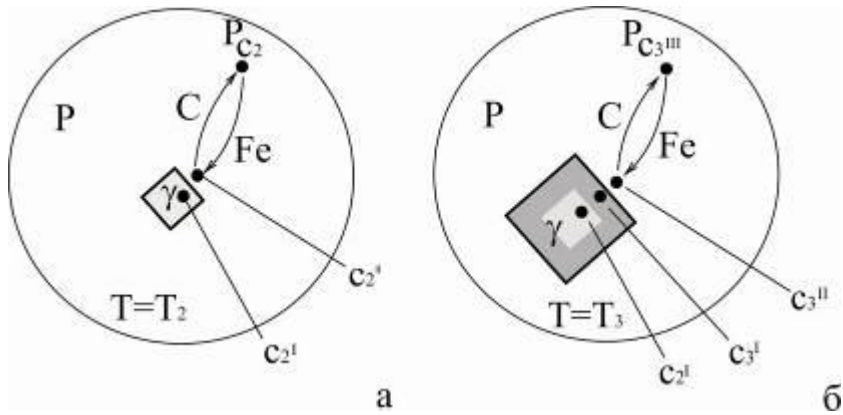


Рисунок 62 – Дифузійні потоки в перебігу росту кристалів γ - фази та формування в ньому дендритної ліквіації (б). Відтінками сірого символічно показана концентраційна неоднорідність кристалу

Згідно до концепції локальних рівноваг термодинаміки незворотних процесів не дивлячись на те, що в перебігу швидкого охолодження до T_2 рівновага в усій системі не установилася, в малих об'ємах на фазових границях локальна рівноважна концентрація фаз встановлюється миттєво. Тому рівноважна концентрація рідини на границі з γ - фазою буде складати c_2 , а вдалині від фазової границі - c_2 . Оскільки $c_2 > c_2$ в рідині виникає дифузійний потік атомів вуглецю, який спрямовано від міжфазної границі вглиб рідини, а атомів заліза в зворотному напрямку – рисунок 62, а. Таким чином на фронті кристалізації забезпечується дифузійна доставка атомів заліза, що є будівельним матеріалом для високозалістистої γ -фази. Цей потік підтримує пересичення рідини залізом на фронті кристалізації і забезпечує ріст кристалів аустеніту. Дифузійний потік атомів вуглецю, який є небажаною домішкою, що гальмує ріст кристалу γ -фази, виникає у зустрічному напрямку. Процес

росту кристалів γ -фази буде продовжуватися, поки співвідношення мас рідкої та твердої фаз не задовольнить правило важеля. Після досягнення цієї умови при $T=T_2$ встановляться рівноважні концентрації твердої та рідкої фаз згідно з діаграмними величинами.

При подальшому охолодженні сплаву до $T=T_3$ встановляться нові локальні рівноважні концентрації фаз на міжфазній границі рідкої фази з γ - фазою, а саме: $P_{c3'}$ та $\gamma_{c3'}$.- рисунок 62, б. Вдалині від фронту кристалізації аустеніту концентрація рідини дорівнюватиме тому значенню, яке було досягнуто в попередньому етапі перетворення, тобто $P_{c3'}=P_{c2'}$. Тобто маємо хімічну неоднорідність рідкої фази. Оскільки по вуглецю $c_{3'} > c_{3''}$, виникає дифузійний потік, що намагається вирівняти концентрацію по всій рідкій фазі (рисунок 62, б), а саме, потік атомів вуглецю буде скерований від фронту γ -фази в глибину рідини, а потік атомів заліза – в зустрічному напрямку. Це означає, що до фронту росту високозалізистої фази підводяться атоми заліза, які є будівельним матеріалом для кристалів аустеніту і відводяться атоми вуглецю, які є домішкою, що гальмує ріст аустеніту.

Якщо зіставити концентрацію зародкового кристалу $c_{2'}$ та концентрацію його ж наступного шару $c_{3'}$, то маємо $c_{2'} < c_{3'}$. Іншими словами всередині аустенітного кристалу виникла концентраційна неоднорідність. Таке явище називають внутрішньокристалічною або дендритною ліквідацією.

При продовженні охолодження концентрація рідини на міжфазній границі буде змінюватися по лінії ліквідус 1''С', а локальна рівноважна концентрація γ - фази – по лінії солідус 1'Е' (рис. 61). Ріст кристалів аустеніту буде продовжуватися

до тих пір, поки температура сплаву не досягне точки S' або точки евтектичної рівноваги.

Таким чином рушійною силою процесу кристалізації аустеніту є дифузійний потік атомів заліза з глибини рідкого сплаву до фронту його кристалізації. Цей потік утворився внаслідок виникнення градієнту концентрації заліза в рідкій фазі за рахунок різниці рівноважної локальної концентрації рідини на фронті фазового перетворення і вдалині від нього.

5.1.4 Кристалізація первинного графіту

Проаналізуємо термодинамічні стимули та мікроскопічну кінетику кристалізації первинного графіту в заевтектичному чавуні.

Охолодження заевтектичного чавуну складу I в інтервалі температур, вищих за T_1 (рисунок 63, а) не змінює однофазний рідкий стан сплаву.

При досягненні концентраційних умови попередньої температури $T=T_1$ настає двофазна рівновага рідкої та графітної фаз $P_{c_1'}$ і $G_{c_1'}$. (рисунок 63, б). Це означає, що хімічні потенціали атомів заліза є рівними в рідкій фазі і в графіті, а хімічні потенціали атомів вуглецю в обох фазах є також однаковими. Нагадаємо, що ці умови є чисто математичними і вони не вимагають присутності в системі кристалів графіту.

При швидкому охолодженні до $T=T_2$ концентраційні умови попередньої двофазної рівноваги порушуються, тому що при T_2 рівноважні концентрації фаз становлять: для рідкої фази c_2'' , а для графіту - c_2' . Оскільки при охолодженні до T_2

ніяких структурних перетворень не відбулося термодинамічний потенціал системи є перевищеним в порівнянні з рівноважним при T_1 станом на величину $\Delta G = \Delta G_p$ - рисунок 63, в.

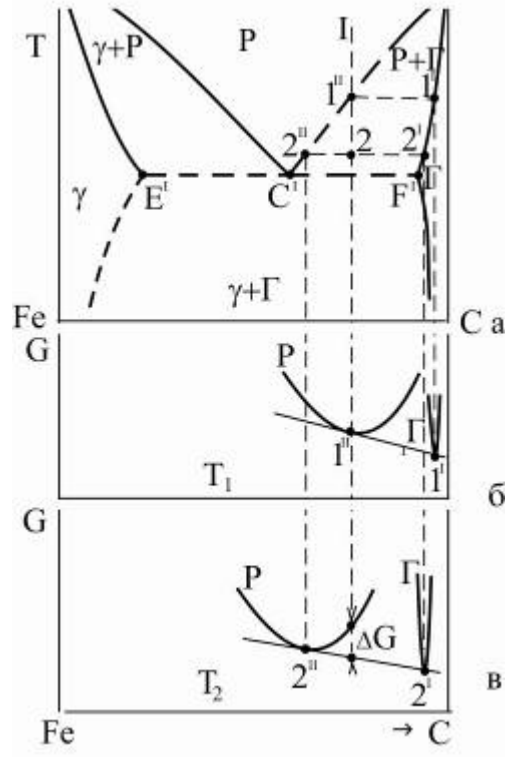


Рисунок 63 – Розташування кривих термодинамічного потенціалу фаз при кристалізації первинного графіту

Це обумовлено пересиченням рідкої фази атомами вуглецю на величину $\Delta c = c_2 - c_2''$. При достатній величині пересичення в рідкій фазі зароджуються та ростуть кристали графіту. Якщо температура залишається постійною і дорівнює T_2 ріст графіту продовжується, поки рівноважна концентрація рідини c_2'' не встановиться по всьому об'єму, а співвідношення рідкої і твердої фаз не досягне величини, що

вимагається правилом важеля. При подальшому охолодженні нижче T_2 рівноважна локальна концентрація рідкої фази змінюється по лінії ліквідус 1"С'. Це підтримує пересичення рідини на фронті кристалізації графіту атомами вуглецю, що забезпечує ріст кристалів графіту.

Таким чином рушійною силою процесу кристалізації графіту є дифузійний потік атомів вуглецю з глибини рідкого сплаву до фронту його кристалізації. Цей потік утворився внаслідок виникнення градієнту концентрації вуглецю в рідкій фазі за рахунок різниці рівноважної локальної концентрації рідини на фронті фазового перетворення і вдалині від нього.

Слід зазначити, що виділення первинної високовуглецевої фази у вигляді графіту відбувається лише при повільному охолодженні, коли фігуративні точки, знаходяться вище за цементитну лінію ліквідус CD. У цьому випадку виділення первинного цементиту термодинамічно є неможливим і може виділятися лише первинний графіт.

В результаті виділення первинного графіту в заевтектичних чавунах і первинного аустеніту в доевтектичних чавунах, як вказувалося раніше, залишок рідини за евтектичної температури набуває евтектичного складу.

5.1.5 Евтектична кристалізація сірих чавунів

Проаналізуємо кристалізацію рідкого чавуну евтектичного складу c_1 (рисунок 64) за умови, що швидкість охолодження є настільки малою, що існує і термодинамічна, і кінетична можливість зародження і росту графітної фази.

При $T=T_1$ (рисунок 64, а) сплав перебуває у рідкому стані. Крива термодинамічного потенціалу рідкої фази розташована так, що її мінімум, який відповідає точці C' , лежить найнижче (рисунок 64, б). Це означає, що рідка фаза є стабільною.

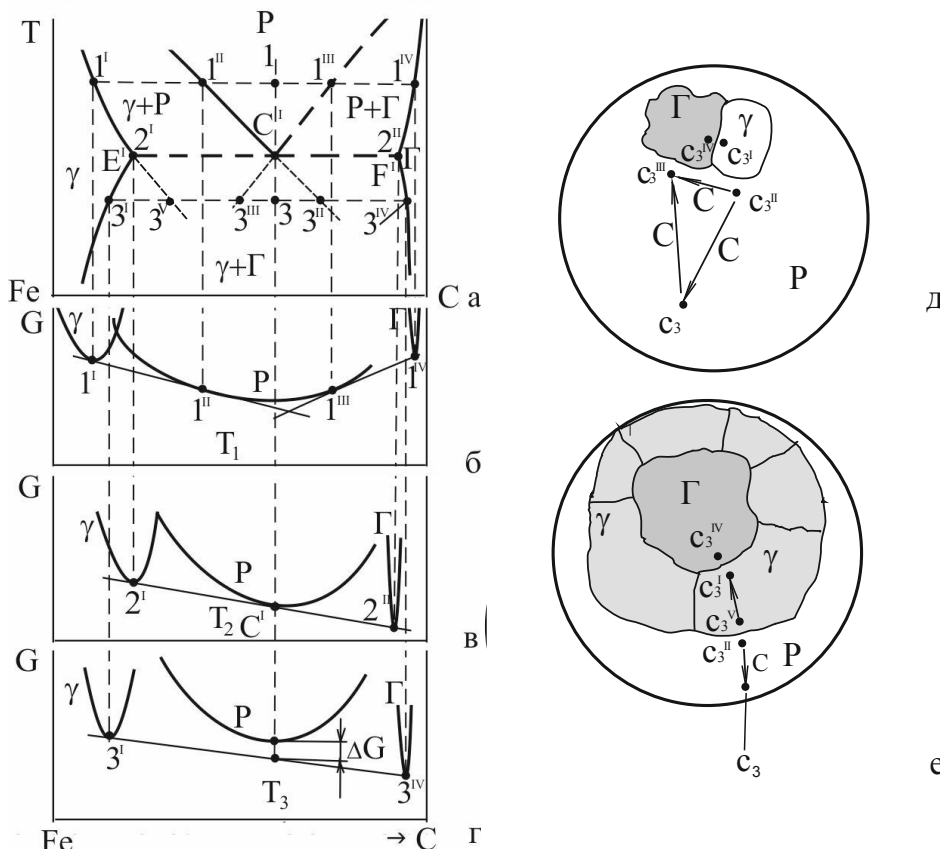


Рисунок 64 - Ділянка діаграми стабільних фазових рівноваг в системі Fe-C (а), положення кривих термодинамічного потенціалу фаз при різних температурах (б-г), мікроскопічна кінетика евтектичної кристалізації при вільному контакті графіту з рідиною (д) та в випадку оточення графіту оболонкою аустеніту (е)

При $T=T_2=T_C$ криві термодинамічного потенціалу усіх трьох фаз мають загальну дотичну (рисунок 64, в) Це

означає, що хімічні потенціали цих фаз рівні і настає трифазна рівновага P_c і $\gamma_E + \Gamma$ евтектичного типу. При цьому сплав все ще перебуває у рідкому стані, оскільки для початку евтектичної реакції система повинна отримати термодинамічний стимул. Це досягається шляхом переохолодження сплаву до температури T_3 , при якій (рисунок 64, г) мінімум термодинамічного потенціалу рідкої фази вище на величину ΔG від загальної дотичної до твердих фаз. Це означає, що рідка фаза вже є нестабільною, а стабільними стали тверді фази – аустеніт і графіт. Тому у рідині евтектичного складу стає можливим виділення обох кристалічних фаз – аустеніту і графіту.

Розглянемо мікроскопічну кінетику евтектичного перетворення $P \rightarrow \gamma + \Gamma$ в евтектичному чавуні (рисунок 64, д).

За умови переохолодження до температур, нижчих за T_E , наприклад до T_3 , евтектична рідина пересичується обома компонентами. Ступінь пересичення вуглецем визначається відрізком $c_3 - c_3''$, а залізом – $c_3'' - c_3$.

При зародженні в евтектичній рідині графіту і аустеніту, вона стає хімічно неоднорідною. Згідно з принципом локальних рівноважних концентрацій термодинаміки незворотних процесів на міжфазній поверхні P/Γ локальна рівноважна концентрація рідини дорівнює c_3'' , а на поверхні P/γ – c_3' (рисунок 64, д, е). Вдалині від твердих фаз склад рідини залишається незмінним – c_3 .

Оскільки виникла нерівність концентрації вуглецю $c_3 > c_3''$ в рідині, виникає дифузійний потік атомів вуглецю, скерований з глибини рідкої фази до фронту кристалізації графіту. Завдяки притоку вуглецю рідина поблизу поверхні

Г/Р пересичується цим компонентом. Цим забезпечується ріст кристалу графіту.

З іншого боку рівноважна локальна концентрація рідини на міжфазній границі з аустенітом є більшою, ніж вдалині від поверхні розділу фаз $c_3'' > c_3$. Це стимулює дифузійний відвод атомів вуглецю від фронту кристалізації аустеніту і підвод туди атомів заліза. Тут концентрація вуглецю зменшується, рідина збагачується на залізо. Таким чином забезпечується ріст кристалів аустеніту.

Дифузійні потоки атомів компонентів, які скеровані з глибини розплаву до фронту кристалізації евтектичних фаз складають дальню або нормальну дифузію.

Розглянемо тепер дифузійний потік, паралельний фронту кристалізації. Тут завдяки тому, що $c_3'' > c_3'''$, виникає дифузійний потік атомів вуглецю від фронту кристалізації аустеніту до фронту графіту. Цим самим збільшується пересичення вуглецем рідини перед фронтом кристалізації графіту, що прискорює його ріст. Разом з тим атоми заліза дифундують в зустрічному напрямку. Це не тільки сприяє росту аустеніту, але й графіту – тому що від нього ефективно відводяться атоми домішки – заліза, що заважають росту графіту. В цьому полягає важлива властивість евтектичної кристалізації – кооперативність росту, яка забезпечує швидкість росту евтектики на порядок більше, ніж при автономному (ізолюваному) рості тих же фаз при тому ж переохолодженні.

Кристали евтектичних фаз можуть з'являтися в рідині у різний час і без контакту один з одним. Але виділення однієї з фаз збільшує пересичення рідини іншим компонентом саме в безпосередній близькості від неї, що полегшує виникнення

тут другої фази. При подальшому сумісному і одночасному рості двох кристалів вони взаємно проростають один в одному і утворюють двофазні структурні складові – евтектичні колонії. Фазою, що ініціює формування $\gamma+\Gamma$ колоній сірих чавунів, як правило, є графіт. Він з'являється в евтектичній рідині першим і росте спочатку у вигляді розеток. Прилегла рідина збіднюється на вуглець, збагачується на залізо і на міжфазній поверхні Γ/P зароджується аустеніт. В подальшому відбувається вже сумісний ріст цих фаз. Етапи формування евтектичних $\gamma+\Gamma$ колоній зі слабким та сильним розгалуженням графіту показані на рисунку 65, а-б.

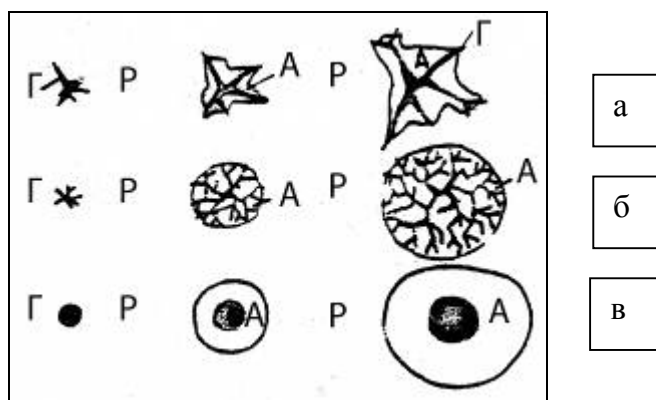


Рисунок 65 – Етапи формування евтектичних $\gamma+\Gamma$ колоній зі слабким та сильним розгалуженням графіту (К.П.Бунін)

На цих схемах показаний випадок нормальної евтектичної кристалізації, яка зустрічається в звичайних сірих чавунах. Евтектичний графіт зростає у вигляді розетки, гілки якої поступово вростають у рідину, а між ними зростає аустеніт. Обидві тверді фази виділяються з рідкого розчину, що розпадається. За умови невеликого переохолодження розетки евтектичного графіту розгалужуються слабо, небагаточисельні відгалуження обростають аустенітом, і

колонія в цілому набуває крабоподібної форми (рис. 65, а). Графіт дещо випереджає аустеніт і утворює скелет колонії. Зі збільшенням величини переохолодження графітний скелет розгалужується більше. Це пов'язано з розщепленням графітних пластин при прискореному просуванні їх кромки у рідину (рис. 65, б).

Форма графітно-аустенітних колоній по мірі прискорення охолодження змінюється від крабоподібної до шаровидної. Це пов'язано зі збільшенням ступеню розгалуження графітного скелету. В слабо переохоложеному розплаві графіто-аустенітні відгалуження далеко вростають у рідину і їх розділяють області рідкої фази (рис. 65, а). За умови великих переохолоджень рельєф фронту кристалізації вирівнюється. Кромки графітних гілок, що конкурують у відборі вуглецю з розплавом, є близькими одна до одної, умови для переважного росту будь-якого відгалуження не створюються, і колонії набувають шаровидної форми (рис. 65, б). В таких колоніях пластинки графіту стають вузькими. Але й у цьому випадку вони розвиваються з одного центру, і графітний скелет сферичної колонії також є безперервним. При мікроскопічному дослідженні $\gamma+\Gamma$ евтектик також треба проявляти обережність при характеризуванні графіту. Розтини $\gamma+\Gamma$ колоній площиною шліфа по центру зустрічаються нечасто. У більшості випадків виявляють нецентральні розрізи і тоді перетини гілок скелету сприймаються як окремі графітні пластини (рис. 57, б). В колоніях з волокнистою будовою перетин графіту має вигляд окремих точок. У зв'язку з цим $\gamma+\Gamma$ колонії часто трактуються як структури, що містять багато окремих дисперсних графітних включень. Однак

стереометричний мікроаналіз незмінно показує, що в $\gamma+\Gamma$ колоніях (і з грубою і з тонкою структурою) графітний скелет є безперервним.

При кристалізації сірих чавунів в умовах, що забезпечують отримання сферокристалів, відбувається абнормальна евтектична кристалізація. В цьому випадку графіт оточується аустенітною оболонкою і втрачає контакт з рідиною – рисунок 64, е. Евтектичний аустеніт, що зароджується в пересиченій залізом рідкій фазі на поверхні графіту, обволікає графітні включення та ізолює їх від рідини. Евтектичне перетворення у подальшому відбувається абнормально – кристали графіту ростуть в аустенітній оболонці, через яку здійснюється дифузійний перенос атомів вуглецю від рідини до графіту. В протилежному напрямку виникає дифузійний потік вакансій, які необхідні для компенсації збільшення об'єму аустенітної порожнини, в якій росте графіт. Аустенітна оболонка за цих умов є неоднорідною. На границі з графітом рівноважна локальна концентрація аустеніту дорівнює c_3 , а на границі з рідиною – c_{3v} (рисунок 64, е). Завдяки градієнтам концентрації, що виникають, і відбувається направлений перенос атомів вуглецю. Відвод атомів вуглецю від поверхні γ/P збіднює рідину на вуглець, і тут підтримується пересичення залізом, яке є необхідним для продовження росту оболонки аустеніту. На границі γ/Γ , куди стікаються атоми вуглецю, аустеніт пересичується вуглецем по відношенню до рівноважної концентрації, і тут зберігаються умови для виділення графіту. Направлений потік вакансій здійснюється внаслідок наявності градієнту їх концентрації, що направлений від графіту до рідини. Така направленість пов'язана, передусім,

з утворенням вакансій при кристалізації на границі γ/P і використанням їх при рості графіту. У якійсь мірі відведення атомів заліза від поверхні $\gamma/\text{Г}$ здійснюється при пересуванні дислокацій в аустеніті.

Коли евтектична кристалізація чавунів і з пластинчастим, і з кульовидним графітом завершується, аустенітна матриця сусідніх колоній повсюдно стикується. Часто у результаті ліквідації на границях колонії накопичуються домішки, і при відповідному травленні її контури легко виявляються. Методами кількісної металографії можна визначити розміри і форму евтектичних колоній. В чавунах з пластинчастим графітом величина колонії характеризує і величину скелетних включень графіту, яка визначає механічні властивості відливок.

Особливості евтектичного розпаду рідкого розчину у чавунах неевтектичного складу пов'язані з наявністю кристалів первинного аустеніту або графіту.

В доевтектичному чавуні на будові евтектики відображається кількість первинного аустеніту. Якщо проміжки між гілками є тонкими, то евтектична рідина, що тут розташовується, часто зазнає розпаду з роздільною кристалізацією фаз: Вуглець відкладається на графітних пластинах, а евтектичний аустеніт на поверхні дендритних гілок (рис. 66, а).

В доевтектичних чавунах з великим вмістом вуглецю і меншою кількістю первинного аустеніту ростуть звичайні колонії $\gamma+\text{Г}$ евтектики з розгалуженим пластинчастим або кульовидним графітом (рис. 66, б, в). Часто евтектичний аустеніт зростається з первинним так, що границі між ними

зникають і тоді важко виявити наявність в структурі дендритів.

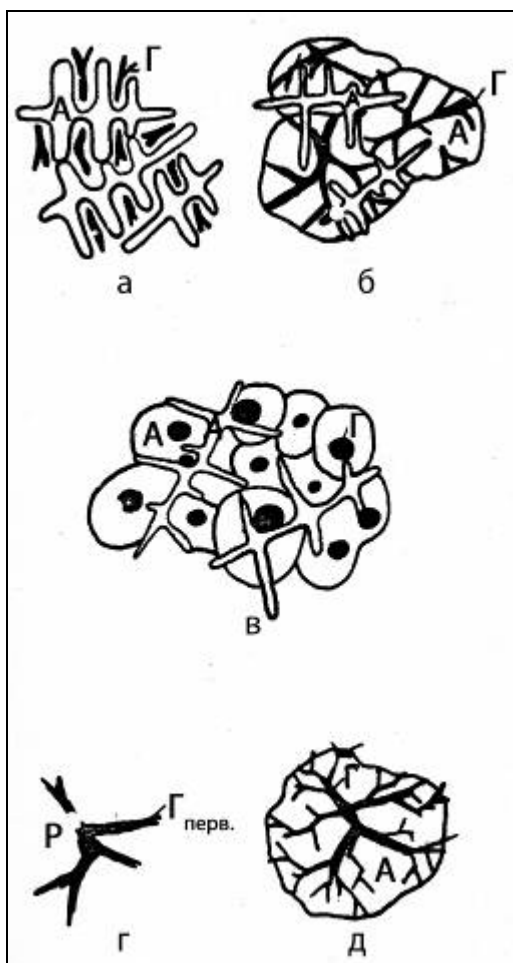


Рисунок 66 – Схема розпаду евтектичної рідини з роздільною кристалізацією фаз (К.П.Бунін)

В заевтектичних чавунах – звичайних і модифікованих – кристали первинного графіту виступають в якості бази для росту евтектичних колоній. При абнормальному розпаді в чавуні з кульовидним графітом увесь евтектичний графіт нашаровується на первинному, а по структурі важко судити про те, яким є чавун – евтектичним або заевтектичним. В

чавунах з пластинчастим графітом формування колоній починається також на базі первинної розетки і відбувається шляхом подальшого її розгалуження при одночасному виділенні евтектичного аустеніту (рис. 66, г, д).

Промислові сірі чавуни містять кремній (як правило, $Si > 1,5\%$), і для аналізу процесів кристалізації треба скористатися ізоконцентраційним розтином діаграми Fe-C-Si сплавів, який відповідає вказаному вмісту кремнію (рисунок 67).

У цьому випадку трифазна евтектична рівновага $P \rightarrow \gamma + \Gamma + P$ не є нонваріантною, а моноваріантною.

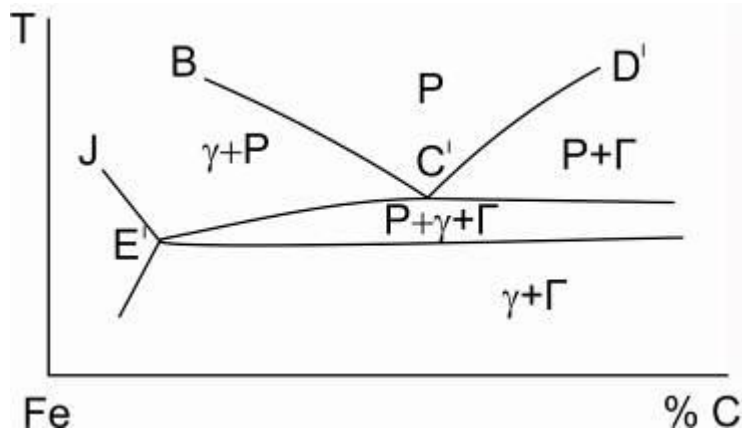


Рисунок 67 – Ізоконцентраційний розтин діаграми Fe-C-Si сплавів (К.П.Бунін, Я.Н.Малиночка)

Описані вище схеми характеризують мікроскопічну картину твердіння сірих чавунів. Кінетику кристалізації сірих чавунів описують кінетичні діаграми твердіння. Для їх побудови використовують методи термічного аналізу – за допомогою кривими охолодження отримують дані про початок та закінчення кристалізації чавуну на різній відстані від поверхні відливки. Є багато діаграм твердіння відливок

різної форми і розмірів. На рисунку 68 як приклад показана діаграма твердіння доєвтектичного сірого чавуну з пластинчастим графітом, що кристалізується в циліндричній відливці в земляній формі.



Рисунок 68 – Діаграма твердіння доєвтектичного сірого чавуну з пластинчастим графітом, що кристалізується в циліндричних відливках в земляній формі (К.П.Бунін)

Діаграма побудована в координатах «час охолодження – відстань від поверхні відливки» точки закладення термопари, тобто радіус, на якій лежить точка аналізу.

Якщо аналізувати кінетику фазових перетворень в точці, яка відстоїть на відстані R_0 від центру, за даними термоаналізу можна встановити, що в інтервалі часу від $\tau=0$ до $\tau < \tau_a$ сплав знаходиться у рідкому стані. При $\tau = \tau_a$ починається кристалізація аустеніту. В інтервалі часу охолодження $\tau_a - \tau_b$ з рідини виділяється лише одна тверда фаза – аустеніт. В момент часу τ_b в рідкому сплаві

зароджується і починає рости друга тверда фаза – графіт. В інтервалі часу охолодження $\tau_{\delta}-\tau_{\text{в}}$ у рідині кристалізуються і аустеніт, і графіт. Це етап евтектичної кристалізації. Вона закінчується в момент часу $\tau_{\text{в}}$.

Таким чином, лінія 1 характеризує початок виділення первинного аустеніту, лінія 2 – початок евтектичного перетворення $P \rightarrow \gamma + \Gamma$ і лінія 3 – закінчення твердіння рідини.

Узагальнюючи, можна зробити висновок, що діаграма твердіння надає інформацію про хід процесу кристалізації чавуну у часі по перетину відливки.

5.1.6. Утворення вторинного графіту

Як впливає з наведених раніше даних при охолодженні чавунів не евтектичного складу при температурах, вищих за евтектичну, з рідкої фази виділяються первинні кристали аустеніту – в доевтектичних чавунах і графіту – в заевтектичних.

При досягненні евтектичної температури встановлюється трифазна рівновага евтектичного типу – рисунок 69, а, б. В сплавах евтектичного складу при цьому в наявності є лише рідка фаза, а в сплавах не евтектичного складу – ще й первинні кристали аустеніту або графіту.

Евтектична кристалізація починається при переохолодженні сплаву на величину $\Delta T = T_{\text{с}} - T_1$ - рисунок 69, в. Треба підкреслити, що локальні рівноважні концентрації евтектичних фаз в перебігу евтектичної кристалізації при температурі T_1 складають c_1' та c_1'' відповідно для аустеніту та графіту, звісно, якщо не враховувати рекалесценцію,

тобто невелике підвищення температури після зародження евтектики). Інше обмеження накладається заборонаю на кристалізацію метастабільного цементиту – за вихідними умовами. Тому величина ΔT повинна бути достатньо малою і конода 1'1'' не повинна розташовуватись нижче точки а, яка лежить на лінії ES, тобто лінії граничної розчинності вуглецю в аустеніті при метастабільних рівновагах. При порушенні цієї умови можливе утворення евтектики $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$.

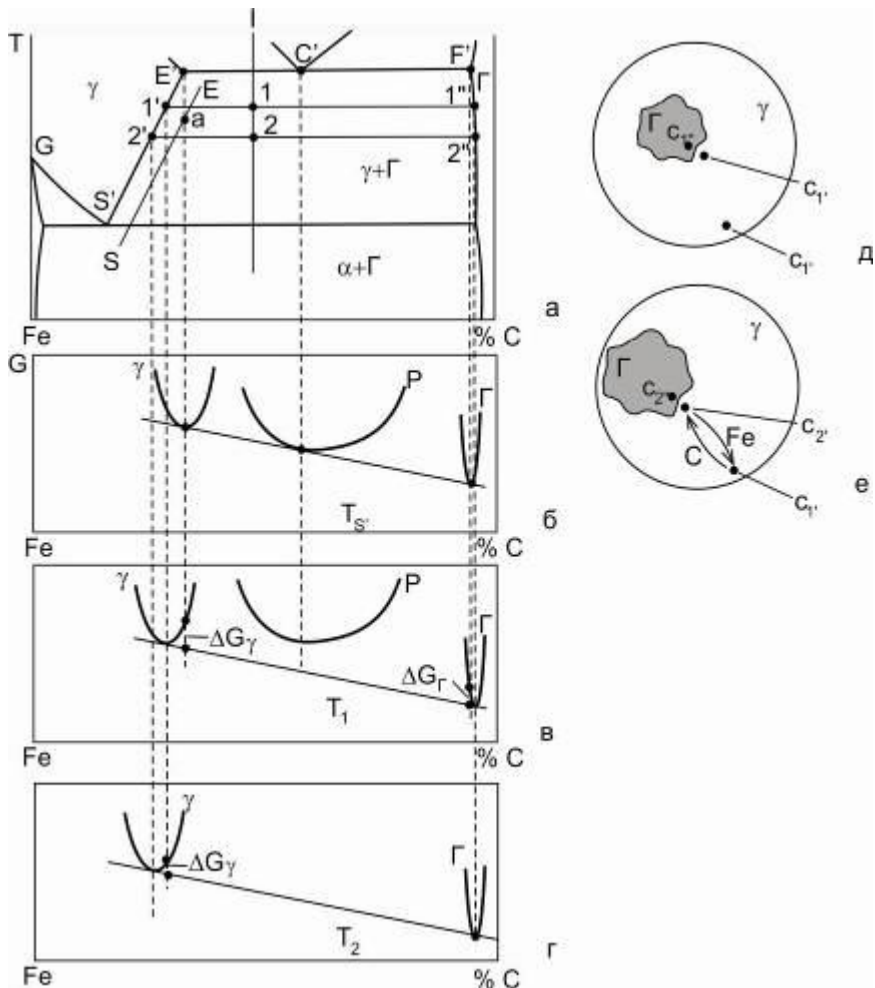


Рисунок 69 - Термодинамічний стимул та мікроскопічна кінетика виділення вторинного графіту із аустеніту при охолодженні

Після закінчення евтектичної кристалізації при температурі T_1 евтектичний аустеніт має концентрацію $c_{1'}$, а графіт – $c_{1''}$. Це є вихідні умови для подальшого аналізу структурних та фазових перетворень в сірому чавуні при подальшому охолодженні.

При подальшому охолодженні до температури T_2 двофазна рівновага $\gamma_{c_{1'}} \leftrightarrow \Delta\Gamma_{c_{1''}}$ порушується, тому що при T_2 обидві фази з цими концентраціями мають термодинамічні потенціали, які є підвищеними на ΔG_γ та ΔG_Γ відповідно – рисунок 69, г. З урахуванням того, що розчинність заліза в графіті є дуже невеликою, можна прийняти, що ΔG_Γ і тоді $\Delta G = \Delta G_\gamma$. Така система є термодинамічно нестабільною. Перехід в стабільний стан є можливим за умови зменшення рівноважної концентрації аустеніту до $\gamma_{c_{2'}}$ – рисунок 69, а, г.

Рушійною силою процесу є дифузійний потік атомів заліза і вуглецю в аустеніті, що виникає в результаті утворення концентраційної неоднорідності аустеніту на міжфазних границях та вдалині від них: $c_{1'} > c_{2'}$. При цьому атоми вуглецю підводяться з глибини аустеніту до міжфазної поверхні γ/Γ . Надлишковий вуглець виділяється в формі графіту. Атоми заліза відводяться в протилежному напрямку – рисунок 69, е.

При охолодженні до евтектоїдної температури склад аустеніту досягає концентрації евтектоїдної точки S' для стабільних фазових рівноваг.

Вторинний графіт, що виділяється з аустеніту, як правило, нашаровується на графітних включеннях, що вже утворилися при евтектичній кристалізації. Вони стовщуються без зміни власної форми та залишаються або пластинчастими або кульовидними. Відрізнити нашарований

графіт від первинного під мікроскопом, як правило, не вдається. У деяких випадках, однак, різниця виявляється, що пов'язано зі зміною вмісту в графіті домішок і зменшенням ступеню аморфізації вуглецю зі зниженням температури.

5.1.7 Евтектоїдне перетворення аустеніту в сірих чавунах

Найважливішим структурним перетворенням у твердому стані для відливок з сірого чавуну є евтектоїдний розпад. Саме він частіше усього і визначає кінцеву будову металічної основи сірих чавунів. В залежності від складу та умов охолодження аустеніт розпадається по-різному. За одних умов відбувається евтектоїдна реакція $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$, і тоді включення графіту виявляються оточеними феритною матрицею. За інших – домінує реакція $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$, і тоді формується перлітна матриця. За третіх – реалізуються обидві евтектоїдні реакції, і в сірих чавунах утворюється змішана ферито-перлітна основа. Тип металевої матриці сірих чавунів визначає рівень механічних властивостей відливки. Тому знання закономірностей формування структури чавунів при охолодженні у твердому стані допомагає правильно вибрати варіанти технологічного процесу з метою отримання заданого рівня механічних властивостей.

Розглянемо ці три випадки структуроутворення – рисунок 70.

Як показано вище, за умови повільного охолодження чавуну до температури лінії P'S'K' аустеніт, що виділяє вторинний графіт, збіднюється на вуглець до евтектоїдного складу S'.

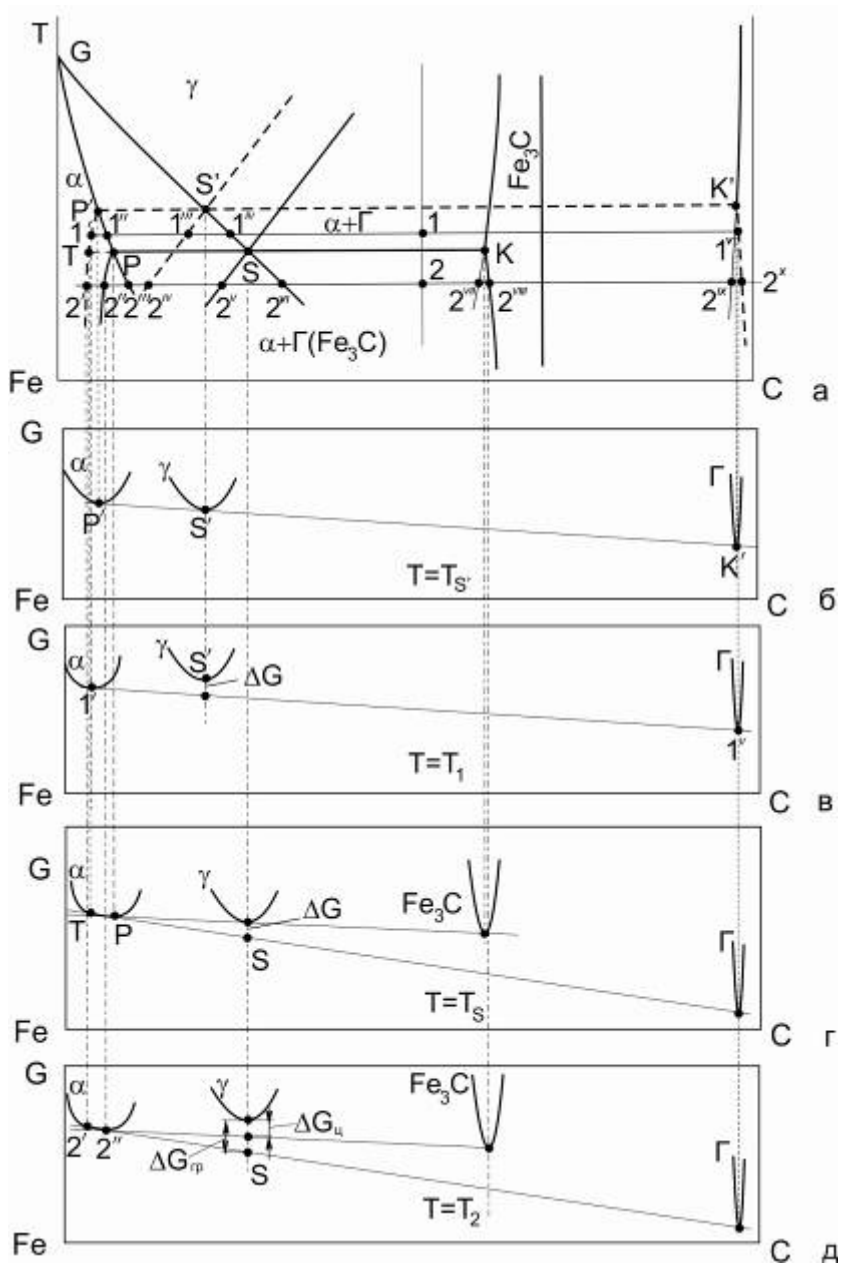


Рисунок 70 – Термодинамічні стимули евтектоїдного розпаду аустеніту в системі Fe-C зі стабільною та метастабільною рівновагами

При температурі T_S встановлюється трифазна рівновага $\gamma_{CS} \leftrightarrow \alpha_{CP} + \Gamma_{CK}$. В структурі сірого чавуну в цих

умовах спостерігаються лише дві фази: аустеніт і графіт (евтектичний та вторинний), що утворилися на попередніх стадіях структуроутворення. Фериту, який утворюється в результаті евтектоїдної реакції, ще немає, тому що термодинамічний стимул цього перетворення при T_S є відсутнім (рисунок 71, а). Дійсно, як випливає з рисунку 63, б, криві термодинамічних потенціалів усіх трьох фаз мають спільну дотичну, що свідчить про рівність хімічних потенціалів відповідного компонента в усіх трьох фазах.

При охолодженні сплаву до температури T_1 , що лежить в інтервалі $T_S > T_1 > T_S$, крива термодинамічного потенціалу γ -фази вже лежить вище на ΔG спільної дотичної прямої до двох інших фаз - α -фериту та графіту – рисунок 70, в. Це означає, що аустеніт став нестабільною фазою і повинен розпастися. Це і відбувається за реакцією $\gamma \rightarrow \alpha + G$. Мікроскопічна кінетика процесу ілюстрована рисунком 71, б. Тут представлено два варіанти перетворення в залежності від спільного розміщення α -фериту та графіту. Права частина рисунку 71, б демонструє кінетику *нормального* евтектоїдного перетворення. Тут на протязі усього часу перетворення зберігається трифазний контакт аустеніту з феритом і графітом. На протилежність від цього *абнормальний* механізм евтектоїдного перетворення виключає можливість тривалого трифазного контакту – ліва частина рисунку 71, б. Тут вже на початку трифазної евтектоїдної реакції навколо графітного кристалу утворилася оболонка α -фериту.

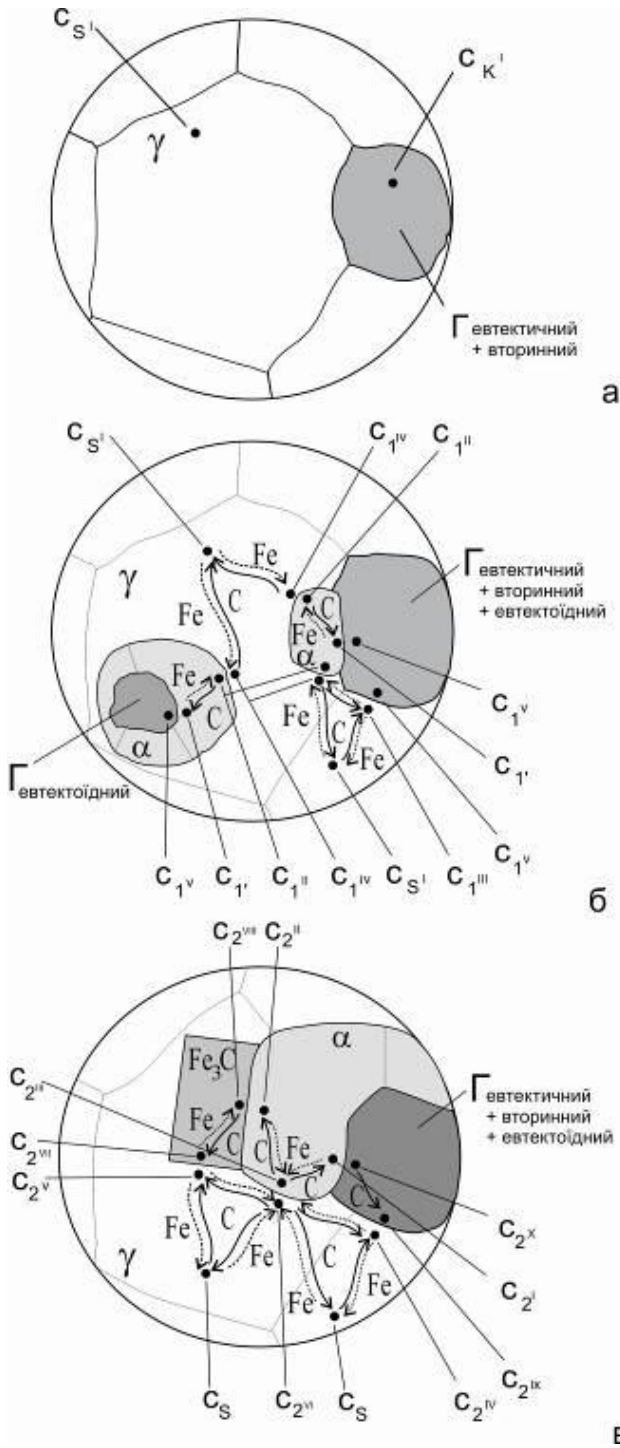


Рисунок 71 - Мікроскопічна кінетика евтектоїдного перетворення в сірих чавунах

Розглянемо рушійні сили та мікроскопічну кінетику нормального механізму евтектоїдного перетворення в сірих чавунах – рисунок 71, б.

Зародження евтектоїдного фериту при $T=T_1$ відбувається на поверхні розділу γ/Γ , тобто там, де створилося максимальне пересичення аустеніту атомами заліза внаслідок відтоку атомів вуглецю на будову кристалічної ґратки графіту. Після зародження α -фериту локальні рівноважні концентрації фаз на поверхні їх розділу α/Γ згідно концепції локальних рівноваг термодинаміки незворотних процесів і рисункам 70, а, в та 71, б (права частина) складають $\alpha_{c1'}$ та Γ_{c1}^V . В глибині γ - фази дифузійні процеси ще не змінили концентрацію, тому вона там дорівнює вихідній, тобто γ_{cS} . На поверхні розділу γ/Γ локальна рівноважна концентрація переохолодженого аустеніту дорівнює c_1''' , а на границі γ/α відповідно γ_{c1}^{IV} та α_{c1}'' . Значення локальних рівноважних концентрацій на інших поверхнях розділу вказано на рисунку 71, б.

Таким чином в усіх трьох фазах утворилися концентраційні неоднорідності, а саме:

- в аустеніті $c_1''' < c_S < c_1^{IV}$;
- в α - фериті $c_1' < c_1''$;
- в графіті $c_1^V > c_{1K}$.

Це, в свою чергу, викликає локальну неоднорідність хімічних потенціалів в даній фазі і спричиняє виникненню дифузійних потоків атомів вуглецю і заліза. Оскільки в графіті локальні рівноважні концентрації дуже близькі до 100% C і розчинність залізних атомів є близькою до 0, то основні структуроутворюючі дифузійні потоки виникають в α - фериті та аустеніті, а саме:

- в α -фериті дифузійний потік переносить атоми вуглецю від границі γ/α до границі α/Γ і це забезпечує ріст кристалів графіту;

- в аустеніті – перенос атомів вуглецю від границі γ/α в глибину аустеніту; перенос атомів вуглецю з глибини аустеніту до границі γ/Γ ; перенос атомів вуглецю від γ/α до γ/Γ границі.

Зрозуміло, що цей останній третій потік може з'явитися лише в умовах нормального евтектоїдного перетворення, тому що в аномальному випадку границя γ/Γ є просто відсутньою. Зрозуміло також, що атоми заліза (і вакансії) переносяться у напрямку, зустрічному потоку вуглецю.

Звернемо увагу, що перші два потоки в аустенітній фазі є спрямованими перпендикулярно, тобто по нормалі до загальної поверхні фронту перекристалізації аустеніту в α -ферит і графіт. Тому такий дифузійний потік називають нормальним. На відміну від цього третій потік, спрямований паралельно фронту, називають тангенціальним.

Зважимо на те, що і нормальний, і тангенціальний потоки підводять атоми вуглецю до фронту росту графіту, а атоми заліза – до фронту росту α -фериту. З іншого боку атоми вуглецю, що є шкідливими домішками для росту кристала α -фериту, відводяться від α -фронту, а атоми заліза, які гальмують ріст графіту, відводяться від фронту графіту. Таким чином забезпечується ріст обох цих фаз з максимальною швидкістю. В цьому проявляється кооперативний характер нормального евтектоїдного перетворення.

На відміну від цього при аномальному механізмі евтектоїдного перетворення ріст кристалів графіту

реалізується виключно за рахунок дифузійного переносу атомів вуглецю через феритну оболонку від γ/α до α/Γ границі розділу тому, що $c_{1''} > c_{1'}$. До того ж, оскільки $c_{1''}^{IV} > c_{1s'}$ (ліва частина рисунку 71, б) дифузійний потік атомів вуглецю відводить його від γ/α фронту в глибину γ - фази, чим збіднює аустеніт вуглецем на γ/α границі. Тобто для росту кристалів графіту використовуються тільки внутрішній ресурс α -фериту, а саме – різниця локальних рівноважних концентрацій вуглецю на границях α/γ та α/Γ .

Зрозуміло, що в цьому випадку швидкість евтектоїдного перетворення буде значно нижчою, ніж у випадку нормального дифузійного механізму: по-перше, внаслідок ускладненої дифузії атомів вуглецю через бар'єрний шар α -фериту з дуже низьким вмістом вуглецю, і, по-друге, внаслідок труднощів з відводом атомів заліза з поверхні розділу α/Γ . Ріст графіту в жорсткій замкнутій оболонці підвищує тиск в графітному кристалі, що спричиняє підвищенню в феритній оболонці напруг, що розтягують, чим підвищується термодинамічний потенціал обох фаз, і зменшується термодинамічний стимул перетворення ΔG (рисунок 70, в). Ці фактори гальмують евтектоїдне перетворення в цілому.

При подальшому охолодженні сплаву до $T=T_s$ (рис. 70, а, г) в системі Fe-C зі стабільними рівновагами продовжується евтектоїдний розпад аустеніту $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ тому що якісно співвідношення локальних рівноважних концентрацій на фазових границях не змінилося і напрямок дифузійних потоків зберігся.

Щодо системи Fe-C з метастабільними рівновагами, то точка T_s згідно діаграми метастабільних рівноваг (рисунок 70,

а, суцільні лінії, та 70, г) є температурою евтектоїдної рівноваги з участю метастабільної високовуглецевої фази – цементиту: $\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$. На рисунку 63, г це проявляється в існуванні загальної дотичної до кривих термодинамічного потенціалу усіх трьох фаз. Натомість спільна дотична лінія до кривих G_α і G_γ лежить нижче першої на ΔG . Це демонструє неможливість евтектоїдної реакції $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ за участю α - фериту стабільної системи з рівноважною концентрацією c_p .

Евтектоїдна реакція $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ починається лише за умови, коли крива термодинамічного потенціалу аустеніту переміститься вище на ΔG_ζ за спільну дотичну до кривих G_α і G_γ - рисунок 70, д. Це можливо за умови охолодження сплаву до температури T_2 . В цих умовах термодинамічно можливими є обидві евтектоїдні реакції: $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ і $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$. Більше того, можна очікувати, що евтектоїдна реакція в системі зі стабільними рівновагами є найбільш вірогідною, тому що $\Delta G_{\text{гр.}} > \Delta G_\zeta$ (рисунок 70, д).

Але практичний досвід показує, що кінетично більш вигідною є реакція $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ особливо в умовах прискореного і швидкого охолодження. Це обумовлено тим, що для росту кристалу цементиту достатньо в мікрооб'єм металевій матриці доставити лише 6,67 % (мас) вуглецю, а не 100 %, як при кристалізації графіту. До того ж потрібно відвести не 100 % атомів заліза, як при кристалізації графіту, а лише 6,67 %.

Це означає, що при охолодженні сплаву нижче за температуру T_2 в залежності від швидкості охолодження можливе утворення цілого спектру мікроструктур, які вміщують α - ферит, графіт і цементит.

Рушійною силою процесів є нерівність хімічних потенціалів атомів даного компонента в даній фазі на міжфазних границях з різними сусідніми фазами, що викликає хімічну неоднорідність даної фази і, як результат - вирівнювальну (або висхідну - в залежності від природи даного атому) дифузію атомів компонентів.

Проаналізуємо це явище більш детально безвідносно до морфології фазових складових – рис. 71, в.

Розподілення локальних рівноважних концентрацій при $T=T_2$ показано на рисунку 63-1, в.

В аустенітній фазі виділяються 4 характерні точки. Концентрація γ - фази c_s вдалині від фронту фазового перетворення; вона дорівнює значенню, яке аустеніт отримав на попередньому етапі трифазної рівноваги в метастабільній системі $\gamma \leftrightarrow \alpha + Fe_3C$ згідно з рисунком 70, а і г. Локальні рівноважні концентрації аустеніту на границях розділу з графітом c_2^{IV} , цементитом c_2^V та α - феритом c_2^{VI} . Усі ці чотири концентрації нерівні. Це означає, що в аустенітній фазі утворилася концентраційна неоднорідність, яка характеризується градієнтами концентрації $\partial c / \partial x$, де x - лінійна координата. Перепади концентрацій та характерні відстані можливо оцінити за допомогою діаграми метастабільних фазових рівноваг і вимірювань елементів мікроструктури.

Тангенціальні потоки ближньої дифузії виникають між точками c_2^V і c_2^{VI} та c_2^{VI} і c_2^{IV} . Вони переносять атоми вуглецю від фронту перекристалізації α - фериту до цементиту і графіту, викликають тут локальне пересичення аустеніту вуглецем і забезпечують ріст цих двох фаз. Атоми заліза дифундують в зустрічному напрямку, тобто від обох високо

вуглецевих фаз до α - фериту, пересичують тут аустеніт атомами заліза і забезпечують ріст α - фази. Іншими словами відбувається підвод будівельного матеріалу до кожної фази і відвод домішкових атомів, які використовуються партнерами як будівельний матеріал. Тобто в наявності кооперативний процес. Він характеризується підвищеною майже на порядок швидкістю в порівнянні з процесом евтектоїдного перетворення в тій же системі при тому ж переохолодженні, але при автономному рості фаз.

Потоки дальньої або нормальної дифузії, як видно на рисунку 70, в, доставляють атоми вуглецю до фронту цементиту і графіту і атоми заліза до фронту α - фериту і відводять атоми домішок.

Всередині кристалів, що ростуть, також виникають дифузійні потоки, що сприяють їх росту. Атоми вуглецю скеровані з глибини кристалів графіту і цементиту до їх поверхонь розділу з аустенітом, а атоми заліза підводяться в кристалі α - фериту до поверхні розділу з аустенітом. Домішкові атоми відводяться з фронту перекристалізації, чим прискорюється евтектоїдне перетворення.

Зрештою евтетоїдний розпад $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ завершується, і матриця повністю феритизується (рис. 71, в).

В межах однієї відливки евтектоїдний розпад відбувається і нормально і абнормально. В одних ділянках контакт графіту з аустенітом усувається вже на початку перетворення, в інших – зберігається і на заключних стадіях розпаду.

Таким чином, евтектоїдне перетворення при температурах, що знаходяться між лініями PSK та P'S'K', приводе до формування грубого конгломерату фериту і

графіту, оскільки евтектоїдний графіт нашаровується на графітних включеннях, що вже є. Тонкодиференційовані структури у вигляді колоній графітного евтектоїду створюються дуже рідко. Вже за умови невеликого прискорення охолодження чавуну частина аустеніту переохолоджується до температур, нижчих за лінію PSK, і розв'язується евтектоїдна реакція $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ з утворенням перліту. У цьому випадку частина аустеніту розпадається спочатку за реакцією $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ в інтервалі між температурами стабільної і метастабільної евтектоїдної рівноваги, а частина, переохолоджуючись нижче за лінію PSK, перетворюється на перліт. Декілька послідовних етапів евтектоїдного перетворення для даного випадку показані на рисунку 72, а, б. В результаті матриця сірих чавунів набуває ферито-перлітної структури.

Подальше прискорення охолодження зменшує долю аустеніту, що розпадається за реакцією $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$, та збільшує долю аустеніту, що перетворюється на перліт. Кількість фериту в матриці, таким чином, зменшується, а перліту – зростає.

Коли швидкість охолодження збільшується настільки, що повільна реакція $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ пригнічується, то весь аустеніт, що переохолоджений до температур, нижчих за лінію PSK, перетворюється на перліт (рис. 72, в, г). У цьому випадку матриця сірих чавунів стає перлітною.

Евтектоїдне перетворення аустеніту $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ відбувається в сірих чавунах за нормальним механізмом, з утворенням пластинчастого перліту. Перерозподіл вуглецю під час розпаду відбувається в аустеніті перед фронтом

$\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ колонії. Вуглець, наприклад, при T_2 (див. рис. 71, в) переноситься від поверхні γ/α (c_2^{VI}) до поверхні $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$.

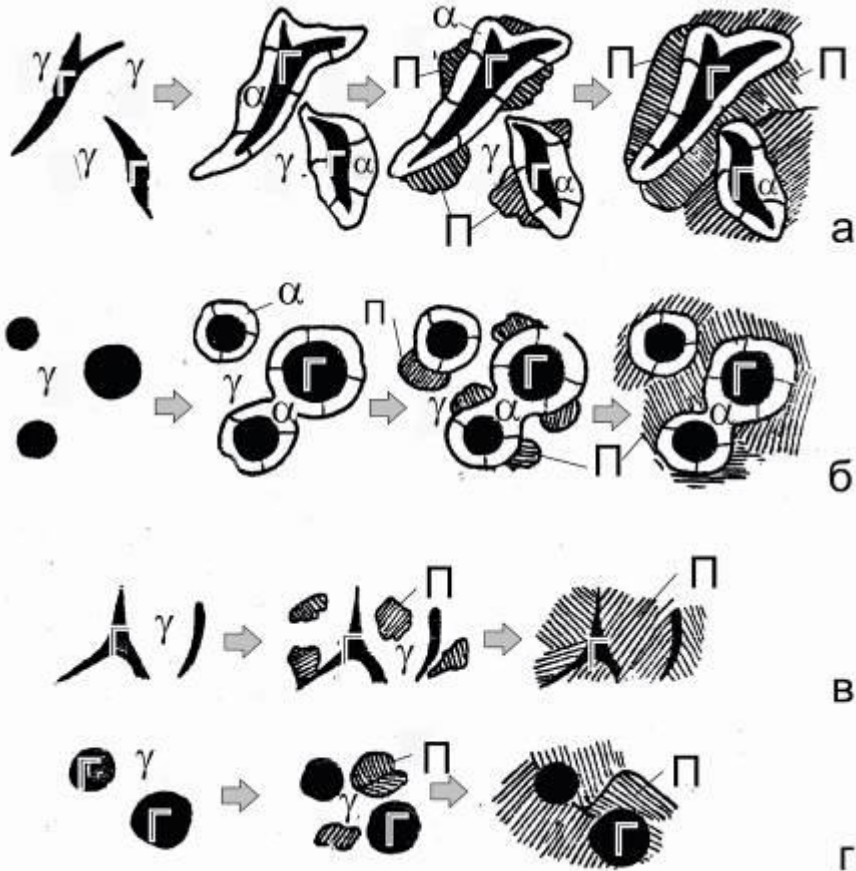


Рисунок 72 – Формування структури в чавунах з ферито-перлітною (а, б) та перлітною (в, г) матрицею. (К.П.Бунін)

У результаті цієї дифузії в контакт з цементитом аустеніт підтримується у пересиченому вуглецем стані, що забезпечує тут виділення евтектоїдного цементиту. У контакт з феритом аустеніт, що втрачає вуглець, підтримується в стані пересичення залізом і тут забезпечується виділення евтектоїдного фериту.

Окрім феритних, ферито-перлітних і перлітних сірих чавунів можуть бути і перліто-цементитні (рис 73).

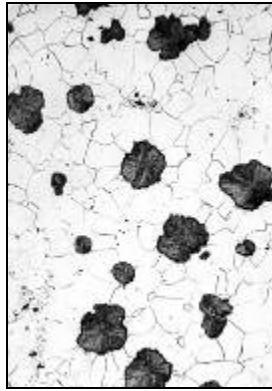
У цьому випадку виділення цементиту відбувається не лише при евтектоїдному перетворенні, але і частково при надевтектоїдних температурах при виділенні з аустеніту вторинних високовуглецевих фаз. Якщо під час охолодження сірого чавуну від евтектичної до евтектоїдної температур у якийсь момент створюється пересичення вуглецем, яке характеризується точкою, що знаходяться правіше за лінію ES (рис. 70), то поряд з виділенням вторинного графіту може починатися виділення вторинного цементиту. У подальшому аустеніт перетворюється на перліт. Таким чином, в перліті окрім графіту будуть існувати пластини і сітка цементиту (рисунок 74). Так створюється перліто-цементитна матриця сірих чавунів.

Механічні властивості сірого чавуну визначаються величиною і формою графітних включень і будовою металічної матриці. При загальному оцінюванні властивостей сірого чавуну його можна розглядати як сталь, що ослаблена графітними включеннями.

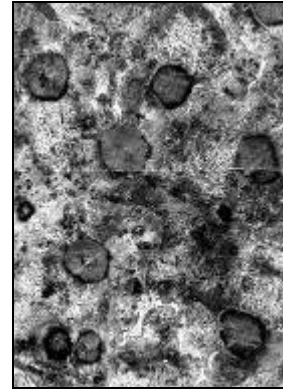
Якщо лита низьковуглецева сталь, структурну основу якої складає ферит, має межу міцності 400 МПа і відрізняється високою пластичністю ($\delta = 20 \dots 25 \%$), то звичайний сірий чавун з такою ж феритною основою має у три рази меншу міцність і незначне подовження. Погіршення механічних властивостей при переході від сталі до звичайного чавуну з пластинчастим графітом обумовлено великою протяжністю границь Γ/α і малим зчепленням шарів графіту.



а



б



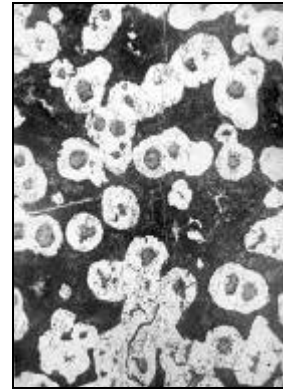
в



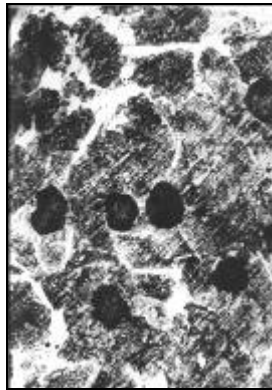
г



д



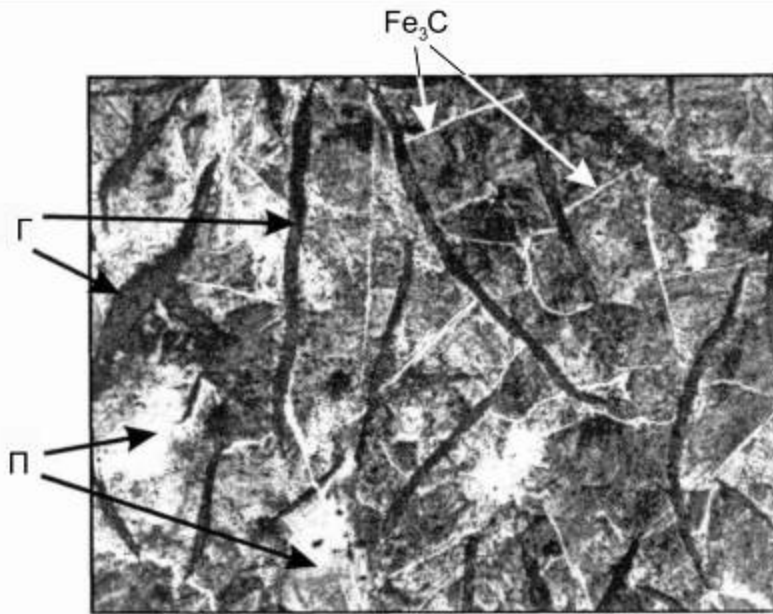
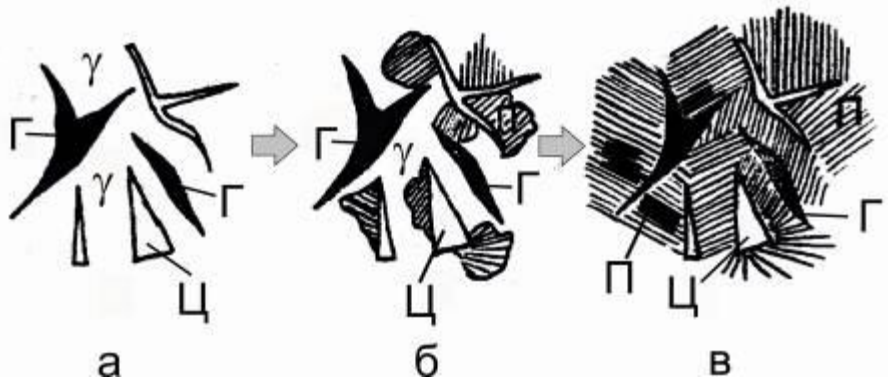
є



ж

а – феритна матриця та пластинчастий графіт; б - феритна матриця та кульовидний графіт; в – перлітна матриця та кульовидний графіт; г – перлітна матриця та пластинчастий графіт; д – ферито-перлітна матриця та пластинчастий графіт; е – ферито-перлітна матриця та кульовидний графіт; ж – перліто-цементитна матриця та кульовидний графіт

Рисунок 73 – Мікроструктури сірих чавунів з різним типом матриці та різною формою графіту



Г

Рисунок 74 – Схема створення перліто-цементитної матриці сірих чавунів (а-в) та мікроструктура сірого чавуну з перліто-цементитною матрицею (г)

У випадку кульовидного графіту, за умови тієї ж феритної основи, в чавунних відливках можна отримати межу міцності майже таку саму, як і в литій сталі з феритною структурою. Відносне подовження при цьому зростає на 10-15%.

Аналогічні співвідношення спостерігаються і при інших структурах матриці. Лита евтектоїдна сталь з перлітною структурою має межу міцності 600 МПа, перлітний сірий чавун з пластинчастим графітом – 300-350 МПа, модифікований магнієм сірий чавун з перлітною основою і кульовидним графітом – 600 МПа.

Разом з тим, однак, у сірого чавуну є і специфічні властивості, що вигідно відрізняють його від сталі. Поперед усього це технологічні властивості, що проявляються при виготовленні відливок і обробці їх різанням. У порівнянні зі сталлю чавун характеризується більш низькою температурою плавлення, гарною рідинотекучістю, малою усадкою. Гарна оброблюваність чавуну різанням пов'язана з утворенням стружки, що легко кришиться. Сірий чавун відрізняється малою чутливістю до надрізів. Складна конфігурація відливки, наявність в ній різких переходів, глибоких виїмок, отворів незначно впливає на міцність. Дуже цінною властивістю сірого чавуну (що визначає його використання для виготовлення виробів, експлуатація яких пов'язана з небезпекою руйнування через вимушені або резонансні коливання) є висока циклічна в'язкість – здатність гасити вібрацію. Цінною є і здатність сірого чавуну бути антифрикційним матеріалом, що обумовлено гарними мастильними властивостями графіту.

Усі ці властивості сірого чавуну зумовили його положення як основного ливарного матеріалу сучасності. Прогноз показує, що цю роль сірий чавун збереже і в майбутньому.

5.2. Білі чавуни

Первинна структура білого чавуну формується при кристалізації Fe-C сплавів у результаті утворення кристалів аустеніту і цементиту. Отриманий аустеніто-цементитний стан є метастабільним – термодинамічний потенціал цементиту є вищим, ніж графіту. Основною причиною появи високовуглецевої фази у вигляді цементиту є складності зародження і росту графіту. Утворення графіту в рідких і твердих Fe-C розчинах пов'язано з видаленням атомів заліза з тих ділянок сплаву, в яких зароджується і зростає графіт. Це пов'язано зі значними міграціями атомів заліза. Якщо чавуни охолоджуються повільно, то евакуація атомів заліза встигає пройти самодифузійним і дислокаційним шляхом. У цьому випадку виникає стабільний стан. За умови прискореного охолодження процеси евакуації атомів заліза не встигають пройти, майже усі вони залишаються на своїх місцях і тоді у рідких і твердих розчинах зароджується і росте цементит. Дифузія, що для цього необхідна, встигає пройти і за умови прискореного охолодження, оскільки вуглець є легкорухливим елементом. Таким чином, необхідний приток вуглецю до фронту виділення цементиту легко забезпечується і за умови швидкого охолодження.

Великий вплив на кристалізацію високовуглецевих фаз, окрім швидкості охолодження, здійснює склад рідкого розчину – наявність домішок і легуючих елементів.

5.2.1 Доевтектичні білі чавуни

Доевтектичні білі чавуни, як і сірі, кристалізуються у два етапи – спочатку виділяється первинний аустеніт, а після того, як по мірі зниження температури, рідина при збагаченні вуглецем набуває складу точки С, відбувається евтектична кристалізація $P \rightarrow \gamma + Fe_3C$. Як і у сірих доевтектичних чавунах, первинний аустеніт білих чавунів формується у вигляді просторових дендритів.

5.2.2 Заевтектичні білі чавуни

Заевтектичні білі чавуни також кристалізуються у два етапи – спочатку виділяються кристали первинного цементиту, а після того, як рідина збіднюється на вуглець до концентрації С, відбувається її евтектичний розпад на аустеніт і цементит.

Проаналізуємо термодинамічні стимули та рушійні сили кристалізації первинних дендритів цементиту – рисунок 75.

При температурах, вищих за T_1 сплав перебуває в рідкому стані. При $T=T_1$ спостерігається двофазна рівновага $P \leftrightarrow Fe_3C$. Цементитна фаза є відсутньою, тому що для її зародження та росту відсутні термодинамічні стимули.

При охолодженні до $T=T_2$ концентраційні умови попередньої двофазної рівноваги порушуються, тому що при T_2 рівноважні концентрації фаз становлять: для рідкої фази c_2'' , а для цементиту - c_2' . Оскільки при охолодженні до T_2 ніяких структурних перетворень не відбулося

термодинамічний потенціал системи є перевищеним в порівнянні з рівноважним при T_1 станом на величину $\Delta G = \Delta G$. - рисунок 75, в. Це обумовлено пересиченням рідкої фази атомами вуглецю на величину $\Delta c = c_2 - c_2''$. При достатній величині пересичення в рідкій фазі зароджуються та ростуть кристали цементиту.

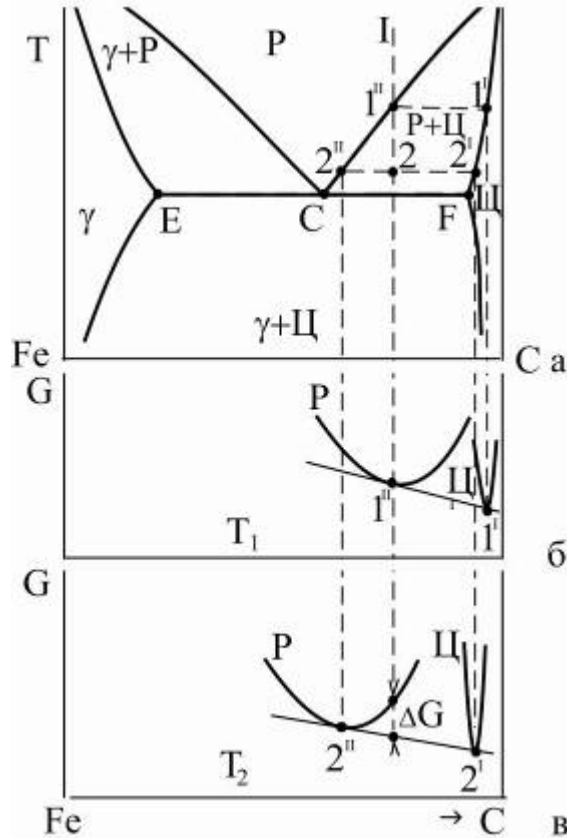


Рисунок 75 – Ділянка метастабільної діаграми Fe-C з евтектичною рівновагою

Якщо температура залишається постійною і дорівнює T_2 ріст цементиту продовжується, поки рівноважна концентрація рідини c_2'' не встановиться по всьому об'єму, а співвідношення рідкої і твердої фаз не досягне величини, що

вимагається правилом важеля. При подальшому охолодженні нижче T_2 рівноважна локальна концентрація рідкої фази змінюється по лінії ліквідус 1"С. Це підтримує пересичення рідини на фронті кристалізації цементиту атомами вуглецю, що забезпечує ріст кристалів цементиту.

Таким чином рушійною силою процесу кристалізації цементиту є дифузійний потік атомів вуглецю з глибини рідкого сплаву до фронту його кристалізації. Цей потік утворився внаслідок виникнення градієнту концентрації вуглецю в рідкій фазі за рахунок різниці рівноважної локальної концентрації рідини на фронті фазового перетворення і вдалині від нього.

Слід занотувати, що виділення первинної високовуглецевої фази у вигляді цементиту відбувається лише при швидкому охолодженні, коли фігуративні точки знаходяться нижче за лінію цементитного ліквідусу CD. У цьому випадку виділення первинного цементиту є термодинамічно можливим, в той час, як виділення первинного графіту, хоча і є термодинамічно можливим, але кинетично дуже ускладнено.

В результаті виділення первинного цементиту в заевтектичних чавунах і первинного аустеніту в доевтектичних чавунах, як вказувалося раніше, залишок рідини за евтектичної температури набуває евтектичного складу.

Згідно з призматичною моделлю ґратки кристали цементиту, що виростили в рідкій фазі, повинні мати пластиноподібну форму, виявляти шарувату і блочну субструктуру росту і характеризувати чітко виявлену анізотропію фізико-хімічних властивостей. Розглянемо

результати мікроскопічного дослідження первинних кристалів цементиту.

Первинні кристали цементиту мають вигляд плоских дендритів – рисунок 76.

На відміну від аустенітних та інших дендритів, де кути проміж гілками першого та другого порядків визначаються законами кристалографії, в дендритах цементиту гілки другого порядку відростають від гілок першого порядку під довільним кутом.



Рисунок 76 - Первинні кристали цементиту, які сформувались в усадному свищі великої відливки білого чавуну, 10^{\times}

Його величина залежить від співвідношення напрямків кристалографічної вісі Y цементиту, тобто напрямку переважної локалізації ковалентних зв'язків $C-C$ ґратки цементиту та напрямку відводу тепла. Оскільки напрямок

відводу тепла визначається геометрією металічної форми (кокілю), а орієнтація кристалу при об'ємному зародженні є довільною, тобто хаотичною, зрозуміло, що і кут між цими напрямками є також довільним – рисунок 77.

Зародок цементитного кристалу формується у вигляді одиночного призматичного –рис. 77, а. Така геометрія цього монокристалу підкреслює анізотропію фізико- хімічних властивостей, і найперше – лінійної швидкості росту. Збільшення зародку відбувається шляхом приєднання другого блоку і утворення елементарної пластини, яка приблизно орієнтована в напрямку тепловідводу. Приєднання наступних блоків збільшує площину (001) кристалу, а також спричиняє підвищення концентрації атомів заліза перед фронтом росту кристалу – рисунок 77, б. Цей фактор ускладнює ріст наступного блоку як цілого і спричиняє розділення його на два фрагменти – рисунок 77, в.

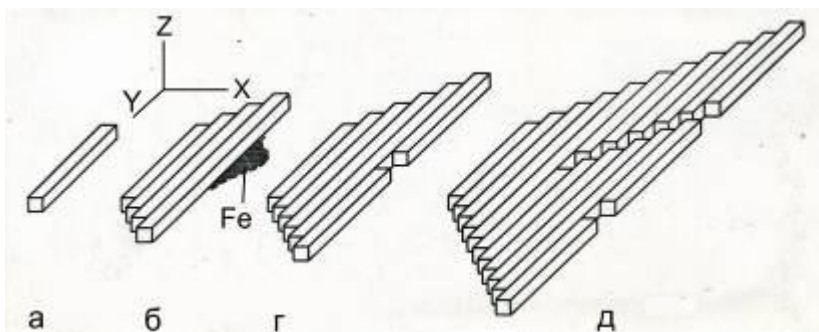


Рисунок 77 – Блочна структура цементиту та початок формування дендритної гілки другого порядку

В місті розділення блоку скупчуються атоми заліза і консервують цей дефект. Більш того, він відтворюється і в наступних блоках і фактично визначає проміжок між двома сусідніми гілками плоского дендриту цементиту – рисунок 77,

д. Зрозуміло, що напрямок проходження цього проміжку ніяк не є зв'язаним з кристалографією ґратки цементиту.

Після формування першого шару (рисунок 78, а) на його поверхні зароджується наступний блок, який дає початок другому шару кристалу. Далі процес повторюється (рисунок 78, б - г) і маємо первинний кристал цементиту зі складною топографією поверхні, або фронту кристалізації цементиту (рисунок 78, д, е), яка відзначається хвилями росту і ясно вираженими штриховими лініями на поверхні, які виявляють шаруватість та блочність кристалу як цілого – рисунок 78, е.

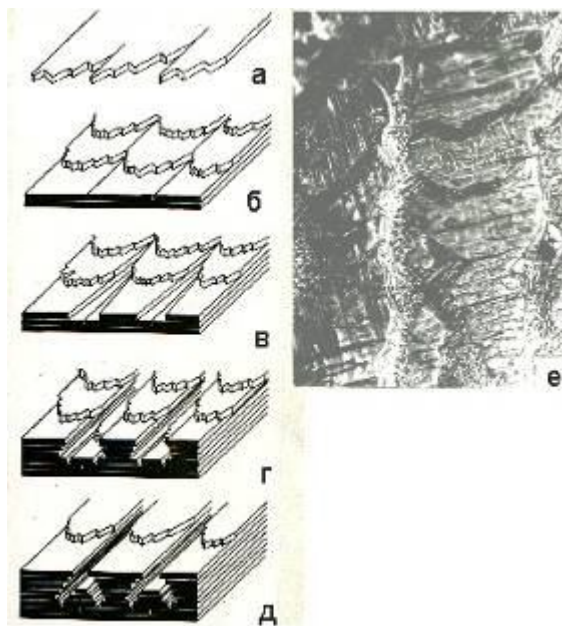


Рисунок 78 – Послідовність росту кристалу первинного цементиту (а – д) та топографія фронту кристалізації (е, 300^х)

Металографічно виявлено, що при зміні напрямку тепловідводу в перебігу кристалізації наступні шари цементитного кристалу можуть змінювати напрям росту гілок

другого порядку і тоді вони перекривають гілки попереднього шару.

5.2.3 Кристалізація евтектики білих чавунів

Евтектичні білі чавуни кристалізуються в результаті розпаду рідини евтектичного складу на дві тверді фази – аустеніт та цементит: $P \rightarrow \gamma + Fe_3C$. Для визначення термодинамічних стимулів цього фазового переходу скористаємось діаграмою метастабільних фазових рівноваг в системі Fe-C (рисунок 79).

При температурі $T=T_1$ евтектичний сплав I перебуває в однофазному рідкому стані, тому що термодинамічний потенціал рідкої фази є меншим, ніж потенціали обох твердих фаз. Дійсно, крива термодинамічного потенціалу рідини лежить нижче спільної дотичної до таких кривих аустеніту і цементиту – рисунок 79, а, б.

При охолодженні сплаву до T_C хімічні потенціали атомів даного компоненту є рівними в усіх трьох фазах. Про це свідчить те, що криві термодинамічних потенціалів усіх трьох фаз мають спільну дотичну в точках рівноважних концентрацій при евтектичній температурі – рисунок 79, в.

При охолодженні сплаву до температури, нижчої за температуру трифазної рівноваги, наприклад, $T=T_3$, крива термодинамічного потенціалу змістилася на ΔG вище спільної дотичної до кривих термодинамічного потенціалу обох твердих фаз – рисунок 79, г.

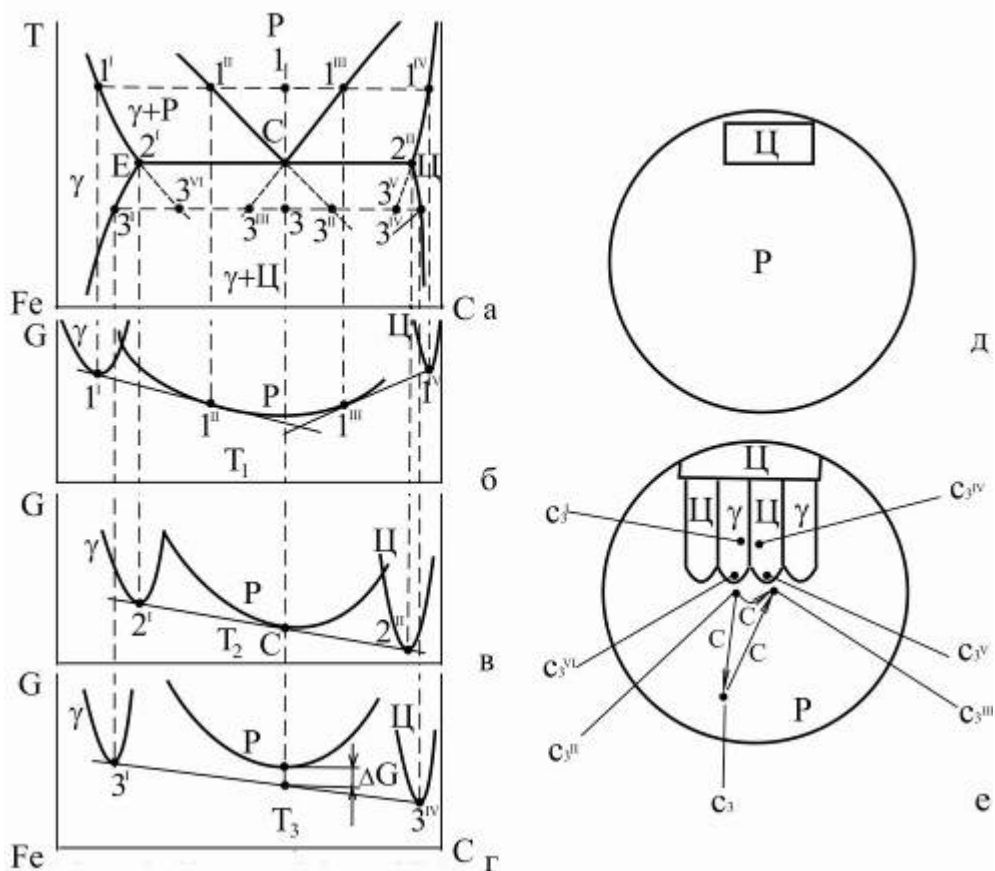


Рисунок 79 - Зв'язок концентраційних залежностей кривих ізобарно-ізотермічного потенціалу фаз (б-г) з діаграмою стану Fe-C (а), (метастабільна рівновага) та локальні рівноважні концентрації евтектичних фаз при кооперативному їх рості

Це означає, що атоми даного компоненту (Fe або C) в твердих фазах мають однакову величину хімічного потенціалу, і ця величина є меншою, ніж хімічний потенціал атома цього ж сорту в рідкій фазі. Тому система має перейти в менш енергетичний стан шляхом розпаду рідини на дві тверді фази: $P \rightarrow \gamma + Fe_3C$.

З іншого боку, як свідчить рисунок 79, а, при T_3 рідка фаза є пересиченою одночасно обома компонентами відносно її рівноважних концентрацій на границях з твердими фазами, а саме, відносно γ - фази на величину відрізка $33''$, а відносно цементиту на величину $3'''3$. В умовах такого пересичення зароджуються і ростуть кристали обох евтектичних фаз.

Евтектичне перетворення рідкої фази $P \rightarrow \gamma + Fe_3C$ починається з зародження та росту кристалу цементиту – рисунок 79. Рідина на поверхні кристалу швидко пересичується залізом, що ініціює зародження аустенітної фази. Цей момент утворення контакту між двома твердими евтектичними фазами і є початком власне евтектичної кристалізації.

Проаналізуємо мікроскопічну кінетику евтектичного перетворення поки що безвідносно щодо морфології евтектичних фаз.

Після утворення контакту між двома твердими фазами в рідкій фазі виникає хімічна неоднорідність, а саме, локальні рівноважні концентрації рідини на границях розділу P/γ (c_3''), P/Fe_3C (c_3''') а також в глибині рідкої фази (c_3) – рис. 79, е. Іншими словами виникає градієнт хімічного потенціалу, що спричиняє дифузійні потоки. Атоми компонентів дифундують в напрямку зменшення їх хімічного потенціалу, що зменшує термодинамічний потенціал системи в цілому.

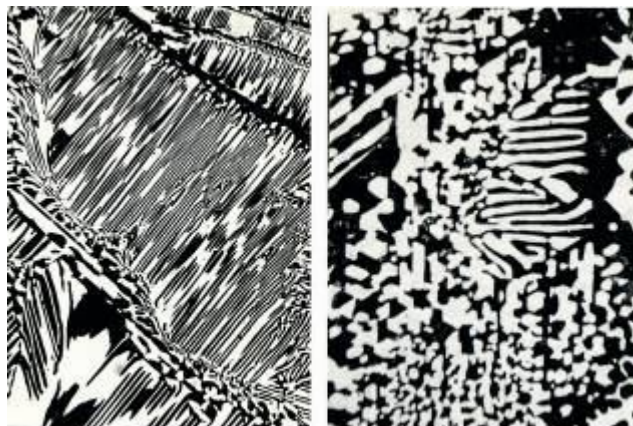
Оскільки $c_3 > c_3'''$ та $c_3 < c_3''$ атоми вуглецю переносяться з глибини розплаву до фронту кристалізації цементиту, і відводять атоми вуглецю від фронту кристалізації аустеніту. В зворотному напрямку дифундують атоми заліза. Це потоки нормальної або дальньої дифузії. В результаті рідка фаза на

границі з цементитом є пересиченою атомами вуглецю, що забезпечує ріст кристалів цементиту. З іншого боку рідина на фронті кристалізації аустеніту є пересиченою залізом і це забезпечує ріст кристалів аустеніту. Потоки ближньої або тангенціальної дифузії виникають під впливом концентраційної неоднорідності $c_3^{II} > c_3^{III}$. Вони переносять атоми вуглецю в рідині від аустенітного фронту кристалізації до цементитного, а атоми заліза – в зворотному напрямку. Як виявилось, тангенціальна дифузія працює в тому ж напрямку, що і нормальна, а саме, переносить атоми вуглецю до високо вуглецевої фази, а атоми заліза – до фронту високозалістистої фази. Атоми домішок відводяться до тієї фази, де вони є будівельним матеріалом. В цьому полягає велика перевага евтектичних сплавів перед іншими в розумінні ефективності кристалізації: як показав академік А.А. Бочвар, швидкість кооперативного росту евтектики на порядок більше швидкості росту евтектичних фаз при тому ж переохолодженні, але при автономному (ізолюваному) рості.

При кооперативному рості евтектичних фаз формується евтектика з цементитною матрицею, в якій розгалужений дендрит (або декілька дендритів) аустеніту – рисунок 80,а.

Якщо з деяких причин в перебігу росту евтектичних фаз порушується трифазний контакт, то відбувається абнормальна кристалізація і утворюється конгломератний різновид евтектики - рисунок 68, б. Це може відбутися, зокрема, за умови дуже повільного охолодження, але в присутності домішок, що блокують утворення графіту, наприклад, марганцю або хрому. В цьому випадку величина переохолодження є малою (від долей градусу до декількох

градусів), створюються структури грубого конгломерату аустеніту і цементиту.



а

б

Рисунок 80 – Будова кооперативної (а, 300^x) та конгломератної (б, 200^x) евтектики білих чавунів

Кристали аустеніту і цементиту самостійно зароджуються і ростуть в рідині окремо. Аустеніт кристалізується у вигляді просторових дендритів, а цементит – у формі пластин. В рідині, яка стає хімічно неоднорідною, відбуваються дифузійні процеси, що підтримують кристалізацію обох фаз. Пластини цементиту і гілки дендритів аустеніту зустрічаються в процесі росту, огинають один одного або припиняють рости. Коли евтектичний розпад завершиться, області між гілками аустеніту будуть заповнені цементитом. Кінцева структура евтектичного білого чавуну у цьому випадку не містить тонкодиференційованих евтектичних колоній і її називають структурою грубого конгломерату (рисунок 80, б). Формуванню таких структур сприяють не тільки повільне охолодження, а й домішки, що є малорозчинними в твердих фазах, накопичення яких виключає можливість зародження однієї фази на поверхні

іншої і перешкоджає сумісному росту аустеніту і цементиту. Таку дію, наприклад, здійснює фосфор.

При збільшенні швидкості охолодження роздільна кристалізація аустеніту і цементиту замінюється сумісним кооперативним ростом з утворенням тонкодиференційованих двофазних колоній, що ростуть на базі одного центру кристалізації. У великому інтервалі переохолоджень утворюються двофазні $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ зерна або колонії. Така евтектика названа ледебуритом по імені металурга Ледебур.

5.2.4 Будова евтектики в системі Fe-C (метастабільна рівновага)

Білий чавун є одним з найважливіших ливарних сплавів. Підвищення службових властивостей є можливим лише на основі цілеспрямованої зміни фазового складу і мікроструктурних характеристик.

Вивчення його мікроструктури почалося лише на початку минулого сторіччя. Великий вклад у виявлення закономірностей формування евтектики білих чавунів вніс А. Ледебур, на честь якого надалі евтектика білого чавуну була названа ледебуритом.

Ледебурит як двофазна евтектика чітко проявляє декілька основних етапів утворення і росту. Ці етапи у тій або іншій мірі відтворюються і в інших системах. Розглянемо їх докладніше.

На рис. 81 зафіксований початковий етап формування евтектики. Він полягає у тому, що на базовому кристалі цементиту (широка світла пластина) зароджується і росте

друга евтектична фаза – твердий розчин на основі ГЦК заліза, що називають аустенітом. Він росте по поверхні цементитного кристалу у вигляді плоского дендриту з взаємно-перпендикулярними гілками (рис. 81).



Рисунок 81 – Ріст плоского дендриту аустеніту по поверхні базового кристалу цементиту (100^x). У центрі дендрита видно чорну точку – центр зародження дендриту

Поперечні розрізи гілок дендриту на рис. 81 мають вигляд темних овалів – рис. 82.

Оскільки поверхня цементитного кристалу не ідеально пласка, а має вигляд східчастої тераси, то поява аустеніту на даній сходинці можлива не тільки внаслідок зародження, а й також як результат прищеплювання гілочкою дендриту, яка виросла на сусідній сходинці. Таким чином на усій поверхні базового кристалу цементиту може рости один або декілька дендритів аустеніту. Це дуже важливий висновок, оскільки він дає підставу зробити висновок про відсутність множинного зародження аустеніту як другої фази евтектики.

Слід відзначити, що зародження евтектики в загальному випадку відбувається на будь-якому кристалі, що першим утворився у розплаві. Зароджує евтектику та з двох

або більшої кількості евтектичних фаз, що має більш міцний міжатомний зв'язок, тобто та фаза, міжатомний зв'язок якої має більшу долю ковалентності: це карбіди, бориди, нітриди, інтерметалідні сполуки.

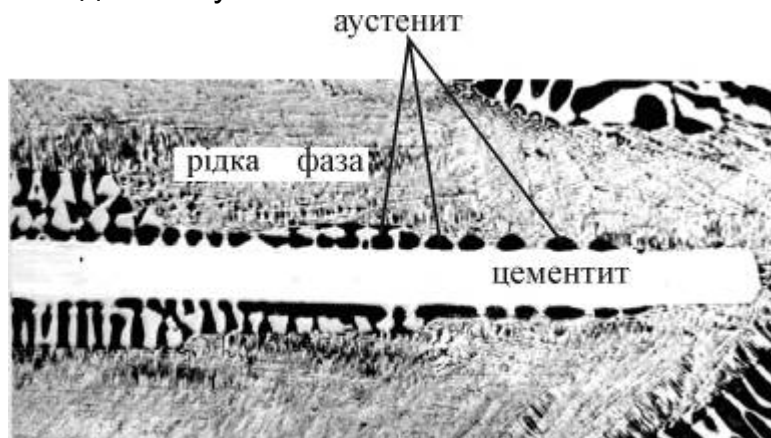


Рисунок 82 – Початкові етапи формування ледебуритної евтектики на базовому кристалі цементиту. Перетин площиною (010) цементиту (200х). Правий (на знімку) край цементитного кристалу вростає у евтектичну рідину. Лівіше на його поверхні з'являються дендритні гілки аустеніту (темні овали поперечних перетинів). В лівій частині знімку від поверхні цементитного кристалу відростає двофазна евтектика

Якщо евтектика утворена однією з вказаних фаз і твердим розчином на основі металу, то фазою, що зароджує, виступає сполука (проміжна фаза). Твердий розчин евтектику не зароджує. У цьому полягає важливий принцип евтектичного структуроутворення – принцип невзаємного зародження фаз.

Для з'ясування закономірностей евтектичного перетворення зручно використовувати аналіз послідовних перетинів однієї і тієї ж ділянки евтектичної колонії з метою

побудови її просторової моделі. При цьому важливо точно ідентифікувати кристалографічний напрямок базової фази – цементиту. Для цього відливку, що повільно затверділа, розколюють по площині (001) цементиту. Потім площину сколу шліфують і полірують до тих пір, доки у площині металографічного шліфа не почне виходити поверхня розділу цементиту з аустенітом – рис. 83. Після цього ідентифікують напрямок [010] цементиту. Зазвичай це не викликає проблем, оскільки саме у цьому напрямку ростуть пластинчасті відгалуження цементиту – рис. 83, є-і (у верхній частині поля зору).

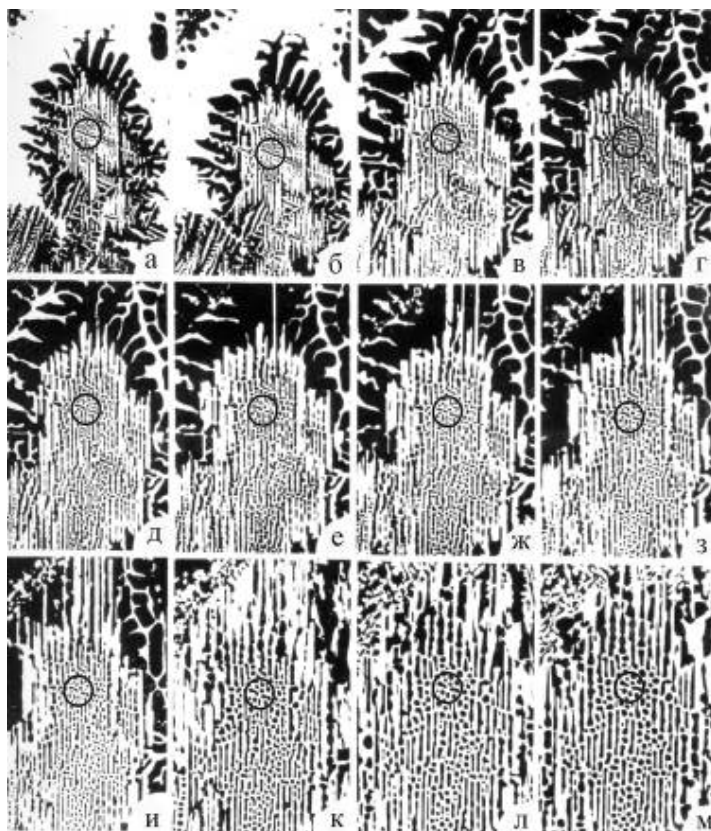


Рисунок 83 – Серія послідовних перетинів ледебуритної евтектики площиною, що паралельна (001) цементиту (70х)

Ріст дендритів аустеніту добре видно на серії послідовних переполіровок на рис. 83, а-г. Тут світле поле – поверхня базового цементитного кристалу. Округлі гілки аустеніту, що травляться темно, розростаються по цементиту, поступово займаючи усе більшу частину поля верхнього мікрознімку (рис. 83, а-г). Потім настає наступний етап – сумісний ріст пакету обох евтектичних фаз (цементиту і аустеніту) по поверхні аустенітного дендриту у напрямках $[010]$ і $[001]$ цементиту.

Порівнюючи виміри перетинів з будь-яким структурним мотивом, що запам'ятався, (виділено колом) при переході до більш віддалених від базового кристалу перетинів, можна судити про характер зміни мікроморфології (тобто мікробудови) евтектики. Наприклад, про те, що по мірі віддалення від базового кристалу евтектика стає більш грубою, що свідчить про деяке уповільнення швидкості росту.

Однак найважливіший висновок з аналізу послідовних перетинів полягає в наступному. Оскільки структурний мотив даної мікроділянки зберігається у загальних рисах при переході від першого до наступного перетину, це означає безперервність евтектичних фаз по усій товщині евтектичного зерна. Іншими словами множинне зародження евтектичних фаз на фронті кристалізації відсутнє. Це робить поширену гіпотезу про евтектику як механічну суміш кристалів двох фаз неспроможною.

Евтектика ледебуриту має пластинчасту структуру на фронті продольного росту і стрижневу на фронті поперечного росту. Іншими словами, якщо при продольному рості у розплав вростає двофазний пакет цементиту і аустеніту, то у результаті поперечного росту формується евтектика, що

залучає до себе цементитну матрицю і пророслі в ній стрижні аустеніту, що беруть початок від гілок аустенітного дендриту, який виріс на поверхні базового кристалу.

Кружком відмічена ділянка евтектики з характерним структурним мотивом. При переході від перетину до перетину можна прослідити за зміною структури ділянки при поперечному рості евтектики. Аналогічну процедуру можна виконати для будь-якої іншої ділянки евтектики.

Знайдені закономірності в максимально концентрованому вигляді показані на рис. 84.

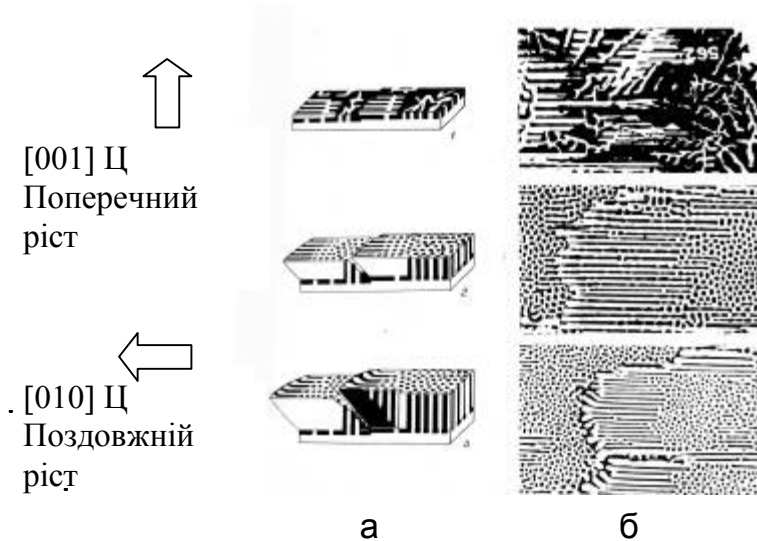


Рисунок 84 – Послідовні етапи росту ледебуриту (а – модель, б – мікроснімки). Ділянки евтектики, що утворилися на східчастій поверхні базового кристалу, конкурують у ході росту і це приводе до утворення комірчастої субструктури евтектики. Як видно на мікрофотографіях пластинчасту будову має лише головна частина комірок

Тут характерні мікрофотографії зіставлені з тривимірними структурними моделями, що орієнтовані відносно головних кристалографічних напрямків цементиту.

У лівій частині мікрознімку і моделі 1 ростуть пластинки цементиту. Права частина зайнята дендритними гілками аустеніту.

Друга позиція показує вже сформовану евтектику. При цьому та частина евтектики, яка базується на двофазному пластинчастому пакеті, продовжує зростати у вигляді пластин, у той час, як ріст евтектики на базі двофазної сітки (дендритні гілки аустеніту і міжгілкові прожилки цементиту) приводить до формування стрижневої морфології. На третій моделі і мікрознімку показаний заключний етап росту евтектики.

Слід відзначити, що пластинчаста структура безперервно перетворюється на стрижневу, що ілюструється середньою частиною моделі 3. Темна аустенітна пластина розділяється на стрижні при поперечному рості. По суті тут відбувається дендритне розгалуження евтектичної пластини у стрижні під впливом домішок з коефіцієнтом розподілу, меншим за 1.

Головна частина комірки відтворює пластинчасту будову при продольному рості.

Результати багаточислених деталізованих мікроструктурних досліджень зведені у стеріометричну модель ледебуриту - рис. 85.

Базовий кристал зростає зліва направо, а послідовність етапів формування евтектики розташована у зворотному напрямку, так що справа видно вільну поверхню

пластинчастого дендриту цементиту, а у лівій частині – остаточно сформована евтектика.

Слід звернути увагу на те, що евтектика утворилася на обох (верхній і нижній) гранях базового кристалу.

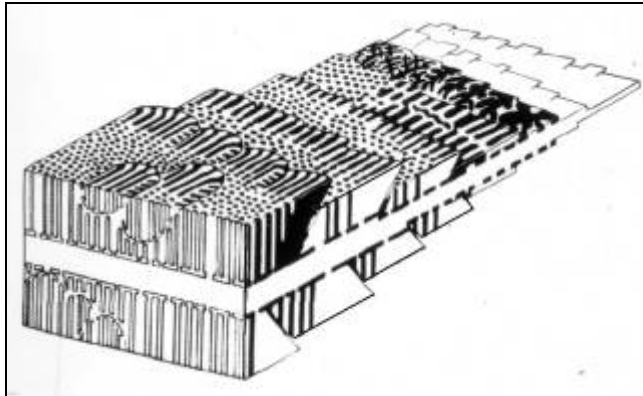


Рисунок 85 – Просторова модель евтектики ледебуриту

Розглянемо вплив переохолодження на морфологію ледебуриту –рисунок 86.

За умови малого переохолодження формується звичайна структура стільникового ледебуриту – рисунок 86, а, г. Збільшення переохолодження до 15 °С приводить до часткової заміни стільникової структури пластинчастою евтектикою, що характеризується зменшеною кооперативністю – рисунок 86, б, д. Кристалізація тієї ж рідини, переохолодженої до 35 °С спричиняє формування тільки пластинчастої евтектики вже в повному об'ємі відливки – рисунок 86, в, е.

Оскільки така евтектика не має цементитної матриці, то чавуни мають підвищений рівень міцності, тріщиностійкості та опору абразивному та гідроабразивному зносу.

Збільшення швидкості охолодження до екстремальних, порядку 10⁶ °С продукує утворення сферолітної структури ледебуриту - рисунок 87.

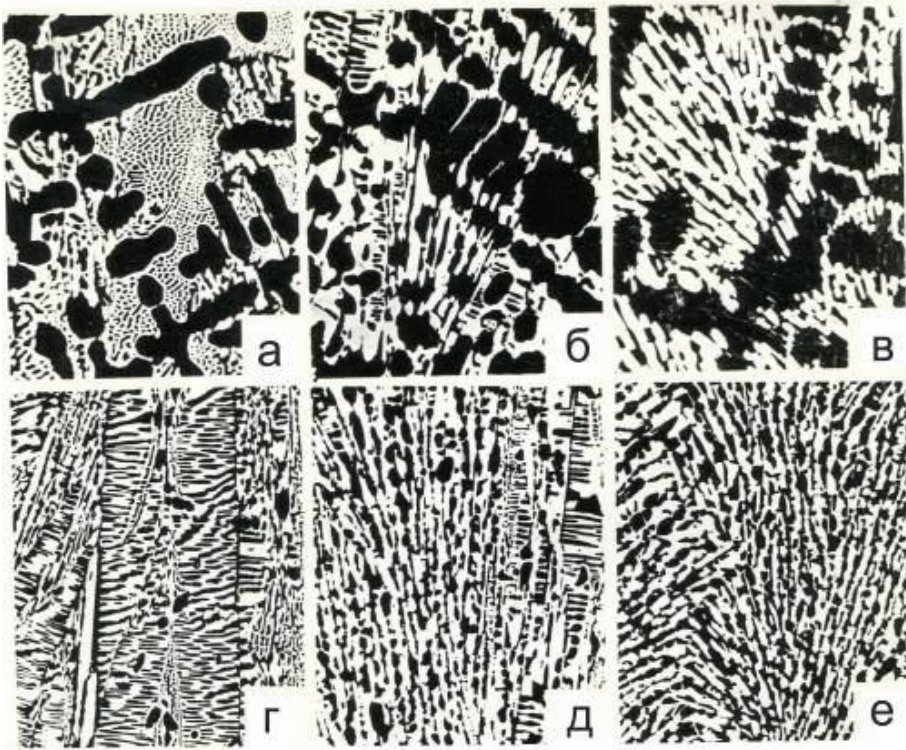


Рисунок 86 – Вплив переохолодження на структуру евтектики білих чавунів до евтектичного (а-в) і заевтектичного (в-е) складу: а, г – 5 °С, б, д – 15 °С, в, е – 35 °С (100^х)

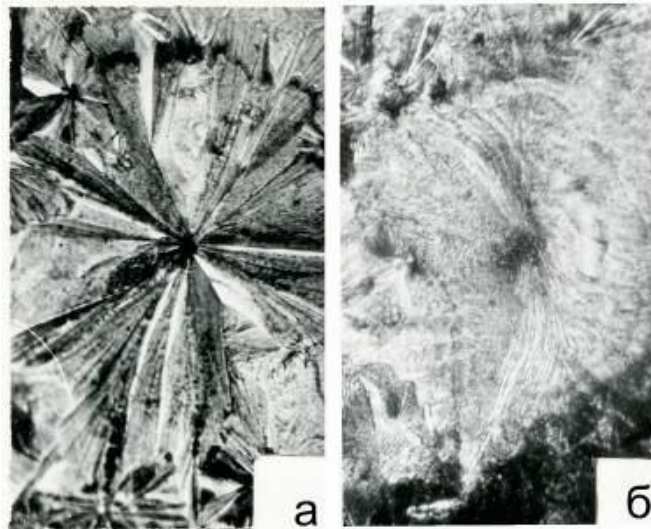


Рисунок 87 – Сфероліти ледебуриту (300^х)

Вони можуть відрізнятись по макроморфології, тобто мати виражену секторіальну субструктуру (рисунок 87, а, або майже повну відсутність внутрішніх границь (рисунок 87, б).

Треба підкреслити, що при всіх досліджених швидкостях охолодження не зафіксовано повторного (або мультиплиційного) зародження евтектичних фаз, як це іноді описують механізм утворення евтектики як механічної суміші.

Для характеристики швидкості кристалізації білих чавунів використовують діаграми твердіння такого самого типу, що й для сірого чавуну. Наприклад, діаграма твердіння заевтектичного білого чавуну також характеризується наявністю трьох ліній 1, 2 та 3. Лінія 1 у цьому випадку відповідає початку виділення первинного цементиту, лінія 2 – початку евтектичного розпаду $P \rightarrow \gamma + \zeta$ і лінія 3 – остаточному твердінню.

5.2.5 Виділення вторинного цементиту при охолодженні білих чавунів в твердому стані

Після завершення кристалізації в мікроструктурі білих чавунів спостерігаються дві фази – аустеніт і цементит. При евтектичній температурі аустеніт має склад c_E . При зниженні температури розчинність вуглецю в аустеніті зменшується і виникає пересичення γ -твердого розчину вуглецем. Це пересичення зменшується, коли з аустеніту виділяються кристали вторинного цементиту.

Розглянемо цей процес більш детально – рисунок 88.

Сплав I при температурі вище точки ліквідус перебуває в рідкому стані, тобто в стані однофазної рівноваги. При

температурі ліквідус виникає двофазна рівновага $P \leftrightarrow \gamma$. При охолодженні нижче цієї температури зароджуються та ростуть кристали аустеніту. При $T = T_C$ сплав перебуває в трифазній евтектичній рівновазі $P \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \zeta$. Криві термодинамічного потенціалу усіх трьох фаз мають спільну дотичну (рисунок 88, б), що означає рівність хімічних потенціалів атомів даного компонentu в усіх трьох рівноважних фазах.

Охолодження нижче за T_C наприклад до T_1 , виводить систему з трифазної рівноваги і переводить її в область двофазної рівноваги $\gamma \leftrightarrow \zeta$ – рисунок 88, в. При цьому крива термодинамічного потенціалу рідкої фази лежить на ΔG_P вище за спільну дотичну до таких же кривих, але твердих фаз. Це означає, що рідка фаза втратила термодинамічну стабільність і має зникнути, що і відбувається в перебігу евтектичної кристалізації $P \rightarrow \gamma + \zeta$. Тверді фази, що кристалізуються, мають локальні рівноважні концентрації на спільних границях відповідно c_1' для аустеніту і c_1'' для цементиту – рисунок 88,а, в.

Але ці локальні рівноважні концентрації вже не відповідають рівноважним концентраціям цих же фаз в стані трифазної рівноваги при T_C . Дійсно, якщо спроектувати точку c_1' на загальну дотичну пряму на рисунку 88, в можна визначити надлишок термодинамічного потенціалу аустеніту ΔG_γ , який утворився за рахунок пересичення аустеніту вуглецем відносно рівноважного значення для цієї температури на величину $c_2 - c_1'$. Така пересичена фаза є термодинамічно нестабільною і для повернення системи в стабільний стан аустеніт повинен скинути надлишок вуглецю.

Це відбувається в перебігу виділення з аустеніту кристалів високовуглецевої фази - вторинного цементиту – рисунок 88, д.

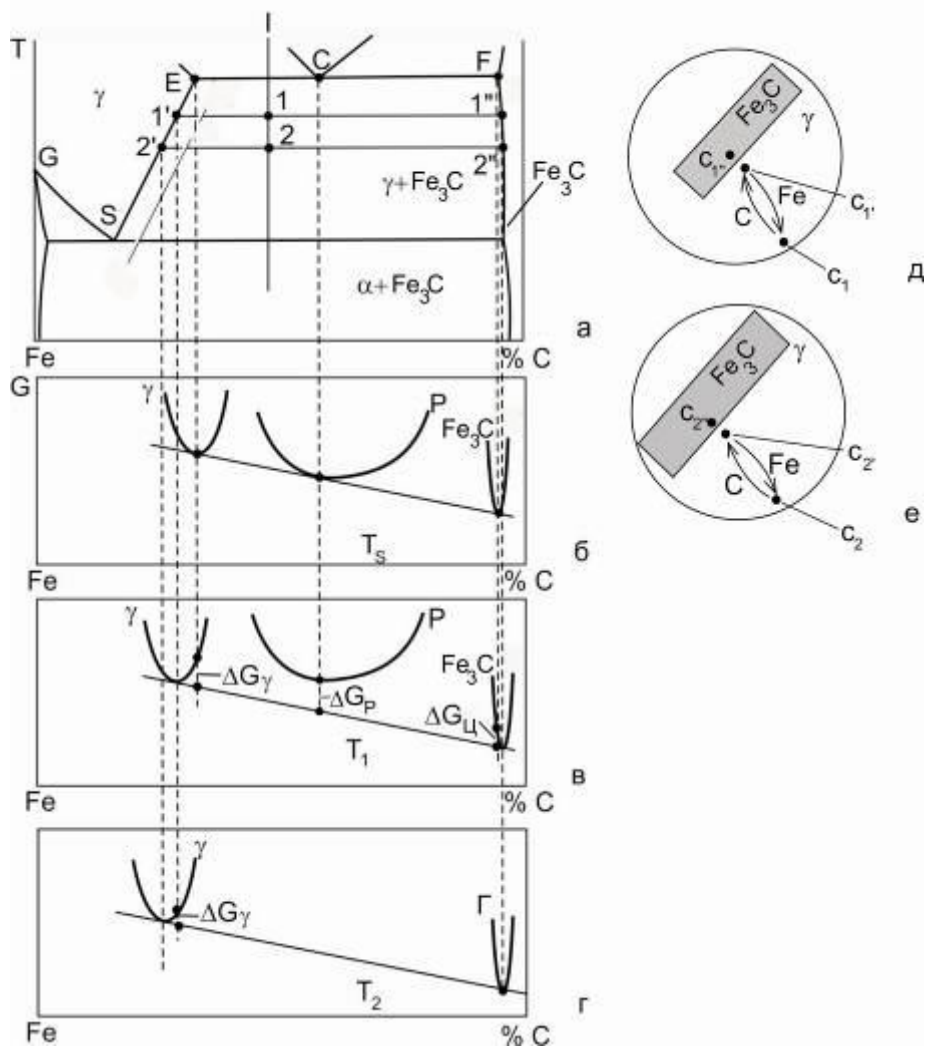


Рисунок 88 - До аналізу термодинамічних стимулів та дифузійних потоків при виділенні кристалів вторинного цементиту

Подальше охолодження сплаву до $T=T_2$ спричиняє зміну локальних рівноважних концентрацій аустеніту по кривій E5' до величини c_2' , а цементиту – по кривій F5'' до точки c_2'' – рисунок 88, д. Але вдалині від фазових границь

аустеніт все ще має концентрацію c_1' , а цементит c_1'' , тому що для дифузійного вирівнювання концентрації в даній фазі потрібен деякий час. Тому в аустеніті виникає дифузійний потік атомів компонентів, а саме, оскільки $c_1 > c_1'$, дифузійний потік атомів вуглецю буде спрямований з глибини кристалів цієї фази до міжфазної границі $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$, а атомів заліза в зворотному напрямку. Пересичення вуглецем аустеніту перед фронтом кристалізації вторинного цементиту буде спричиняти фазове перетворення $\gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$, тобто ріст кристалів цементиту.

При подальшому охолодженні до температури евтектоїдної рівноваги рівноважний склад аустеніту набуває значення c_S , а рівноважне співвідношення аустеніту і цементиту визначається правилом важеля $m_\gamma/m_{\text{Ц}} = 6\text{K}/\text{S6}$.

Вторинний цементит спочатку виділяється на поверхні цементиту, що вже є в білому чавуні, який затвердів. Якщо охолодження є повільним, то з первинного і евтектичного аустеніту шляхом такого нашарування виділяється увесь вторинний цементит. Відрізнити його мікроскопічно від первинного не вдається.

За умови прискореного охолодження вторинний цементит частково нашаровується на евтектичному, а частково росте в аустеніті у вигляді пластин. Це спостерігається, поперед усього, у крупних гілках дендритів первинного аустеніту (рис. 89).

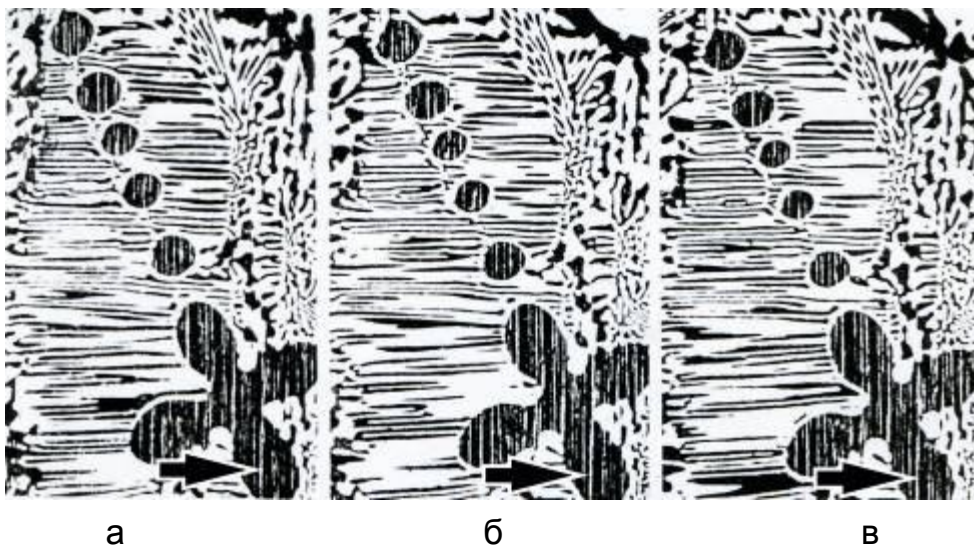


Рисунок 89 – Виділення вторинного цементиту в гілках первинного аустеніту (показано стрілками), 300^x

Наявність одного і того ж світлого штриха, що вказаний стрілками в одному і тому ж місці на кількох послідовних перерізах зразка для дослідження, показує пластинчасту морфологію кристалів вторинного цементиту. В аустеніті евтектичних колоній, що має вигляд тонких гілок (у стільниковому ледебуриті) і тонких прошарків (у пластинчастому ледебуриті), дифузійні відстані є невеликими, і вторинний цементит нашаровується на евтектичному навіть за умови прискореного охолодження.

За умови прискореного охолодження змінюється не тільки вигляд вторинного цементиту, а й його кількість – вона зменшується.

5.2.6 Евтектоїдне перетворення первинного і евтектичного аустеніту в білих чавунах

Тепер розглянемо евтектоїдний розпад аустеніту білих чавунів для випадку, коли увесь вторинний цементит вже виділився, і аустеніт набув складу c_S – рисунок 90, а. Це відбувається при $T=T_S$, тобто при температурі трифазної евтектоїдної рівноваги $\gamma \leftrightarrow \alpha + Fe_3C$ – рисунок 90, б.

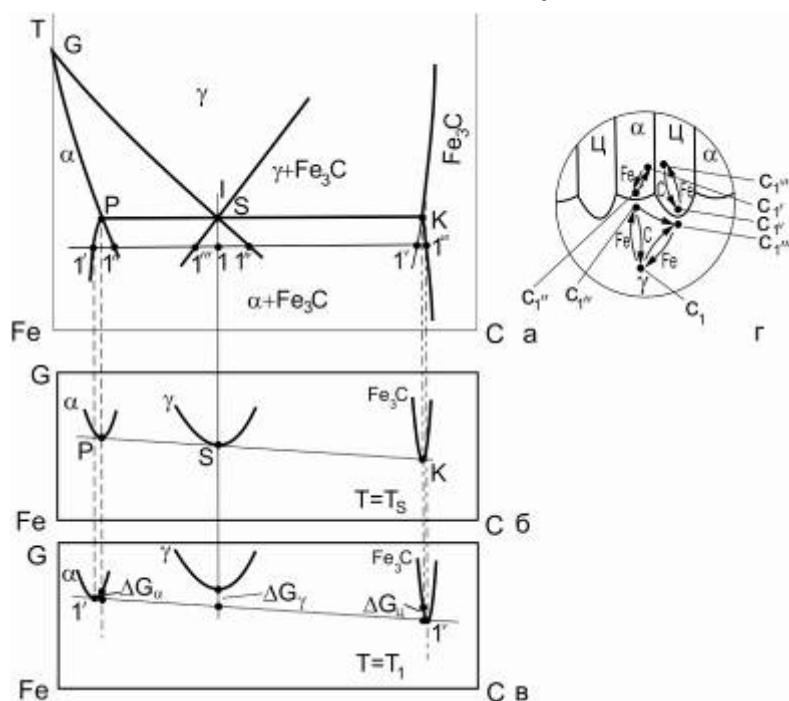


Рисунок 90 - До аналізу евтектоїдного перетворення аустеніту в білих чавунах

Термодинамічний стимул ΔG_γ евтектоїдного розпаду створюється лише за умови переохолодження аустеніту $\Delta T = T_S - T_1$ до температур, нижчих за евтектоїдну T_S – рисунок 90, в.

Як виходить з рисунку ЖЗ, в повне перевищення термодинамічного потенціалу системи є сумою перевищень

потенціалу усіх її фаз, тобто $\Delta G = \Delta G_{\gamma} + \Delta G_{\alpha} + \Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}}$. Система приходить до рівноваги після того, як γ -фаза розпадеться на дві інші тверді фази, що мають рівноважні концентрації при T_1 .

Це відбувається шляхом дифузійного переносу атомів компонентів, який виникає в умовах перепаду між локальною рівноважною концентрацією даної фази на її міжфазній границі з іншою твердою фазою та концентрацією тієї ж фази в глибині її кристалу - рисунок 90, г. При нормальному ході евтектоїдної реакції виникають нормальні та тангенціальні потоки атомів компонентів в кристалах твердих фаз, які переносять атоми будівничого матеріалу до фронту перекристалізації фаз і відводять атоми домішок.

Як було показано раніше, хід евтектичної реакції в залежності від швидкості охолодження може бути нормальним, абнормальним та змішаним.

Абнормальне евтектоїдне перетворення, що зустрічається за умови дуже повільного охолодження, приводить до створення конгломератів ферито-цементитних структур (рисунок 91, б). Найчастіше це відбувається у невеликих за об'ємом ділянках (поперед усього в ледебуриті), в яких шляхи дифузії вуглецю є невеликими.

Часто механізм реакції розпаду аустеніту змінюється у ході перетворення. При цьому спочатку між аустенітом і цементитом утворюється феритний прошарок (абнормальний механізм), а потім на якомусь етапі на поверхні розділу γ/α зароджуються колонії перліту (рис. 91, в). Такі змішані структури, що поєднують ознаки абнормального і нормального розпадів, зустрічаються за

умови повільно охолодженого білого чавуну – поперед усього, у крупних гілках дендритів аустеніту.

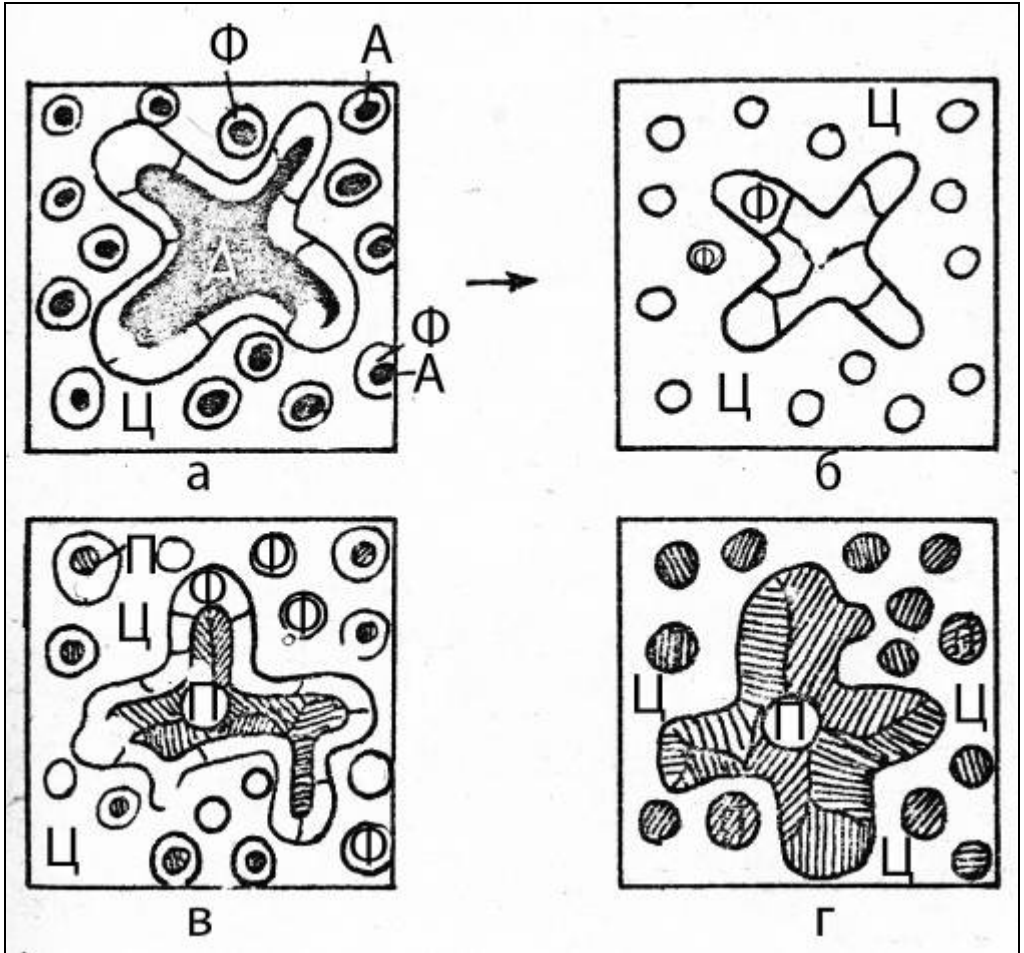


Рисунок 91 – Структури нормального (а), абнормального (б) та змішаного (в) типу перлітного перетворення аустеніту в білих чавунах

За умови прискореного охолодження білого чавуну абнормальний механізм повністю нівелюється і увесь аустеніт розпадається з утворенням перліту (рис. 91, г).

Охолодження білого чавуну після завершення евтектоїдного перетворення не викликає помітних структурних перетворень. Виділення третинного цементиту

не позначається на структурі, яка зберігається до кімнатної температури.

5.2.7 Вплив структури білих чавунів на механічні властивості відливки білих чавунів

Механічні властивості білих чавунів сильно варіюють: межа міцності при вигині 300-500 МПа при розтягненні 100-400 МПа, при стисканні 700-1400 МПа. У широких межах змінюється твердість 300-700 НВ. Рівень пластичності і в'язкості є дуже низьким: подовження при розриві 0,10-0,20 %, стріла прогину 2,0-3,5 мм, ударна в'язкість при випробуваннях зразків без надрізу 0,01-0,05 МДж/м². Великий вплив здійснює вміст вуглецю і структура білого чавуну. Зі збільшенням кількості евтектики і з появою первинного цементиту зростають твердість і крихкість білих чавунів. Найбільш крихким є чавун з ледебуритом стільникової будови. Це пояснюється тим, що ледебурит має цементитну матрицю, монокристалічну в межах усїєї колонії. Тому гостра тріщина, що зародилася в даній колонії, в умовах вібрації або ударного навантаження майже без перешкод перетинає всю колонію, тому що евтектичний аустеніт не є ефективною армуючою фазою: модуль Юнга аустеніту або продуктів його розпаду значно менше, ніж цементиту. Коли тріщина виходить на границю з сусідньою колонією вона проникає в її цементитну матрицю і процес поширення тріщини повторюється. Тому деталі з білого чавуну успішно працюють лише в умовах статичного навантаження, коли дуже важливою характеристикою

матеріалу є щось інше, наприклад гідроабразивна зносостійкість.

Інша картина спостерігається в білих чавунах зі структурою грубого конгломерату. Для того, щоб надійно отримати структуру грубого конгломерату фаз в шихтові матеріали додають невеликий домішок фосфору. При цьому слід контролювати відсутність фосфідної евтектики, особливо при зональній ліквідації фосфору. Такі чавуни мають більшу міцність і в'язкість.

Але найбільш сприятливою є структура пластинчастого ледебуриту. Завдяки спеціальній технології виготовлення вдається повністю ліквідувати безперервність цементитної матриці і структура має вигляд масиву поперемінних кристалів аустеніту і цементиту, так що руйнування одного або декількох кристалів цементиту не приводить до руйнування всієї деталі.

У зв'язку з високою твердістю білі чавуни використовуються як зносостійкий матеріал, особливо в умовах абразивного зносу, коли підвищена крихкість відливок не відіграє великої ролі. Широко використовують білі чавуни при виготовленні деталей установок для подрібнення сировини в горно-рудній промисловості і виробництві вогнетривких матеріалів. Велике використання знаходить білий і відбілений чавун при відливці прокатних, мукомельних і паперовиробничих валків.

5.3 Половинчасті чавуни

При формуванні структури половинчастих чавунів разом з аустенітом відбувається кристалізація обох високовуглецевих фаз – графіту і цементиту. При цьому у відливці поєднуються розглянуті раніше структурні складові сірих і білих чавунів.

При охолодженні доевтектичних чавунів нижче лінії аустенітного ліквідусу BC (рис. 92, а) зароджуються і ростуть дендритні кристали аустеніту. Їх локальний рівноважний склад на границі з рідкою фазою змінюється по лінії солідус JE. Локальний рівноважний склад рідини на границі з аустенітом змінюється по лінії ліквідус BC і при досягненні температури евтектичної рівноваги встановлюється рівним c_C для системи зі стабільними рівновагами та c_C для системи з метастабільними рівновагами. При витримці при температурах стабільної або метастабільної евтектичних рівноваг концентрація компонентів вирівнюється по всьому об'єму відливки.

В сплавах заевтектичного складу при охолодженні їх нижче ліквідусу виділяється графіт в разі охолодження сплаву нижче лінії C'D" або цементит – при охолодження сплаву нижче лінії CD. При охолодженні локальний рівноважний склад рідини на гранці з високовуглецевою фазою змінюється по лінії ліквідус і при досить тривалій витримці при температурах евтектичних рівноваг уся рідина набуває склад евтектичної точки, а саме: точки C' для стабільної евтектичної рівноваги (рисунок 92, б) або точки C – для метастабільної - рисунок 92, г.

Власне половинчасті структури формуються при евтектичній кристалізації при переохолодженні нижче лінії E'C'F' ($T=T_1$) для системи зі стабільними рівновагами та нижче лінії ECF ($T=T_2$) для системи з метастабільними рівновагами – рисунок 92, а, в, д.

Термодинамічним стимулом евтектичного перетворення $P \rightarrow \gamma + \Gamma$ є надлишок термодинамічного потенціалу усіх трьох фаз евтектичного складу при $T=T_1$, зокрема рідкої фази на величину ΔG – рисунок 92, в.

Така рідина є пересиченою відносно рівноважної евтектичної точки на величину $s' - c_1'''$ вуглецем і на величину $c_{1IV} - c'$ залізом - одночасно. Тому при кристалізації рідини одночасно виділяються дві евтектичні тверді фази: $P \rightarrow \gamma + \Gamma$. При подальшому охолодженні рідкого сплаву до $T=T_C$ кристалізація графіт – аустенітної евтектики продовжується, тому що зберігається перевищення термодинамічного потенціалу $\Delta G > 0$ – рисунок 92, г.

Разом з тим в системі з метастабільними фазовими рівновагами настає трифазна рівновага $P \leftrightarrow \gamma + Fe_3C$ – рисунок 92, г.

При охолодженні сплаву до $T=T_2$ метастабільна рівновага порушується і виникає термодинамічний стимул ΔG_p^C евтектичної кристалізації $P \rightarrow \gamma + Fe_3C$. Оскільки рідина одночасно є пересиченою обома компонентами – вуглецем на величину $2 - 2^V$ та залізом на величину $2^{VI} - 2$, то в рідині одночасно ростуть дві кристалічні фази – графіт і аустеніт.

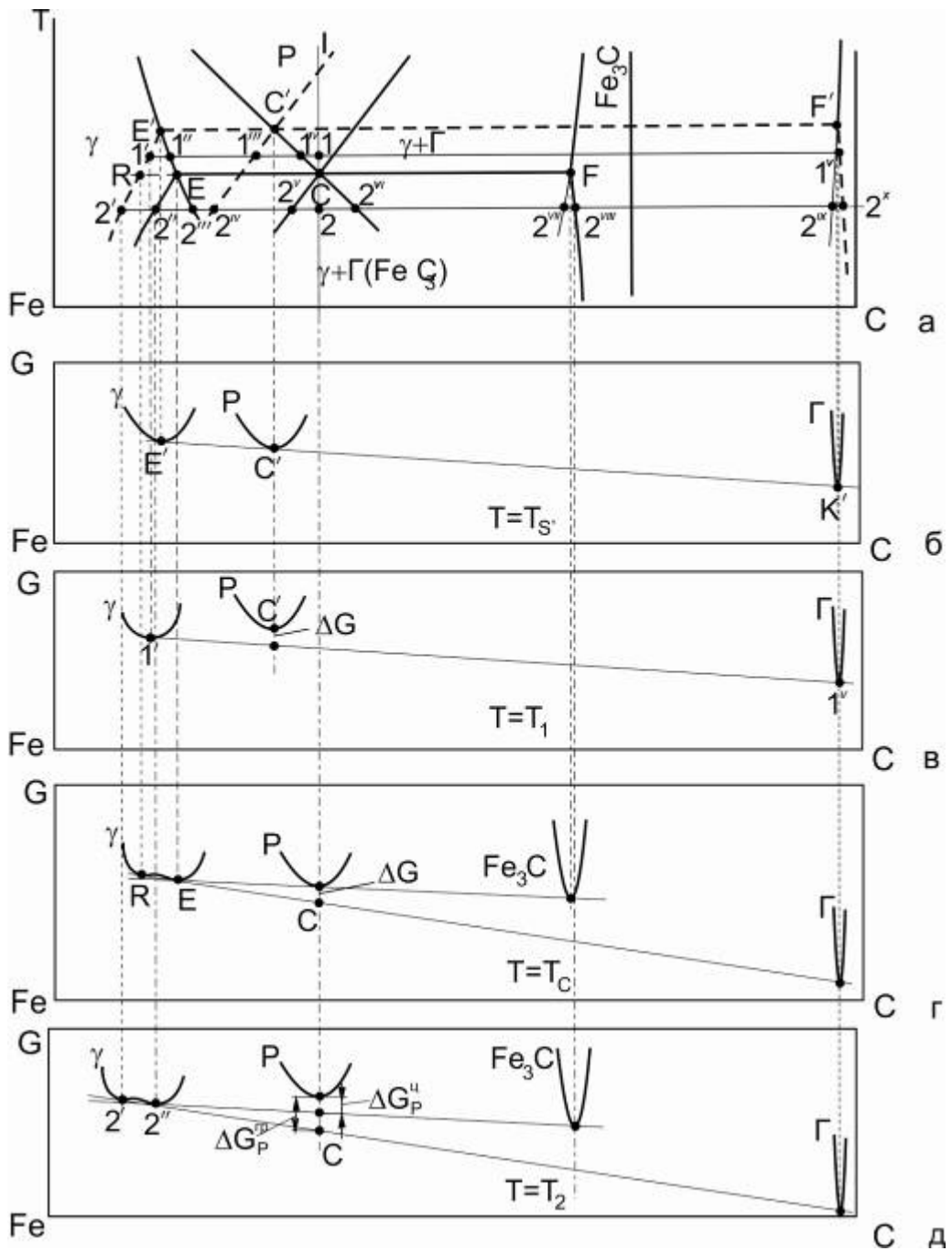


Рисунок 92 - До аналізу евтектичного перетворення в половинчастих чавунах

Слід підкреслити, що не дивлячись на те, що перевищення термодинамічного потенціалу рідкої фази ΔG_p^{rp} в стабільній системі при $T=T_2$ залишається більшим, ніж аналогічна величина ΔG_p^c в метастабільній системі (рис. 92, д), аустеніто-цементитна евтектика кристалізується зі значно більшою швидкістю, ніж аустеніт - графітна. Така особливість кінетики росту обох висковуглецевих фаз, а значить і евтектик на їх основі, обговорювалась вище.

В доевтектичних чавунах колонії аустеніто-графітної та аустеніто-цементитної евтектики формуються у проміжках між гілками дендритів первинного аустеніту (рис. 93, а, в).

Структурні зміни у половинчастих чавунах при охолодженні після твердіння є такими самими, як і в білих чавунах, тому що виділення графіту за умови цих швидкостей охолодження є пригніченим. Кінцева структура, наприклад, доевтектичного половинчастого чавуну схематично показана на рисунку 94, а.

Вище вказувалося, що білі, половинчасті і сірі чавуни можуть бути отримані і в одній відливці, що охолоджена нерівномірно. Такі відливки називають відбіленими. Зазвичай відливки, що працюють в умовах абразивного зносу, відбілюються в зовнішній частині. З цією метою використовують металеві форми (кокілі) або металічні холодильники, що розміщуються у тих ділянках форми, при охолодженні в яких чавун повинен відбілитися. Завдяки холодильникам забезпечується висока швидкість охолодження, і вони кристалізуються у вигляді білого чавуну. На деякому віддаленні від поверхні охолодження, де швидкість охолодження є дещо меншою, рідина кристалізується з утворенням половинчастого чавуну.

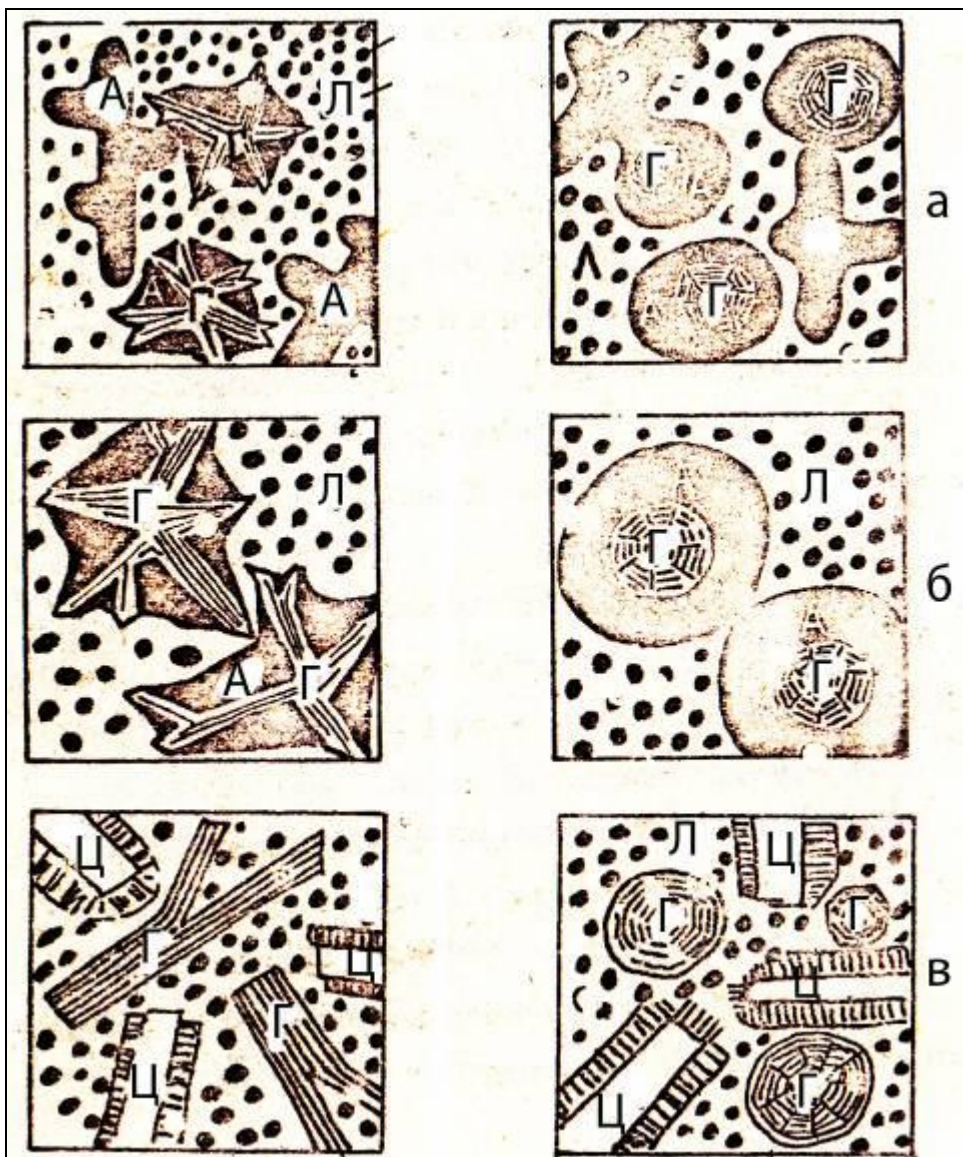
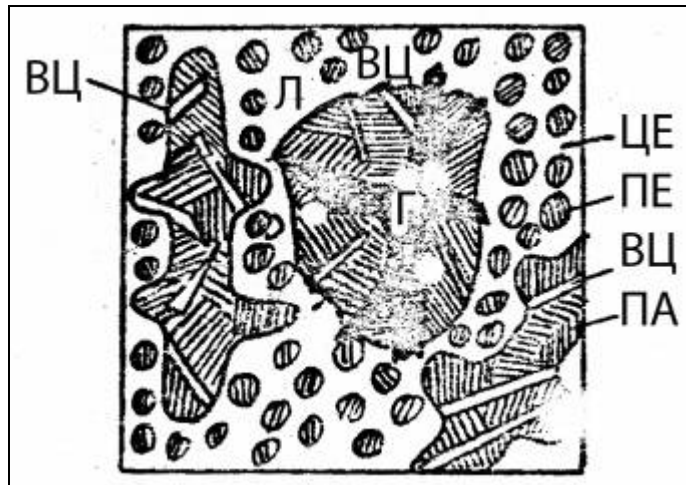


Рисунок 93– Схематичне зображення утворення структури половинчастих чавунів в залежності від складу



а



б

Рисунок 94 – Схематичне зображення кінцевої структури доевтектичного половинчастого чавуну (а) та мікроструктура (б)

Найбільш віддалені – центральні області охолоджуються з малою швидкістю, і тут формується структура сірого чавуну. У структурі відбіленого чавуну (рис. 95) розрізняють зовнішню зону чистого відбілу, в якій

кристалізується цементит, перехідну зону, в якій кристалізується і цементит, і графіт, і внутрішню – сіру, де має місце кристалізація графіту.

Схильність чавуну до відбілювання залежить не тільки від стану розплаву (температури перегріву і заливки, наявності модифікаторів), а й від хімічного складу.



Рисунок 95 – Схематичне зображення структури відбілених чавунів

Елементи, що збільшують здатність до відбілювання, можна розташувати у порядку зростання їх впливу наступним чином:

Mn, Mo, Sn, Cr, V, S, Te.

Збільшують схильність до відбілювання і модифікатори, які використовують для отримання кульовидного графіту – магній і церій. У групі елементів, що

зменшують схильність до відбілювання, вплив нарощується у наступному порядку:

Cu, Co, Ni, Al, Si.

У деяких випадках відбілюються внутрішні області чавунних відливок. Такий відбіл називають зворотним. Його отримують у результаті або ліквідації домішок, або прискорення охолодження невеликих залишків евтектичної рідини, що є можливим на останніх етапах твердіння центральних областей відливки.

5.4 Ковкі чавуни

Ковкими чавунами називають залізовуглецеві сплави з вмістом вуглецю більш, ніж 2,11 % та включеннями графіту компактної форми. При цьому металева матриця сплаву в залежності від технології обробки може вміщати тільки ферит, або феритну і перлітну структурну складову, або тільки перліт.

Первинним продуктом для отримання ковких чавунів є відливки відповідних деталей, але відлиті з білого чавуну з невеликим вмістом домішок, що стабілізують карбіди (і, зокрема, цементит), наприклад, марганець або хром. З іншого боку такі чавуни мусять містити елементи, що стабілізують графіт, наприклад, кремній.

Технологія отримання ковких чавунів передбачає графітизацію евтектичного, а іноді і евтектоїдного цементиту білого чавуну в перебігу високотемпературного відпалу.

Оскільки цементит в Fe-C сплавах є метастабільною фазою, то в умовах високотемпературного нагріву, коли досягається значна дифузійна рухомість атомів компонентів, цементит здатен дисоціювати на компоненти, що входять до його складу за схемою $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$ (графіт). При цьому в залежності від температури нагріву утворюється або графіт і аустеніт (між лініями ECF і PSK), або графіт і рідкий розчин (між лініями CD і ECF), або графіт і ферит (нижче за лінію евтектоїдної температури P'S'K'). Усі три варіанти процесу називають графітизацією цементиту. В результаті графітизації в металевій матриці виникають компактні графітні включення на відміну від флейкових або пластинчатих включень графіту, що виникають в сірих чавунах при кристалізації рідкої фази. Оскільки на поверхні розділу компактних графітних включень з металевою матрицею радіус кривизни значно більший, ніж на вістрі графітної пластини, концентрація механічних напруг відповідно менша. Тому відливки з ковкого чавуну виявляються більш в'язкими і пластичними, ніж із сірого.

З терміном «ковкий чавун» зовсім не пов'язане те, що його можна кувати, або що при його виготовленні використовується ковка. Цим терміном лише підкреслюється порівняно висока пластичність графітизованих чавунних відливок (відносне подовження при розриві досягає 10 - 12 %).

Розглянемо процеси структуроутворення в доевтектичному ковкому чавуні, що містить, як правило, окрім заліза і вуглецю, добавки кремнію ($\approx 1\%$). У вихідному стані в структурі відливки білого чавуну розділяють наступні генетичні типи цементиту, який потрібно графітизувати:

первинний (в чавунах евтектичного та доевтектичного складу зустрічається лише як аномалія), евтектичний, вторинний, евтектоїдний та третинний. Усі ці типи кристалів цементиту мають відмінності картини дифузійних потоків в перебігу графітизації цементиту. Якщо тонкий кристал цементиту (вторинного, евтектоїдного або третинного) розміщено в металевій матриці (в аустеніті або в фериті), в якій коефіцієнти дифузії атомів компонентів порівняно великі, то процес графітизації проходить досить швидко.

Зовсім інша картина в ледебуритному цементиті, де матричною фазою є цементит. Малий коефіцієнт дифузії атомів компонентів в цементиті, особливо атомів заліза, приводить до необхідності проводити графітизацію ледебуритного цементиту при температурах, близьких до солідусних.

Розглянемо графітизацію, яка приводить до отримання ковкого чавуну з феритною матрицею. У цьому випадку графітизуюча термічна обробка включає два етапи (рисунок 96).

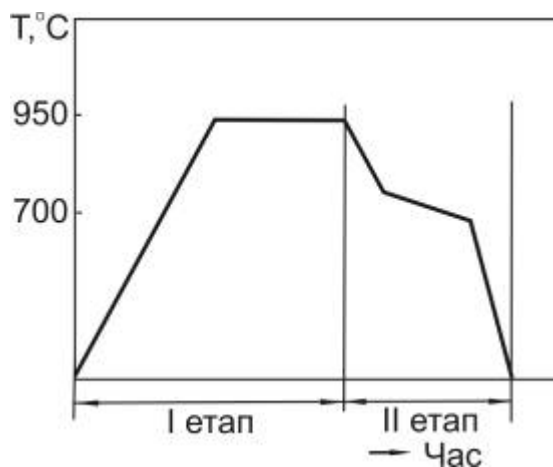


Рисунок 96 – Схема термічної обробки – графітизації

Температура першого етапу, як правило, знаходиться в інтервалі 940-1000°C. В ході нагріву першого етапу відбувається аустенітизація фериту і перліту (якщо він є в структурі відливки) та розчинення третинного цементиту. В перебігу ізотермічної витримки при температурі нижче евтектичної графітується ледебуритний (евтектичний) цементит. Вторинний цементит частково розчиняється, а частково графітується.

Експерименти показали, що підвищення щільності дефектів кристалічної ґратки прискорює швидкість графітизації. Це пояснюється тим, що зародження графіту – фази з великим питомим об'ємом - потребує відводу атомів заліза та притоку вакансій для утворення мікропор, в яких виникають кристалічні зародки графіту. Їх утворення відбувається безінкубаційно, тобто не потребує додаткового часу.

Найчастіше центри графітизації з'являються на міжфазній поверхні $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$ і в аустеніті біля неметалічних включень. За розрахунковими даними гомогенне зародження графіту в залізних сплавах є практично виключним – воно завжди є гетерогенним.

При появі у білому чавуні центрів графітизації аустеніт стає хімічно неоднорідним. На поверхні γ/Γ локальна рівноважна концентрація його дорівнює c_1 , у той час, як на границі з цементитом становить c_1' - рисунок 97, а. Це спричиняє підвищення термодинамічного потенціалу системи з метастабільними рівновагами на величину ΔG в порівнянні з системою зі стабільними рівновагами (рисунок 97, б) та появу градієнтів хімічного потенціалу з перепадом $\mu_{\gamma\text{ц}}^c - \mu_{\gamma\Gamma}^c$. В результаті виникає дифузійний потік атомів

вуглецю в аустеніт, спрямований від границі з цементитом до границі з графітом – рисунок 97, в. В результаті дифузії на міжфазній границі з графітом аустеніт пересичується вуглецем, що стимулює додаткове виділення графіту. На границі з цементитом аустеніт збіднюється на вуглець і це приводить до розчинення цементиту. Після досить тривалої витримки увесь цементит розчиниться і в структурі чавуну залишаться дві фази – аустеніт та графіт.

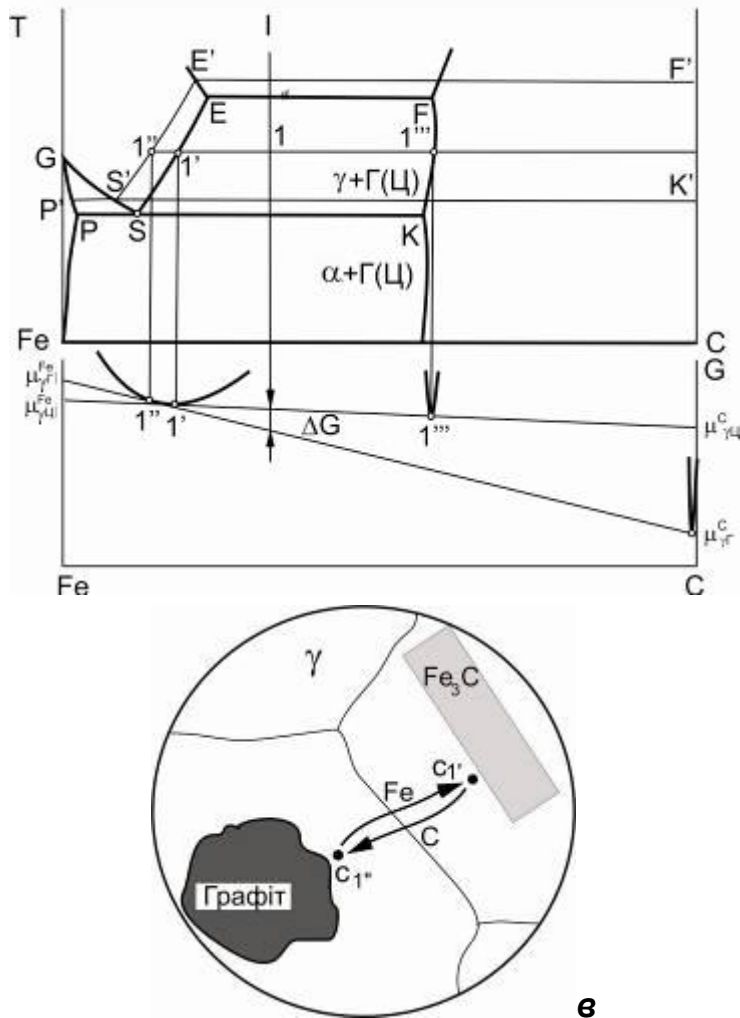


Рисунок 97 – До аналізу графітізації аустеніту в ковких чавунах

В перебігу другого етапу проходить евтектоїдний розпад аустеніту на ферит і евтектоїдний графіт $\gamma + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \alpha + \Gamma$ і виділення третинного графіту з фериту.

Тривалість ізотермічних витримок в обох етапах залежить від хімічного складу чавуну, можливої додаткової термічної обробки, наприклад, від наявності локального гартування в перебігу охолодження після кристалізації в масивному холодному кокілі, або відпалу після кристалізації в тонкостінному кокілі, що розігрівся, можливої пластичної деформації після кристалізації і т.ін.

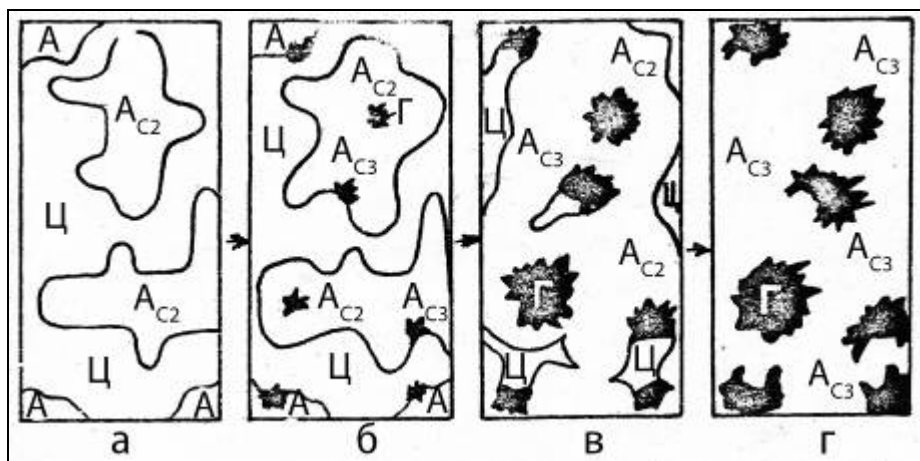


Рисунок 98 – Трансформація аустеніто-цементитної структури на аустеніто-графітну під час витримки при графітизації

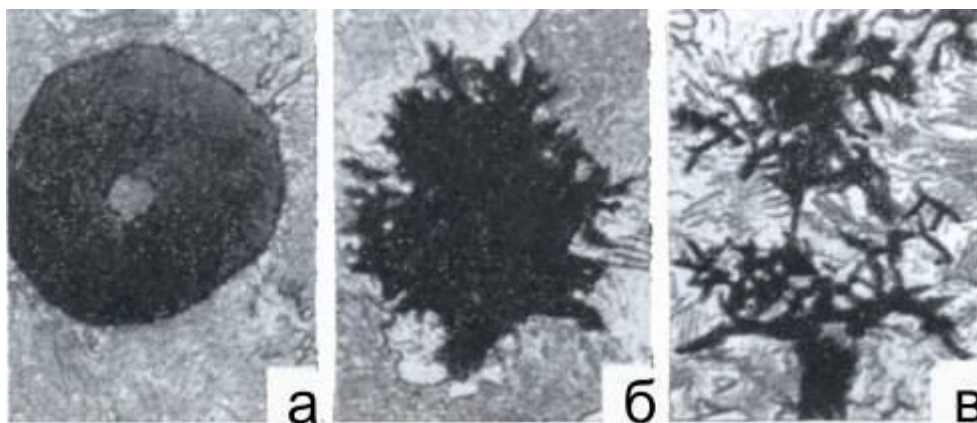
Як показано в роботах К.П.Буніна та його співробітників в промислових ковких чавунах процес дифузійного переносу атомів вуглецю контролює швидкість графітизації цементиту. Другим поважним фактором є швидкість відводу атомів заліза від фронту графітизації, тому що швидкість дифузійного переносу атомів заліза є значно нижчою, ніж вуглецю. Це підтверджується тим, що фактори, які

прискорюють графітизацію, часто уповільнюють дифузію вуглецю. До прискорення графітизації приводить, наприклад, попередня пластична деформація. У той же час через збільшення щільності вакансій, на яких закріплюються атоми вуглецю, швидкість дифузії вуглецю зменшується. Уповільнюється дифузія вуглецю і при підвищенні вмісту в чавуні кремнію, у той час як швидкість графітизації збільшується.

Велику роль, ймовірно, відіграє приток вакансій, джерелом яких є дислокації, границі і субграниці зерен, перетворення аустеніту на цементит, що проходить зі зменшенням об'єму. В цілому механізм відводу атомів матриці визначають як повзучість. Її дифузійна складова представляє собою дифузію вакансій з місць генерації до графіту; її роль збільшується з підвищенням температури. Дислокаційна складова (її роль збільшується зі зниженням температури) представляє собою розблокування дислокацій шляхом їх сходження і ковзання під дією напруги. Даних про відносну роль дифузійної і дислокаційної повзучості за умови різних температур поки що немає.

Форма графітних включень в ковких чавунах змінюється від шароподібної до сильно розгалуженої – рисунок 99. Загалом вона визначається типом механізму росту та співвідношенням швидкостей росту графіту у різних напрямках. У звичайних промислових чавунах при температурах першої стадії ростуть, як правило, розгалужені включення графіту (рисунок 99, б). Ступінь розгалуженості залежить від температури першої стадії і складу чавуну. Чим нижчою є температура, тим менше розгалужуються графітні включення - рисунок 99. За наявності добавок магнію у

білому чавуні і при підвищенні вмісту сірки ($\%S : \%Mn > 2$) при графітизації створюються сферичні графітні включення (рис. 99, а). За умови повільного охолодження ковкого чавуну (рис. 96) виділяється вторинний графіт, а аустеніт збіднюється на вуглець, наближаючись до евтектоїдного складу. Починаючи з цього моменту охолодження ковкого чавуну уповільнюють (на інтервал $750-720^{\circ}\text{C}$ витрачають від 9 до 11 годин). При такому охолодженні забезпечується другий етап графітизації і матриця ковких чавунів феритизується. Відбувається це двома шляхами – шляхом евтектоїдного розпаду аустеніту на ферит і графіт або шляхом графітизації цементиту, що входить до складу перліту.



а – 1000, б – 1050, в – 1100 °С

Рисунок 99 – Вплив температури відпалу на форму графітних включень (К.П.Бунін)

За умови малого переохолодження (вище 725°C) другий етап проходить за механізмом $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$. Виділення евтектоїдного графіту починається безінкубаційно на поверхні графітних включень, що вже є. Потім в аустенітній матриці з'являється евтектоїдний ферит і, починаючи з цього моменту, графіт і ферит виділяються одночасно (рисунок

100, б). Це перетворення може відбуватися і нормально і абнормально. До кінця другої стадії аустеніт зникає і матриця стає феритною (рис. 100, в). Вузькою ланкою другої стадії графітизації є відвод атомів заліза від включень графіту, що зростають. Якщо режим другої стадії є таким, що реакція $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ не завершується у температурному інтервалі 4-5 (рис. 96) і частина аустеніту переохолоджується нижче за лінію PSK, то розв'язується і реакція $\gamma \rightarrow \alpha + \zeta$ з утворенням перліту (рис. 100, г). Одночасно з цим починається і графітизація перлітного цементиту, пластини його діляться, сфероїдизуються і розчиняються (рис. 100, д). Кількість цементиту зменшується, і наприкінці першого етапу матриця ковкого чавуну повністю феритизується (рис. 100, е). Якщо другу стадію не доводити до кінця і повної феритизації не добиватися, можна варіювати будову матриці ковкого чавуну. Так, якщо повністю виключити другу стадію, отримують чавун з перлітною матрицею. Надаючи деякої витримки за умови субкритичних температур після завершення розпаду $\gamma \rightarrow \alpha + \zeta$, отримують матрицю з зернистим перлітом. Розвиваючи у деякому ступені графітизацію евтектоїдного цементиту, отримують матрицю з меншою кількістю зернистого цементиту.

Охолодження ковкого чавуну в інтервалі після другого етапу вже не викликає помітних структурних змін. Графітні включення і матриця, що сформувалися остаточно під час другої стадії, зберігають свій вигляд при охолодженні до кімнатної температури. Однак, властивості ковкого чавуну залежать від режиму охолодження. За умови повільного охолодження ковкий чавун може набути підвищеної крихкості через сегрегацію таких домішок, як кисень, фосфор і азот на

границях зерен фериту. Для запобігання цього явища охолодження в інтервалі 700-500°C прискорюють.

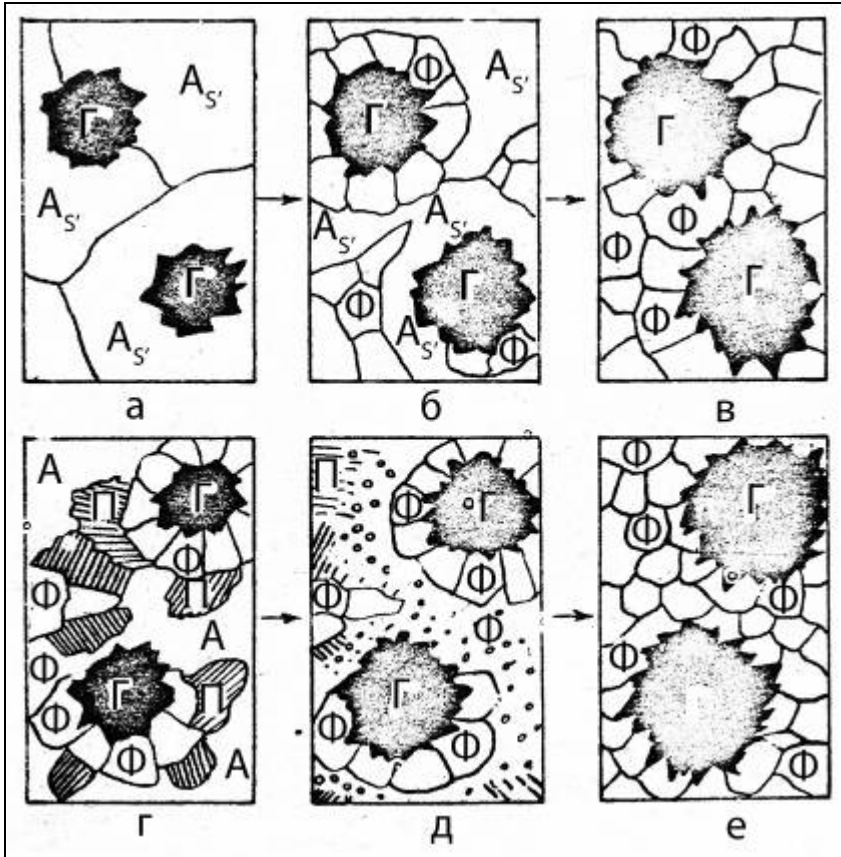


Рисунок 100 – Схематичне зображення формування структури чавунів під час другої стадії графітизації

Механічні властивості ковкого чавуну визначаються типом і числом графітних включень і структурою металічної матриці. Найбільш бажаними є рівноосні компактні графітні включення. У цьому випадку великої концентрації напруги в матриці не спостерігається, і чавун має високі пластичність і в'язкість.

Феритизація матриці дозволяє отримувати відливки з високою пластичністю і малою твердістю. Поява перліту в матриці сприяє підвищенню твердості, міцності і

зносостійкості. В ковких чавунах з ферито-перлітною матрицею механічні властивості змінюються в залежності від співвідношення кількості фериту і перліту в їх структурі, а також від кількості і дисперсності цементиту.

Дуже перспективними є ковкі чавуни з матрицею, що містить оточені феритом дрібні сфероїдизовані частки цементиту. Поєднуючи високу міцність (600 МПа) і пластичність (подовження 10%), вони знаходять широке використання як замітники сталі.

На практиці ковкі чавуни отримали найбільше розповсюдження в автомобільній, тракторній і сільхозмашинобудівній промисловості.

ГЛАВА 6. ВПЛИВ ДОМІШОК, ДЕФОРМАЦІЇ, УМОВ НАГРІВУ І ОХОЛОДЖЕННЯ НА БУДОВУ Fe-C СПЛАВІВ

6.1 Вплив на структуру і властивості сталей і чавунів звичайних домішок, легуючих елементів і модифікаторів

Промислові залізовуглецеві сплави не є двохкомпонентними, що складаються лише з заліза та вуглецю. В сталях і чавунах завжди є домішки, що вносяться з шихтою або потрапляють з навколишнього середовища під час плавки і розливки. Присутність деяких домішок обумовлена технологією виплавки. До цих домішок, які називають звичайними, відносять кремній, марганець, сірку, фосфор, азот, кисень, водень. Багато з елементів, які називають легуючими, добавляють з метою зміни структури і властивостей. У цьому випадку сталі і чавуни називають легованими. Якщо звичайні домішки вводять у незвичайно великих кількостях, сталі і чавуни також називають легованими.

Модифікаторами називають елементи, які вводять у сталі і чавуни в невеликих кількостях, викликаючи при цьому істотні зміни структури.

Вплив домішок на структуру і властивості залізовуглецевих сплавів проявляється перш за все через вплив на окремі фази сталі і чавуну – ферит, аустеніт, цементит, графіт.

Атоми більшості домішок при потраплянні до фериту чи аустеніту, утворюють тверді розчини або впровадження (домішки з невеликим розміром атомів H, C, N), або заміщення. Мікроскопічна структура фериту і аустеніту практично не змінюється, однак, властивості можуть помітно

змінюватися. Як правило, під впливом розчинених домішок зростає твердість і міцність твердих розчинів, знижуються пластичність і в'язкість, електропровідність, змінюється корозійна стійкість і теплопровідність. Такі зміни властивостей пов'язані, перш за все, з тим, що домішки викривляють кристалічну ґратку твердих розчинів і можуть внести у міжатомний зв'язок направлену ковалентну компоненту. Зміна властивостей під впливом домішок є тим більшою, чим вищою є їх концентрація у твердих розчинах.

Особливо слід зупинитися на впливі домішок на поліморфізм заліза. При розчиненні в залізі домішки підвищують стійкість або ОЦК, або ГЦК модифікацій заліза. До першої групи відносяться V, P, Al, Mo, Si, W, до другої – Co, Mn, Ni, Cu, N. Домішки, що практично не розчиняються, в залізі, не чинять помітного впливу на його поліморфізм.

На рисунку 101 приведені схеми ділянок діаграм для випадків, коли домішка підвищує стійкість ГЦК модифікації заліза (а – розширює γ область). З діаграми виходить, що під впливом домішок можна отримати за умови кімнатної температури Fe-сплави зі стійкою аустенітною структурою (сплав I, рис. 101, а) і сплави з феритною структурою, що не зазнають перекристалізації $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагріванні аж до точки плавлення (сплав I, рис. 101, б).

Комплексний вплив домішок на структуру і властивості твердих розчинів є набагато складнішим.

Домішки розчиняються і в цементиті, змінюючи його властивості. Велике значення має зміна під впливом домішок міцності міжатомного зв'язку в цементиті, яка проявляється в зміні розчинності цементиту у фериті і аустеніті (змінюється

положення ліній ES і PQ на діаграмі Fe-C і стійкість цементиту при графітизації).

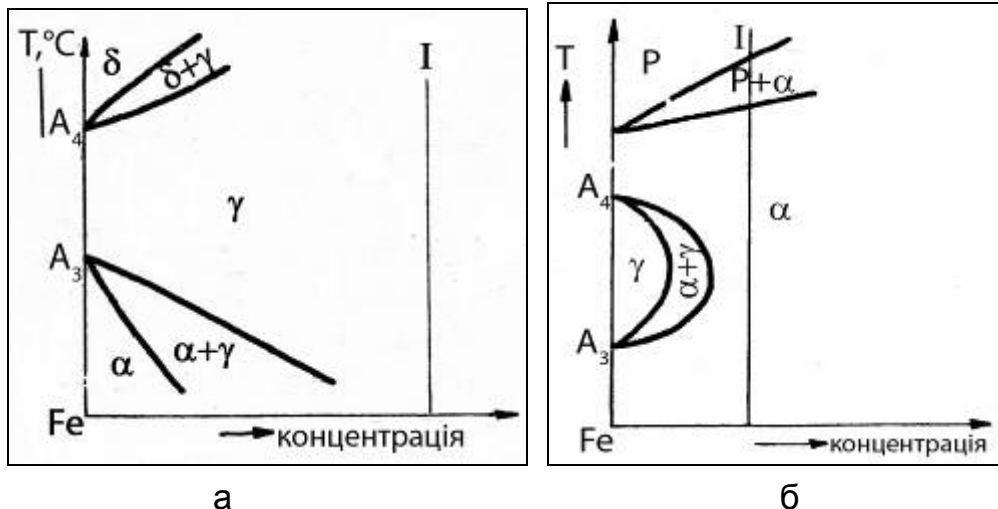


Рисунок 101 – Схеми ділянок діаграм для випадків, коли домішка підвищує стійкість ГЦК модифікації заліза

Атоми елементів, що входять до складу цементиту, найчастіше заміщують атоми заліза, а в деяких випадках і атоми вуглецю (N, B). Домішки, що мають велику спорідненість до вуглецю, ніж залізо, називаються карбідоутворюючими. Розчиняючись в цементиті, вони підвищують його стійкість (Mn, Cr, Mo, W, V). Цементит, що містить ці домішки, називається легованим і позначається $(Fe, Mn)_3C$, $(Fe, Cr)_3C$, $(Fe, V)_3C$, $(Fe, Mo)_3C$ і т.інш. Гратка левованого цементиту залишається ромбічною.

При збільшенні вмісту легуючих елементів можливе отримання складних карбідів, що відрізняються від цементиту і не мають ромбічної гратки $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Fe, W)_6C$, $(Fe, Mo)_6C$ і т.ін.

Графітизуючі домішки, як правило, слабо розчиняються в цементиті, але при малому вмісті знижують його стійкість (Si, Cu, Ni, Al).

Елементи, що мають значно більшу спорідненість до вуглецю, ніж залізо, вже при невеликих концентраціях утворюють спеціальні карбіди, що не містять заліза – NbC, TiC, VC і інш.

Домішки, що сприяють кристалізації цементиту в чавунах, називають відбілюючими. Вони гальмують виділення графіту і полегшують формування білих структур. Домішки, що знижують стійкість цементиту, називають графітизаторами. Вони сприяють формуванню структури чавунів при кристалізації і прискорюють графітизацію.

Домішки, що впливають на поліморфізм заліза і на розчинність вуглецю в аустеніті, змінюють положення відповідних ліній на діаграмі Fe-C і видозмінюють діаграму в цілому що слід враховувати при аналізі формування структур в реальних залізних сплавах. Змінюється положення евтектоїдної і евтектичної точок (точки C і S), положення точки E. Трифазні нонваріантні рівноваги стають моноваріантними, на діаграмі стану замість перитектичної, евтектичної і евтектоїдної горизонталей з'являються трифазні області. В якості прикладу на рисунку 102 показано, як змінюється діаграма Fe-C під впливом кремнію. Тут представлені політермічні розтини потрібної діаграми стану Fe-C-Si. Слід мати на увазі, що при аналізі таких розтинів неможна користуватися правилом важеля.

При аналізі домішок необхідно особливо відмітити домішки, що мало розчиняються в твердих фазах Fe-C сплавів, але мають значну розчинність в рідкому залізі. Такі домішки (S, P, As) можуть утворювати з залізом легкоплавкі евтектики (наприклад, сірка утворює з залізом евтектику при 988°C, а миш'як – при 835°C). Такі домішки значно знижують температуру плавлення Fe-C сплавів і внаслідок цього викликають «червоноламкість» - крихкість при підвищених температурах.

Окрім впливу на відомі фази Fe-C сплавів, домішки можуть приводити і до утворення нових фаз. До цих нових фаз відносяться багаточисельні неметалічні включення (MnS, FeS, оксиди, силікати, нітриди, гідриди, складні сполуки). Вже говорилося про спеціальні карбіди. Велике значення мають бориди і карбонітриди, інтерметалічні сполуки (вольфрамідиди, молібденідиди, силіциди). Маючи особливі властивості усі ці фази, що утворюються з участю домішкових і легуючих елементів, істотно змінюють структуру і властивості Fe-C сплавів.

На закінчення зупинимось на впливі домішок на графіт.

Як правило, домішки в графіті практично не розчиняються (виключеннями є H, O, S). Однак домішки можуть впливати на форму включень графіту, яка часто визначає механічні властивості Fe-C сплавів, зокрема, сірих чавунів. Чим більш компактними є включення графіту, тим вищою буде міцність, пластичність і в'язкість сірого чавуну.

6.2 Вплив пластичної деформації на структуру і властивості Fe-C сплавів

При виготовленні виробів та під час експлуатації залізні вироби часто зазнають пластичну деформацію, в результаті чого структура і властивості їх змінюються.

Поведінка окремих фаз під впливом пластичної деформації визначає структурні зміни сплавів.

Ферит і аустеніт – пластичні фази і гарно деформуються навіть у холодному стані. Холодна деформація фериту і аустеніту змінює форму зерен у відповідності з напрямком деформації. Зерна набувають форми волокон і дисків. Змінюється і внутрішньозеренна структура, що обумовлено накопиченням у процесі деформації дефектів кристалічної будови – вакансій, дислокацій, дефектів упаковки і ін.

Особливо сильно змінюють субструктуру дислокації. Вони угруповуються уздовж смуг ковзання, відокремлюючи один від одного (рисунок 103) ділянки кристала з малою щільністю дефектів. Ці ділянки розвернуті одна відносно одної на невеликий кут. Субструктура деформованих кристалів аустеніту геометрично є більш правильною, ніж фериту, оскільки ковзання в аустеніті відбувається лише по системі площин (111), тоді як у фериті за багатьма системами: (123), (110), (112) (рисунок 104).

Збільшення ступеню деформації приводить до збільшення числа («щільності») дислокацій. Границі субзерен стають ширшими, кутів повороту – більше. Самі зерна стають більш витягнутими.

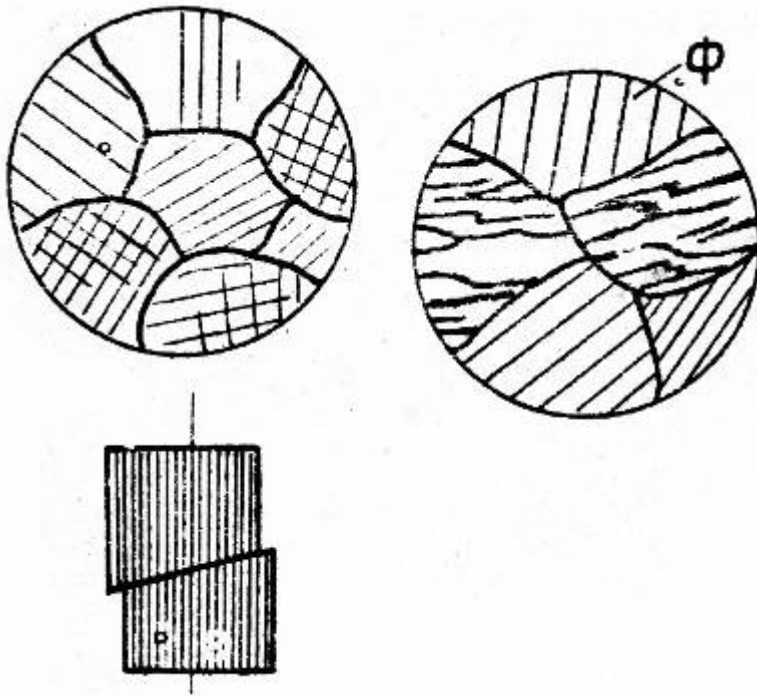


Рисунок 103 – Угрупування дислокацій уздовж смуг ковзання та відокремлення один від одного ділянок кристалу з малою щільністю дефектів

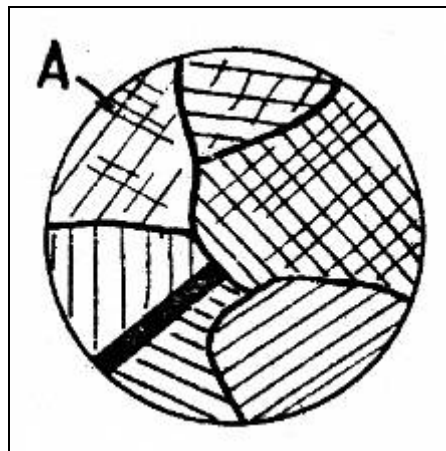


Рисунок 104 – Субструктура деформованих кристалів аустеніту

При подальшому деформуванні у скопичень дислокацій зароджуються тріщини, розвиток яких приводе до руйнування.

Деформація фериту і аустеніту може здійснюватися і двійникуванням за умови низьких температур і великих швидкостей деформування. Найчастіше двійникування спостерігається в фериті, у цьому випадку утворюються характерні структури з тонкими пластинами двійників у площині (112) (рисунок 105).

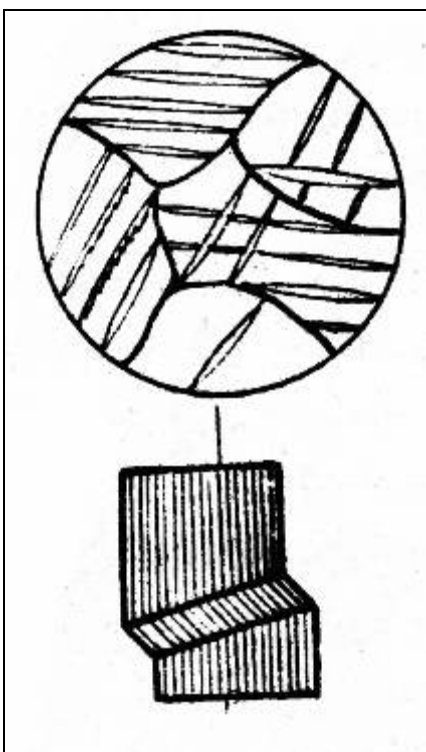


Рисунок 105 – Двійникування фериту з утворенням характерної структури з тонкими пластинами двійників у площині (112)

Гаряча деформація фериту і аустеніту здійснюється набагато легше, ніж холодна. Вона супроводжується процесами анігіляції і рекристалізації дефектів кристалічної

будови, що створюються під час деформації. Внаслідок цього структурні зміни за умови гарячої пластичної деформації фериту і аустеніту є менш виразними, ніж за умови холодної.

Цементит – крихка фаза, і за умови холодної деформації може руйнуватися без помітної пластичної деформації. В умовах всебічного стискання вдається у значній мірі деформувати і цементит, особливо при нагріванні. Деформація цементиту відбувається шляхом ковзання по площинах базису (001), хоча є можливими і інші системи ковзання.

Вже при невеликих деформаціях цементит руйнується у результаті розвитку тріщин, які зароджуються в площинах ковзання.

Значну пластичність при деформації демонструє і графіт. Деформація його повинна відбуватися шляхом зсуву по базисних площинах (0001), хоча прямих металографічних даних, що це підтверджують, недостатньо.

Особливо відзначимо поведінку при деформуванні неметалічних включень. Їх поділяють на пластичні (сульфіди, пластичні силікати), крихкі (оксиди, крихкі силікати) і неметалічні включення, що недеформуються (силікати, що недеформуються, деякі спеціальні карбіди, нітриди). Таке розділення визначає поведінку неметалічних включень при деформації їх сумісно з металічною матрицею. Пластичні змінюють свою форму без руйнування (рисунок 106, а), крихкі при деформації руйнуються (рис. 106, б), неметалічні включення, що недеформуються, зберігаються в матриці, що деформується, без зміни форми (рис. 106, в).

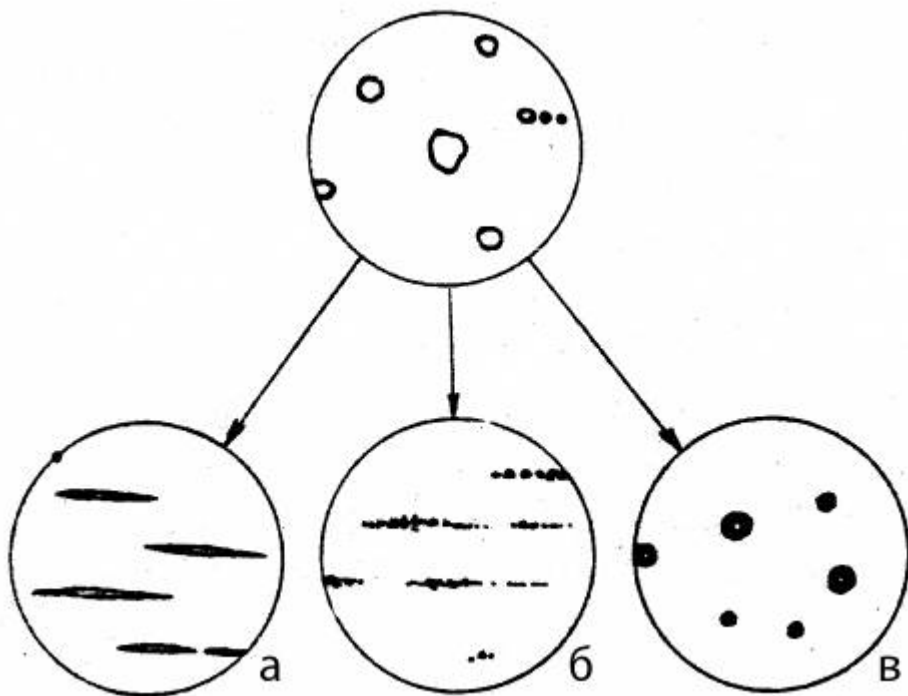


Рисунок 106 – Схема поведінки при деформуванні неметалічних включень

Деформація залізовуглецевих сплавів часто відбувається в багатофазному стані. Спільна деформація різних фаз створює особливі умови, що відрізняються від умов деформації окремо взятої фази. Так, цементит, що деформується в пластичній феритній або аустенітній матриці, проявляє значну пластичність. Деформація фериту чи аустеніту в присутності цементиту є ускладненою, оскільки частки цементиту перешкоджають ковзанню дислокацій.

Розглянемо структурні зміни при деформації деяких характерних двофазних структур Fe-C сплавів.

При деформації пластинчастого перліту ковзанням спочатку відбувається в фериті вздовж цементитних пластин.

Потім, при розвитку поперечного ковзання дислокації накопичуються біля цементитних пластин. При цьому пластини можуть вигинатися, ділитися на частини, руйнуватися у місцях невеликого вигину, утворювати складки (рисунок 107, а-в). Якщо у феритній матриці розташовані глобулярні включення цементиту, то деформування проходить, в основному, шляхом розвитку процесів ковзання (і, можливо, двійникування) в фериті. Включення цементиту не деформуються і не руйнуються, а навколо спостерігається накопичення у вигляді дислокаційних петель.

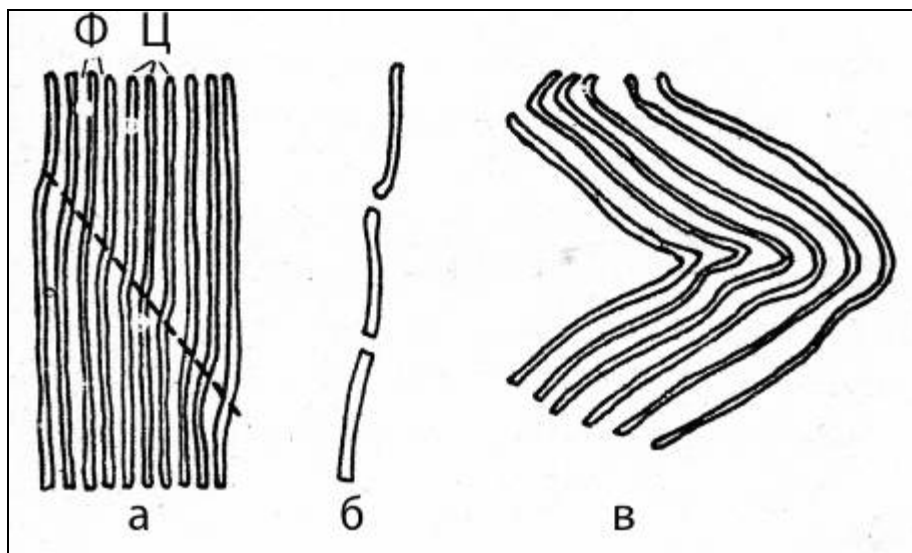


Рисунок 107 – Схема деформації пластинчастого перліту ковзанням

Деформування Fe-C сплавів в аустеніто-цементитному стані відбувається, як правило, за умови високих температур, коли аустеніт деформується без впорядкування і може зазнавати великої деформації. При цьому спостерігається дроблення цементиту і розташування осколків ланцюжками у напрямку деформування, що створює строчкову структуру (рисунок 108, а). Деформування

ауспеніто-феритних структур також приводе до полосатого розташування ауспеніту і фериту (рис. 108, б). Строчковість зберігається і після охолодження, але ауспеніт перетворюється на перліт.

Деформація змінює і властивості Fe-C сплавів. Строчкові структури характеризуються анізотропією властивостей.

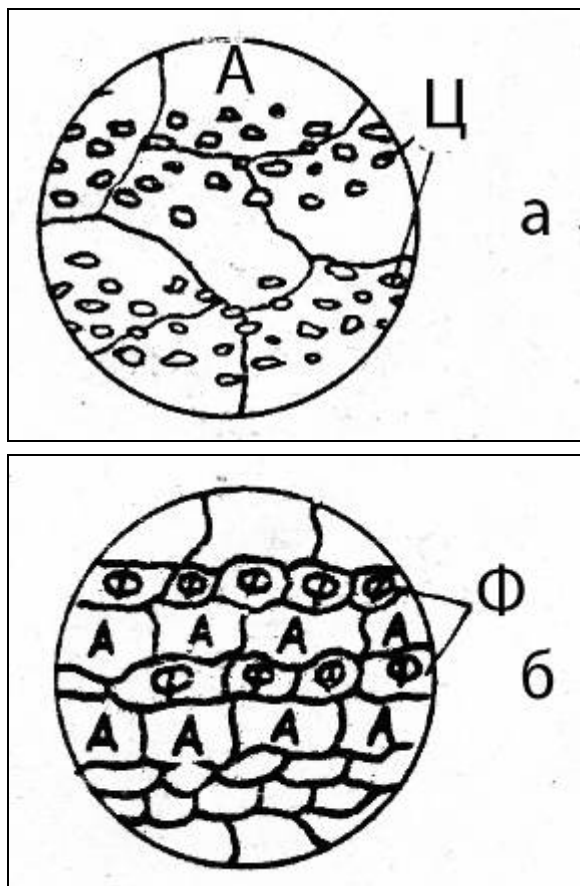


Рисунок 108 – Деформування Fe-C сплавів в ауспеніто-цементитному стані: дроблення цементиту і розташування осколків ланцюжками у напрямку деформування (а) полосатого розташування ауспеніту і фериту (б)

Анізотропія деформованих сталей може проявлятися і без помітної строчковості структури, коли деформація здійснюється при високих температурах в однофазних областях. У цьому випадку анізотропія властивостей виникає у зв'язку з витягнутістю неметалічних включень і ліквідаційних областей у напрямку деформації. Найсуттєвіше значення має анізотропія механічних властивостей. Як правило, у напрямку деформації механічні властивості – міцність, пластичність, в'язкість – є вищими, ніж у поперечному напрямку.

Велике практичне значення має також нагартування холоднодеформованих Fe-C сплавів. Це явище використовують для зміцнення виробів (поверхневе дробеструйне зміцнення, зміцнення накаткою, зміцнення способом холодного волочіння і т. ін.).

6.3 Термічна обробка сплавів Fe-C

6.3.1 Класифікація видів термічної обробки

Як відомо, задані властивості металів і сплавів можна отримати за допомогою легування, деформації і термічної обробки.

Термічна обробка – найбільш розповсюджений у сучасній техніці спосіб зміни властивостей металів. На металургійних та машинобудівних підприємствах термічна обробка є однією з найважливіших ланок технологічного процесу виробництва напівфабрикатів і деталей машин. Термічну обробку використовують як проміжну операцію для покращення технологічних властивостей (оброблюваності

різанням, тиском і інші) і як остаточну операцію для надання виробам такого комплексу механічних, фізичних і хімічних властивостей, який забезпечує необхідні експлуатаційні характеристики.

В залежності від хімічного складу сталі і заданих властивостей режим термічної обробки може бути різним за складністю. Термічна обробка – це сукупність операцій нагріву, витримки і охолодження із заданою швидкістю. Зміни структури та властивостей визначаються, в основному, температурою нагріву, тривалістю витримки і швидкістю наступного охолодження. Якщо після нагріву і витримки вироби охолоджуються повільно (з піччю), обробку називають відпалом, при охолодженні на повітрі – нормалізацією, при охолодженні у воді або олії – гартуванням.

На основі класифікації, що запропонована академіком А.А. Бочваром, розроблена класифікація видів і різновидів термічної обробки сталей і кольорових металів та сплавів, а також відповідна технологія. На рисунку 109 приведена схема класифікації основних видів термічної обробки металів і сплавів, яка включає власно термічну обробку, термо-механічну і хіміко-термічну обробку. Власно термічна обробка включає: відпал I роду, відпал II роду, гартування без поліморфного перетворення, гартування з поліморфним перетворенням, старіння, відпуск.

Відпал I роду частково або повністю усуває відхилення від рівноважного стану, які виникають за умови попередньої обробки, причому його проведення не супроводжується фазовими перетвореннями.

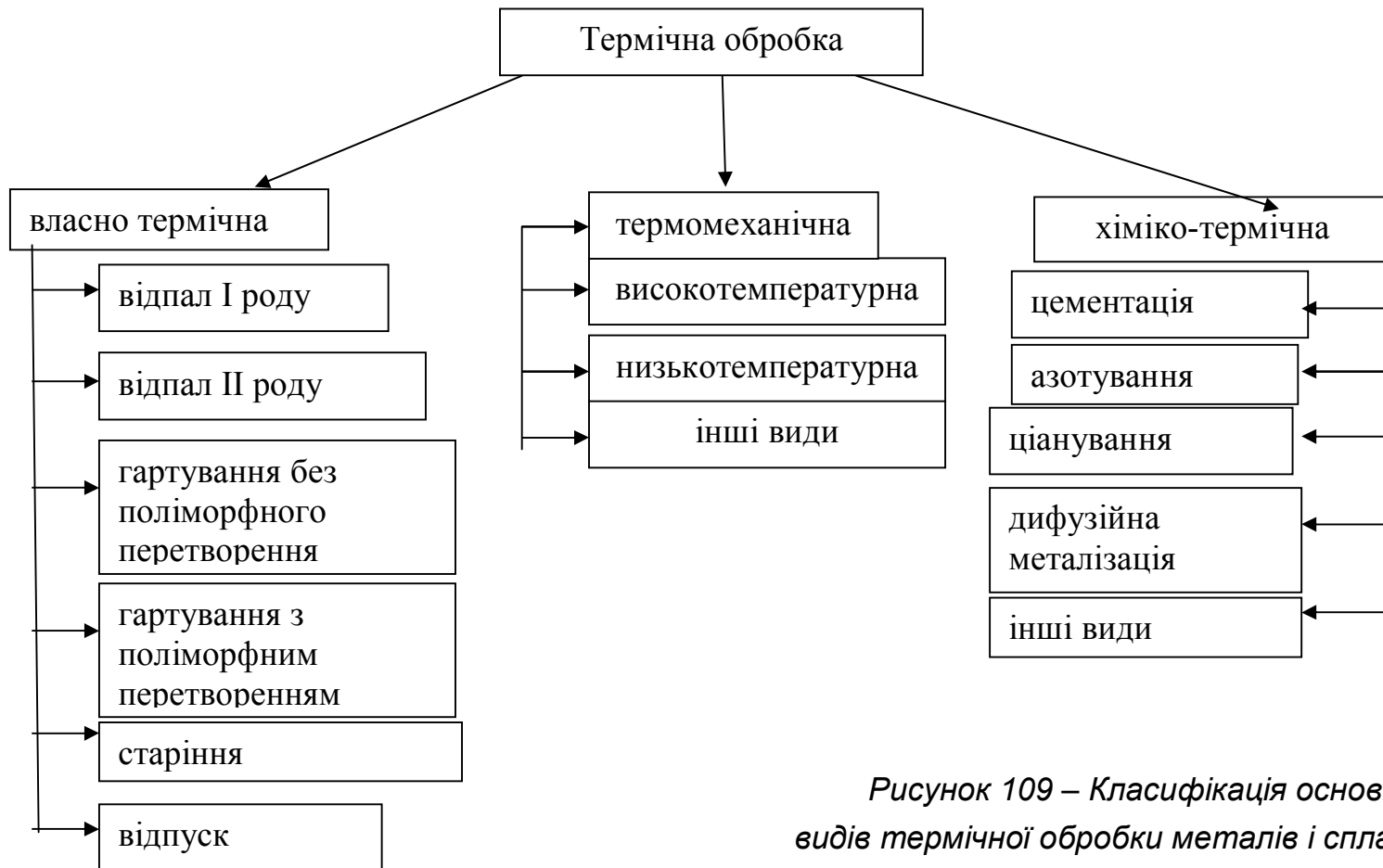


Рисунок 109 – Класифікація основних видів термічної обробки металів і сплавів

Обробкою, що передує відпалу I роду, може бути литво, обробка тиском, зварювання, термічна обробка і інші технологічні процеси.

В залежності від того, які відхилення від рівноважного стану треба усунути, розрізняють наступні види відпалу I роду: гомогенізаційний, дорекристалізаційний, рекристалізаційний та відпал, що зменшує напругу. Основними параметрами відпалу першого роду є температура і час витримки. Швидкість нагріву і охолодження мають другорядне значення.

Відпал II роду оснований на використанні дифузійних (нормальних) фазових перетворень в металах та сплавах. Види відпалу II роду різняться температурами нагріву і швидкостями охолодження від заданої температури. Розрізняють повний відпал, ізотермічний, нормалізаційний (нормалізація), сфероїдизуючий.

Гартування без поліморфного перетворення – це термічна обробка, яка фіксує при охолодженні стан сплаву, що є властивим йому при високих температурах.

Гартування з поліморфним перетворенням – це термічна обробка сталі, за якої відбувається мартенситне перетворення високотемпературної фази (аустеніту).

Відпуск – це вид термічної обробки, який складається з нагріву загартованої сталі до температур, нижчих за A_1 .

Хіміко-термічною обробкою (ХТО) називають процес зміни хімічного складу, структури і властивостей поверхневих шарів сталей і чавунних деталей.

Термомеханічна обробка (ТМО) – це термічна обробка сталі, що включає пластичну деформацію, яка завдяки підвищенню щільності дефектів впливає на формування

структури при фазових перетвореннях, що відбувається під час термічного впливу.

6.3.2 Фазові перетворення, структурні зміни та зміна властивостей при термічній обробці сплавів Fe-C

Критичні температури сталі встановлені ще в XIX сторіччі відомим вітчизняним вченим Д.К. Черновим та температурні інтервали різних видів термічної обробки сталі зображені на рисунку 110.

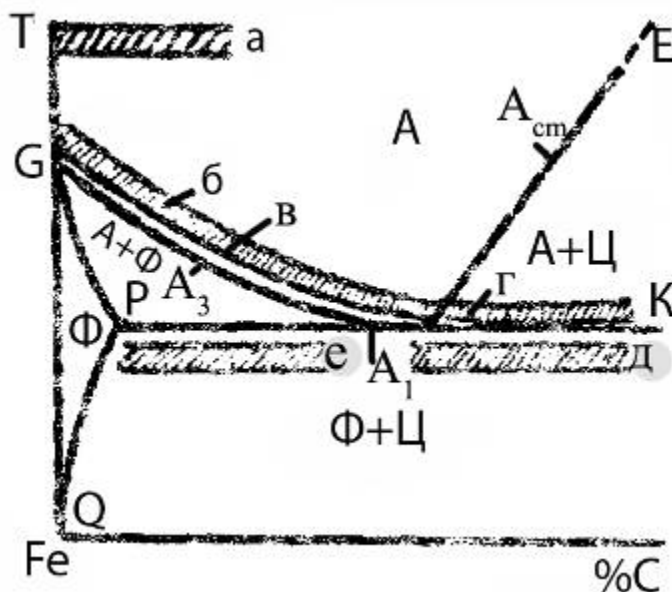


Рисунок 110 – Критичні точки Д.К. Чернова та температурні інтервали видів термічної обробки сталі (схема)

Розглянемо різні види термічної обробки.

Гомогенізаційний відпал. Гомогенізаційний відпал – це термічна обробка, при якій головним процесом є усунення наслідків дендритної ліквідації.

В результаті відхилення від рівноваги в процесі кристалізації литий сплав має наступні основні недоліки:

1. Пластичність сплаву зазвичай знижується, якщо в результаті дендритної ліквідації з'являється надлишкова крихка фаза. Особливо сильно знижується пластичність при утворенні по межах дендритних комірок суцільних прошарків з грубих часток крихких сполук (інтерметалідів, карбідів і ін.).

2. Центральні ділянки дендритних комірок і їх межі, що мають різний хімічний склад, утворюють мікрогальванічні пари. Тому внутрішньокристалітна ліквідація твердого розчину знижує стійкість проти електрохімічної корозії. Поява нерівноважної надлишкової фази в твердому розчині зазвичай також знижує стійкість проти корозії.

3. При обробці тиском, наприклад про прокатці і пресуванні, мікроділянки, що мають різний хімічний склад, витягуються і може виникнути структура строчки. Така структура обумовлює анізотропію властивостей у виробі і підвищену схильність до міжкристалітного руйнування.

4. Дендритна ліквідація знижує температуру солідусу сплаву, що, як правило, є небажаним. Наприклад, при швидкому нагріванні під гартування або обробку тиском виріб може частково оплавитись на ділянках, де знаходиться нерівноважно утворена евтектика.

5. Структура і властивості литого сплаву нестабільні у часі. У виробі, що працює при підвищених температурах, можуть мимоволі поступово вирівнюватися склад твердого розчину і розчинятися надлишкові фази. Ці процеси викликають поступову зміну властивостей, яка може вийти за припустимі межі.

Для усунення недоліків литої структури відливу або фасонний виліток піддають відпалу – гомогенізації.

Побічні структурні зміни при гомогенізації:

1. Ріст зерна. В сплаві, який зазнає поліморфного перетворення, при гомогенізації в області високотемпературної фази може вирости крупне зерно. Так, при гомогенізаційному відпалі легованих сталей, який проводять при високих температурах, виростає крупне аустенітне зерно. В малолегованих сплавах, якщо межі зерен вільні від виділень надлишкової фази і можуть легко мігрувати, зерно може вирости за рахунок збиральної рекристалізації.

2. Фрагментація і коагуляція надлишкових фаз. Якщо сплав у рівноважному стані не повинен бути однофазним, надлишкові фази, що не здатні повністю розчинитися при температурі гомогенізації, можуть фрагментуватися і сфероїдизуватися зі збільшенням тривалості відпалу.

3. Гетерогенізація структури. Для переходу нерівноважного надлишку фаз до твердого розчину вибирають таку температуру гомогенізаційного відпалу, щоб в металі-основі розчинність компонентів, що входять до складу надлишкової фази, була високою. В багатоконпонентному сплаві за цієї температури розчинність компонентів, що не входять до складу надлишкових нерівноважних фаз і знаходяться після кристалізації в основному твердому розчині, може виявитися низькою. Тоді при гомогенізаційному відпалі будуть одночасно відбуватися два процеси: розчинення нерівноважного надлишку фаз у ненасиченому по

відношенню до них твердому розчині, тобто власне гомогенізація сплаву, і виділення інших фаз із пересиченого по відношенню до них твердого розчину, тобто гетерогенізація структури.

Гетерогенізація структури відливки може розвиватися не тільки при ізотермічній витримці, але й у період охолодження з температури відпалу. Швидкість охолодження відливок при відпалі зазвичай не регламентують. У виробничих умовах садку охолоджують разом із піччю або вивантажують з печі і охолоджують на повітрі. Зі зниженням температури зменшується розчинність основних легуючих елементів у матричному твердому розчині, і тому при повільному охолодженні відливок виділяються грубі частки надлишкових фаз.

4. Гартування. При охолодженні легованих сталей з температури гомогенізаційного відпалу на повітрі може відбуватися повне або часткове гартування на мартенсит поверхневих шарів (наприклад, у відливках зі сталей 1Х2Н4ВА та 40ХН2МА).

5. Розвиток вторинної шпаристості. Зі збільшенням часу витримки при відпалі іноді розвивається шпаристість. Шпаристість, що розвивається при нагріванні сплаву, називають вторинною на відміну від первинної, що утворюється при кристалізації. Чим вищою є температура відпалу, тим більшою буде вторинна шпаристість.

Однією з причин виникнення вторинної шпаристості є виділення водню з пересиченого їм твердого розчину, що утворився за умови швидкої кристалізації. Іншою причиною може бути ефект Кіркендалла – нерівність зустрічних дифузійних потоків атомів різних компонентів.

Збільшення шпаристості при звичайному гомогенізаційному відпалі невелике і рідко значно позначається на властивостях виробів, особливо в тих випадках, коли пори заварюються при гарячій пластичній деформації.

Зміна властивостей сплавів при гомогенізаційному відпалі.

Литі сплави. Головною зміною властивостей при гомогенізаційному відпалі є підвищення пластичності литого сплаву. Для багатьох ливарних сплавів гомогенізаційний відпал сполучають з нагрівом під гартування. У цьому випадку задачею є і підвищення міцносних характеристик. При виборі режиму відпалу злитка показники пластичності слід виміряти не при кімнатній температурі, а при температурі першої операції гарячої обробки тиском. Якщо, наприклад, злитки призначені для пресування, то показники пластичності слід визначати при температурі пресування 400-500°C. Механічні властивості фасонних відливок слід виміряти при температурі експлуатації деталі, наприклад, при кімнатній температурі.

У міру розчинення крихких фаз пластичність і міцність зростають, а по закінченні їх розчинення властивості перестають змінюватися.

Якщо метою гомогенізаційного відпалу є підвищення пластичності, то за оптимальний час гомогенізації можна прийняти час повного розчинення нерівноважного надлишку фаз.

Сплави, що деформуються. Хоча й при гарячій обробці тиском і відбувається докорінна зміна будови сплаву, вона все одно є недостатньою, щоб повністю

усунути вплив литої структури на його технологічність при наступній обробці тиском. «Спадковість» литої структури з неусуненою дендритною ліквациєю проявляється в зниженні пластичності холоднодеформованого сплаву. Пояснюється це тим, що при гарячій обробці тиском, незважаючи на сильне подрібнення структури, мікронеоднорідність сплаву, що викликана дендритною ліквациєю, повністю не усувається. Гомогенізація відливки разом із підвищенням пластичності холоднодеформованого сплаву покращує стан крайки холоднокатаних полос, дозволяє скоротити проміжний відпал і збільшити ступінь обтиску при холодній прокатці, покращує штампуємість листів при глибокій витяжці.

Найбільш помітний і дуже важливий вплив гомогенізаційний відпал здійснює на показники пластичності, ударну в'язкість, тріщиностійкість і характеристики втомлення виробів (пресування полос, профілів, поковок і ін.) поперек волокна, тому що надлишкові крихкі фази витягуються вздовж напрямку головної деформації.

У деяких випадках ступінь гомогенізації, яку проводять при температурах поблизу нерівноважного солідусу, але нижчу за нього, може виявитися недостатньою. Повнота гомогенізації за цих умов не досягається, або досягається за умови чималих витримок, які є неможливими у виробництві. Окрім того, завжди бажано скоротити час гомогенізації. Тому дуже природною є можливість проведення гомогенізаційного відпалу при температурах, вищих за нерівноважний солідус.

Рекристалізаційний відпал. Рекристалізаційний відпал – це термічна обробка деформованого металу чи сплаву, при якій головним процесом є рекристалізація.

Рекристалізаційний відпал проводять шляхом нагріву холоднодеформованих напівфабрикатів або виробів вище температурного порогу рекристалізації. За А.А. Бочваром, $T_{\text{РЕКР}} = 0,3 \div 0,5T_{\text{ПЛ}}$. Для сталі такий відпал проводять на 150-200°C вище, ніж $T_{\text{РЕКР}}$. Після відпалу структура повинна складатися з рівновісних зерен. У процесі витримки відбувається рекристалізація. Швидкість охолодження при цьому відпалі не має значення.

Метою рекристалізаційного відпалу є зниження міцності, відновлення пластичності деформованого металу, отримання певної кристалографічної текстури, яка створює анізотропію властивостей і отримання заданої величини зерна. Основними параметрами рекристалізаційного відпалу нагартованих металів та сплавів є температура і тривалість. Вони визначають характер і повноту структурних змін при відпалі, а також властивості металів та сплавів після відпалу.

За умовами проведення і за призначенням можна виділити декілька різновидів рекристалізаційного відпалу.

Повний рекристалізаційний відпал є одним з найбільш розповсюджених операцій термічної обробки.

6.3.3 Відпал другого роду

Відпал другого роду оснований на використанні дифузійних (нормальних) фазових перетворень при охолодженні металів і сплавів.

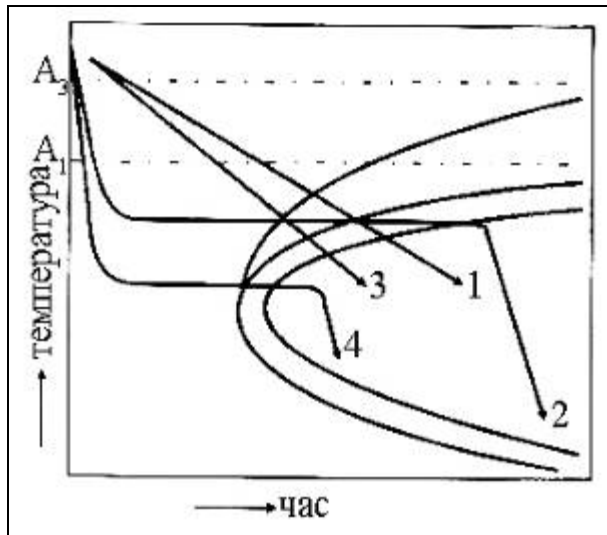
Принципову можливість використання відпалу другого роду можна встановити по діаграмі стану. В твердому стані

протікають різноманітні фазові перетворення – поліморфне, евтектоїдне, розчинення однієї фази у іншій при нагріванні або зворотне виділення при охолодженні і ін.

Практична доцільність відпалу другого роду визначається тим, наскільки сильно структурні зміни впливають на властивості металу або сплаву. Основними параметрами відпалу другого роду є температура нагріву, час витримки за умови цієї температури і швидкість охолодження. Температура нагріву і час витримки повинні забезпечити необхідні структурні зміни, наприклад, повне розчинення надлишкової фази. Швидкість охолодження повинна бути малою, щоб при зниженні температури встигли пройти зворотні фазові перетворення, основу яких складає дифузія (або самодифузія). Зазвичай при відпалі виріб охолоджують разом з піччю або на повітрі зовні печі.

Основний фактор, від якого залежить мікроструктура сталі після відпалу другого роду – це ступінь переохолодження аустеніту. Різновиди відпалу другого роду розрізняються, головним чином, способами охолодження аустеніту, а також положенням температур нагріву відносно критичних точок.

Необхідний ступінь переохолодження аустеніту досягається або при безперервному охолодженні або при ізотермічній обробці. На рис. 111 на прикладі доевтектоїдної сталі схематично зображені режими охолодження, що відповідають різновидам відпалу 2-го роду. Для заевтектоїдних сталей використовують сфероїдизуючий відпал і нормалізацію.



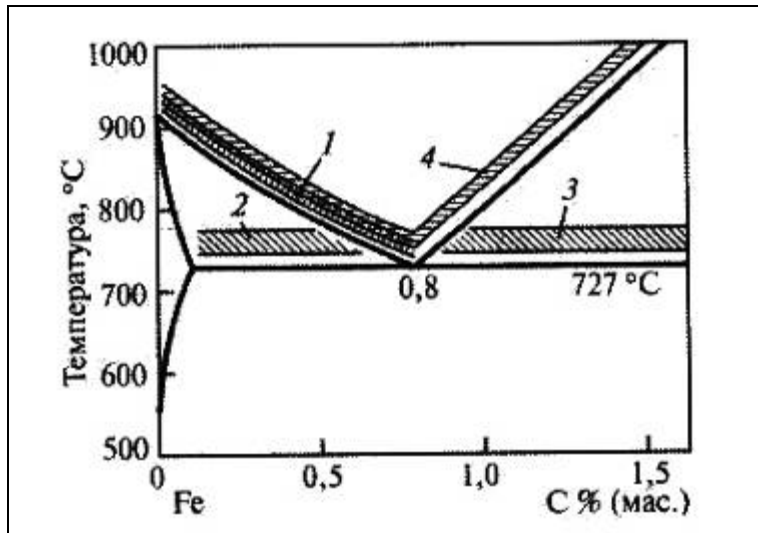
1 – повний; 2 – ізотермічний; 3 – нормалізація; 4 – патентування

Рисунок 111 – Основні різновиди відпалу 2-го роду доєвтектоїдної сталі

Повний відпал. Для проведення повного відпалу доєвтектоїдну сталь нагрівають до температури, яка на 20-40 K вище точки $A_{C3}=727^{\circ}\text{C}$ (рис. 112).

Охолодження при відпалі проводять з малою швидкістю, щоб аустеніт розпадався при невеликому ступені переохолодження. Леговані сталі через більшу схильність аустеніту до переохолодження слід охолоджувати з меншою швидкістю, ніж вуглецеві. Якщо вуглецеві сталі можна охолоджувати зі швидкістю 200 K/год, то леговані – зі швидкістю 100-30 K/год.

Структура доєвтектоїдної сталі після відпалу складається з надлишкового фериту і перлиту.



1 – повний; 2 – неповний відпал; 3 – сфероїдизуючий відпал;
4 – нормалізація

Рисунок 112 – Температура нагріву сталі для відпалу 2-го роду

Основна мета повного відпалу полягає у наступному: усунення вад структури, що виникли при попередній обробці металу (литті, гарячій деформації, зварюванні і термообробці), пом'якшення сталі перед обробкою різанням і зменшення залишкових напружень. В доєвтектоїдній сталі відпалом усуваються дві вади структури – крупнозернистість і відманштеттов ферит.

Неповний відпал. Неповний відпал доєвтектоїдної сталі проводять при нагріванні до температур, вищих за A_{C1} , але нижчих за A_{C3} (рис. 112). Цей відпал для доєвтектоїдних сталей застосовують обмежено. При температурі неповного відпалу надлишковий ферит не щезає. Отже, неповний відпал не може усунути вказаних вад сталі, що пов'язані з небажаними розмірами і формою надлишкового фериту.

Неповний відпал доевтектоїдної сталі використовують для пом'якшення її перед обробкою різанням, тому що в результаті евтектоїдного перетворення при неповному відпалі утворюється м'який перліт. Неповний пом'якшувачий відпал дозволяє зекономити час і знизити вартість обробки.

Сфероїдизуючий відпал. Для заевтектоїдних сталей повний відпал з нагрівом вище за лінію A_{CT} (рис. 112) взагалі не використовують, тому що при повільному охолодженні після такого нагріву утворюється груба сітка вторинного цементиту, що погіршує механічні властивості. До заевтектоїдних вуглецевих сталей широко застосовують відпал з нагрівом до $740-780^{\circ}\text{C}$ і наступним повільним охолодженням. Після такого нагріву в аустеніті залишається велика кількість включень цементиту, що не розчинився, які служать центрами зародження аустеніту при охолодженні.

В результаті утворюється структура зернистого перліту (сферодиту), тому цей відпал і називають сфероїдизуючим. Дрібні частки цементиту при температурі відпалу в інтервалі A_1-A_{CT} отримують в результаті ділення цементитних пластин. При діленні пластини розчиняються на найбільш тонких ділянках, а також у місцях виходу на міжфазну поверхню Ц/А субграниць в цементиті або аустеніті.

Для режиму сфероїдизуючого відпалу заевтектоїдних сталей характерним є вузький температурний «інтервал відпалюваності». Нижня його границя повинна знаходитись вище точки A_1 , а верхня його границя не повинна бути надто високою, тому що через розчинення в аустеніті центрів карбідного виділення при охолодженні базується пластинчастий перліт. Кінцева структура залежить від швидкості охолодження і температури сфероїдизуючого

відпалу. Чим меншою є швидкість охолодження, тим до більших розмірів виростають глобулі карбиду при розпаді аустеніту. При регулюванні швидкості охолодження можна отримувати структури глобулярного перліту від точкового до крупнозернистого. Більш дрібнозернистий перліт має підвищену твердість.

Сфероїдизуючому відпал піддають вуглецеві і леговані інструментальні і шарикопідшипникові сталі. Сталь зі структурою зернистого перліту має найменшу твердість, більш легко оброблюється різанням, що є особливо важливим, наприклад, для роботи автоматичних ліній в умовах масового підшипникового виробництва.

Ізотермічний відпал. Малий ступінь переохолодження аустеніту, що є необхідним при відпалі, може бути отриманий не тільки при непереривному охолодженні сталі з піччю. Інший шлях – східчасте охолодження з ізотермічною витримкою в інтервалі перлітного перетворення (рис. 111). Така обробка називається ізотермічним відпалом. Після нагріву до температури, вищої за A_3 , сталь прискорено охолоджують до температури ізотермічної витримки, яка знаходиться нижче точки A_1 . Потім проводять прискорене охолодження на повітрі; дрібні вироби простої конфігурації можна охолоджувати у підігретій воді.

Час ізотермічної витримки повинний бути дещо більшим за час повного ізотермічного перетворення аустеніту, що визначається за С-діаграмою.

Чим ближчою є температура ізотермічною витримки до точки A_1 , тим більшою є між пластинчаста відстань в перліті і більш м'якою є сталь, але більшим і час

перетворення. Основним призначенням ізотермічного відпалу є пом'якшення сталі, тому практично вибирають таку температуру ізотермічної витримки, за умови якої є можливим отримати достатнє пом'якшення сталі за порівняно невеликий проміжок часу.

Ізотермічний відпал у порівнянні зі звичайним має дві переваги. Насамперед він може надати виграш у часі, якщо сумарний час прискореного охолодження, ізотермічної витримки і наступного прискореного охолодження є меншим за час повільного безперервного охолодження виробу разом із піччю.

Інша перевага ізотермічного відпалу – отримання більш однорідної структури, тому що при ізотермічній витримці температура по перетину виробу вирівнюється і перетворення по усьому об'єму сталі відбувається при однаковому ступені переохолодження.

Нормалізація. При нормалізації сталь нагрівають до температур на 30-50 K вищих за лінію GSE і охолоджують на повітрі (рис. 112). Прискорене у порівнянні з повним відпалом охолодження обумовлює дещо більше переохолодження аустеніту. Тому при нормалізації отримують більш тонку будову евтектоїду (тонкий перліт або сорбіт) і більш дрібне евтектоїд не зерно. Окрім того частково пригнічується виділення надлишкової фази (фериту або вторинного цементиту) і, отже, утворюється квазіевтектоїд. Таким чином, міцність сталі після нормалізації повинна бути більшою, ніж міцність після відпалу.

Нормалізацію використовують частіше усього як проміжну операцію для усунення вад будови і загального

покращення структури перед гартуванням, а також для пом'якшення сталі перед її обробкою різанням. Отже, призначення нормалізації як проміжної операції є аналогічним призначенню відпалу. Через те, що нормалізація є більш вигідною, ніж відпал, то їй завжди слід віддавати перевагу якщо ці дві операції надають однакових результатів.

Нормалізацію широко використовують замість пом'якшуючого відпалу для низьковуглецевих сталей, у яких аустеніт переохолоджується слабо. Але вона не зможе замінити пом'якшувачий відпал для високо вуглецевих сталей, які дуже відчутно зміцнюються при охолодженні на повітрі через значне переохолодження аустеніту. В середньо- та високолегованих сталях при охолодженні на повітрі може утворитися мартенсит, тобто відбувається повітряне гартування. Тут слід уточнити визначення нормалізації. Під нормалізацією розуміють таку термічну обробку сталі, за умови охолодження на повітрі призведе до розпаду аустеніту в температурному інтервалі перлітного перетворення. Тому якщо охолодження легованої сталі на повітрі призведе до утворення мартенситу, то такий процес ніякого відношення до нормалізації не має.

Нормалізацію використовують і як кінцеву обробку середньо- та високовуглецевих доєвтектоїдних сталей, якщо вимоги до їх властивостей є помірними і гартування з високим відпуском не є обов'язковим. Як кінцеву термообробку нормалізацію використовують і для низьковуглецевих малолегованих сталей.

Патентування. Для отримання високоміцної канатної, пружинної та рояльної проволочки використовують

ізотермічну обробку, яка отримала назву патентування. Проволоку з вуглецевих сталей, що містять від 0,45% до 0,85%С, нагрівають у прохідній печі до температури, що на 150°С вища за A_{C3} , пропускають через свинцеву або соляну ванну з температурою 450-550°С і намотують на привідний барабан. Розпад аустеніту відбувається біля вигину С-кривої поблизу нижньої границі температурного інтервалу перлітного перетворення. На виході з ванни проволока має феритно-цементитну структуру з дуже малою міжплантинчастою відстанню. Її прийнято називати сорбітом патентування і трооститом. Надлишковий ферит або вторинний цементит не встигають утворюватися, і уся структура є квазіевтектоїдною.

Після патентування проволоку піддають багатократному холодному волочінню з великим сумарним обтиском. Зазвичай отримують проволоку з часовим опором, що дорівнює 1500-2000 МПа. На сталі У9А, що отримана вакуумно-дуговим переплавом для усунення шкідливого впливу неметалічних включень і домішок, після патентування і холодної протяжки з сумарним обтиском 99% був досягнутий рекордний рівень часового опору – 5000 МПа.

Для отримання високоміцного стану патентування відіграє подвійну роль. По-перше, завдяки йому проволока здатна витримувати великий обтиск при холодній протяжці без обривів. Це забезпечується структурою тонко пластинчастого перліту і відсутністю зерен надлишкового фериту, який викликає обриви при сильній нарузі. По-друге, після холодної пластичної деформації ферито-цементитна суміш, у якій між пластинчаста відстань є ще меншою, чим

після патентування, забезпечує сполучення високої міцності з в'язкістю при скручуванні і вигині.

Висока температура нагріву при патентуванні (зазвичай 870-920°C) є необхідною для гомогенізації аустеніту. Швидкість просування проволочки повинна бути такою, щоб час перебування у ванні був дещо більший за час закінчення перлітного перетворення. У іншому випадку при виході проволочки з ванни аустеніт, що не встиг зазнати перлинного розпаду, перетворюється на нижній бейніт або мартенсит, і пластичні властивості проволочки різко знижуються.

6.3.4 Відпал чавунів

Основними компонентами чавуну є залізо, вуглець та кремній. Окрім того, звичайні чавуни містять манган, фосфор та інші елементи. Незважаючи на складність хімічного складу чавуну, найважливіші структурні зміни при його відпалі якісно можна проаналізувати з використанням діаграми стану подвійної системи Fe-C. У цій системі, як відомо, аустеніт і ферит можуть знаходитися у стабільній рівновазі з графітом і в метастабільній рівновазі з цементитом.

Графіт у порівнянні з цементитом зароджується більш складно і більш складно зростає в металевій матриці. Для зародження графіту вимагаються набагато більші флуктуації концентрації, тому що графіт – це практично 100% вуглець (розчинність заліза у ньому є занадто малою), а цементит містить тільки 6,67%С. При рості графітного кристалу

необхідно майже повне видалення атомів заліза від фронту просування його границі в металічній матриці. Тому утворення метастабільного цементиту в окремих умовах, наприклад при прискореному охолодженні, кінетично є більш вигідним, ніж утворення стабільного графіту. Однак метастабільна рівновага аустеніту або фериту з цементитом відповідає відносному мінімуму енергії Гіббса, а стабільна рівновага з графітом – абсолютному мінімуму енергії Гіббса. Тому витримка чавуну при підвищених температурах повинна врешті-решт привести до заміни цементиту графітом.

Кремній, нікель, алюміній сприяють графітизації, а манган, хром, ванадій, магній, церій, сірка ускладнюють її.

Фазові перетворення при термічній обробці чавунів включають все ті основні процеси, які зустрічаються в сталях, і додатково ускладнені процесами, що пов'язані з поведінкою графітної фази.

Графітизуючий відпал чавуну. Графітизуючий відпал чавуну – це термічна обробка, за умови якої головним процесом є утворення графіту з одночасним частковим або повним зникненням цементиту.

Графітизуючому відпалу піддають білі, сірі та високоміцні (модифіковані) чавуни.

Відпал білого чавуну на ковкий. Білий чавун є твердим і дуже крихким через велику кількість евтектичного цементиту у його структурі. У дійсний час ковкий чавун, який отримують у результаті відпалу з білого чавуну, - матеріал, що широко використовується у машинобудуванні, сполучає простоту та дешевизну отримання методом лиття фасонних деталей з високими механічними властивостями.

Для виробництва ковкого чавуну використовують відливки з доевтектичного білого чавуну, що містять 2,2-3,1%С; 0,7-1,5%Si; 0,3-1,0% Mn; до 0,08%Cr. Вміст у шихті кремнію, який полегшує графітизацію, і марганцю з хромом, що ускладнює останню, регулюють таким чином, щоб усунути кристалізацію графіту з розплаву і забезпечити якомога більш швидке проходженні графітизації при відпалі. При кристалізації сірого чавуну графіт зростає з розплаву у несприятливій формі розгалужених крабоподібних розеток. При відпалі білого чавуну графіт, що називають вуглицем відпалу, утворюється у значно більш компактній, сприятливій для механічних властивостей формі. Хоча ковкий чавун і не піддають куванню, але відносно подовження у нього знаходиться у межах 2-20% (в залежності від структури), у той час як у білого чавуну відносно подовження не перевищує 0,2%, а у сірого – не більше 1,2%.

Початковий фазовий склад білого чавуну є таким самим, як і сталі: ферит і цементит. При нагріванні спочатку відбувається перліто-аустенітне перетворення, потім розчинення вторинного цементиту і гомогенізація аустеніту по С і Si.

Перша стадія графітизації. Під час витримки ~10 год при 900-1050°C відбувається перша стадія графітизації, по закінченні якої увесь цементит евтектичного походження і залишки вторинного цементиту замінюються графітом і структура з аустеніто-цементитної перетворюється на аустеніто-графітну.

Графітизація білого чавуну на першій стадії складається із зародження графіту на границі А/Ц або

вдалечині від цементитних кристалів і наступному рості графіту при одночасному розчиненні цементиту в аустеніті шляхом переносу атомів вуглецю через аустеніт від границі А/Ц до границі А/Г.

Питомий об'єм графіту у декілька разів більший, ніж у аустеніту, і тому його гомогенне зародження у щільній металічній фазі є маловірогідним – занадто великою є пружна складова $\Delta G_{\text{пруж}}$. Тому зародки графіту переважно виникають на вільній поверхні аустеніту у різних несучільностях, скопиченнях вакансій, усадкових і газових мікропустотах, мікротріщинах і ін.

Після утворення центрів графітизації в аустеніті існує градієнт концентрації вуглецю, тому що межова розчинність цементиту у ньому є вищою, ніж графіту.

Окрім переносу атомів вуглецю через твердий розчин, для графітизації необхідним є ще один процес – евакуація атомів заліза від поверхні графіту, що зростає, щоб вивільнити для графіту «життєвий» простір. Саме цей дифузійний процес, а не приток атомів вуглецю контролює швидкість росту графітних включень в аустеніті, тому що дифузійна рухливість атомів заліза набагато менша, ніж у вуглецю.

Форма графіту залежить від температури відпалу і від складу чавуну. Вуглець відпалу більше розростається вздовж висококутових границь і субграниць, тому що по них швидше відводяться атоми заліза. Таке небажане розгалуження графіту посилюється з ростом температури і після відпалу при температурах, вищих за 1050-1070°C механічні властивості виявляються низькими. Цим

визначається верхня температурна границя першої стадії графітизації.

Добавки і домішки здійснюють складний вплив на ріст вуглецю відпалу. Наприклад, невеликі добавки магнію (до 0,1%) забезпечують ріст вуглецю відпалу в компактній формі.

При охолодженні чавуну після закінчення першої стадії графітизації склад аустеніту змінюється і виділяється вторинний графіт. Цю стадію графітизації називають проміжною. Вторинний графіт нашаровується на включення вуглецю відпалу і не є самостійною структурною складовою.

Друга стадія графітизації. Металічна матриця ковкого чавуну формується при евтектоїдному розпаді аустеніту.

Для отримання чисто феритної матриці охолодження в інтервалі температур евтектоїдного розпаду повинно бути повільним. Тут відбувається друга стадія графітизації за схемою $A \rightarrow \Phi + \Gamma$.

При евтектоїдному розпаді графіт нашаровується на вуглець відпалу, що утворився на першій та проміжній стадіях графітизації, і ферито-графітний евтектоїд як самостійна структурна складова у вигляді дисперсної суміші фаз, що чередуються, не утворюється.

Евтектоїдний розпад $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ може проходити нормальним або аномальним шляхом. При нормальному розпаді аустеніт увесь час знаходиться у контакті з феритом і графітом, що з нього утворилися. На границі з графітом він має концентрацію точки g , а на границі з феритом – точки h (рис 113). Вирівнювання складу в аустеніті призводить до пересичення його вуглецем на границі A/Γ , виділення тут

графіту і зменшення концентрації вуглецю на границі А/Ф, яке викликає $\gamma \rightarrow \alpha$ -перебудову – утворення фериту.

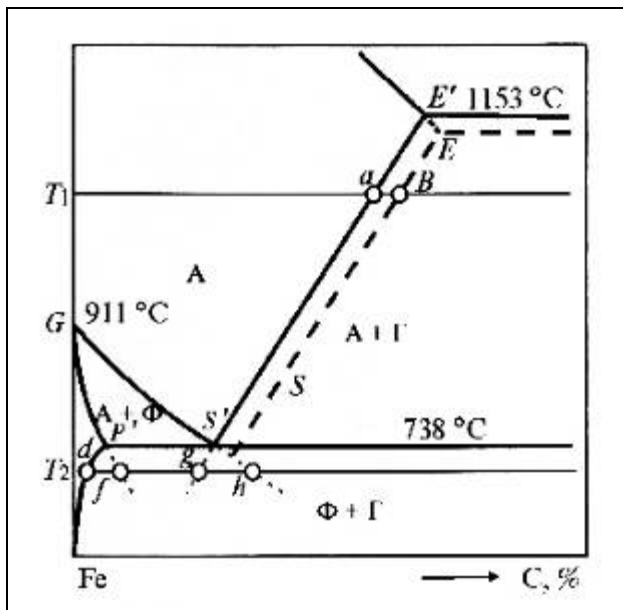


Рисунок 113 – Схема ділянки фазової діаграми системи Fe-C із суцільними лініями стабільної і пунктирними лініями метастабільної рівноваги

Абнормальне евтектоїдне перетворення починається у тому випадку, коли ферит повністю оточує графіт і переривається контакт аустеніту з графітом. Тому при абнормальному евтектоїдному перетворенні графіт виділяється не з аустеніту, а з фериту.

При порівняно невеликому переохолодженні аустеніту (або повільному безперервному охолодженні) повна феритизація матриці відбувається безпосередньо при евтектоїдному розпаді за схемою $A \rightarrow \Phi + \Gamma$. За умови невеликого переохолодження стає можливим утворення перлиту. Наприклад, при температурі T_1 (рис. 114) після утворення графіту відбувається евтектоїдний розпад

$A \rightarrow \Phi + \Gamma$ (між точками 1 і 2), а потім, починаючи з точки 2, відбувається перлітне перетворення.

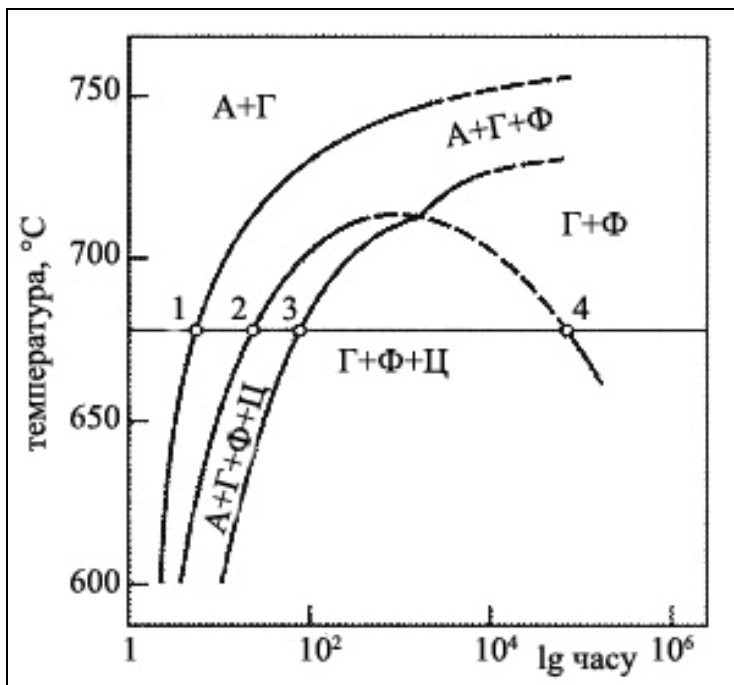


Рисунок 114 – Діаграма ізотермічного перетворення аустеніту в ковкому чавуні, що містить 2,9% С, 0,88% Si, 0,36% Mn, 0,09% S

На момент досягнення точки 3 аустеніт повністю зникає, і структура чавуну складається з $\Phi + \Gamma + \text{П}$. Чим більшим є ступінь переохолодження (або більшою швидкістю переохолодження при безперервному зниженні температури), тим більша доля аустеніту розпадається за схемою $A \rightarrow \Phi + \text{Ц}$. Якщо охолодження виливки в інтервалі евтетоїдного перетворення не уповільнити, то отримаємо перлітний ковкий чавун. Його структура складається з вуглецю відпалу і перлітної матриці.

Перліт приблизно у 2,5 рази є більш міцним і твердим, ніж ферит, але менш пластичним, тому зі збільшенням

кількості перліту у структурі ковкого чавуну міцності властивості зростають, а пластичні знижуються. Наприклад, у феритного ковкого чавуну марки КЧ37-12 $\sigma_B = 370 \text{ МПа}$ і $\delta = 12\%$, а у перлітного чавуну марки КЧ63-2 $\sigma_B = 630 \text{ МПа}$ і $\delta = 2\%$.

Розвиток другої стадії графітизації можна забезпечити не тільки уповільненням охолодження в евтектоїдному інтервалі температур, а й ізотермічною витримкою після звичайного, не уповільненого охолодження. При безперервному охолодженні відбувається перлітне перетворення аустеніту, а наступна тривала витримка призводить до графітизації перлітного цементиту.

Одночасно з графітизацією перлітного цементиту при ізотермічній витримці відбувається ділення цементитних пластин і сфероїдизація цементиту. Чавун із матрицею з зернистого перліту відрізняється сполученням високої міцності і підвищеної пластичності, а також гарною оброблюваністю різанням і високими антифрикційними властивостями. При $\sigma_B = 600 \text{ МПа}$ відносне подовження у такого чавуну складає 10%, і їм можна замінити литу і ковану сталь.

Відпал білого чавуну на ковкий – тривалий процес, що продовжується десятки годин. У виробництві ковкого чавуну відпал – найбільш дорога операція, яка сильно впливає на собівартість лиття. Тому розроблені різні способи прискорення відпалу. Наприклад, досить ефективною є попередня витримка температурах $\sim 400^\circ\text{C}$ впродовж приблизно 6 годин, яка збільшує число центрів графітизації на першій стадії.

Відпал для усунення відбілу. У тонких перетинах відливок з сірого чавуну і високоміцного чавуну з шаровидним графітом через прискорене охолодження кристалізується ледебурит, тобто чавун стає білим. При литті у кокіль усю поверхню можна отримати відбіленою. Для покращення оброблюваності різанням і підвищення пластичності проводять графітизуючий відпал, який усуває відбіл відливок.

Через те, що сірий і високоміцний чавуни містять більше кремнію, ніж ковкий чавун (до 3,3%), то графітизація в них розвивається швидше. Тому температура і час відпалу для зняття відбілу є меншим, ніж при відпалі білого чавуну на ковкий. Відливки для зняття відбілу нагрівають до 850-950°C і після витримки 0,5-5 годин охолоджують на повітрі. В залежності від швидкості охолодження і складу чавуну матриця у тих ділянках, що були відбілені, є перлітною або ферито-перлітною.

Низькотемпературний пом'якшуючий відпал. Цей відпал застосовують для відливок з сірого чавуну з перлітною або перліто-феритною матрицею для зниження твердості, покращення оброблюваності різанням і підвищення опору втомі. Відливки відпалюють при 650-670°C впродовж 1-4 годин для часткової графітизації перлітного цементиту. Одночасно відбувається часткова сфероїдизація цементиту. Механізм цих процесів є таким самим, як і під час ізотермічної витримки на другій стадії графітизації ковкого чавуну.

Низькотемпературний пом'якшуючий відпал. Цей відпал застосовують для відливок з сірого чавуну з перлітною або перліто-феритною матрицею для зниження

твердості, покращення оброблюваності різанням і підвищення опору втомі. Відливки відпалюють при 650-670°C впродовж 1-4 годин для часткової графітизації перлітного цементиту. Одночасно відбувається часткова сфероїдизація цементиту. Механізм цих процесів є таким самим, як і під час ізотермічної витримки на другій стадії графітизації ковкого чавуну.

Нормалізація чавуну. Зміцнююча термічна обробка сірого чавуну не отримала такого широкого розповсюдження, як термообробка сталі. це пояснюється тим, що пластини графіту, що діють як внутрішні надрізи, сильно знижують міцність і пластичність металічної основи. Тому зміна її будови при термічній обробці не надає великого ефекту зміцнення і часто є нерентабельною. Більш ефективною є термічна обробка сірих чавунів з більш сприятливою формою графіту, особливо високоміцних чавунів з шаровидним графітом. До такої термічної обробки чавуну відноситься нормалізація, яка підвищує міцність, твердість і зносостійкість.

Нормалізація чавуну – це термічна обробка, за умови якої головними процесами є аустенітизація і наступне перлітне перетворення.

Нормалізації піддають відливки з чавуну головним чином з феритною і ферито-перлітною матрицею і рідше – з перлітною. Відливки нагрівають до 850-950°C і після витримки впродовж 0,5-3 годин охолоджують на спокійному повітрі або у повітряному струмені. Відливки складної форми для зменшення залишкових напруг рекомендується, починаючи з температури 500°C, охолоджувати з піччю.

При нагріві спочатку відбувається аустенітизація, яка включає до себе $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення, розчинення в аустеніті графіту і перлітного цементиту (якщо матриця містить перліт). Після аустенітизації структура чавуну складається з аустеніту і графіту. При подальшому нагріванні графіт частково розчиняється в аустеніті і кількість зв'язаного вуглецю зростає.

У випадку прискореного охолодження на повітрі відбувається перлітний розпад аустеніту і уся матриця набуває перлітної або сорбітної структури. Зміцнення при нормалізації досягається завдяки двом факторам: усуненню структурно-вільного фериту (підвищенню концентрації зв'язаного в цементит вуглецю) і збільшенню дисперсності перліту. Твердість чавуну зростає від 150 НВ до 200-250 НВ. Ефект зміцнення залежить від вихідної структури. Найбільше зміцнення спостерігається при нормалізації феритного чавуну, тому що при цьому м'яка феритна основа замінюється на більш тверду перлітну. При нормалізації перлітного чавуну лише збільшується дисперсність евтектоїду. Але навіть у цьому випадку опір зносу може зрости у 1,5 рази.

6.3.5 Утворення аустеніту при нагріванні. Механізм і кінетика аустенітизації

Перед утворенням аустеніту вихідною структурою частіше усього є суміш фериту (α -Fe) з ОЦК граткою (далі α -фаза) і карбіда. В вуглецевих сталях аустеніт (γ -Fe) при температурі дещо вищій за A_1 містить біля 0,8%С, у той час

як ферит у вихідній структурі містить соті долі відсотка вуглецю (рис. 115). Експериментальні дані вказують на двостадійне формування аустенітних зародків. Перша стадія – поліморфне $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення за зсувним механізмом з утворенням метастабільного мало вуглецевого аустеніту. Друга стадія – збільшення концентрації вуглецю в такому аустеніті, тобто наближення його до рівноважного складу внаслідок розчинення в аустеніті часток карбїду.

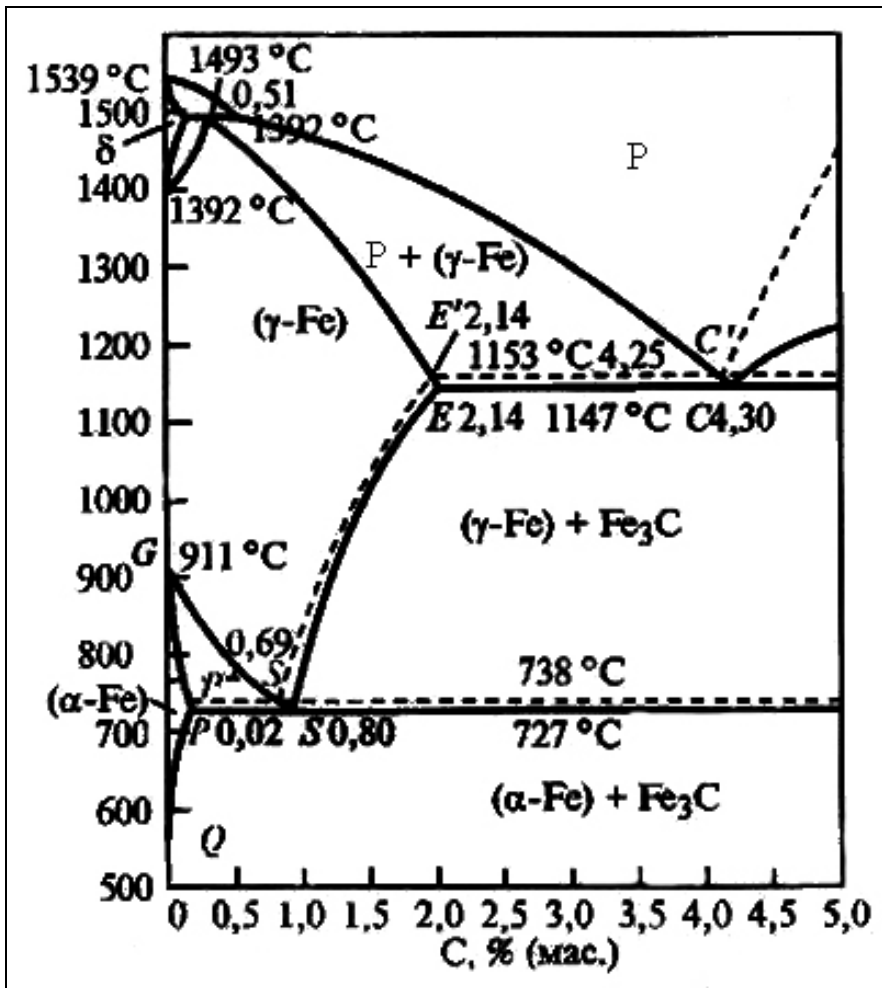


Рисунок 115 – Фазова діаграма системи Fe-C

На зсувний механізм $\alpha \rightarrow \gamma$ перебудови ґратки при утворенні зародків аустеніту вказують наступні фактори: голчаста (більш точно пластинчаста) форма первинних ділянок γ -фази, поява рел'єфа на полірованій поверхні шліфа і «спадкування» дислокаційної субструктури при $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворенні. По мірі росту зародків їх границя з когерентною стає некогерентною і зсувний механізм змінюється на нормальний механізм росту аустенітних зерен. При цьому гілчастість зародків γ -фази зникає і з них формуються звичайні рівноосні зерна.

В доевтектоїдних сталях перші ділянки аустеніту переважно з'являються по межах зерен и субзерен в надлишковому фериті і по межах перлітних колоній.

Існують два варіанти росту аустенітного зародку. У першому випадку він знаходиться у контакті і з феритом, і з карбідом, який поглинається безпосередньо аустенітним зерном, що зростає. У другому випадку аустенітний зародок повністю оточений феритом, і карбід розчиняється в фериті, доки границя γ/α не підійде до карбідної частки. Обидва випадки зафіксовані при прямому спостереженні за розвитком перліто-аустенітного перетворення в колонії високовольтного електронного мікроскопу.

В доевтектоїдній сталі розмір зерен структурно-вільного (надлишкового) фериту є на один-два порядки більшим за товщину феритних проміжків в перліті. Тому час зникнення надлишкового фериту перевищує час зникнення перліту. Після зникнення надлишкового фериту на місці його зерен концентрація вуглецю в аустеніті є зниженою і відбувається процес вирівнювання складу всередині аустенітних зерен.

На рис. 116 представлена експериментально побудована діаграма ізотермічного утворення аустеніту з ферито-перлітної структури в доевтеткоїдній сталі.

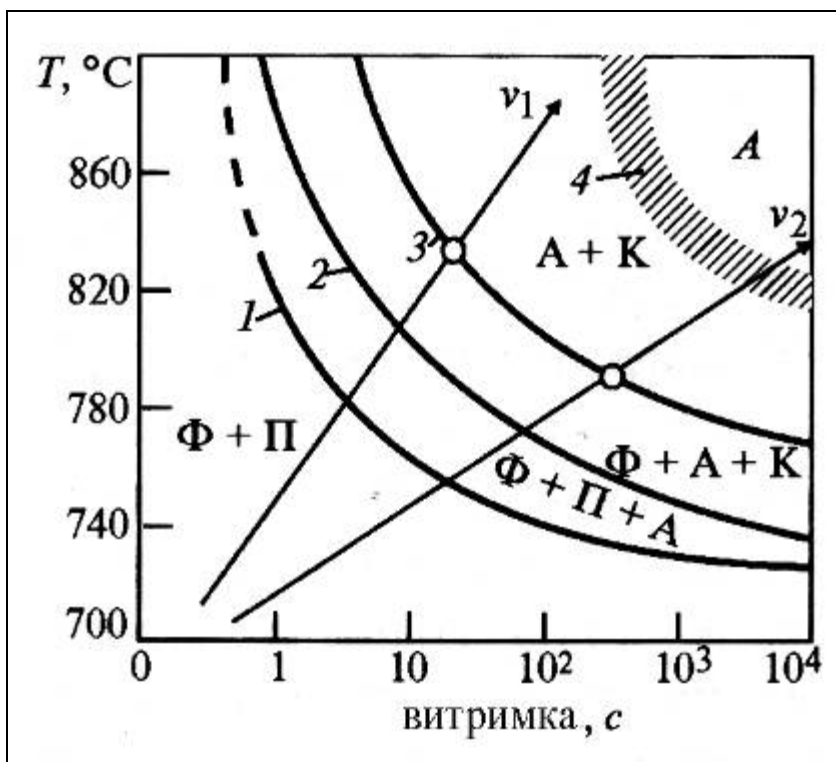


Рисунок 116 – Діаграма ізотермічного утворення аустеніту в доевтеткоїдній сталі з 0,45% С за умови початкової ферито-перлітної структури

Лінія 1 (рис. 116) характеризує появу аустеніту, 2 – зникнення феритних проміжків в перліті, і, отже, зникнення самого перліту, 3 – зникнення надлишкового фериту. Розмита границя 4 відповідає повному зникненню карбиду. Через те, що після цього аустеніт деякий час залишається неоднорідним по вмісту вуглецю, то правіше від границі 4 повинна знаходитися не показана на рис. 116 лінія, що

відповідає закінченню вирівнювання концентрації вуглецю в аустеніті при різних температурах.

Кінетика ізотермічного утворення аустеніту характеризується звичайною сигмаїдальною кривою (рис. 117) і підкорюється рівнянню Аврамі, у якому у даному випадку V_{τ}/V_0 - об'ємна доля аустеніту, що утворився, а τ - час фазового перетворення.

З рис. 117 видно, що сигмаїдальні криві утворення аустеніту при усіх температурах виходять з точки практично з нульовою витримкою і інкубаційний період відсутній через легкість зародження аустеніту при зсувній $\gamma \rightarrow \alpha$ перебудові ґратки.

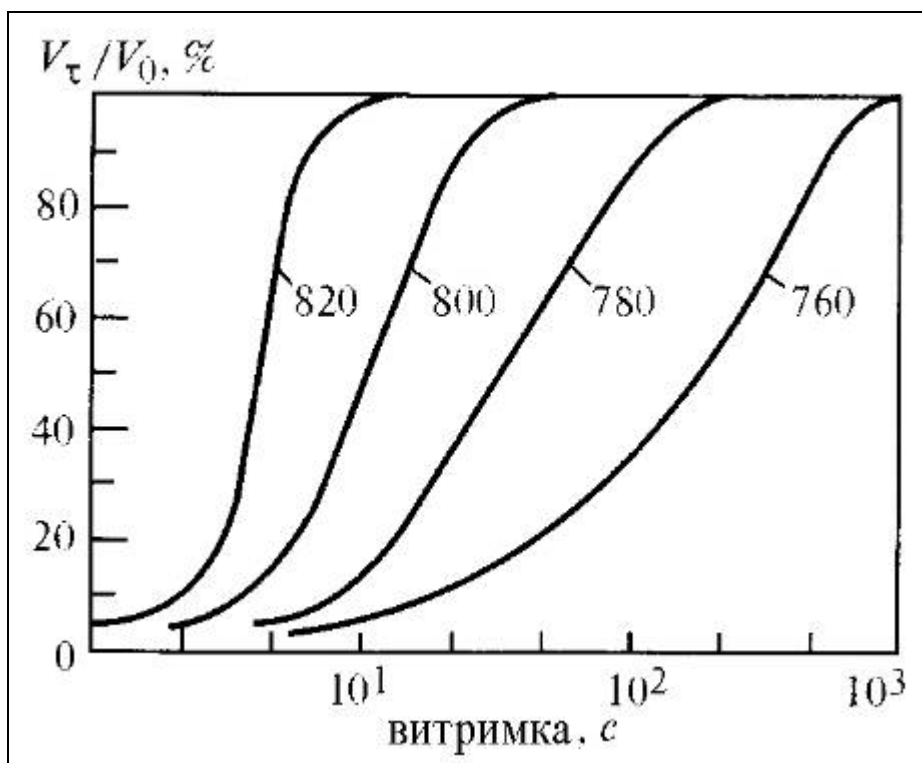


Рисунок 117 – Кінетичні криві утворення аустеніту при різних температурах в сталі з 1% С% 0,6% Cr; 0,5% W; 1,1% Mn (Дирнфельд, Колевар, Вантспікер)

При збільшенні швидкості нагріву температура закінчення усіх етапів аустенітизації підвищується, що видно з якісного зіставлення положення точок перетину схематично проведених променів нагріву v_1 і v_2 , наприклад з лінією 3 зникнення фериту на діаграмі ізотермічних перетворень (рис. 116).

Для отримання відповідних якісних даних необхідно будувати термокінетичні діаграми утворення аустеніту за результатами досліджень з безперервним нагрівом зразків при різних швидкостях. Практично важливо, що при швидкісному (індукційному або лазерному) нагріванні до більш високих температур час повної аустенітизації є меншим, ніж при повільному пічному нагріванні до більш низьких температур.

Зі збільшенням дисперсності початкової структури час закінчення усіх етапів аустенітизації зменшується.

Гомогенізація аустеніту відбувається набагато довше в легованих сталях. Легуючі елементи нерівномірно розподілені між феритом і карбідом. Не карбідоутворюючі елементи знаходяться в фериті, а карбідоутворюючі – переважно в карбіді. По закінченні перліто-аустенітного перетворення аустеніт є неоднорідним. В ділянках аустеніту, які відповідають зниклим часткам фериту і карбиду, є різною концентрація не тільки вуглецю, а й легуючих елементів.

Таким чином, час витримки при аустенітизації визначається тим, наскільки повно повинні відбутися найповільніші процеси – розчинення карбідів і гомогенізація аустеніту. При нагріванні доевтектоїдної сталі зі скороченими витримками можна при температурах, вищих за точку A_3 , отримати аустеніто-карбідну структуру.

Розмір аустенітного зерна. Через дуже велике число центрів утворення аустеніту до кінця $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення формується дрібне аустенітне зерно. Це зерно аустеніту, яке називається початковим, зазвичай має розмір 10-20 мкм.

З підвищенням температури швидкість зародження центрів аустеніту зростає більше, ніж лінійна швидкість росту, і відповідно початкове зерно аустеніту виходить більш дрібним. Отже, при швидкому нагріванні до високих температур і нетривалих витримках можна отримати дрібне аустенітне зерно, що є дуже важливим для термообробки зі швидкісним нагрівом.

По закінченні аустенітизації зерна аустеніту здатні до росту, рушійною силою якого є зерногранична енергія. З підвищенням температури ріст зерна аустеніту прискорюється. Зерно може зростати рівномірно, як при збиральній рекристалізації, але може спостерігатися і нерівномірний ріст, коли невелика кількість крупних зерен аустеніту зростає за рахунок безлічі дрібних. Цей процес, по суті, є вторинною рекристалізацією. Дрібні зерна аустеніту стабілізовані проти росту дисперсними частками, зокрема, нітриду алюмінію.

При охолодженні аустеніт перетворюється на інші фази, розмір його зерна є важливою характеристикою сталі. Це пояснюється тим, що усі структурні складові при повільному чи швидкому охолодженні сталі формуються в межах кожного аустенітного зерна. Чим більш дрібними є аустенітні зерна, тим дрібнішою є сітка надлишкового фериту по їх межах, меншим розмір перлітних колоній і мартенситних кристалів. Тому дрібному зерну в аустенітній області відповідає дрібнокристалічний злам, а крупному

аустенітному зерну – крупнокристалічний злам за умови тих температур, коли аустеніту вже немає. До різного розміру зерна аустеніту є особливо чуттєвою ударна в'язкість, яка знижується разом з його збільшенням. Температурний поріг хладноламкості підвищується зі збільшенням розміру аустенітного зерна.

Підвищення концентрації вуглецю в γ -розчині сприяє росту зерна, що можна пояснити зниженням температури лінії солідус сплаву і відповідним ростом гомологічної температури за умови постійної температури відпалу. Підвищення вмісту вуглецю більше рівноважної концентрації в аустеніті (лінія ES діаграми стану на рис. 96) ускладнює ріст аустенітного зерна, що пояснюється гальмівною дією часток цементиту.

Майже усі легуючі елементи гальмують ріст аустенітного зерна. Основною причиною такої дії легуючих елементів вважається утворення важкорозчинних в аустеніті карбідів, нітридів і інших фаз, які є бар'єрами для зерна, що росте. Такі активні карбідоутворювачі, як Ti, Zr і V, більш сильно гальмують ріст зерна, ніж Cr, W, Mo, через те, що карбіди перших є більш стійкими і важче розчиняються в аустеніті.

Різні плавки сталі однієї марки можуть сильно різнитися за схильністю до росту зерна аустеніту, тому що містять різну кількість дисперсних важкорозчинних часток карбідів, нітридів і інших фаз – бар'єрів для росту аустенітного зерна. Дисперсність і розподіл таких часток залежать не тільки від умов виплавки сталі і гарячої обробки тиском, а й від попередньої термообробки (відпалу). Отже, схильність сталі до росту зерна при нагріванні залежить,

окрім її складу за основними компонентами, від металургійної якості технології виробництва, тобто від її історії, що передує термообробці. У зв'язку з цим розрізняють спадково крупнозернисті і спадково дрібнозернисті сталі.

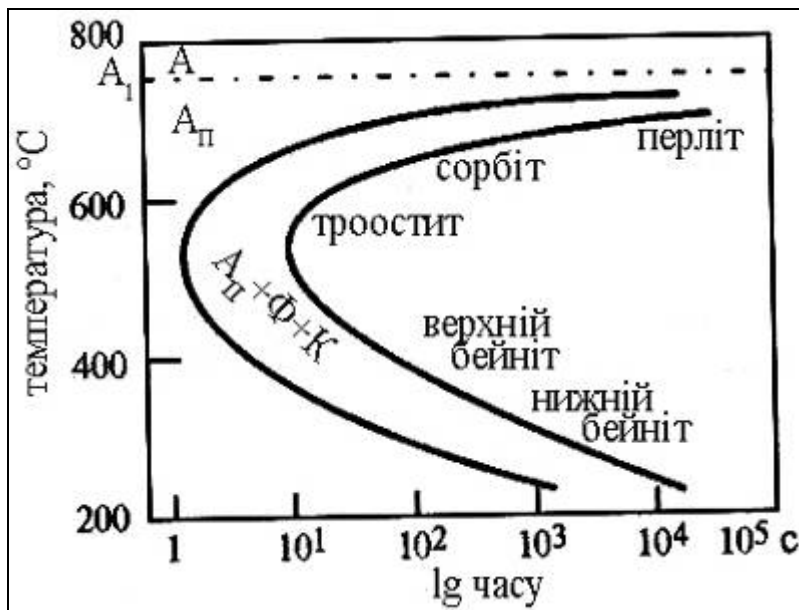
В спадково крупнозернистій сталі зерно інтенсивно зростає при відносно невеликому перевищенні температури над точкою A_{C3} . В спадково дрібнозернистій сталі дрібне аустенітне зерно отримують у широкому діапазоні температур: від точки A_{C3} до $950-1100^{\circ}\text{C}$. Перехід через цей температурний поріг приводить до перегріву спадково дрібнозернистої сталі. Під перегрівом тут мається на увазі інтенсивне збільшення зерна і пов'язане з цим зниження ударної в'язкості.

Особливо сильно впливає на ріст зерна аустеніту при нагріванні сталі алюміній. Спадково дрібнозернисту сталь отримують введенням у ківш перед розливкою приблизно $0,05\%$ Al. Найдрібніші частки нітридів і оксидів алюмінію гальмують ріст зерна аустеніту. Інтенсивний ріст зерна в спадково дрібнозернистій сталі вище $950-1100^{\circ}\text{C}$ пояснюється розчиненням і, можливо, коагуляцією бар'єрних часток.

6.3.6 Процеси розпаду переохолодженого аустеніту

Перлітне перетворення. Основним перетворенням, що відбувається під час охолодження при відпалі сталі – є евтектоїдний розпад аустеніту на суміш фериту з карбідом. Кінетика евтектоїдного перетворення зображується С-

подібними кривими на діаграмі ізотермічного перетворення аустеніту (рис. 118).



А – стійкий аустеніт; $A_{\text{П}}$ – переохолоджений аустеніт;
Ф – ферит; К – карбід

Рисунок 118 – Діаграма ізотермічного розпаду аустеніту в евтектоїдній сталі

При евтектоїдному перетворенні аустеніту збільшується питомий об'єм, знижується електроопір і сталь переходить з парамагнітного до феромагнітного стану. На дослідженнях змін цих фізичних властивостей оснований дилатометричний, електричний і магнітний методи визначення часу початку і кінця перетворення.

При температурі 727°C аустеніт знаходиться в термічно стійкій рівновазі з сумішшю фериту і цементиту. Для того, щоб почався розпад аустеніту, необхідно його переохолодити нижче 727°C .

Стійкість переохолодженого аустеніту характеризується інкубаційним періодом, тобто відрізком часу (від осі ординат до лівої С-кривої на рис. 118), впродовж якого звичайні методи не фіксують появу продуктів розпаду.

В евтектоїдній сталі при температурах біля 550°C переохолоджений аустеніт є найменш стійким. За умови цих температур винайдені максимуми швидкості зародження і швидкості росту евтектоїду.

В інкубаційний період в переохолодженому аустеніті відбуваються підготовчі процеси перерозподілу вуглецю.

Перліт росте з окремих центрів у вигляді колоній (рис. 119, 120).

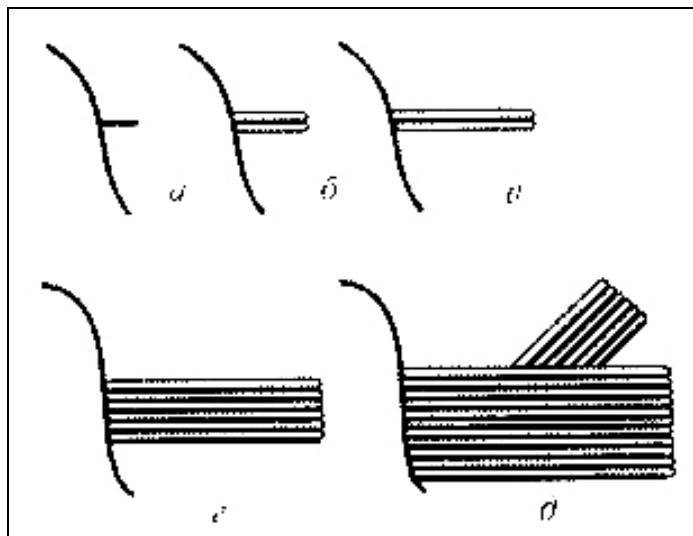


Рисунок 119 – Схема зародження і росту двох перлітних колоній (Мейл і Хегель)

Зародком перлітної колонії може бути або цементит (рис. 119, а), або ферит, зародження яких полегшене на границі аустенітних зерен. При потовщенні цементитної пластини поблизу неї аустеніт збіднюється вуглецем і

створюються умови для зародження шляхом поліморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення феритних пластин, що примикають до цементитної (рис. 119, б). При потовщенні феритної пластини, що практично не містить вуглецю, він відтісняється до аустеніту, в результаті чого створюються сприятливі умови для появи нових цементитних пластин, і т.ін.



Рисунок 120 – Будова перліту біля границі колонії (Віллелла)

Всередині перлітної колонії пластини фериту і цементиту спрягаються гранями $(101)_{\alpha}$ і $\{112\}_{\text{ф}}$ або $(001)_{\alpha}$ і $\{125\}_{\text{ф}}$. Відповідні кристалографічні площини мають дуже близьку будову.

Окрім бічного відбувається торцевий ріст пластин фериту і цементиту (рис. 119, б, в). Перед торцями пластин фериту і цементиту концентрація вуглецю в аустеніті відповідно підвищена або знижена, тобто існують градієнти концентрації перпендикулярно та паралельно фронту перетворення (при рості однієї фази градієнт концентрацій є тільки перпендикулярним до фронту перетворення). Ріст перлітної колонії контролюється дифузійним

перерозподілом вуглецю паралельно фронту перетворення в об'ємі аустеніту і прямо по границі перлітної колонії. Кооперативний ріст двофазної колонії шляхом дифузійного перерозподілу компонентів – є найбільш характерною особливістю перлітного перетворення.

Швидкість росту колонії і між пластинчаста відстань (відстань між серединами найближчих однойменних пластин) є постійними за умови даного ступеню переохолодження аустеніту.

Зі збільшенням ступеню переохолодження ΔT зростає $\Delta G_{\text{об}}$, що дозволяє розвинутися більшій поверхні Ф/Ц – міжпластинчаста відстань в перліті зменшується.

Міжпластинчаста відстань в перліті – найважливіша структурна характеристика. З її зменшенням міцності властивості сталі зростають.

В евтектоїдній сталі при розпаді аустеніту в області температур від A_1 до $\sim 650^\circ\text{C}$ міжпластинчаста відстань в колоніях дорівнює 0,5-1 мкм, двофазна будова колоній добре розглядається у світовому мікроскопі. Такий евтектоїд називають перлітом. При розпаді аустеніту в інтервалі температур $\sim 650-600^\circ\text{C}$ між пластинчаста відстань дорівнює 0,4-0,2 мкм, двофазна будова колоній виявляється лише при великому збільшенні світового мікроскопу (гранична роздатна здатність світового мікроскопу 0,2 мкм). Такий евтектоїд називають сорбітом. Розпад аустеніту в інтервалі $\sim 600-500^\circ\text{C}$ забезпечує дуже тонку евтектоїдну суміш з пластинчастою відстанню біля 0,1 мкм. Двофазна будова такого евтектоїду, який називають троститом, виявляється тільки в електронному мікроскопі.

При безперервному охолодженні вказані структури утворюються в вуглецевій евтектоїдній сталі за наступних умов: перліт – при охолодженні сталі з аустенітного стану разом з піччю зі швидкістю декілька градусів у хвилину, сорбіт – при охолодженні на повітрі зі швидкістю декілька градусів на хвилину, троостит – при охолодженні в олії зі швидкістю декілька десятків градусів на секунду.

В сталі з 0,8% С твердість перліту, сорбіту і трооститу дорівнює приблизно 170-230, 230-330 та 330-400 НВ відповідно.

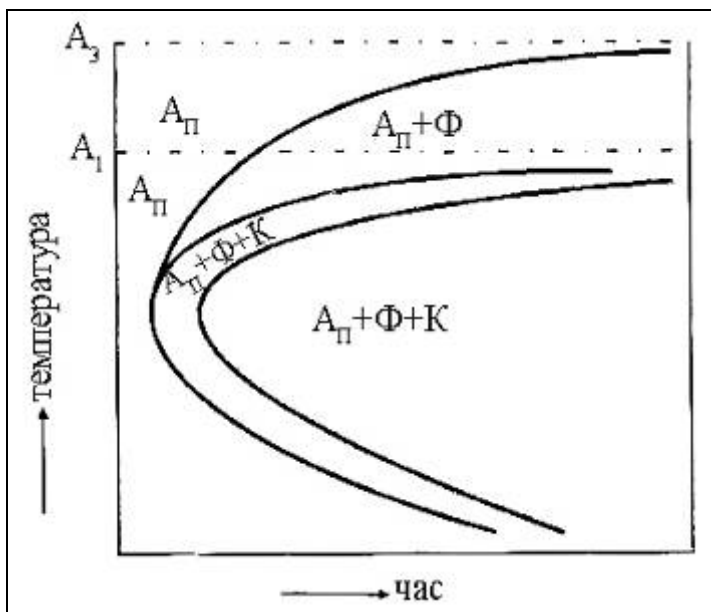
Перлітне перетворення в евтектоїдній сталі відбувається при дифузійному розпаді аустеніту в інтервалі від A_1 до температур поблизу вигину («носу») С-кривої (рис. 118). Нижче за вигин С-кривої в інтервалі приблизно 500-250°C відбувається перетворення іншого типу – бейнітне, яке є проміжним між перлітним і мартенситним.

Поряд з міжпластинчастою відстанню всередині колоній перліту важливою структурною характеристикою є розмір колонії. Ці колонії при руйнуванні сталі поводять себе як самостійні зерна. Розмір фасеток в зламі дорівнює розміру перлітних колоній, які називають евтектоїдними зернами, ударна в'язкість сталі зростає.

Перлітні колонії зароджуються на границях аустенітних зерен. Тому зі зменшенням розміру зерна аустеніту зменшується і розмір перлітних колоній (за умови даного ступеню переохолодження аустеніту). Зі збільшенням ступеню переохолодження перлітні колонії стають дещо дрібнішими. Ні розмір аустенітного зерна, ані розмір перлітних колоній не впливають на міжпластинчасту

відстань, яка залежить тільки від температури перетворення.

Перетворення аустеніту в доевтектоїдних і заевтектоїдних сталях. В доевтектоїдних і заевтектоїдних сталях перлітному перетворенню повинно передувати виділення надлишкових фаз – фериту і цементиту, на діаграмах ізотермічного перетворення аустеніту в доевтектоїдних і заевтектоїдних сталях повинні бути нанесені лінії початку утворення надлишкової фази (рис. 121).



A – стійкий аустеніт; $A_{П}$ – переохолоджений аустеніт;
Ф – ферит; К – карбід;

Рисунок 121 – Діаграма ізотермічного розпаду аустеніту в доевтектоїдній сталі

У випадку безперервного охолодження надлишковий ферит починає утворюватися при переохолодженні аустеніту нижче точки A_3 і продовжує зароджуватися і рости

до температури нижче точки A_1 . При рості фериту вуглець накопичується в аустеніті перед фронтом перетворення, тому що ферит майже не містить вуглецю. При температурах, нижчих за A_1 , у цих збагачених вуглецем ділянках аустеніту зароджується перлітна колонія.

Для цього склад аустеніту не обов'язково повинен досягати концентрації 0,8% С. У перліті (сорбіті, троститі), що утворився з аустеніту з вмістом вуглецю, меншим за 0,8%, збільшена доля феритних проміжків. Такий евтектоїд у порівнянні з рівноважною концентрацією евтектоїдної точки з вмістом заліза був названий А.А. Бочваром квазіевтектоїдом. В заевтектоїдних сталях він збагачений вуглецем у порівнянні зі складом точки S.

Відносна кількість структурно-вільної надлишкової фази залежить від ступеню переохолодження аустеніту. Зі збільшенням швидкості охолодження зменшується кількість надлишкового фериту, що встигає відособлено вирости, або вторинного цементиту. При досить великому переохолодженні утворення надлишкової фази у вигляді самостійної структурної складової повністю відсутнє, і сталь набуває неевтектоїдного складу набуває чисто квазіевтектоїдної структури.

Структурне виродження перліту. В доевтектоїдній сталі з малою кількістю аустеніту евтектоїдного складу, наприклад, при вмісті в сталі до 0,1% С, при повільному охолодженні ферит, що утворився у результаті евтектоїдного перетворення, нарощується на зернах надлишкового фериту, а евтектоїдний цементит залишається у вигляді структурно-вільних прожилків по межах цих зерен. Тут є повна аналогія з виродженням

евтектики ($\alpha+\beta$) у β по межах первинних α -кристалів, на яких наросла α -фаза евтектичного походження (при малій кількості евтектичної рідини).

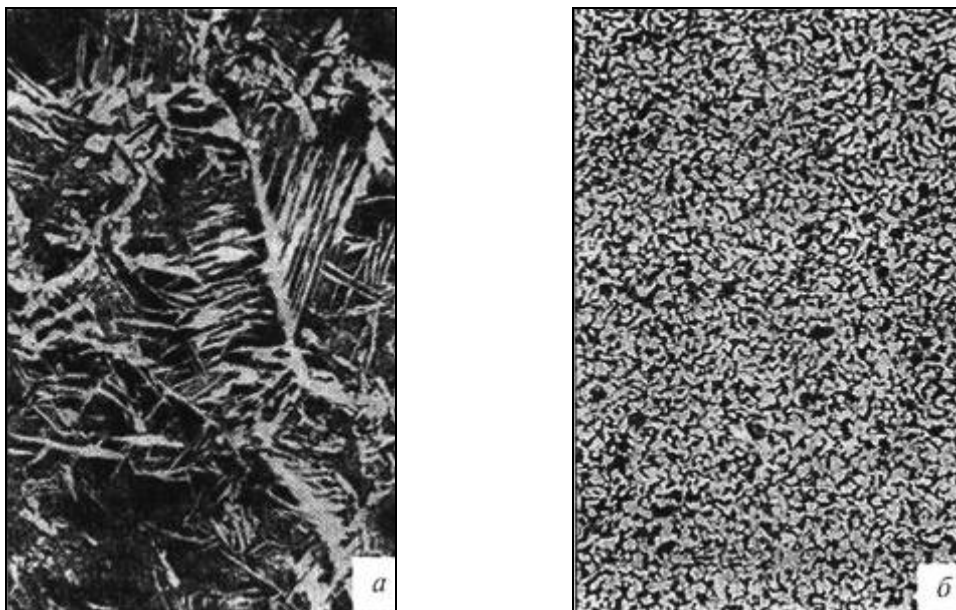
В заевтектоїдній сталі евтектоїд також може структурно вироджуватися. Цементит, що утворився у результаті евтектоїдного розпаду, при дуже малих переохолодженнях нижче A_1 ($\sim 700^\circ \text{C}$) нашаровується на вторинний цементит, залишаючи поряд ділянки структурно-вільного фериту. Таке евтектоїдне перетворення, що відбувається з розділенням фаз у просторі, називають аномальним на відміну від нормального евтектоїдного перетворення, за умови якого відбувається кооперативний ріст фериту і цементиту у вигляді колоній з регулярним чередуванням двох фаз. За умови аномального перетворення евтектоїд вироджується у грубий конгломерат фериту і цементиту, який не має характерної евтектоїдної будови.

Форма і будова доевтектоїдного фериту.

Надлишковий ферит в доевтектоїдних сталях зустрічається у двох формах: у вигляді компактних більш або менш рівноважних зерен і у вигляді орієнтованих відманштеттових пластин (рисунок 122). Компактні виділення доевтектоїдного фериту утворюються переважно по межах зерен аустеніту, а відманштеттові пластини – усередині аустенітних зерен, причому часто вони беруть початок від компактних виділень фериту.

Відманштеттовий ферит спостерігається лише в сталях, що містять менше, ніж 0,4% С, і за умови, що аустенітне зерно є досить крупним. Таке зерно спостерігається у литій сталі, а також в сталі, що нагріта до

1100-1200°C (явище перегріву). Зі зменшенням розміру аустенітного зерна доля відманштеттова фериту зменшується, а доля фериту у формі рівновісних зерен зростає. Найбільш чітко відманштеттова структура проявляється при прискореному охолодженні сталі.



а – відманштеттова структура литої сталі; б – та сама сталь після повного відпалу;

Рисунок 122 – Мікроструктура доевтектоїдної сталі (x100)

Відманштеттовий ферит утворюється в інтервалі температур від 50°C до 600-550°C. Зі збільшенням вмісту вуглецю в сталі доля відманштеттова фериту в структурі зменшується.

Утворення відманштеттова фериту є кристалографічно впорядкованим. Орієнтація фериту підкорюється принципу структурної відповідності: $\{100\}_\phi \parallel \{111\}_A$. Ці площини найбільш щільної упаковки

відповідно в ОЦК і ГЦК гратках мають дуже близьку будову. Площина габітусу кожної феритної пластини є близькою до $\{111\}_A$.

Є дві гіпотези про механізм утворення відманштеттова фериту. Перша гіпотеза пов'язує його утворення зі зсувною $\gamma \rightarrow \alpha$ -перебудовою гратки, яка характеризується впорядкованими взаємопов'язаними пересуванням атомів.

Друга гіпотеза виходить з механізму росту відманштеттової пластини фериту шляхом міграції сходинок на її широкій грані. Таку міграцію можна прямо спостерігати в електронному мікроскопі, висота сходинок при цьому є порядку 10^1 - 10^3 нм.

Вплив легуючих елементів на перлітне перетворення. Легуючі елементи здійснюють надзвичайно важливий для практики вплив на кінетику розпаду аустеніту. За виключенням кобальту, усі легуючі елементи, що широко використовуються, розчинені в аустеніті – Cr, Ni, Mn, Mo, V і ін. – уповільнюють перлітне перетворення, верхня частина C-кривої зсувається вправо.

Легуючі елементи можуть уповільнювати перлітне перетворення з наступних причин:

- через утворення спеціальних карбідів і необхідність дифузійного перерозподілу в аустеніті легуючих елементів, атоми яких є значно менш рухливими, ніж атоми вуглецю;
- через уповільнення дифузії вуглецю;
- через зменшення швидкості поліморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення.

В залежності від складу сталі і ступеню переохолодження аустеніту вирішальним може виявитися той або інший з вказаних факторів.

Уповільнення розпаду аустеніту під дією легуючих елементів широко використовують для збільшення прогартуваності сталі. Важливо відмітити, що легування приведе до переохолодження аустеніту при незмінній швидкості охолодження (рисунок 123). Тому що зі збільшенням переохолодження зменшується міжпластинчаста відстань, то і при однаковій швидкості охолодження легована сталь після перлітного перетворення виявляється більш міцною.

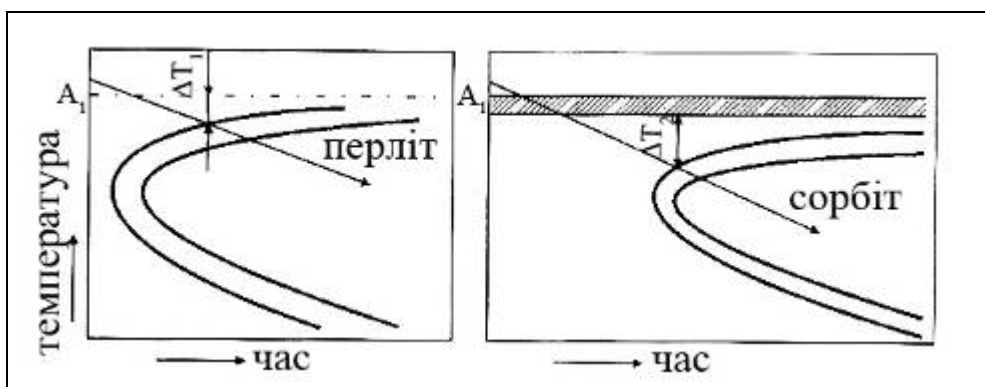


Рисунок 123 – Схеми діаграм ізотермічного розпаду аустеніту в вуглецевій (а) і легованій (б) сталях. При однаковій швидкості охолодження ступінь переохолодження $\Delta T_2 > \Delta T_1$

6.3.7 Гартування

Гартування – це термічна обробка, за умови якої головним процесом є формування нерівноважної структури під час прискореного охолодження.

Існують три принципово відмінних один від одного види гартування:

- гартування з поліморфним перетворенням;

- гартування без поліморфного перетворення;
- гартування з плавленням поверхні.

Із назви цих видів гартування виходить, що відрізняються вони типом фазових перетворень.

Гартування з поліморфним перетворенням (або гартування на мартенсит) почали використовувати задовго до нашої ери. На протязі століть це був основний спосіб зміцнення сталей. Зараз гартування на мартенсит використовують не тільки до сталей, але й до кольорових металів.

Гартування без поліморфного перетворення було відкрите на рубежі ХХ століття. Промислове використання гартування почалося одночасно з використанням дюралюміну у авіабудуванні. З двадцятих років ХХ століття гартування без поліморфного перетворення у сполученні зі старінням стає основним способом зміцнення сплавів на основі кольорових металів.

Гартування з плавленням поверхні – це новий вид термічної обробки, яка має значно більш вузьке коло використання у порівнянні з двома першими видами гартування. Вона з'явилася у 1970-х роках, коли у промисловості почали використовувати лазерний нагрів виробів.

Основними параметрами будь-якого виду гартування є температура нагріву, час витримки і швидкість охолодження. Температура нагріву і час витримки повинні бути такими, щоб відбулися фазові зміни, наприклад утворення високотемпературної фази з однієї або декількох низькотемпературних фаз, розчинення надлишкової фази у матричній і ін. у цьому відношенні гартування є аналогічним

відпалу другого роду. Швидкість охолодження при гартуванні повинна бути досить великою, щоб зі зниженням температури були нівельовані дифузійні фазові перетворення і утворилася метастабільна структура. Цим гартування відрізняється від відпалу другого роду.

Гартування без поліморфного перетворення.

Гартування без поліморфного перетворення – це термічна обробка, яка фіксує при більш низькій температурі стан сплаву, що властивий йому при більш високій температурі.

Гартування без поліморфного перетворення використовується для будь-яких сплавів, в яких одна фаза повністю або частково розчиняється в іншій. Наприклад, у сплаві C_0 на рис. 124 при нагріванні до $T_{ГАРТ}$ β -фаза розчиняється в матричній α -фазі, у якій концентрація компоненту В зменшується у відповідності до ходу сольвусу n-b.

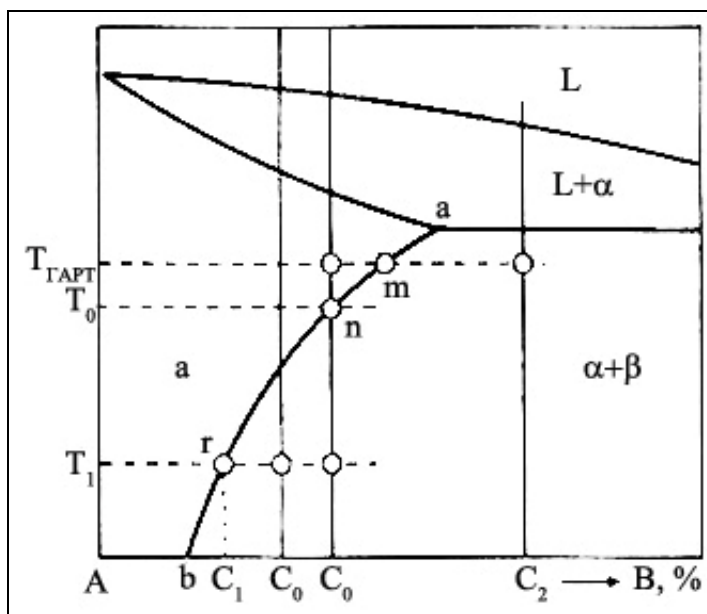


Рисунок 124 – Схема до пояснення гартування без поліморфного перетворення

Через те, що склади α - і β -фаз є різними, то виділення β -фази пов'язано з дифузійним перерозподілом компонентів. За умови досить швидкого охолодження дифузійний перерозподіл, який є необхідним для зародження і росту кристалів β -фази, не встигає відбутися і β -фаза не виділяється з α -розчину. Після такої термообробки (гартування) сплав при кімнатній температурі складається з однієї α -фази, як і при температурі нагріву під гартування. При температурі нагріву під гартування $T_{\text{ГАРТ}}$ у сплаві C_0 твердий розчин є ненасиченим. Після гартування α -розчин за умови кімнатної температури має такий самий склад, як і при температурі гартування, але він є вже пересиченим, тому що склад насиченого розчину відповідає точці b .

Таким чином, при гартуванні без поліморфного перетворення утворюється пересичений твердий розчин. Таке гартування до чистих металів принципово не застосовується. Розгляньте на прикладі сплаву C_0 гартування без поліморфного перетворення широко застосовують до алюмінієвих, магнієвих, нікелевих, мідних і інших сплавів, а також до деяких легуваних сталей.

Гартуванням не завжди фіксують однофазний стан. Наприклад, у сплаві C_2 (рис. 124) при будь-яких температурах аж до евтектичної, міститься β -фаза. При температурі гартування $T_{\text{ГАРТ}}$ у цьому сплаві знаходяться насичений твердий розчин складу точки m і нерозчинений надлишок β -фази. При досить повільному охолодженні відбувається гартування: β -фаза не встигає виділитися з α -розчину і склад її при кімнатній температурі такий самий, як при температурі гартування, і визначається точкою m . Отже,

загартований сплав C_2 містить пересичений α -розчин складу точки m і надлишкову β -фазу, що не розчинилася при нагріванні під гартування. Гартуванням сплаву C_2 зафіксований стан, що був стабільним при температурі нагріву під гартування.

Гартування з поліморфним перетворенням.

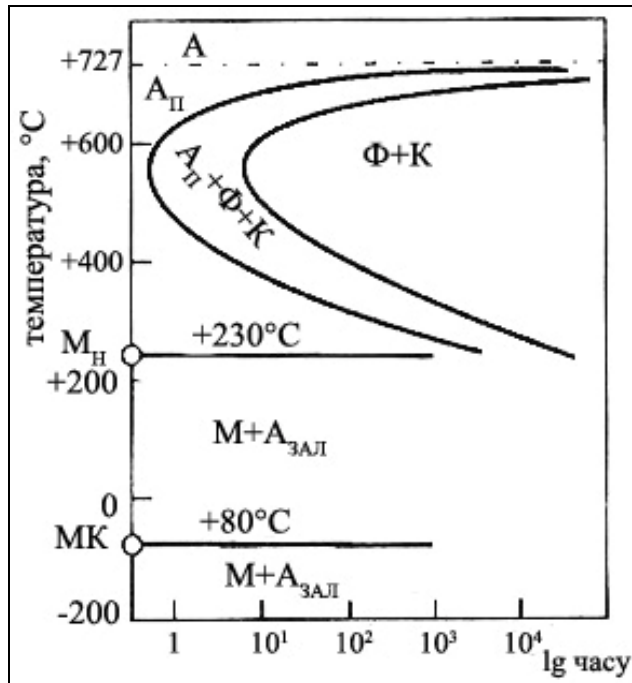
Гартування з поліморфним перетворенням – це термічна обробка металу або сплаву, за умови якої головним є мартенситне перетворення високотемпературної фази. Тому таке гартування, зазвичай, називають гартуванням на мартенсит. Це гартування можна використовувати стосовно будь-яких металів та сплавів, в яких при охолодженні перебудовується кристалічна гратка матричної високотемпературної фази.

Особливості мартенситного перетворення у вуглецевих сталях. Мартенситне перетворення було відкрито при вивченні гартування сталей. Найбільш характерними особливостями мартенситного перетворення у порівнянні з перлітним перетворенням є:

1. Мартенситне перетворення відбувається при швидкому охолодженні вуглецевої сталі з температури вище A_3 (для конструкційних сталей) і A_1 (для інструментальних сталей), наприклад у воді, коли нівелюється дифузійний розпад аустеніту на суміш двох фаз (фериту і карбіду), що суттєво різняться за складом від початкового аустеніту. Концентрація вуглецю в мартенситі така сама, як і в початковому аустеніті. Отже, на відміну від перлітного перетворення мартенситне перетворення – бездифузійне.

2. Перетворення аустеніту на мартенсит при охолодженні починається з певної для кожної марки сталі

температури M_H . Температура початку мартенситного перетворення не залежить від швидкості охолодження у дуже широкому діапазоні швидкостей, у той час як температура початку перлітного перетворення знижується зі збільшенням швидкості охолодження. На відміну від перлітного перетворення мартенситне неможна подавити навіть при найбільшій швидкості охолодження. Мартенситоутворення відбувається у певному інтервалі температур між верхньою мартенситною точкою M_H і нижньою мартенситною точкою M_K . На C-діаграмі перетворення переохолодженого аустеніту при температурах M_H і M_K проходять горизонталі (рис. 125), які вказують на початок і кінець мартенситного перетворення.



A – стійкий аустеніт, A_{Π} – переохолоджений аустеніт, $A_{ЗАЛ}$ – залишковий аустеніт, M – мартенсит, Ф – ферит, К - карбід

Рисунок 125 – C-діаграма з мартенситними точками для сталі з 0,8% C

Залежність температур початку і кінця мартенситного перетворення від вмісту вуглецю показана на рис. 126.

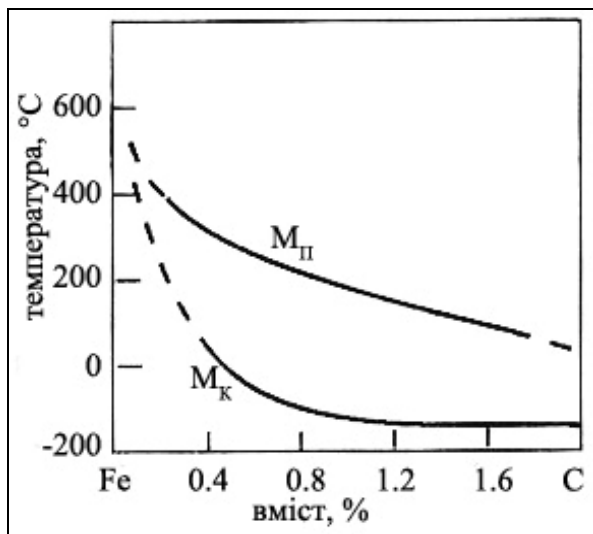


Рисунок 126 – Залежність температур початку (M_n) та кінця (M_k) мартенситного перетворення від вмісту вуглецю в системі Fe-C

3. При температурі M_n мартенситне перетворення тільки починається, з'являються перші кристали мартенситу. Для розвитку мартенситного перетворення необхідно безперервно охолоджувати вуглецеву сталь в мартенситному інтервалі M_n - M_k . Якщо охолодження зупинити і витримувати вуглецеву сталь при постійній температурі всередині інтервалу, то утворення мартенситу майже одразу зупиняється. Ця особливість найбільш ярко відрізняє кінетику мартенситного перетворення від перлітного, яке, як показує C-діаграма, завжди доходить до кінця при постійній температурі нижче точки A_1 , тобто закінчується повним зникненням аустеніту, якщо час ізотермічної витримки є досить великим. Після мартенситного перетворення навіть при охолодженні сталі

практично «миттєво» залишається деяка частина залишкового аустеніту.

4. На відміну від перлітного перетворення мартенситне перетворення вуглецевої сталі не має інкубаційного періоду. Довжина горизонталі $M_{\text{П}}$ відповідає температурі, нижче за яку надзвичайно швидко, практично миттєво, утворюється деяка кількість мартенситу.

5. Мартенсит утворюється у формі пластин, що ростуть з надзвичайною швидкістю (порядку 1 км/с) при будь-яких температурах, у тому числі і нижче 0°C . Після «миттєвого» утворення мартенситна пластина не зростає. Кількість мартенситу при охолодженні нижче точки $M_{\text{П}}$ збільшується не внаслідок підростання пластин, що вже утворилися, а у результаті «миттєвого» виникнення усе нових і нових пластин. Ця особливість також різко відрізняє мартенситне перетворення від перлітного. У процесі розвитку перлітного перетворення не тільки утворюються нові, але й ростуть колонії, що утворилися раніше.

6. Між гратками кристалів мартенситу і вихідного аустеніту є певне орієнтаційне співвідношення, закономірне орієнтування гратки мартенситу по відношенню до гратки аустеніту, у той час, як при перлітному перетворенні гратки фаз, які входять до складу евтектоїдної суміші, можуть бути і довільно орієнтованими по відношенню до гратки початкового аустенітного зерна.

7. При мартенситному перетворенні у вуглецевих сталях на пласкій полірованій поверхні зразка утворюється характерний рельєф, який свідчить про зміну форми перетвореного об'єму аустеніту. При перлітному перетворенні такого рельєфу не виникає. Характерний

рельєф на початковій пласкій поверхні зразку може виступати головною зовнішньою ознакою мартенситного перетворення в сталі.

Мартенситне перетворення, яке відкрите акад. Г.В. Курдюмовим при вивченні гартування вуглецевих і легованих сталей, як виявилось пізніше, є одним з фундаментальних способів перебудови кристалічної ґратки, яке властиве різним класам кристалічних речовин: чистим металам, сплавам кольорових металів, напівпровідниковим і оксидним сполукам і т. ін.

Для теорії термічної обробки найбільш важливими є дослідження мартенситних перетворень в системах Fe-C і Fe-Ni. Ці обидві системи представляють великий практичний інтерес: Fe-C як основа сталей, а Fe-Ni як основа високоміцних мартенсито-старіючих сплавів.

Механізм мартенситного перетворення. Зсувний (мартенситний) і нормальний механізм перебудови ґратки. Вивчення мартенситних перетворень показало, що в залежності від умов можуть реалізовуватися два механізми перебудови ґратки – зсувний (мартенситний) і так званий нормальний.

Нормальне перетворення. За умови нормального поліморфного перетворення кристали нової фази ростуть шляхом невпорядкованих, взаємно незв'язаних переходів атомів через границю. Відриваючись у результаті термічної активації від ґратки початкової фази, наприклад, γ -заліза, атоми поодинці (або невеликими групами) приєднуються до ґратки нової фази, наприклад, α -заліза, і в результаті границя кристалу α -фази мігрує убік кристалу γ -фази: нова фаза «з'їдає» материнську фазу. Таке незалежне один від

одного неупорядковане пересування атомів через границю розділу фаз дуже схоже на самодифузійний процес росту кристалів при первинній рекристалізації і відрізняється від нього лише походженням термодинамічного стимулу. Як і рекристалізація, неупорядкована перебудова ґратки (нормальне дифузійне перетворення) може відбуватися тільки за умови високих температур.

Зсувне (мартенситне) перетворення. Механізм перебудови ґратки за умови мартенситного перетворення описаний в класичних роботах Г.В. Курдюмова. Зсувний (мартенситний) механізм фазового перетворення відрізняється впорядкованим, кооперативним, взаємозв'язаним характером пересування атомів на відстані, меншій за міжатомні, без обміну атомів місцями так, що сусіди будь-якого атому у початковій фазі залишаються його сусідами у новій, мартенситній фазі.

Дійсно, якщо при перетворенні сусіди будь-якого атому у початковій фазі залишаються його ж сусідами у новій фазі, то на границі фаз оточення сусідами навколо кожного атому також повинно зберігатися, тобто границя повинна бути когерентною.

Когерентність, пружне сполучення двох ґраток на границі мартенситу і початкової фази обумовлюють можливість надзвичайно швидкого просування границі убік матриці навіть за умови дуже низьких температур, тому що для такого «ковзаючого» просування не вимагається дифузії з міграцією атомів на відстані, що більші за міжатомні. На границі відбувається лише кооперативне пересування атомів на відстані, меншій за міжатомні, результатом якого і є

пересування самої границі убік початкової фази, тобто ріст мартенситного кристалу.

З ростом мартенситного кристалу на когерентній границі накопичується пружна деформація до тих пір, доки не досягається межа текучості, і настає розрядка пружних напруг внаслідок руйнування когерентності. Тепер вже, коли на границі кристалу мартенситу з материнської фази виникає невпорядковане розташування атомів, ковзаючий рух границі стає неможливим, і швидкий ріст кристалу за мартенситним механізмом припиняється. Подальший ріст кристалу мартенситу є можливим тільки шляхом невпорядкованого переходу атомів через границю, а тому що мартенситне перетворення відбувається в області температур, де самодифузія проходить вкрай повільно, то й підростання мартенситного кристалу після розриву когерентності може практично не спостерігатися.

Таким чином, розглянутий механізм зсувної перебудови ґратки пояснює дві найважливіші особливості мартенситного перетворення: велику швидкість росту кристалів мартенситу в умовах малої рухливості атомів (аж до температур, що наближаються до абсолютного нуля) і швидке припинення їх росту.

Кооперативний, однаковий напрямок пересування атомів за умови зсувного перетворення викликає макроскопічну зміну форми перетвореного об'єкту, а на місці виходу мартенситного кристалу на відкриту поверхню початкової фази – нахил відповідної ділянки поверхні. Цим пояснюється обов'язкове утворення характерного рельєфу при мартенситному перетворенні на початковій пласкій поверхні кристалу.

Для поліморфного перетворення твердих розчинів за мартенситним механізмом є характерною ще одна важлива особливість – відсутність дифузійного перерозподілу компонентів. Дійсно, якщо атоми під час перетворення не обмінюються місцями і кожен атом не змінює свого оточення, то концентрація твердого розчину, що утворився, повинна бути такою самою, як і в початковій фазі (наприклад, концентрація вуглецю в мартенситі така сама, як і в аустеніті).

Відсутність дифузійного перерозподілу атомів різного сорту само по собі не є визначальною ознакою мартенситного перетворення. По-перше, у чистому металі, наприклад, залізі, що складається з атомів одного сорту, при поліморфному перетворенні взагалі не може бути такого перерозподілу. У той же час і в чистому металі за певних умов відбувається мартенситне поліморфне перетворення, що відрізняється від нормального перетворення у тому ж металі. По-друге, в сплавах можливе утворення нової фази такого ж складу, що й початкова, шляхом нормальної перебудови ґратки. Таке перетворення називають масивним.

Масивне перетворення, що є різновидом нормального, відбувається внаслідок пересування некогерентної між фазної границі убік вихідної фази у результаті невпорядкованих переходів атомів на короткі відстані у районі цієї границі. Дифузії на дальні відстані, що є необхідною для дифузійного перерозподілу компонентів, не вимагається, у зв'язку з чим швидкість росту масивної фази є порівняно невисокою (досягає значень 1 см/с), і

перетворення може встигнути пройти навіть у період охолодження під час гартування.

Масивні кристали (на відміну від тонких мартенситних пластин) мають викривлені границі неправильної форми.

Масивне перетворення відбувається у граничних твердих розчинах на базі металу (наприклад, в сплавах Fe-Ni, що містять до 6%(ат.) Ni) і в проміжних фазах (наприклад, $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення в латуні з 37-38%(ат.) Zn).

Нормальні поліморфні перетворення в чистих металах теж є, по-суті, масивними, хоча використання цього поняття для чистих металів не має особливих переваг, тому що інших нормальних перетворень в чистих металах немає.

Мартенситне перетворення часто називають бездифузійним. Цей термін слід сприймати не як відсутність дифузійного перерозподілу компонентів, що є властивим і нормальному масивному перетворенню в сплавах, а як відсутність неупорядкованого пересування атомів, характерного для самодифузії.

Умови реалізації нормального і мартенситного перетворень. Основні умови, які необхідні для прояву того або іншого механізму перетворення високотемпературної модифікації на низькотемпературну, проаналізовані Г.В. Курдюмовим.

Якщо температура стабільної рівноваги двох модифікацій чистого металу є досить високою (наприклад, 911°C у заліза, 882,5°C у цирконію і 660°C у урану), то можлива реалізація обох механізмів перебудови ґратки. За умови порівняно малого переохолодження, коли атоми нерухливі, відбувається нормальне поліморфне перетворення з неупорядкованою перебудовою ґратки.

Мартенситне перетворення за умови малого переохолодження відбуватися не може і тому не складає конкуренції нормальному перетворенню. Пояснюється це тим, що при невпорядкованій перебудові ґратки пружна деформація кристалів початкової фази обумовлена тільки зміною питомого об'єму, а при мартенситному перетворенні – також і когерентністю ґраток початкової фази і мартенситного кристалу. Велика величина $\Delta G_{\text{пруж}}$ при мартенситному перетворенні потребує великого термодинамічного стимулу $\Delta G_{\text{об}}$ для розвитку перетворення і, отже, більшого переохолодження високотемпературної модифікації, ніж це необхідно для розвитку нормального перетворення.

З ростом ступеню переохолодження швидкість невпорядкованої перебудови ґратки зростає, досягає максимуму, а потім знижується у відповідності до С-кривої. За умови порівняно великого переохолодження, коли різниця енергій Гіббса двох модифікацій стає достатньою, щоб відбулося мартенситне перетворення, воно відбувається набагато раніше, ніж встигає розпочатися дуже повільне за умови низької температури нормальне перетворення. Наприклад, у чистого заліза (при вмісті 0,0015%С) температура $M_{\text{п}}$ дорівнює 750°C , що відповідає ступеню переохолодження $\sim 160^{\circ}\text{C}$. За умови переохолодження γ -заліза до температур, що знаходяться в інтервалі $911-750^{\circ}\text{C}$, відбувається нормальне $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення, а нижче, ніж 750°C – мартенситне $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення.

У металів з високою температурою рівноваги модифікацій не завжди можна легко отримати такий великий

ступінь переохолодження, який є необхідним для початку мартенситного перетворення. Так, наприклад, для реалізації мартенситного механізму поліморфного перетворення в залізі зразки слід сильно перегрівати у γ -області і дуже швидко охолоджувати, щоб нівелювати розвиток нормального перетворення за умови меншого ступеню переохолодження.

Якщо у чистого заліза температура рівноваги двох модифікацій є порівняно низькою (наприклад, 400°C у кобальту і -196°C у літію), то через малу рухливість атомів реалізується тільки мартенситне перетворення, а невпорядкована перебудова ґратки взагалі не спостерігається.

У твердих розчинах на базі поліморфних металів реалізація того або іншого механізму перетворення залежить від того, як легуючий елемент змінює температуру рівноваги двох модифікацій. Наприклад, при легуванні заліза нікелем і марганцем можна настільки сильно знизити температуру рівноваги двох фаз, що нормальне $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення стає неможливим і спостерігається тільки мартенситна перебудова ґратки.

Протилежний випадок – легування кобальту елементами, які настільки підвищують температуру рівноваги двох модифікацій, що окрім мартенситного перетворення, яке відбувається за умови досить великого переохолодження, стає можливою і реалізація нормального перетворення (за умови малого ступеню переохолодження).

Кристалогеометрія перетворення аустеніту на мартенсит. Для того, щоб зрозуміти будову мартенситу в сталях, необхідно знати кристалогеометрію перебудови ГЦК

гратки аустеніту на об'ємноцентровану тетрагональну гратку (ОЦТ) мартенситу, яка є близькою до ОЦК гратки α -заліза. Проста зміна форми елементарної комірки аустеніту, відоме в літературі як деформація Бейна, дозволяє скласти уявлення про характер кристалогіометрії мартенситного перетворення в сталі (рис. 127).

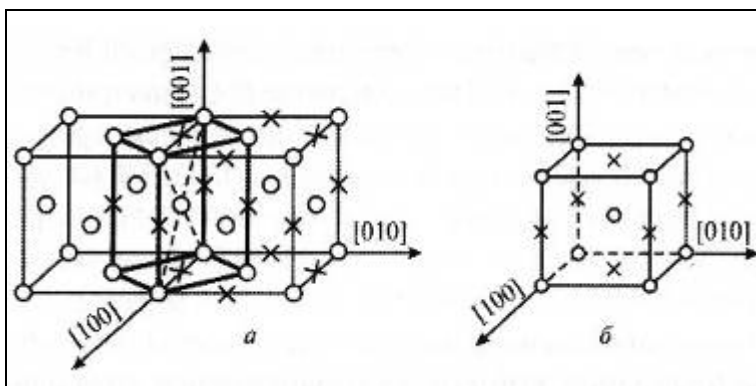


Рисунок 127 – Деформація Бейна, що перетворює гратку аустеніту (а) на гратку мартенситу (б)

На рис. 127, а показані дві сусідні прості кубічні елементарні комірки ГЦК гратки аустеніту. Атоми заліза, що відмічені кружками, розташовані у вершинах кубів і центрах їх граней. Атоми вуглецю, що розчинений в γ -залізі за способом впровадження, статистично рівномірно займають частину октаедричних порожнеч ГЦК гратки. Октаедричні порожнечі, що відмічені хрестиками, знаходяться на середині ребер і у центрі об'ємів кубічних комірок.

В ГЦК гратці аустеніту можна подумки виділити не тільки кубічну, а й тетрагональну елементарну комірку (на рис. 127 вона показана жирними лініями). У цій тетрагональній комірці аустеніту відношення періодів $c/a = \sqrt{2}$, у той час як у гратки мартенситу експериментально встановлений ступінь тетрагональності

$c/a \leq 1.09$. Деформація Бейна, що найпростішим чином перетворює ґратку аустеніту на ґратку мартенситу, полягає в стискуванні тетрагональної комірки аустеніту вздовж її осі c і одночасному збільшенні розмірів вздовж осей a .

Важливу роль у розвитку уявлень про механізм мартенситного перетворення відіграло встановлення рентгенівським методом орієнтаційних співвідношень ґраток вихідної і мартенситної фаз. Для сплавів заліза відомі три головних орієнтаційних співвідношення ґраток аустеніту і мартенситу: Курдюмова-Закса, Нішіями і Гренінгера-Трояно.

Орієнтаціне співвідношення Курдюмова-Закса (приклад – вуглецеві сталі з 0,5-1,4%С) можна записати у наступній формі:

$$(111)_A \parallel (101)_M \text{ і } [1\bar{1}1]_A \parallel [10\bar{1}]_M$$

Таку взаємну орієнтацію ґраток легко пояснити: площина найщільнішої упаковки $\{111\}$ в ГЦК ґратці є найбільш близькою по атомній будові до однієї з площин, що найбільш щільна $\{110\}$ в ОЦК ґратці, а напрямок найщільнішої упаковки $\langle 111 \rangle$ в ОЦК ґратці. Така взаємна орієнтація повністю задовольняє принципу структурної відповідності. Через те, що в структурі ГЦК ґратки аустеніту є чотири кристалографічно еквівалентні площини типу $\{111\}$, а саме, (111) , $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, і шість кристалографічно еквівалентних напрямків типу $\langle 110 \rangle$, то відносно одного положення кристалу аустеніту можливі 24 орієнтації кристалів мартенситу, які задовольняють співвідношенню Курдюмова-Закса.

Орієнтаційне співвідношення Нішіями (приклад – сплави з 27-34% Ni) можна записати у вигляді:

$$(111)_A \parallel (101)_M \text{ і } [1\bar{2}1]_A \parallel [1\bar{0}1]_M$$

Співвідношення Гренінгера-Трояно (приклад – сплав Fe-22% Ni-0,8% C) є проміжним між співвідношеннями Курдюмова-Закса і Нішіями.

Услід за встановленням орієнтаційних співвідношень важливу роль у розумінні кристалогеометрії мартенситних перетворень і внутрішньої будови мартенситної фази відіграло кількісне вивчення рельєфу на пласкій полірованій поверхні зразку. Поява такого роду рельєфу завжди супроводжує мартенситне перетворення через зміну форми перетвореного об'єму.

На рисунку 128 пласка поверхня FGHE відноситься до початкового аустенітного стану зразку. При утворенні мартенситної пластини ABCDLMNO поверхня зразка на ділянці ABCD нахиляється по відношенню до її початкової площини. Як показують експерименти, лінія АВ залишається неповернутою, а риски типу STT'S', які до перетворення були прямолінійними, залишаються прямими на нахиленій ділянці поверхні ABCD і безперервними по усій своїй довжині. Оскільки це справедливо по відношенню до будь-якої вибраної початкової поверхні зразка, то робимо висновок, що в процесі мартенситного перетворення габітус на площині мартенситного кристалу ABML (площина розділу мартенситної і аустенітної фаз) макроскопічно приблизно інваріантна – вона не викривляється і не обертається (будь-

які відрізки на цій площині залишаються незмінними по довжині і по напрямку).

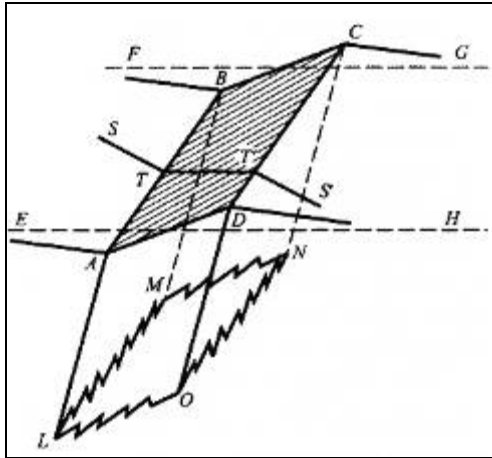


Рисунок 128 – Рельєф на початковій плоскій поверхні FGEH зразка при утворенні в ньому мартенситної пластини А

Інваріантність габітусної площини забезпечує мінімум пружної деформації при перетворенні.

Виникає питання: як може реалізуватися інваріантність площини розділу фаз, якщо при мартенситному перетворенні змінюється елементарна комірка, тобто деформується сама кристалічна ґратка? Схема, що показана на рисунку 129 допомагає відповісти на це питання. На рис. 129, а представлена ділянка початкової фази до перетворення, а на рис. 129, б та ж ділянка після перетворення, яке складається зі зміни типу ґратки. Добре видно, як зміна форми і розмірів елементарних комірок, тобто однорідна деформація ґратки, призведе до макрозміни форми перетвореної ділянки.

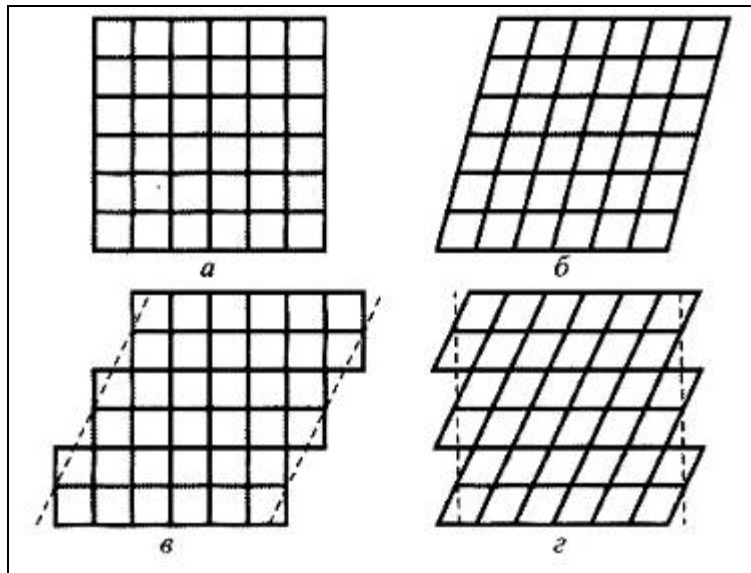


Рисунок 129 – Види деформації при мартенситному перетворенні (по Білбі і Кристіану)

Макроскопічну зміну форми ділянки початкової фази можна отримати принципово іншим шляхом, без зміни геометрії елементарних комірок, – пластичною деформацією ковзанням (рис. 129, в), а також двійникуванням.

Комбінація деформації ґратки (зміна елементарної комірки) і пластичної деформації, наприклад, ковзанням (рис. 129, г), може зберегти незмінною початкову фазу макроділянки, незважаючи на реалізацію фазового перетворення (тип ґратки на рис. 129, г відрізняється від початкового на рис. 129, а). Природно, що бічна поверхня габітусу кристалу нової фази на рис. 129, г є інваріантною тільки у макромасштабі: через розвиток ковзання на ній утворилися мікроскопічні сходинок.

Таким чином, найважливіший наслідок з експериментально винайденого факту інваріантності площини габітусу мартенситного кристалу складається з

того, що його утворення повинне полягати не тільки в зміні типу кристалічної ґратки, а й у одночасній пластичній деформації, що виникає внаслідок ковзання або двійникування. Така додаткова (акомодаційна) деформація, що є невід'ємною частиною механізму мартенситного перетворення, забезпечує мінімум енергії викривлення на інваріантній поверхні фаз.

Мікроструктура і субструктура сплавів, що загартовані на мартенсит. При дослідженні структури загартованих вуглецевих сталей і безвуглецевих сплавів на основі заліза виявлені два головних морфологічних типи мартенситу: пластинчастий і пакетний.

Ці два типи мартенситу різняться за формою і взаємним розташуванням кристалів, субструктурою, а також габітусною площиною.

Пластинчастий мартенсит (який називають також голчастим, низькотемпературним або двійниковим) – це добре відомий класичний тип мартенситу, що найбільш ярко виражений в загартованих високовуглецевих сталях і в безвуглецевих залізних сплавах з високою концентрацією другого компоненту, наприклад, в сплавах Fe-Ni при вмісті $\geq 28\%Ni$. Кристали мартенситу мають форму тонких линзеподібних пластин. Така форма пластин мартенситу відповідає мінімуму енергії пружних викривлень при його утворенні в аустенітній матриці і є аналогічною формі механічних двійників. Потрапляння пластини своєю більшою поверхнею в площину шліфа – дуже рідкий випадок. Довільні перетини мартенситних пластин площиною шліфа при невеликому збільшенні мікроскопу створюють помилкове враження про голчасту форму кристалів. Однак

терміни «крупноголчастий мартенсит» і «дрібноголчастий мартенсит», що склалися історично, є широко розповсюдженими.

Сусідні пластини не паралельні одна до одної і часто утворюють фермоподібні ансамблі (рис. 130). Через інтерференцію полів пружних напруг, що діють на відстані, від кожної пластини таке закономірне їх розташування у матричній фазі забезпечує мінімум пружної енергії сумарного поля усього ансамблю з пластинчастих кристалів.

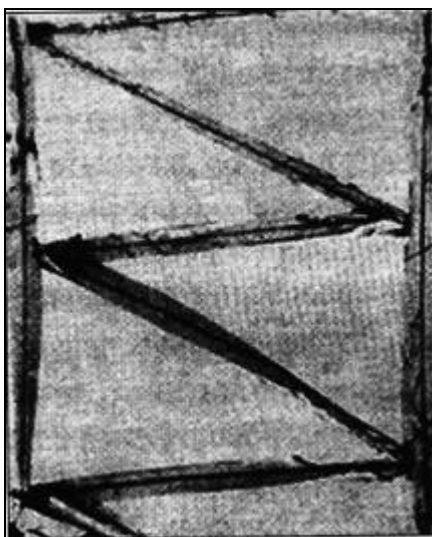


Рисунок 130 – Формоутворене розташування пластин мартенситу і залишковий мартенсит (світлий фон) в загартованій сталі з 1,86%С, х550 (Краус і Мадер)

Пластини, що виникають у першу чергу (поблизу точки $M_{\text{П}}$), проходять через усе аустенітне зерно, розчленовуючи його на відсіки. Через границю зерна матричної фази мартенситна пластинка, як виходить з механізму її утворення, пройти не може, і тому максимальний розмір мартенситних пластин обмежений розміром аустенітних зерен.

У відсіках аустеніту при зниженні температури утворюються нові мартенситні пластини, розмір яких вже обмежений розмірами відсіку матриці (рис. 130-131).

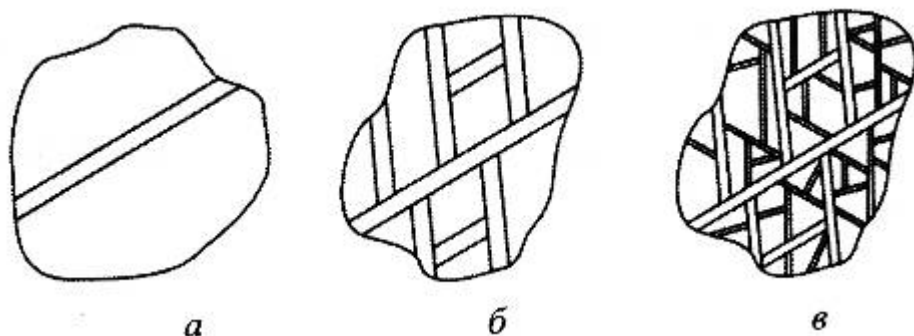


Рисунок 131 – Схема отримання мартенситних пластин різної довжини у одному аустенітному зерні

По мірі розвитку перетворення аустенітне зерно розчленовується на усе більш дрібні відсіки, в яких утворюються дрібні мартенситні пластини. При дрібному аустенітному зерні пластини мартенситу є настільки дрібними, що голчастої будови на шліфі не видно, і мартенсит називають безструктурним. Такий мартенсит є найбільш бажаним.

Після гартування між пластинами мартенситу при кімнатній температурі зберігається залишковий аустеніт (рис. 130).

Пакетний мартенсит (який називають також рейковим, масивним, високотемпературним або недвійниковим) – це розповсюджений морфологічний тип, який можна спостерігати в загартованих низьковуглецевих і середньовуглецевих сталях, більшості конструкційних сталей, порівняно низьколегованих безвуглецевих залізних сплавах, наприклад в сплавах Fe-Ni при концентрації <28%

Ni. Кристали цього мартенситу мають форму приблизно однаково орієнтованих тонких пластин, притиснутих одна до одної і утворюють більш та менш рівновісний пакет. Пластини рейкового мартенситу розділені малокутовими границями.

Ширина пластин в межах пакету є приблизно однаковою і знаходиться в діапазоні декількох мікрометрів до долей мікрометру (зазвичай 0,1-0,2 мкм), тобто може знаходитися на межі роздатної здатності світового мікроскопу і навіть за цими межами. Тому рейкових кристалів у світовому мікроскопі або зовсім не видно, або вони виявляються як тонка структура пакетів. В результаті в якості основного структурного елемента шліфа виступає пакет з пластин, а не окремі тонкі кристали. Тому мартенсит з такою структурою був названий пакетним, або масивним, на відміну від голчастого.

Зміна властивостей сплавів при гартуванні на мартенсит. *Зміцнення при гартуванні.* Найважливіше явище, яке супроводжує гартування на мартенсит – зміцнення, підвищення твердості. Саме завдяки зміцненню і було відкрите у давнину, а потім широко використовувалося гартування сталей.

У загальних рисах механізм зміцнення при гартуванні на мартенсит цілком зрозумілий, але багато важливих деталей ще вимагають пояснення. Спроби пояснити велику твердість загартованої сталі будь-якою однією причиною експериментально не підтвердилися. Зміцнення при гартуванні сталі на мартенсит є результатом дії декількох механізмів гальмування дислокацій.

Найважливіша роль в усіх теоріях зміцнення при гартуванні сталей відводиться вуглецю. Однак, необхідно мати на увазі, що мартенситне перетворення в чистому залізі і в безвуглецевих сплавах також здатне привести до підвищення міцностних властивостей (у 3-4 рази) у порівнянні з відпаленим станом. Так, у порівнянні зі звичайною феритною структурою твердість заліза в результаті мартенситного перетворення зростає з 60HV до 200HV, а часовий опір – з 200 до 900 МПа.

Мартенсит на відміну від фази того ж складу, але який утворився при повільному охолодженні внаслідок неупорядкованої перебудови ґратки, характеризується підвищеною щільністю дефектів: двійникових прошарків і дислокацій. Щільність дислокацій в мартенситі доходить до 10^{10} - 10^{12} см⁻², тобто за порядком величина така сама, як і в холоднодеформованому металі. Границі двійників і сплетіння дислокацій виступають бар'єром для дислокацій, що ковзають, тобто зміцнюють мартенсит.

Розглянемо роль вуглецю у зміцненні при гартуванні сталей. Зі збільшенням вмісту вуглецю в мартенситі твердість його безперервно зростає. Тут слід звернути увагу на те, що твердість загартованої сталі і твердість кристалів мартенситу – це не одне й те саме, тому що в загартованій сталі є залишковий аустеніт. Твердість сталі, що загартована з температур в аустенітній області, зі збільшенням вмісту вуглецю в сталі зростає через максимум при концентрації біля 0,9%С, а потім знижується через збільшення об'ємної долі м'якого залишкового аустеніту (рис. 132). Загартована з температури вище A_{cm} сталь з

1,9%С має таку саму твердість, що й загартована сталь з 0,1%С.

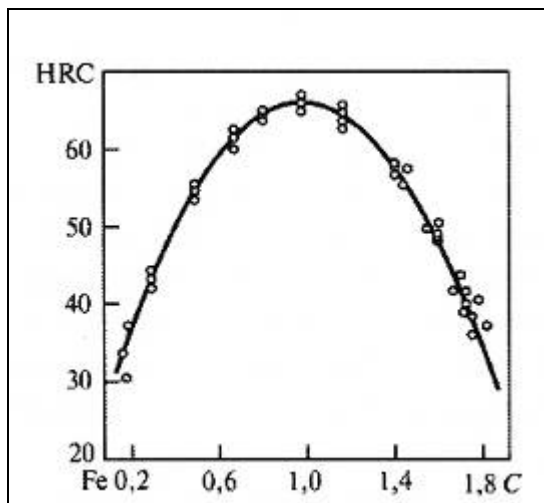


Рисунок 132 – Залежність твердості від складу подвійних сплавів Fe-C після гартування їх з температур аустенітної області (Литвийчук, Кейзер і Бейкер)

Якщо заевтектоїдні сталі піддавати гартуванню з температури $A_{C1}+(35-60)K$, як це і роблять (рис. 133), то склад аустеніту при температурі гартування і рівень твердості в усіх заевтектоїдних сталях буде практично однаковим.

Здатність сталі до підвищеної твердості при гартуванні називається загартовуємістю. Загартовуємість характеризується максимальною твердістю, яка може бути отримана при гартуванні даної сталі на поверхні виробу.

При мартенситному перетворенні аустеніту утворюється пересичений розчин вуглецю в α -залізі, і тим більш сильно пересичений, чим більше вуглецю містить аустеніт.

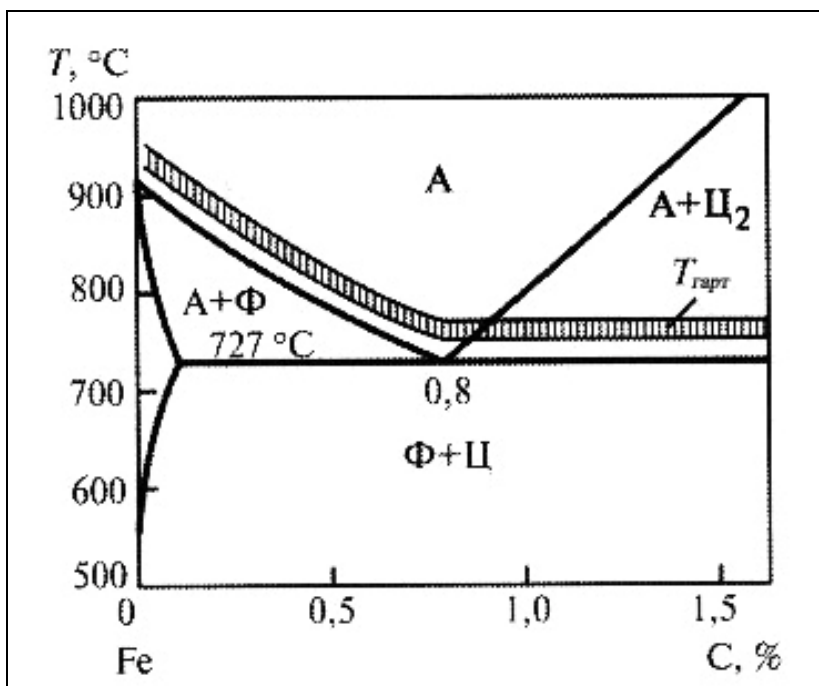


Рисунок 133 – Інтервал температур нагріву під гартування вуглецевих сталей

Цікаво, що з ростом вмісту вуглецю в мартенситі міжатомні сили не тільки не посилюються, а навпаки, навіть дещо слабшають. Це обумовлено збільшенням відстані між атомами заліза під дією впроваджених атомів вуглецю. Проте, вуглець підвищує твердість мартенситу. Пояснюється це передусім тим, що атоми вуглецю, що впроваджені у гратку α -заліза, ускладнюють ковзання дислокацій в мартенситі (твердорозчинний механізм зміцнення).

У період гартування або при вилежуванні сталі після гартування атоми вуглецю в кристалах мартенситу утворюють атмосфери на дислокаціях, закріплюють їх. В сталях з високою точкою M_H , наприклад в вуглецевих, що містять $<0,5\%C$ ($M_H > 300^\circ C$), у період охолодження при

гартуванні в мартенситному інтервалі створюються найбільш сприятливі умови для часткового розпаду мартенситу з виділенням дисперсних часток карбідів, тобто самовідпуску. Окрім того, у будь-яких сталях вуглець при звичайних швидкостях гартування встигає утворювати сегрегації на дефектах ґратки аустеніту в період охолодження сталі вище точки M_H . Сегрегації вуглецю в аустеніті успадковуються мартенситом, а оскільки він і так є пересиченим вуглецем, то ці сегрегації стають місцями зародження часток карбідів. З цим узгоджується те, що при дуже великих швидкостях охолодження твердість кристалів мартенситу виявляється майже у 1,5 рази нижчою за твердість після звичайного гартування.

Через дію вказаних вище механізмів зміцнення вуглець здійснює настільки сильний зміцнюючий вплив на мартенсит, що твердість загартованої сталі практично не залежить від вмісту легуючих елементів, що розчинені в мартенситі по способу заміщення, а визначається тільки концентрацією вуглецю.

Отже, зміцнення сталей при гартуванні на мартенсит обумовлено утворенням пересиченого вуглецем α -твердого розчину, появою великої кількості двійникових прошарків і підвищенням щільності дислокацій при мартенситному перетворенні, утворенням на дислокаціях атмосфер з атомів вуглецю і виділенням з α -розчину дисперсних часток карбиду.

6.3.8 Бейнітне перетворення

Будова бейніту. У вуглецевих сталях нижче за вигин С-кривої, в інтервалі температур 500-250°C, відбувається бейнітне перетворення. Воно називається також проміжним перетворенням (проміжним між перлітним і мартенситним перетвореннями). Кінетика цього перетворення і структури, що отримують, мають риси кінетики і структур, які спостерігаються при дифузійному перлітному і бездифузійному мартенситному перетвореннях.

У результаті бейнітного перетворення утворюється суміш α -фази (фериту) і карбїду, яка називається бейнітом. Карбїд в бейніті не має пластинчастої будови, яка властива перліту. Карбїдні частки в бейніті є дуже дисперсними, їх можна спостерігати тільки в електронному мікроскопі.

Розрізняють верхній і нижній бейніт, який утворюється відповідно, у верхній і нижній частині проміжного інтервалу температур (умовна межа між ними 350°). Верхній бейніт має пір'ясту будову, а нижній – голчасту, мартенситоподібну. Нижній бейніт за виглядом мікроструктури підчас важко відрізнити від мартенситу відпуску.

Електронно-мікроскопічний аналіз показує, що субструктура α -фази верхнього бейніту є аналогічною субструктурі рейкового мартенситу низько вуглецевих сталей, а будова α -фази нижнього бейніту ближче до будови мартенситу сталей з більш високим вмістом вуглецю. У верхньому бейніті α -фаза складається з рейок завширшки 5-10 мкм і завтовшки <1 мкм, а карбїдні частки розташовані між рейками та/або по межах та всередині рейок. Отже, у верхньому бейніті карбїд виділяється

переважно з аустеніту. у нижньому бейніті частки карбїду знаходяться всередині пластин α -фази, тобто карбїд утворюється при її розпаді. Всередині α -фази і у верхньому і у нижньому бейніті є підвищеною щільність дислокацій.

Механїзм бейнітного перетворення. Бейнітне перетворення включає до себе основні процеси: $\alpha \rightarrow \gamma$ -перебудову гратки, розподіл вуглецю, виділення карбїду. Але механїзм бейнітного перетворення все ще залишається дискусійним.

Більшість дослідників вважають, що в усьому температурному інтервалі бейнітного перетворення ферит утворюється з аустеніту за мартенситним механїзмом. На користь цього уявлення свідчать наступні факти: утворення рельєфу на пласкій полірованій поверхні зразку, присутність в легованих сталях залишкового аустеніту після закінчення бейнітного перетворення, схожість мікроструктур нижнього бейніту та відпущеного мартенситу, близькість кристалографії фериту в бейніті і мартенситі, схожість субструктур верхнього бейніту і маловуглецевого мартенситу.

Механїзм бейнітного перетворення, своєрідність його кінетики, близькість і до перлітного, і до мартенситного перетворення можна пояснити наступним. Бейнітне перетворення відбувається при температурах нижче за 500-450°C, тобто нижче за поріг рекристалізації заліза. Це означає, що в бейнітному інтервалі практично повністю нівельоване дифузійне пересування атомів основного компоненту – заліза. Тому стає неможливим утворення фериту шляхом невпорядкованої $\gamma \rightarrow \alpha$ -перебудови, тобто подавляється перлітний розпад. Але вище за 200-250°C ще

досить активно відбувається дифузія вуглецю, яка робить можливим виділення карбіду з аустеніту і фериту.

Механічні властивості сталі з бейнітною структурою. Бейніт є більш міцним за перліт, причому його міцнісні властивості зростають зі зниженням температури ізотермічного перетворення (рис. 134).

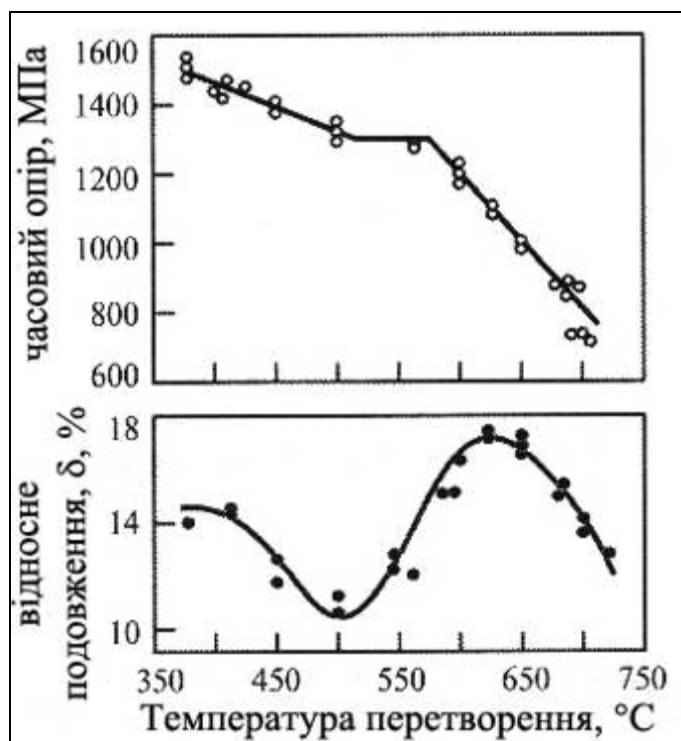


Рисунок 134 – Залежність механічних властивостей евтектоїдної сталі від температури перетворення аустеніту (Гензамер)

Підвищена міцність бейніту є обумовленою малим розміром феритних кристалів, дисперсними виділеннями карбіду, підвищеною щільністю дислокацій, що закріплені атомами вуглецю, і викривленнями ґратки фериту через його пересиченість вуглецем і легуючими елементами.

Зі зниженням температури ізотермічного перетворення в бейнітному інтервалі через більш повільний відвід до аустеніту атомів вуглецю від границі α/γ кристали фериту є більш дрібними, і це є однією з головних причин підвищення міцностних властивостей бейніту.

Частки бейніту, що знаходяться всередині α -фази, гальмують просування дислокацій тим сильніше, чим їх більше в одиниці об'єму і більш рівномірно вони розподілені. У верхньому бейніті карбідні частки розташовані головним чином по межах феритних кристалів і тому не вносять суттєвого вкладу у зміцнення. Зі зниженням температури перетворення дисперсність карбідів зростає і вони розташовуються в основному всередині фериту, підвищуючи міцність бейніту. Ферит в бейніті має більшу щільність дислокацій, ніж надлишковий ферит в доевтектоїдній сталі. Дислокації в бейнітному фериті закріплені коттрелівськими атмосферами з атомів вуглецю та мають значний вплив на зміцнення. Твердорозчинний механізм зміцнення елементами, що розчинені за способом заміщення, ймовірно, дещо підвищує зміцнення бейніту.

На рис. 134 показано, що пластичність при переході з перлітної області в бейнітну знижується, а потім зі зниженням температури знову зростає. Зниження пластичності пов'язано з тим, що будова верхнього бейніту є більш грубою. Частки карбїду, що розташовані по межах феритних кристалів, знижують пластичність бейніту. В нижньому бейніті частки карбїдів знаходяться всередині α -фази, і тому їх пластичність є більш високою.

Об'ємне гартування сталей. При об'ємному гартуванні виріб нагрівають до заданої температури, що є однаковою по усьому його об'єму.

Нагрів під гартування. Температури нагріву під гартування вуглецевих сталей можна вибрати згідно діаграми стану (рис. 1133). Доевтектоїдні сталі гартують з температур, що перевищують точку A_3 на 30-50К. Спадково дрібнозерниста сталь допускає більш високий нагрів. При перегріві спадково дрібнозернистої сталі загартування забезпечує структуру крупногочастого мартенситу. При гартуванні з температур нижче точки A_3 (неповне гартування) поряд з мартенситом залишається надлишковий ферит, який знижує твердість загартованої сталі і погіршує міцнісні властивості після відпуску.

Заевтектоїдні сталі гартують з температур, що перевищують точку A_1 на 35-60К. При гартуванні з температур в інтервалі A_1 - A_{cm} в заевтектоїдних сталях поряд з мартенситом є ще вторинний цементит, який підвищує зносостійкість інструменту. Нагрів до температур, що перевищують A_{cm} є шкідливим, тому що твердість загартованої сталі виявляється нижчою через розчинення твердих цементитних часток і підвищення кількості залишкового аустеніту (рис. 132), збільшується аустенітне зерно, зростають гартівні напруги.

Температура нагріву під гартування більшості конструкційних і інструментальних легованих сталей знаходиться в межах 800-880°C (для кожної марки сталі експериментально підбирають свій вузький інтервал гартівних температур). Сталі з великим вмістом карбідоутворюючих елементів (W, Mo, V, Cr) гартують з

більш високих температур, що іноді наближаються до солідусу, щоб перевести в аустеніт більшу кількість важкорозчинних карбідів.

Тривалість витримки при температурі нагріву повинна бути такою, щоб не відбулася гомогенізація аустеніту. Для підвищення продуктивності бажано мати максимальну швидкість нагріву.

Охолодження при гартуванні. Режим охолодження при гартуванні повинен передусім забезпечувати необхідну глибину прогартуваності. У той же час режим охолодження повинен бути таким, щоб не виникли сильні гартівні напруги, які призводять до короблення виробу і утворення гартівних тріщин.

Гартівні напруги складаються з термічних і структурних напруг. При гартуванні завжди виникає перепад температур по перетину виробу. Різна величина термічного стискання зовнішніх та внутрішніх шарів у період охолодження обумовлює виникнення термічних напруг.

Мартенситне перетворення пов'язане зі збільшенням об'єму на декілька відсотків. Поверхневі шари раніше досягають мартенситної точки, ніж серцевина виробу. Мартенситне перетворення і пов'язане з ним збільшення об'єму відбуваються у різних точках перетину виробу не одночасно, що призводить до виникнення структурних напруг.

Сумарні гартівні напруги зростають з підвищенням температури нагріву під гартування і зі збільшенням швидкості охолодження, тому що в обох випадках зростає перепад температур по перетину виробу. Збільшення

перепаду температур призводить до росту термічних і структурних напруг.

Для сталей найбільш ймовірним є виникнення гартівних тріщин в інтервалі температур нижче мартенситної точки, коли з'являються структурні напруги і утворюється крихка фаза – мартенсит.

Як виходить з С-діаграми, швидке охолодження є необхідним в районі найменшої стійкості переохолодженого аустеніту. Для більшості сталей цей інтервал знаходиться в межах 650-400°C. Вище або нижче за цей інтервал температур аустеніт є більш стійким проти розпаду, ніж біля вигину С-кривої, і тому виріб можна охолоджувати відносно повільно. Повільне охолодження особливо важливо проводити починаючи з температур 300-200°C, нижче за які в переважній більшості сталей утворюється мартенсит. При повільному охолодженні вище за вигин С-кривої зменшуються тільки термічні напруги, а в мартенситному інтервалі зменшуються і термічні і структурні напруги.

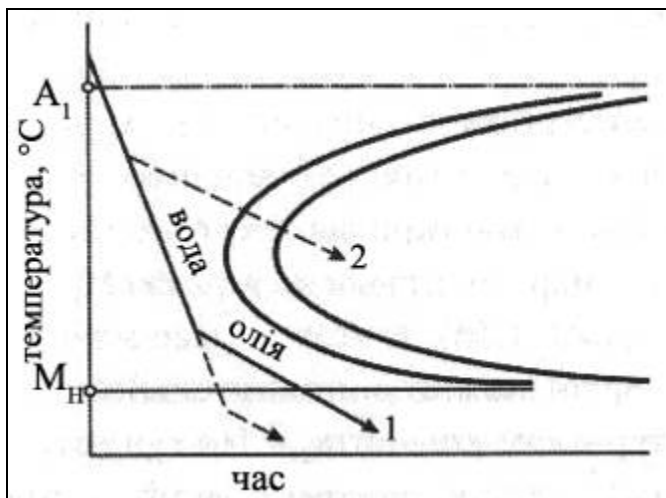
Як гартівне середовище найбільш широко використовують холодну воду, 10%-й водний розчин NaOH або NaCl і олії.

Способи гартування. Через те, що немає такого гартівного середовища, яке забезпечувало б різну швидкість охолодження у різних діапазонах температур, то використовують різні способи гартування, які забезпечують необхідний режим охолодження.

Для зменшення швидкості охолодження в мартенситному інтервалі використовують гартування у двох середовищах (рис. 135). Спочатку виріб занурюють у воду і після короткої витримки у воді переносять до олії. Тому

такий спосіб гартування називають гартуванням через воду у олії.

Швидке охолодження у воді запобігає перлітному перетворенню, а наступне повільне охолодження в олії зменшує гартівні напруги в мартенситному інтервалі.

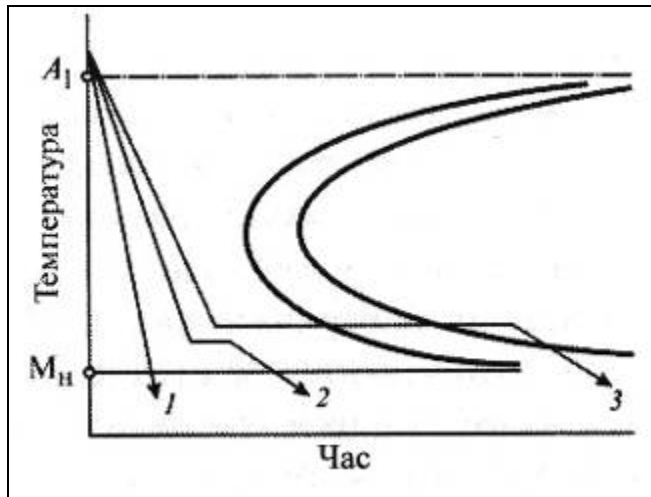


1 – нормальний режим; 2 – збільшений термін витримки у воді; 3 – скорочений термін витримки у воді;

Рисунок 135 – Гартування через воду у олію (гартування у двох середовищах)

Найбільш відповідальним моментом є витримка у воді, тривалість якої встановлюється для кожного конкретного виробу. Як перетримка так і недотримка у воді можуть привести до браку. При недотримці у воді відбувається частковий або повний розпад аустеніту і твердість виробу виявляється зниженою, а при перетримці – виникають більш сильні гартівні напруги, які можуть привести до короблення і утворення тріщин.

Іншим способом зменшення швидкості охолодження в мартенситному інтервалі є східчасте гартування (рис. 136).



1 – у воді; 2 – східчає; 3 – ізотермічне;

Рисунок 136 – Гартування у воді і гарячих середовищах

Нагрітий до температури гартування виріб швидко занурюють до ванни з гарячим середовищем, а потім після деякої витримки виймають на повітря і занурюють у холодну олію.

При виборі режиму східчастого гартування допомагає С-діаграма. Температуру гарячого середовища (температуру «сходинки») вибирають поблизу мартенситної точки (на 20-30К вище за неї) в області високої стійкості переохолодженого аустеніту. Час витримки у гарячому середовищі (довжина «сходинки») повинна бути меншою за інкубаційний період при відповідній температурі. Східчає гартування є більш простим у виконанні, ніж гартування через воду у олії, і забезпечує більш стабільні результати. Іншою важливою перевагою східчастого гартування є вирівнювання температури по перетину виробу при витримці у гарячому середовищі. Мартенситне перетворення після цієї витримки відбувається при повільному охолодженні і одночасно по усьому об'єму, в результаті чого зменшуються

гартівні напруги. Нарешті, досить суттєвою перевагою цього способу гартування є те, що сталь знаходиться при температурі «сходинки» в аустенітному стані. Після витягування з гарячого середовища виріб ще деякий час перебуває у пластичному стані і його можна правити для усунення короблення.

Основним недоліком східчастого гартування є мала швидкість охолодження у гарячому середовищі (криві 1 і 2 на рис. 136). Тому для вуглецевих сталей східчасте гартування застосовують обмежено (обмежуються виробами невеликого перетину, до 8-10 мм товщиною). Виріб великого перетину охолоджують у гарячій воді повільно, і аустеніт встигає зазнати евтектоїдного розпаду. Вироби з легованих сталей, у яких є меншою критична швидкість гартування, краще піддавати східчастому гартуванню.

Якщо довжина «сходинки», що знаходиться в температурному інтервалі бейнітного перетворення, є більшою за час ізотермічного розпаду аустеніту, то операцію термообробки називають ізотермічною або бейнітним гартуванням (крива 3 на рис. 136).

Гартування з обробкою холодом. В багатьох сталях мартенситний інтервал (M_H-M_K) розширений до негативних температур. У цьому випадку в загартованій сталі міститься залишковий аустеніт, який можна додатково перетворити на мартенсит при охолодженні виробу до температур, нижчих за кімнатну. По суті така обробка холодом продовжує гартівне охолодження, що перерване при кімнатній температурі, яка не є критичною для металу.

Обробку холодом можна проводити завжди, коли точка M_K знаходиться нижче нуля. Ефект обробки холодом залежить від кількості залишкового аустеніту при кімнатній температурі. Зі збільшенням вуглецю в сталі мартенситний інтервал знижується до більш низьких температур і збільшується кількість залишкового аустеніту, який перетворюється на мартенсит при охолодженні загартованої сталі до температури нижньої мартенситної точки M_K . Охолодження сталі нижче за точку M_K не має сенсу, тому що воно не призведе до додаткового мартенситного перетворення.

Основним призначенням обробки холодом є стабілізація розмірів виробу. Структура загартованої сталі з великою кількістю залишкового аустеніту є нестабільною. Вже при кімнатній температурі, а тим більше при невеликому кліматичному зниженні температури залишковий аустеніт поступово перетворюється на мартенсит. Це перетворення супроводжується збільшенням об'єму, і розміри виробу змінюються. У таких виробів, як шарико- та роликотідшипники, калібри та інший вимірювальний інструмент, розміри повинні витримуватися з точністю до мікрометра. Ці вироби для стабілізації розмірів обробляють холодом.

Іншим призначенням обробки холодом є підвищення твердості і зносостійкості різального інструменту, штампів і вимірювального інструменту.

Поверхнєве гартування сталей. Багато виробів повинні мати високу міцність поверхневого шару і в'язку серцевину. Таке сполучення властивостей на поверхні і всередині виробу досягається за допомогою поверхневого

гартування. Для поверхневого гартування сталюого виробу необхідно нагріти до температур аустенітної області тільки поверхневий шар заданої товщини. Цей нагрів повинен бути здійснений швидко, щоб серцевина внаслідок теплопровідності також не прогрілась до гартівних температур. Різновиди поверхневого гартування різняться способами нагріву.

Гартування з індукційним нагрівом. Як відомо, зі збільшенням частоти перемінного току зростає нерівномірність розподілу його по перетину провідника. При високих частотах можна вважати, що струм практично проходить тільки через тонкий поверхневий шар. На використанні цього поверхневого ефекту оснований індукційний високочастотний нагрів для поверхневого гартування.

Після нагріву в індукторі на розігріту поверхню зі спреєра вибрикується гартівна рідина.

Швидкість високочастотного індукційного нагріву може становити 300-500 К/с, що на 2-4 порядки більше за швидкість звичайного пічного нагріву. Висока швидкість індукційного нагріву обумовлює важливі особливості фазових перетворень і структури, що отримується.

Відомо, що з підвищенням швидкості нагріву фазові перетворення зсуваються до області більш високих температур. До цього слід додати, що в доевтектоїдних сталях підвищення температури при індукційному нагріві ніби то випереджає дифузію вуглецю, в результаті чого надлишковий ферит перетворюється на маловуглецевий аустеніт.

Отже, температура високочастотного гартування повинна бути вищою за температуру гартування при звичайному пічному нагріванні, і тим вищою, чим більшою є швидкість нагріву і більш грубими виділення вторинного надлишкового фериту.

Високочастотному гартуванню бажано піддавати сталь з подрібненою початковою структурою, для цього можна використовувати нормалізацію, а в окремих випадках і поліпшення, тобто звичайне наскрізне гартування з високим відпуском на сорбіт.

Зі збільшенням ступеню перегріву швидкість зародження центрів аустеніту зростає швидше за лінійну швидкість їх росту. Тому в умовах високочастотного нагріву, який відрізняється сильним перегрівом вище точок A_1 і A_3 і відсутністю витримки при максимальній температурі, утворюється дуже дрібне аустенітне зерно.

Через велику швидкість нагріву і відсутність витримки при максимальній температурі циклу дифузійні процеси виявляються незавершеними і вуглець розподілений у мікроб'ємах аустеніту неоднорідно.

Дуже дрібне зерно, що має велику протяжність міжзеренних границь і неоднорідність у розподілі вуглецю, роблять аустеніт менш стійким при перлітному перетворенні. Тому після індукційного нагріву треба застосовувати інтенсивне гартівне охолодження.

У мікроб'ємах аустеніту з різною концентрацією вуглецю утворюються кристали мартенситу, які теж різняться за складом. У ділянках аустеніту з низькою концентрацією вуглецю точка M_H є високою і можуть виділятися дисперсні карбіди при охолодженні

мартенситних кристалів в інтервалі від M_{Π} до кімнатної температури. Аустеніт з дуже дрібним зерном перетворюється на найдрібніші кристали мартенситу.

Вказані вище особливості будови мартенситу в сталі після індукційного нагріву обумовлюють підвищений опір крихкому руйнуванню.

Гартування з високочастотним індукційним нагрівом, яке відрізняється великою продуктивністю, широко використовують для підвищення твердості поверхні виробів, збільшення опору зносу і втомленню.

Гартування з лазерним нагрівом. Технологічні лазери порівняно недавно почали використовувати в промисловості для термічної обробки металів. Джерелом випромінення, як правило, виступають газові CO_2 -лазери безперервної дії.

Особливістю лазерного гартування є дуже висока концентрація енергії у тонкому (зазвичай 1 мм) поверхневому шарі. Цей шар за надзвичайно короткий час (соті долі секунди) нагріваються до високих гартівних температур, а інший об'єм виробу залишається холодним. Коли нагріта ділянка виходе з-під пучка (наприклад, в результаті пересування деталі), вона дуже швидко охолоджується через тепловідвід в сусідні холодні шари виробу.

Лазерне гартування проводять з плавленням і без плавлення поверхневого шару. Перший випадок, що принципово відрізняється від усіх інших видів термічної обробки, є самостійним видом гартування. Лазерне гартування без плавлення поверхні включає ті ж фазові перетворення, що й звичайне гартування на мартенсит.

Основна відміна лазерного гартування від поверхневого індукційного гартування полягає в набагато швидшому (на 2-4 порядки) нагріванні до більш високих температур (завдяки дуже високій концентрації енергії у тонкому шарі) і більш швидкому охолодженні (завдяки сусідству холодних шарів). Швидкість лазерного нагріву складає 10^4 - 10^6 К/с.

Такий тепловий режим обумовлює наступні структурні особливості: надзвичайно дрібне аустенітне зерно, великий ступінь неоднорідності розподілу вуглецю в мікроб'ємах аустеніту і, відповідно, мартенситу, підвищену кількість залишкового аустеніту, дисперсні частки карбідів, що не встигли розчинитися. Дисперсна структура визначає підвищену міцність, зносостійкість і опір втомленню поверхневого шару.

Важливими перевагами лазерного гартування є ще менша, ніж при високочастотному гартуванні, окислюваність поверхні (дуже малий час перебування металу при високій температурі), практично повна відсутність короблення, можливість обробки ділянок поверхні, що важкодосяжні, та вимагають зміцнення.

Гартування з нагрівом полум'ям пальника. При згорянні в суміші з киснем газоподібного пального, наприклад ацетилену, утворюється полум'я з високою температурою. Газокисневе полум'я з температурою 2000-3000°C від гартівного наконечника пальника направляють на виріб, воно швидко розігріває ділянку його поверхні на глибину 2-4 мм до температур аустенітної області. Потім на розігріту ділянку через отвори в частині гартівного наконечника, що охолоджують, вибризкують воду під тиском.

Гартування з нагрівом полум'ям пальника доцільно використовувати тоді, коли високочастотне або лазерне гартування є нерентабельними або практично неприйнятними: в умовах ремонтного господарства, у тому числі, польового; при поверхневому гартуванні крупногабаритних виробів (наприклад, прокатних валків, крупних шестерень). Недоліками цього простого способу поверхневого зміцнення є неточне регулювання товщини і температури шару, що загартовується, можливість сильного перегріву поверхні аж до оплавлення.

Гартування з плавленням поверхні. Гартування з плавленням поверхні – це термічна обробка, за умови якої головним процесом є швидке твердіння оплавленого поверхневого шару з утворенням метастабільної структури.

При високій концентрації енергії в тонкому (зазвичай порядку 1 мкм) поверхневому шарі виробу цей шар може розігрітися до таких температур, що повністю перейде до рідкого стану, а після припинення нагріву затвердіє з дуже великою швидкістю через швидкий відвід тепла усередину холодного об'єму. При такому самогартуванні тонкого шару розплаву у поверхні виробу може сформуватися структура, що покращує його експлуатаційні властивості.

Отримати розплавлений шар заданої невеликої товщини можна на певній ділянці поверхні деталі можна різними способами, використовуючи для нагріву високоенергетичні направлені потоки, такі як лазерне випромінення і електронний пучок, які все частіше використовуються для поверхневого зміцнення деталей.

При гартуванні з плавленням на початковій гладкій поверхні деталі можуть з'явитися дрібні нерівності – це

результат усадкових процесів і газовиділення при затвердінні. Так, наприклад, після шліфування деталі з сірого чавуну нерівності на її поверхні мали розмір 0,5 мкм, а після лазерного гартування з плавленням ці нерівності досягають висоти 80 мкм. У випадку необхідності для усунення подібного роду дефектів після гартування використовують хонінгування.

Гартування з плавленням поверхні можна розглядати як частковий випадок гартування з рідкого стану на власній підложці, що відводить тепло.

При гартуванні з плавленням поверхні на стадії твердіння відбуваються такі фазові і структурні зміни, які взагалі неможливі при гартуванні без розплавлення. Разом з тим під час швидкого охолодження поверхневого шару, що повністю затвердів, відбуваються процеси, характерні для гартування на мартенсит і гартування без поліморфного перетворення. Завдяки надвисоким швидкостям охолодження при гартуванні з плавленням поверхні структура за своєю морфологією і фазовим складом якісно відрізняється від того, що отримують, якщо той самий виріб виготовляти методом лиття. Таким чином, в результаті гартування з плавленням поверхні виникає структура, яку неможливо отримати ні при гартуванні з нагрівом у твердому стані, ні при литті деталей.

Номенклатура сплавів і деталей, що піддаються гартуванню з плавленням поверхні, а також області використання цього нового виду термічної обробки безперервно розширюються. На сьогодні гартування з плавленням поверхні використовують в основному для

збільшення опору різним видам зносу, підвищення твердості і стійкості проти корозії.

Гартування чавуну. Більшість деталей з сірого чавуну з пластинчастим графітом, високоміцного чавуну з шаровидним графітом і ковкого чавуну виходять з ладу у результаті зносу робочих поверхонь. Враховуючи, що чавун є найдешевшим ливарним матеріалом у масовому виробництві, значний інтерес представляє підвищення зносостійкості чавунних деталей за допомогою гартування з плавленням поверхні.

При лазерному нагріванні графіт повністю або частково розчиняється в рідкому шарі, що утворюється на поверхні, який при наступному швидкому охолодженні твердіє у вигляді білого чавуну. Є можливими два варіанти формування структури при кристалізації.

Перший випадок: спочатку утворюються дендрити первинного аустеніту, а потім кристалізується ледебурит. Евтектика може вироджуватися – евтектичний аустеніт наростає на дендрити первинного аустеніту, між якими розташовується майже безперервна сітка з евтектичного цементиту.

Другий випадок: розплав при певному режимі нагріву сильно перегрівається, внаслідок чого і більше переохолоджується. У результаті нівелюється утворення первинного аустеніту і весь об'єм розплавленого шару твердіє у вигляді аустенітно-карбідної евтектики перистої (тонкопластинчастої) будови.

У першому випадку твердість поверхневого шару складає 600-800HV, у другому випадку вона досягає

1200HV. Реалізувати у виробництві другий випадок зазвичай складно через утворення тріщин.

Концентрація вуглецю в аустеніті евтектичного походження, а також у периферійних шарах первинних кристалів аустеніту повинна наближатися до точки межової розчинності в системі Fe-C-Si для випадку рівноваги з участю карбіду ($\sim 1,6\%C$). За умови такої концентрації вуглецю в аустеніті подвійних сплавів Fe-C мартенситна точка M_p є близькою до кімнатної температури. В чавунах високо вуглецевий аустеніт містить марганець і інші елементи, що знижують точку M_p до температур, нижчих за кімнатну. У результаті у зоні повного розплавлення після охолодження до кімнатної температури міститься дуже багато аустеніту (більше половини об'єму усього шару).

Ділянки первинного аустеніту, що утворилися при більш високих температурах, повинні містити менше вуглецю і, відповідно, мати більш високу точку M_p . У цих ділянках відбувається мартенситне перетворення. Швидкість охолодження зі зниженням температури сильно зменшується і стає можливим самовідпуск свіжеутвореного мартенситу з появою фериту і дисперсних часток карбідів. Таким чином, поверхневих шар після гартування складається з аустеніту, карбіду евтектичного походження, а також карбіду, що утворився при самовідпуску разом з α -фазою, яка може представляти собою маловуглецевий мартенсит або ферит.

Підвищення твердості у 3-5 разів і різке подрібнення структури поверхневого шару сірого, ковкого та високоміцного чавунів обумовлюють значне підвищення опору зносу робочої поверхні в парах, що труться. Через

відсутність часток графіту, які є центрами ерозії у потоці із суспензією абразивних часток, відбувається підвищення стійкості проти цього виду зносу.

При гартуванні чавунів з плавленням поверхні зазвичай використовують три зони:

1. розглянута вище зона повного розплавлення;
2. перехідна зона часткового оплавлення з великою кількістю графіту;
3. зона нагріву до температур, вищих за A_{C3} без оплавлення де при охолодженні відбулося гартування на мартенсит.

У третій зоні поблизу границі з другою зоною дуже багато залишкового аустеніту, тому що концентрація вуглецю у ньому повинна наближатися до граничної при евтектичній температурі.

Глибина зони повного розплавлення в залежності від режиму обробки (питомої потужності опромінення і швидкості пересування деталі відносно променя) коливається в межах від 0,05 до 1 мм.

6.3.9 Старіння і відпуск

Загартований сплав знаходиться в метастабільному стані і має підвищену енергію Гіббса. При гартуванні без поліморфного перетворення і у переважній більшості випадків при гартуванні з поліморфним перетворенням утворюється пересичений твердий розчин, і загартований сплав прагне знизити свою енергію Гіббса, в результаті чого твердий розчин розпадається. Вже при кімнатній

температурі можуть утворитися виділення з пересиченого розчину, однак у більшості сплавів дифузійна рухливість атомів при кімнатній температурі є недостатньою, щоб розпад розчину відбувся у необхідному ступені за прийнятний час. Тому для зміни структури і властивостей загартованого сплаву його нагрівають – піддають старінню або відпуску.

Головним процесом при старінні і відпуску більшості загартованих промислових сплавів є розпад метастабільного твердого розчину. При цьому сплав переходить до більш стабільного стану, хоча й далекий від істинного стану, для якого є характерним абсолютний мінімум енергії Гіббса. Процеси розпаду пересиченого розчину в загартованому сплаві відбуваються довільно з виділенням теплоти перетворення.

Факт нагріву сплаву не суперечить уявленню про самостійність процесів, що відбуваються в сплаві при старінні і відпуску, тому що нагрів є необхідним лише для прискорення дифузії, яка знаходиться в основі усіх структурних змін при розпаді пересичених розчинів.

Старіння. Старіння – це термічна обробка, за умови якої в сплаві, що піддали гартуванню без поліморфного перетворення, головним процесом є розпад пересиченого твердого розчину.

Структурні зміни при старінні сплаву. Основні структурні зміни при старінні зводяться до різних етапів розпаду пересиченого твердого розчину, який отриманий у результаті гартування сплаву. Через те, що розпад пересиченого твердого розчину є дифузійним процесом, то ступінь розпаду, тип виділень з розчину, їх дисперсність,

форма і інші структурні характеристики залежать від температури і тривалості старіння, і, зрозуміло, від природи сплаву, його хімічного складу за основними компонентами. Окрім того, на структуру зістареного сплаву впливають домішки, температура нагріву і швидкість охолодження при гартуванні, пластична деформація після гартування (перед старінням), тривалість вилежування загартованого сплаву при кімнатній температурі перед штучним старінням і інші фактори. Основними методами вивчення структури зістарених сплавів є електронна мікроскопія і рентгеноструктурний аналіз. Корисні дані отримують при вивченні механічних і фізичних властивостей при старінні, особливо електроопору.

В залежності від будови поверхні розділу між виділеннями і матрицею розрізняють три типи виділень: повністю когерентні, частково когерентні і некогерентні.

Форма і просторове розташування виділень. В сплавах, що старіють, виділення з твердого розчину зустрічаються у наступних основних формах: тонкопластинчастій (дископодібній), рівноосній (сферичній або кубічній) і голчастій.

Форма виділення визначається двома конкуруючими факторами: поверхневою (міжфазною) енергією і енергією пружної деформації, що прагнуть до мінімуму. Вимоги мінімуму міжфазної енергії обумовлюють прагнення до рівноважної форми виділень і до появи огранених форм з найменшим поверхневим натягненням на усіх гранях. Енергія пружних викривлень є мінімальною для виділень у формі тонких пластин. В залежності від того, який з вказаних

двох факторів переважає, форма виділень є ближчою до рівноосної або тонкопластинчастої.

У повністю та частково когерентних виділень пружна деформація, що забезпечує плавну спряженість ґраток на когерентній границі, розповсюджується від неї всередину матриці і виділень. Енергія пружної деформації ґраток матриці і виділень є тим більшою, чим більшою є структурна невідповідність цих ґраток. При відносній різниці в атомних діаметрах компонентів твердого розчину заміщення, що не перевищує 3%, форма когерентних виділень визначається вимогами мінімуму між фазної енергії і наближається до сферичної, а при різниці $\geq 5\%$ вирішальним фактором є підвищення енергії пружних викривлень і утворюються тонкопластинчасті (частіше усього дископодібні) виділення. Іноді когерентні виділення мають голчасту форму, яка відповідає більшій енергії пружної деформації, ніж дископодібні виділення, але меншій, ніж рівноосні.

При утворенні некогерентного виділення дотичні напруги не виникають, але завжди з'являються нормальні напруги, тому що через різницю питомих об'ємів матриці і виділення неминучим є виникнення гідростатичного (всебічного) стискання або розтягування.

Прагнення до мінімуму енергії пружних викривлень впливає не тільки на форму, але й взаємне розташування виділень. Вимоги мінімуму пружної енергії при розпаді твердого розчину обумовлює утворення у ряді сплавів так званих модульованих (або періодичних) структур, для яких характерним є закономірне просторове розташування когерентних виділень на певній відстані одне від одного, яка називається періодом модуляції λ .

Зміцнення при старінні є результатом гальмування дислокацій тими виділеннями, які утворилися при розпаді пересиченого твердого розчину.

Відпуск. Відпуском називають термічну обробку загартованого на мартенсит сплаву (або металу), за умови якої головними процесами є розпад та/або повернення і рекристалізація мартенситу.

Незважаючи на багаточисленні дослідження відпуску з широким застосуванням рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії, вимірів різноманітних фізичних властивостей, до сих пір трактовки окремих важливих процесів, що відбуваються при відпуску сталей, є спірними. Причинами цього є різноманіття структурних змін, що відбуваються паралельно, висока дисперсність виділень на ранніх стадіях відпуску і складність розшифровки структури виділень.

Структура загартованої сталі є метастабільною. При нагріванні після гартування внаслідок рухливості атомів, що збільшується, створюються умови для процесів, які змінюють структуру сталі в напрямку до більш рівноважного стану. Характер цих процесів визначається трьома найважливішими особливостями будови загартованої сталі: сильним пересиченням твердого розчину – мартенситу, підвищеною щільністю у ньому дефектів кристалічної ґратки, двійникових прошарків і присутністю в багатьох сталях значної кількості залишкового аустеніту.

Розпад мартенситу з виділенням карбідів є головним процесом при відпуску сталей. Закономірності розпаду мартенситу багато у чому схожі з закономірностями розпаду пересиченого розчину при старінні сплавів, що піддаються

гартуванню без поліморфного перетворення. Розпад мартенситу в залежності від температури і тривалості відпуску відбувається через стадії перед виділення, виділення проміжних карбідів, виділення цементиту і його збільшення.

Структурні зміни при відпуску можуть ускладнюватися розпадом залишкового аустеніту.

Підвищена щільність дислокацій через акомодативну деформацію під час мартенситної перебудови ґратки робить структуру мартенситу схожою на субструктуру нагартованого металу. В результаті при відпуску створюється стимул до розвитку полігонізації і рекристалізації.

Структурні зміни при відпуску сталей.

Відпуск загартованих сталей. Характер структурних змін при відпуску вуглецевих сталей залежить від температури і тривалості відпуску і вмісту вуглецю. З підвищенням вмісту вуглецю в аустеніті зростає пересиченість α -розчину, знижується температура M_p , відбувається перехід від пакетного мартенситу до пластинчастого і збільшується кількість залишкового аустеніту. Усе назване відображається на процесах відпуску.

Сегрегація вуглецю в кристалах мартенситу є першою структурною зміною при відпуску вуглецевих сталей. Є можливими два різних за своєю природою процеси сегрегації вуглецю: утворення домішкових атмосфер на дефектах ґратки мартенситу і виникнення кластерів.

Дефекти кристалічної ґратки - енергетично більш вигідні місця для атомів вуглецю, ніж нормальні позиції цих

атомів у гратці мартенситу. Атоми вуглецю пружно притягуються до дислокацій і дислокаційних стінок. Такі сегрегації вуглецю встигають утворюватися на структурних недосконалостях в мартенситі вже в період гартівного охолодження (якщо точка M_{Γ} є високою) і за кімнатної температури відразу після гартування.

Другий процес сегрегації не пов'язаний з протягуванням атомів вуглецю до структурних недосконалостей. При температурах відпуску до 100°C в мартенситі високовуглецевих сталей електронно-графічним методом виявлені кластери – пласкі скопичення атомів вуглецю. Природно, що з утворенням таких скопичень пов'язаний значний зсув атомів заліза, тобто пружне викривлення гратки мартенситу. З підвищенням температури відпуску ці кластери збільшуються. Утворення кластерів вуглецю можна трактувати як зонну стадію розпаду розчину, яка є аналогічною концентраційному розшаруванню при старінні твердих розчинів заміщення.

У свіжезагартованому мартенситі перерозподіл вуглецю є помітним вже при 40°C .

Виділення проміжних карбідів з мартенситу – наступна після сегрегації вуглецю стадія структурних змін при відпуску. Починаючи приблизно з температури 100°C експериментально винайдений метастабільний ϵ -карбід (Fe_2C), що відрізняється від цементиту типом гратки (гексагональна у ϵ -карбїду, ромбічна у цементиту).

Розрізняють відпуск низькотемпературний ($80\text{-}200^{\circ}\text{C}$) для зняття термічної напруги загартованої інструментальної сталі (ріжучого, вимірювального інструменту); відпуск середньотемпературний ($350\text{-}450^{\circ}\text{C}$) для значного зниження

твердості і підвищення в'язкості ресор і пружин; відпуск високотемпературний (450-600°C) для значного зменшення твердості і підвищення в'язкості. Такий відпуск використовують для деталей, виготовлених з конструкційної сталі. При цьому отримують структуру, яка складається з тонкої ферито-карбідної суміші – сорбіту. При підвищенні температури відпуску відбувається знеміцнення.

6.3.10 Хіміко-термічна обробка (ХТО)

Цементация. Один з видів ХТО – цементация – полягає у насиченні вуглецем поверхні виробів із сталі, що містить 0,1-0,25%С, з метою отримання після гартування і низькотемпературного відпуску високої твердості і зносостійкості поверхні деталі за умови достатньо в'язкої серцевини, що зберігає вихідні склад та структуру.

Іншими словами, цементация – процес дифузійного насичення вуглецем поверхневих шарів сталевих виробів.

Цементация використовується для підвищення зносостійкості деталей машин, що труться: зубчастих коліс, пальців, кулачкових валиків, штовхальників клапанів, черв'яків і т. ін. Для забезпечення високого опору динамічним навантаженням бажано мати в'язку серцевину, тому цементация піддають сталі з низьким вмістом вуглецю – 0,12-0,20%. Інструмент – калібри, лекала, шаблони – цементують нечасто.

Середовище, яке поставляє вуглець до поверхні деталей, що цементуються, називається карбюризатором.

Існує два основних способи цементації: у твердому та газовому карбюризаторі. У якості твердого карбюризатора для заводських умов використовують суміш деревного вугілля з вуглекислими солями, зокрема, з вуглекислим барієм.

Промисловий карбюризатор складається з 20-25%BaCO₃, 3-5% CaCO₃, 0,06%S, 0,5%SiO₂, залишок – вугілля. При нагріві всередині цементаційного ящика утворюється CO₂. На поверхні сталейних деталей CO₂ дисоціює з виділенням активного атомарного вуглецю, який адсорбується поверхнею деталі і розчиняється у ній. Газовий карбюризатор являє собою спеціально приготвлений газ з певним співвідношенням граничних вуглеводнів та окису вуглецю. Газ, що цементує, подається у простір печі, у яку викладені деталі, які піддаються обробленню. В залежності від складу газової суміші та вмісту вуглецю в сталі у робочому просторі печі може бути атмосфера, що науглецьовує, атмосфера, що знеуглецьовує та нейтральна атмосфера. Нейтральному складу газової суміші відповідає певна рівноважна концентрація вуглецю на поверхні сталевих деталей. Цю концентрацію вуглецю прийнято називати вуглецевим потенціалом атмосфери, що контролюється. Отже, науглецьовання буде відбуватися у тому випадку, якщо концентрація вуглецю на поверхні сталі буде меншою, ніж вуглецевий потенціал газової суміші за умови даної температури.

Газова цементація є більш досконалим процесом, ніж цементація у твердому карбюризаторі. Це обумовлюється наступним:

- можливістю контролю процесу безпосередньо при його проведенні;
- можливістю автоматизації і механізації;
- час, що витрачається на газову цементацію є меншим, ніж на цементацію у твердому карбюризаторі;

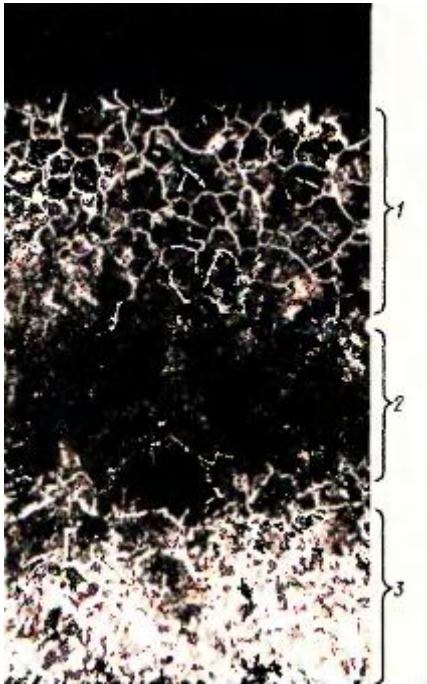
Газова цементація застосовується на підприємствах масового серійного виробництва. Цементація у твердому карбюризаторі застосовується у дрібносерійному виробництві при обробці одиничних деталей.

Вимоги до науглецьованого шару. Товщина науглецьованого шару знаходиться в межах від 0,5 до 3-4 мм. В поверхневому шарі вміст вуглецю складає 0,8-1,1%. При більш високому вмісті вуглецю зростає крихкість шару. Вимоги до науглецьованого шару виконуються при дотриманні режиму цементації: температури та часу. Цементацію проводять при температурах, вищих за A_{C3} для сталі, що цементується, тобто за умови температур, коли сталь знаходиться в аустенітному стані, що забезпечує значну розчинність вуглецю у залізі. З підвищенням температури цементації збільшується глибина науглецьованого шару і вміст вуглецю у ньому.

Для того, щоб вміст вуглецю не був надмірно високим і для обмеження росту зерна аустеніту, цементацію проводять при 900-930°C.

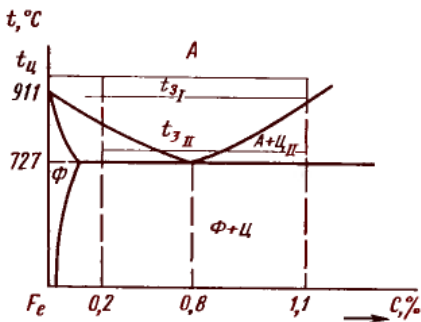
Структура цементованого шару. Типова структура цементованого шару на поверхні низько вуглецевої сталі після повільного охолодження від температури цементації показана на рисунку 137.

Зазвичай її зіставляють зі схемами на рисунку 138.



- 1 – заевтектоїдна зона;
- 2 – евтектоїдна зона;
- 3 – доевтектоїдна зона;

Рисунок 137 –
Мікроструктура дифузійного шару після цементації низьковуглецевої сталі; x50



- $t_{ц}$ – температура цементації;
- $t_{зI}$ – температура нагріву при першому гартуванні;
- $t_{зII}$ – температура нагріву при другому гартуванні;

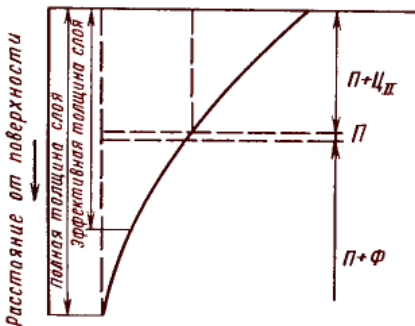


Рисунок 138 – Ділянка діаграми Fe-C. Зміна вмісту вуглецю і структури по товщині цементованого шару (схема)

Зовнішня частина шару, що містить більше 0,8%С, має структуру заевтектоїдних сталей – перліт і вторинний цементит, який при повільному охолодженні виділяється на

границях аустенітних зерен у вигляді оболонок (на шліфі сітка). Середня частина шару, що має евтектоїдну концентрацію, складається з перліту.

Надалі по напрямку до серцевини концентрація вуглецю зменшується, структура відповідає доевтектоїдній сталі причому кількість перліту зменшується при наближенні до серцевини.

Прийнято розрізняти повну і ефективну товщину цементованого шару (рис. 138).

За ефективну товщину приймають суму заевтектоїдної, евтектоїдної та половини доевтектоїдної зони шару. Ефективна товщина цементованого шару зазвичай складає 0,5-1,8 мм і у виключних випадках досягає 6 мм при великих контактних навантаженнях на цементовану поверхню.

Структура після цементациї виявляється крупнозернистою у зв'язку з тривалою витримкою деталей при температурі науглецювання. Тривалість ізотермічної витримки при цементациї залежить від заданої товщини шару і марки сталі, що цементується.

Через те, що немає потреби нагрівати ящик з карбюризатором, процес газової цементациї відбувається більш швидко (таблиця 3). Окрім того, процес газової цементациї легко контролюється та автоматизується. На заводах працюють автоматизовані агрегати для цементациї, які регулюють процес га вуглецевим потенціалом.

Термічна обробка після цементациї. Для отримання заданого комплексу механічних властивостей після цементациї необхідна додаткова термічна обробка деталей.

Таблиця 3 – залежність середніх швидкостей газової цементації низьковуглецевих сталей від температури і товщини шару

Товщина шару, мм	Середня швидкість (мм/год) при температурі, °С						
	850	875	900	925	950	975	1000
До 0,5	0,35	0,40	0,45	0,55	0,75	-	-
0,5-1,0	0,16	0,20	0,30	0,40	0,55	0,85	0,96
1-1,5	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,55	0,75
1,5-2,0	0,06	0,10	0,15	0,20	0,25	0,38	0,55
2,0-2,5	0,04	0,07	0,12	0,15	0,20	0,32	0,40
2,5-3,0	-	-	0,10	0,13	0,18	0,28	0,35
3,0-3,5	-	-	0,07	0,10	0,16	0,21	0,27
3,5-4,0	-	-	0,04	0,06	0,12	0,18	0,25

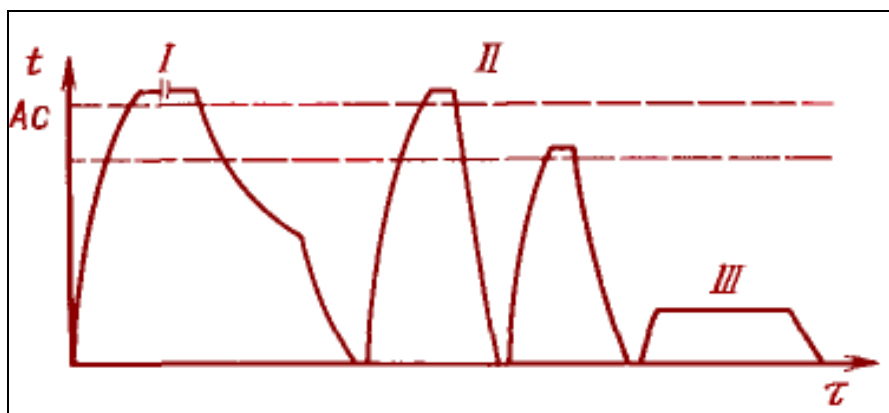
В залежності від умов роботи, а також від обраної для виготовлення деталі, режим зміцнюючої термічної обробки може бути різним. Для важконавантажених деталей машин, що труться та зазнають за цих умов роботи динамічного навантаження, у результаті термічної обробки треба отримати не тільки високу поверхневу твердість, але й високу міцність (наприклад, для зубчастих коліс – високу міцність на вигин) і високу ударну в'язкість.

Для забезпечення вказаних властивостей вимагається отримання дрібного зерна як на поверхні деталі, так і всередині. У таких відповідальних випадках цементовані деталі піддають складній термічній обробці, що складається з двох гартувань, які проводяться послідовно, та низького відпуску. При першому гартуванні деталь нагрівають до температури на $30-50^{\circ}\text{C}$ вищій за температуру A_{C3} для сталі, що цементується. При такому нагріві в усьому об'ємі деталі встановиться аустенітний стан (рисунок 139). Нагрів до температур що лише ненабагато перевищують A_{C3} , викликає перекристалізацію серцевини деталі з утворенням дрібного аустенітного зерна, що забезпечить дрібнозернистість продуктів розпаду. При температурі t_{31} , як виходить з рисунку 124, увесь дифузійний шар переходить у аустенітний стан, тому, щоб запобігти виділенню цементиту, проводять гартування.

При другому гартуванні деталь нагрівають до температури t_{311} з перевищенням на $30-50^{\circ}\text{C}$ від температури A_{C1} (рис. 139). У процесі нагріву мартенсит, який отриманий у результаті першого гартування, відпускається, що супроводжується утворенням глобулярних карбідів, які у певній кількості зберігаються після неповного гартування у

поверхневій заевтектоній частині шару, збільшуючи його твердість. Друге гартування забезпечує також дрібне зерно у науглецьованому шарі.

Кінцевою операцією термічної обробки є низький відпуск при 160-200°C, який зменшує залишкові напруги і не знижує твердість сталі (рисунок 139).



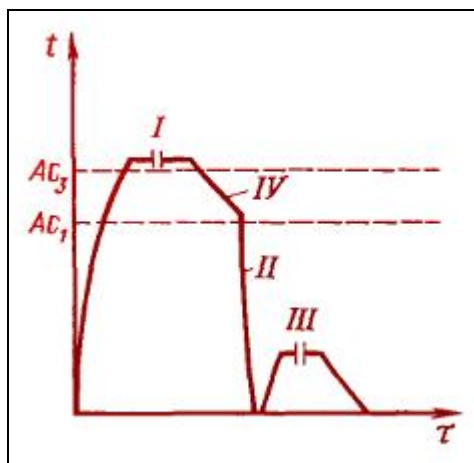
I – цементація; II – подвійне гартування; III – низький відпуск;

Рисунок 139 – Режим термічної обробки відповідальних деталей машин після цементації (схема)

Після подвійного гартування і низького відпуску поверхневий шар набуває структури відпущеного мартенситу з включеннями глобулярних карбідів. Структура серцевини деталі залежить від легованості сталі. Якщо для цементації вибрана вуглецева сталь, то через невелику прогартуваність в серцевині буде отримана сорбітна структура; якщо ж цементувалась легована сталь, то в залежності від кількості легуючих елементів серцевина може набувати структури бейніту низьковуглецевого мартенситу. В усіх випадках через низький вміст вуглецю буде забезпечена досить висока ударна в'язкість.

Деталі менш відповідального призначення після цементації піддаються більш простій термічній обробці, яка складається з одного гартування та низького відпуску.

Якщо для цементації вибирають природно дрібнозернисті сталі і вміст вуглецю на поверхні наближається до евтектоїдного, то за умови одного гартування отримують задовільні властивості як у серцевині, так і в цементованому шарі. Однократне гартування широко використовується на заводах масового виробництва, де цементацію проводять у газовому карбюризаторі. Вигідним і зручним у цьому випадку є проведення гартування після цементаційного нагріву (рисунок 140). Цементовані деталі піддають шліфуванню.



I – цементація; II – гартування; III – відпуск; IV – підстужування;

Рисунок 140 – Режим термічної обробки при однократному гартуванні після цементації

Азотування сталі. Азотуванням називають процес дифузійного насичення азотом поверхневої зони деталі. Азотування використовують для підвищення зносостійкості

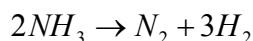
та межі витривалості деталей машин (колінчастих валів, гільз циліндрів, черв'яків, валиків і ін.).

До азотування деталі піддають гартуванню та високому відпуску (покращенню) і чистовому обробленню. Після азотування деталі шліфують або полірують.

Звичайне азотування проводять при температурі 500-600°C у муфелях або контейнерах, скрізь які пропускають аміак, що дисоціює.

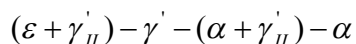
На сталій поверхні відбувається реакція дисоціації аміаку з виділенням іонів азоту, які адсорбуються поверхнею деталі та потім дифундують у середину неї.

При нагріві аміаку в ізолюваному об'ємі є можливою лише реакція з утворенням молекулярного азоту, який не може дифундувати в сталь без іонізації:



Формування структури азотованої зони у вуглецевих сталях відбувається приблизно так само, як і при азотуванні заліза. Тому, користуючись діаграмою Fe-N (рисунок 126, а) можна передбачити структуру азотованої зони низьковуглецевих сталей. По мірі насичення заліза азотом при температурі нижче 590°C спочатку утворюється α -твердий розчин впровадження азоту у залізо, потім шар γ' -фази з ГЦК граткою і впорядкованим розташуванням атомів азоту у центрах елементарних комірок. Зазвичай процес азотування завершається утворенням на поверхні шару ε -фази з ГЦУ граткою і впорядкованим розташуванням атомів у широкому інтервалі концентрацій азоту.

При повільному охолодженні після азотування внаслідок перемінної розчинності азоту в α - та ε -фазах (рисунок 141, б) відбувається виділення надлишкової γ'_{II} -фази, і структура азотованої зони від поверхні до серцевини стає наступною:



При азотуванні вуглецевих сталей зі збільшенням вмісту вуглецю зменшується швидкість дифузії азоту і можливе утворення карбонітридних фаз.

Азотована сталь, що має на поверхні шар ε -фази, є корозійностійкою у воді і в атмосферних умовах.

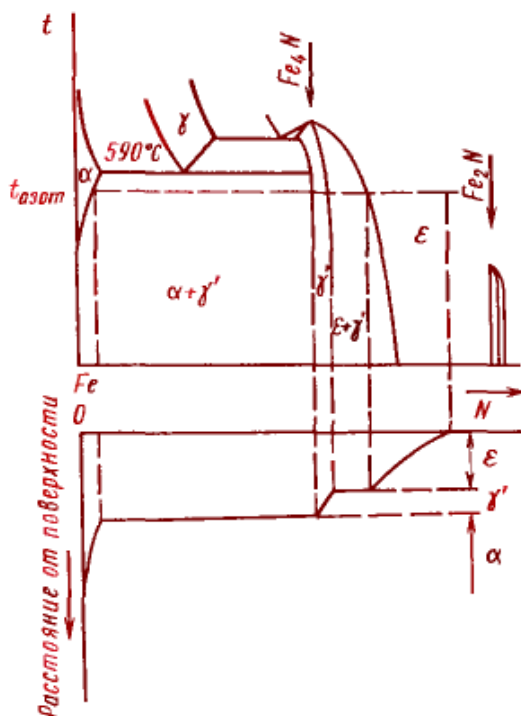


Рисунок 141 – Ділянка діаграми Fe-N. Зміна вмісту азоту і фазового складу по товщині шару при $t_{азот}$

В системі Fe-N ϵ - і γ' -фази мають порівняно невисоку твердість, відповідно HV4500 та HV5500 МПа. Значно більший показників твердості досягають при азотуванні спеціально легованих сталей – нітралоїв, які містять більш активні нітридоутворюючі елементи: Cr, Mo, Al, V, Ti.

При азотуванні структури дифузійної зони легованих і вуглецевих сталей є аналогічними. Однак легування змінює склад фаз і температурні границі їх утворення; при ізотермічній витримці в процесі азотування можуть утворюватися двофазні шари в дифузійній зоні. Встановлено, що при азотуванні зміцнення α -фази в легованих сталях відбувається за механізмом старіння пересичених твердих розчинів. При утворенні повністю когерентних зародків нітридної фази в α -фазі легованих сталей спостерігається максимальна твердість.

У порівнянні з цементованими азотовані шари легованих сталей мають більш високі показники твердості і зносостійкості. Однак азотування використовують не так часто, як цементацію, через більшу тривалість процесу і меншу товщину зміцненого шару, що обмежує величину контактних нагрузок на поверхню деталі.

Одночасне насичення поверхні сталі вуглецем і азотом – нітроцементация. У ряді випадків сумісне насичення поверхні сталі вуглецем і азотом дозволяє отримати певні переваги. Наприклад, азот сприяє дифузії вуглецю, тому можна знизити температуру дифузійного насичення до 850°C і отримати приблизно таке ж науглецювання, як і при цементації. У цьому випадку зменшиться ріст зерна аустеніту і наступне гартування можна буде проводити відразу ж після деякого

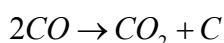
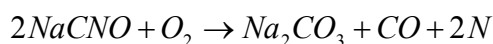
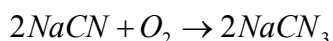
підстужування. Такий процес називають нітроцементацією, тому що початковим середовищем є суміш газу, що цементує, з 3-5% аміаку, а в дифузійній зоні утворюються карбонітриди. Нітроцементований шар добре опирається зносу та корозії.

Нітроцементацію широко використовують на автомобільних і тракторних заводах для зміцнення поверхні виробів, що не шліфуються.

Здійснюють ціанування двома способами: рідке ціанування і газова нітроцементація.

Однчасне насичення поверхні сталі вуглецем і азотом можна також проводити при температурі 820-860°C у розплавлених солях, які містять ціаністий натрій. У ванні, що містить 20-25% NaCN, 25-50% NaCl та 25-50% Na₂CO₃ за одну годину витримки при вказаній температурі можна отримати дифузійний шар товщиною приблизно 0,3 мм, який після гартування від 820-860°C з ванни і відпуску при 180-200°C набуває поверхневої твердості HRC 58-62 і містить приблизно 0,7% C і 1% N. Ціанований шар у порівнянні з цементованим має більш високу зносостійкість.

Припускають, що за умови активної участі кисню повітря в ціаністій ванні відбуваються наступні реакції:



Нейтральні солі NaCl та Na₂CO₃ додають для підвищення температури плавлення ванни, що дещо

зменшує випаровування дорогих та отруйних солей при температурах цiанування.

Істотним недоліком цiанування є отруйність цiаністих солей, що потребує прийняття спеціальних заходів з охорони праці та навколишнього середовища.

У зв'язку з цим розроблені спеціальні низькотемпературні процеси насичення азотом та вуглецем з розплавів нетоксичних солей-цiанатів і карбонатів. Такі процеси давно відомі під назвами «Карбонітрація» (колишній Радянський Союз), «Теніфер» (Німеччина), «Мелонайт» (США).

Спеціальними заходами (продувкою ванни повітрям, охолодження деталей у розплаві їдкої натру і нітриту натрію) досягають ліквідації утворення іонів $[CN^-]$.

Газова нітроцементация відбувається у суміші газів, що науглецьовують, та аміаку. Газова нітроцементация дозволяє отримувати як тонкі, так і товсті шари (1,5-2,5 мм).

Газова цементация є як автоматизованим, так і механізованим процесом та є більш досконалою, ніж цiанування у розплаві солі.

На практиці використовують як високотемпературну нітроцементацию – за умови температур 750-900°C для отримання шару товщиною не менше 0,3-0,5 мм (наприклад, для зубчастих коліс); так і низькотемпературну нітроцементацию – при температурах 530-560°C, основне зміцнення за умови якого відбувається за рахунок підвищеного вмісту азоту. Низькотемпературну нітроцементацию використовують для підвищення стійкості різального інструменту зі швидкорізальних та високохромистих сталей.

Дифузійна металізація. Для багатьох деталей теплоенергетичного машинобудування вимагається жаростійке покриття. Їх поверхня повинна добре опиратися окислювальній дії робочого або навколишнього середовища. Традиційними способами отримання таких покриттів є алітування (алюмінування), хромування і силіціювання з порошкових сумішей, які містять елемент, що дифундує, активатор (NH_4Cl , NH_4J та ін.) і нейтральний порошок (шамот, глинозем і ін.) для запобігання спікання суміші.

Дифузійне насичення металами називають дифузійною металізацією.

Деталі, що насичуються, разом з порошком упаковують у металеві контейнери з плавкими затворами, нагрівають в печі до $1000-1200^\circ\text{C}$ і витримують декілька часів для отримання дифузійних шарів заданої товщини і структури.

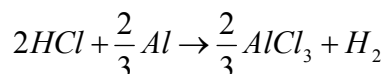
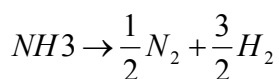
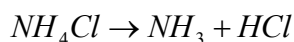
Склад деяких порошкових сумішей наведений в таблиці 4.

Таблиця 4 – Склад порошкових сумішей для алітування, хромування і силіціювання

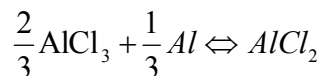
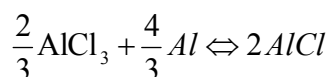
Процес ХТО	Склад суміші, %
Алітування	49-49,5 Al; 49-49,5 Al_2O_3 ; 1-2% NH_4Cl
	99,5 FeAl; 0,5 NH_4Cl ;
Хромування	50 FeCl; 43 Al_2O_3 ; 7 NH_4Cl ;
	60 FeCl; 38,8 каоліну; 1,2 NH_4Cl ;
Силіціювання	40 Si; 59 Al_2O_3 ; 1 NH_4Cl ;
	75 FeSi; 20 шамот; 5 NH_4Cl ;

В процесі цієї хіміко-термічної обробки в контейнері одночасно або послідовно відбуваються декілька хімічних реакцій, які мають різне значення для даного дифузійного насичення. Поряд з основними або провідними реакціями відбуваються і побічні, іноді небажані перетворення.

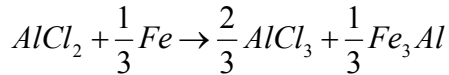
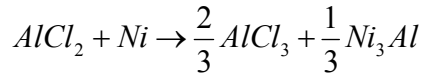
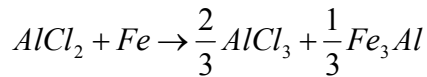
Так, під час нагріву у суміші, що алітує, відбуваються наступні реакції:



Більш легкі гази – водень, азот і хлористий водень – частково виходять скрізь отвори або плавкий затвор контейнера, а більш стійкі та важкі пари хлористого алюмінію реагують з алюмінієм за реакціями діспропорціювання:



Процес алітування різних сплавів відбувається або у результаті виділення на поверхні, що насичується, алюмінію за реакціями діспропорціювання, або у результаті взаємодії субхлоридів $AlCl_2$ та $AlCl$ з елементами сплавів, які насичуються, за реакціями:

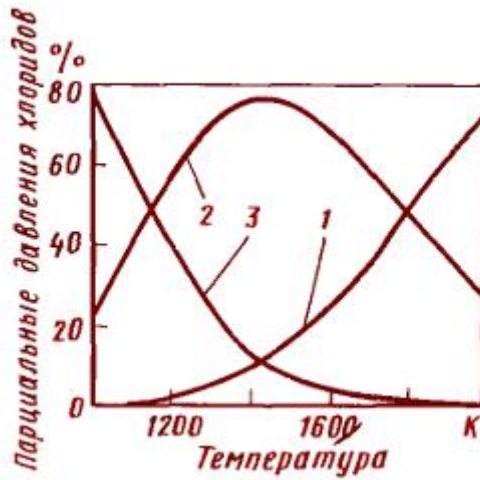


У відповідності до наведених реакцій в контейнері у процесі дифузійного насичення алюмінієм відновлюється $AlCl_3$, який знову вступає в оборотні реакції.

Саме на цьому принципі заснований циркуляційний метод дифузійного насичення металів різними елементами. Так, для алітування у хлористому середовищі є достатнім у робочу камеру установки, де знаходяться деталі, що оброблюються, і алюміній, внести пари хлористого алюмінію після видалення повітря. При температурі алітування в робочій камері (муфелі) встановлюється термодинамічна рівновага складових газової суміші (рисунок 142), і процес алітування відбувається в результаті порушення і відновлення цієї рівноваги як поблизу поверхні, що насичується, так і поблизу поверхні розплавленого алюмінію.

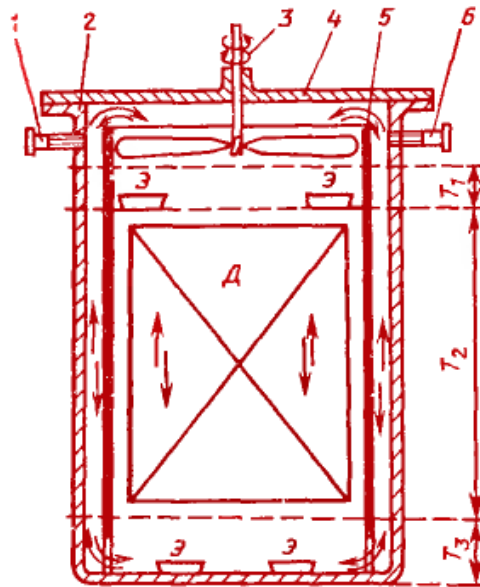
Циркуляційним методом можна проводити дифузійне насичення не тільки алюмінієм, кремнієм, хромом, але й рядом інших елементів як окремо, так і сумісно в спеціальній установці, схема якої показана на рисунку 143.

У замкнутому робочому просторі установки елементи, що дифундують, переносяться при систематичному відновленні газу-носія у результаті зворотних хімічних реакцій.



1 – AlCl ; 2 – AlCl_2 ; 3 – AlCl_3 ;

Рисунок 142 – Залежність рівноважних складів хлоридів алюмінію від температури при сумарному тиску $9,8 \cdot 10^4$ Па



1, 6 – патрубкн газопроводів; 2 – муфель; 3 – реверсивний вентилятор; 4 – кришка муфеля; 5 – направляючий цилндр)

Рисунок 143 – Схема циркуляційної установки для дифузійного насичення металів (Е – елемент, що дифундує, Д – деталі, які насичуються)

У муфелі установки передбачається окреме розташування деталей, що насичуються, і матеріалу, який містить елемент, що дифундує. Рушійною силою циркуляційного процесу є перепад парціального тиску газу-носія елемента, що дифундує, між зонами розташування вихідного матеріалу і сплаву, який насичується. Перепад тиску породжується або перепадом температур між зонами розташування елемента, що дифундує, і деталей, або перепадом активності елемента, що дифундує, у вихідному матеріалі і на поверхні деталей, які насичуються.

Термодинамічний розрахунок рівноважного складу хлоридів алюмінію при 900°C показує різницю парціального тиску діхлориду алюмінію (газу-носія елемента, що дифундує) над поверхнею алюмінію, де активність $a_{Al} = 1$, і над поверхнею фази FeAl, де $a_{Al} = 0.066$. З таблиці 5 видно, що рівноважний парціальний тиск діхлориду алюмінію над поверхнею алюмінію є більшим, ніж над поверхнею FeAl, який містить 50 ат.% алюмінію.

Таблиця 5 – Рівноважний склад хлоридів алюмінію над поверхнею алюмінію і фази FeAl при 900°C

Контактна поверхня	Рівноважний парціальний тиск, відн. од.		
	$AlCl_3$	$AlCl_2$	$AlCl$
Рідкий алюміній	0,4530	0,5338	0,01414
Фаза FeAl	0,7070	0,2908	0,00269

У результаті вимушеної циркуляції і природної конвекції в муфелі установки збагачене діхлоридом алюмінію газове середовище, взаємодіючи з поверхнею, яка

насичується, прагне змінити свій склад у бік зменшення парціального тиску $AlCl_2$, тобто стає можливою реакція диспропорціонування з утворенням $AlCl_3$ і виділенням алюмінію на поверхні, що насичується.

Дифузійне насичення циркуляційним методом можна проводити в ізотермічних умовах і при заданому температурному інтервалі між зонами розташування деталей і елемента, що дифундує.

Для отримання рівномірного покриття на деталях в муфелі циркуляційної установки підтримується реверсивний рух газового середовища.

Циркуляційний метод дозволяє отримати якісні дифузійні багатокомпонентні покриття в хімічно чистій газовій суміші, без баластних добавок і попутного насичення іншими елементами.

Дифузійні покриття можна також отримати в розплавлених рідких середовищах.

Використовують рідко фазне алітування в розплавах на основі алюмінію. Для запобігання роз'єднання поверхні деталі до алюмінієвої ванни додають основний метал поверхні, яка насичується. Наприклад, при алітуванні сталей додають 3-4% Fe. Однак рідко фазне алітування не отримало широкого розповсюдження через налипання алюмінію на поверхню, яка насичується, і інші недоліки.

Найбільш широко використовується борування сталей в розплавах бури з добавками відновлювачів – карбідів бору і кремнію ($70\%Na_2B_4O_7 + 30\%B_4C$ або $70\%Na_2B_4O_7 + 30\%SiC$). Насичення бором проводять при температурі 850-1050°C впродовж 2-10 годин. Електролізне борування у розплавленій бурі значно прискорює процес дифузійного

насичення. Катодом є деталі, які борують, а анодом – графітові електроди або тигель з корозійностійкого сплаву. Електролізне борування проводять при температурі 880-980°C впродовж 2-5 годин.

Алітуванню, боруванню та силіціюванню піддають сплави на залізній, нікелевій та інших основах. Ці дифузійні покриття здатні захищати деталі від окислення при високих температурах, тому що на їх поверхні в окислювальному середовищі утворюються щільні плівки з Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , які перешкоджають дифузії кисню.

Хромування середньовуглецевих сталей (0,3-0,4%) призводить до підвищення поверхневої твердості і зносостійкості тому що на поверхні утворюється тонкий шар (0,025-0,030 мм) карбіду $(Cr,Fe)_7C_3$ або $(Cr,Fe)_{23}C_6$ і твердістю HV 12000-13000. Незважаючи на низьку твердість (HV 2000-3000) силіційований шар добре опирається зносу після попереднього просочення маслом при 170-200°C.

Високу зносостійкість мають дифузійні боридні покриття. Зносостійкість борованої сталі 45 в умовах тертя ковзання є вищою у 4-6 разів, ніж зносостійкість цементованих та у 1,5-3 рази, ніж нітроцементованих сталей.

Дифузійними покриттями можна значно підвищити корозійну стійкість вуглецевих сталей у розведених водних розчинах неорганічних кислот.

Найбільшу стійкість до дії 10%-вого водного розчину азотної кислоти мають хромотитановані та хромоалітовані сталі. дещо поступаються ним хромовані і хромотитаноалітовані сталі. боровані сталі добре опираються дії 10%-вої сірчаної та 30%-вої соляної кислот.

Боровані і особливо хромосиліційовані сталі мають високу корозійну стійкість у 40%-вій фосфорній кислоті. Хромовані сталі є стійкими до корозії у 3%-вому водному розчині хлористого натрію (морській воді), але кращі результати отримані після цирконоалітування та титаноалітування сталей. Хромовані високо вуглецеві сталі мають високу корозійну стійкість до дії 50%-вих водних розчинів оцтової кислоти.

Однак слід відмітити, що усі наведені характеристики справедливі у тому випадку, коли дифузійні покриття мають оптимальну до відповідного агресивного середовища структуру. Отже, таким рекомендаціям повинно передувати дослідження структури покриттів і технологічних режимів хіміко-термічної обробки.

Деякі оптимальні режими обробки наведені у таблиці 6.

Оброблені за оптимальними режимами дифузійного насичення вуглецеві сталі за кислотостійкістю не поступаються хромонікелевим аустенітним сталям.

Таблиця 6 – Рекомендовані захисні покриття

Агресивне середовище	Матеріал, який захищається	Елементи, що дифундують	Оптимальні режими хіміко-термічної обробки		
			Склад порошкової суміші, %	Температура, °С	Час, год
30%HCl	Залізо	B	$60(35Na_2B_4O_7 + 65B_2O_3) + 40SiC$	1050	7
	Сталь У8	B	$70(75Na_2B_4O_7 + 25B_2O_3) + 30SiC$		6
NaCl	Залізо	Ti-Al	$96[40Al_2O_3 + 60(53Al + 47TiO_2)] + 4AlF_3$	1050	6
	Сталь У8	Ti-Al			
CH ₃ COOH	Залізо	Cr-Al	$95.5[39Al_2O_3 + 61(33Al + 67Cr_2O_3)] + 4.5AlF_3$	1090	6
	Сталь У8	Cr	$96[40Al_2O_3 + 60(10Al + 90Cr_2O_3)] + 4AlF_3$	1100	3

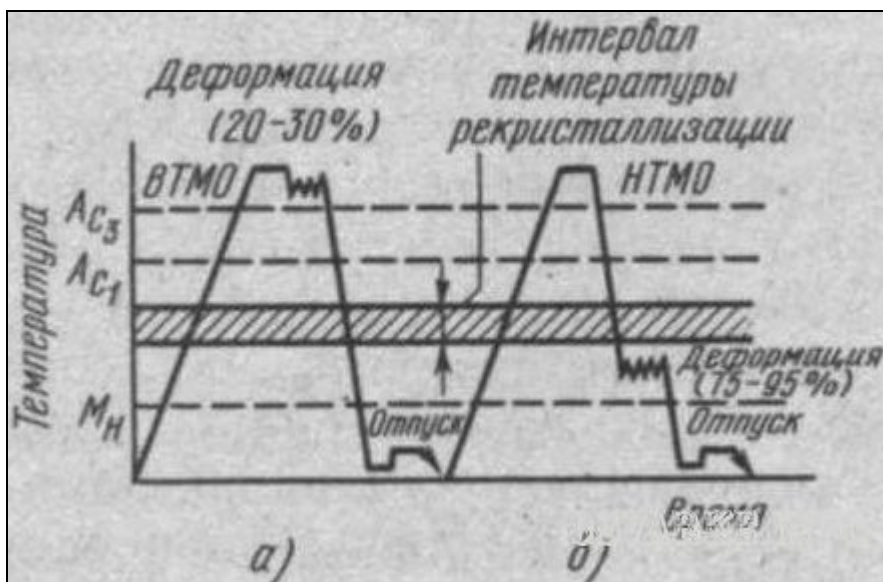
Термомеханічна обробка сталі (ТМО). Поєднання пластичної деформації з фазовими перетвореннями отримало вперше практичну реалізацію на початку 20 ст при здійсненні патентування в процесі виробництва сталевого дроту. Використання за своєрідною технологічною схемою комбінованої дії пластичної деформації і термічної обробки привело до набуття таких високих механічних властивостей, які були недосяжні при всіх інших способах зміцнюючої обробки.

У ряді випадків види термічної обробки, що використовуються, не забезпечують отримання високого комплексу властивостей, які відповідатимуть різко збільшеним за останні роки вимогам до металічних матеріалів. Тому поряд з удосконаленням існуючих видів термічної обробки розробляються і нові. До нових видів термічної обробки слід віднести термомеханічну обробку. При ТМО деформації піддають сталь в аустенітному стані, а при подальшому швидкому охолодженні формування структури загартованої сталі (мартенситу) відбувається в умовах наклеп аустеніту, у зв'язку з чим і підвищуються механічні властивості сталі. Існує багато різновидів термомеханічної обробки: ВТМО, НТМО, ізоформінг, контрольована прокатка і т.ін. Пластична деформація при ТМО можлива плющенням, куванням, штампуванням і іншими способами обробки металів тиском.

Розвиток ТМО і створення її основних положень виявилися можливими лише на базі теорії дислокацій, зокрема тих її розділів, в яких встановлюється зв'язок між недосконалістю будови і процесами структуроутворення при перетвореннях. Історично першою випробуваною схемою

термомеханічного зміцнення машинобудівної сталі (1954, США) була низькотемпературна термомеханічна обробка (НТМО). Сенс переохолодження аустеніту в схемі НТМО полягає в тому, аби вести деформацію нижче температури його рекристалізації. Цим НТМО відрізняється від розробленої дещо пізніше в СРСР високотемпературної термомеханічної обробки (ВТМО), яка надалі набула більшого поширення у зв'язку з необхідністю підвищення механічних властивостей масових сортів сталі, вживаних в сучасному машинобудуванні.

Можливість вживання ТМО визначається тим, що на процеси структурних перетворень чинять вплив присутні в реальних сплавах недосконалості будови (дислокації, дефекти упаковки, вакансії). З іншого боку, в результаті деяких структурних змін утворюється нова недосконалість, а також відбувається перерозподіл наявної недосконалості.



а – високотемпературна, б – низькотемпературна

Рисунок 144 – Схема термомеханічної обробки сталі

Звідси механізм і кінетика структурних змін при ТМО залежать від характеру і щільності недосконалості будови і, у свою чергу, впливають на їх кількість і розподіл.

При ВТМО сталь нагрівають вище за точку A_{c3} , деформують при цій температурі (ступінь деформації 20-30%) і гартують. При НТМО сталь нагрівають вище за точку A_{c3} , охолоджують до температури відносної стійкості аустеніту, але нижче за температуру рекристалізації, пластично деформують при цій температурі (ступінь деформації 75-95%) і гартують. У обох випадках після гартування слідує низький відпуск. ВТМО можна піддавати будь-який сплав, а НТМО – лише сталі з підвищеною стійкістю переохолодженого аустеніту (леговані сталі).

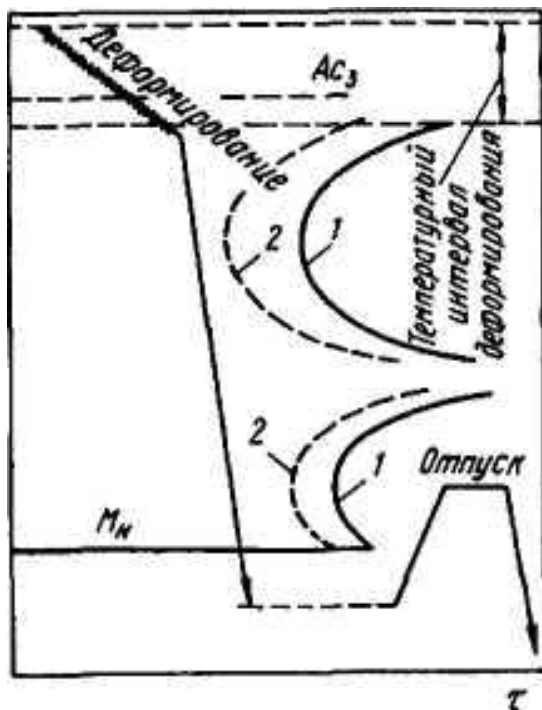


Рисунок 145 – Технологічна схема ВТМО: 1, 2 — початок ізотермічного розпаду недеформованого і деформованого аустеніту відповідно

Порівнянню зі звичайним гартуванням після ТМО механічні властивості є вищими. Найбільше зміцнення досягається після НТМО ($\sigma_B=2800-3300$ МПа, $\delta=6\%$), після звичайного гартування і низького відпуску межа міцності σ_B не перевищує $2000-2200$ МПа і $\delta=3-4\%$.

При термомеханічній обробці сталі підвищення міцності пояснюється тим, що в результаті деформації аустеніту відбувається дроблення його зерен. При подальшому гартуванні з такого аустеніту утворюються більш дрібні пластинки мартенситу, що позитивно позначається на пластичних властивостях і в'язкості сталі.

Для класифікації технологічних схем ТМО доцільно вибрати як класифікаційну ознаку послідовність проведення пластичної деформації і термічної обробки (рисунок 146).

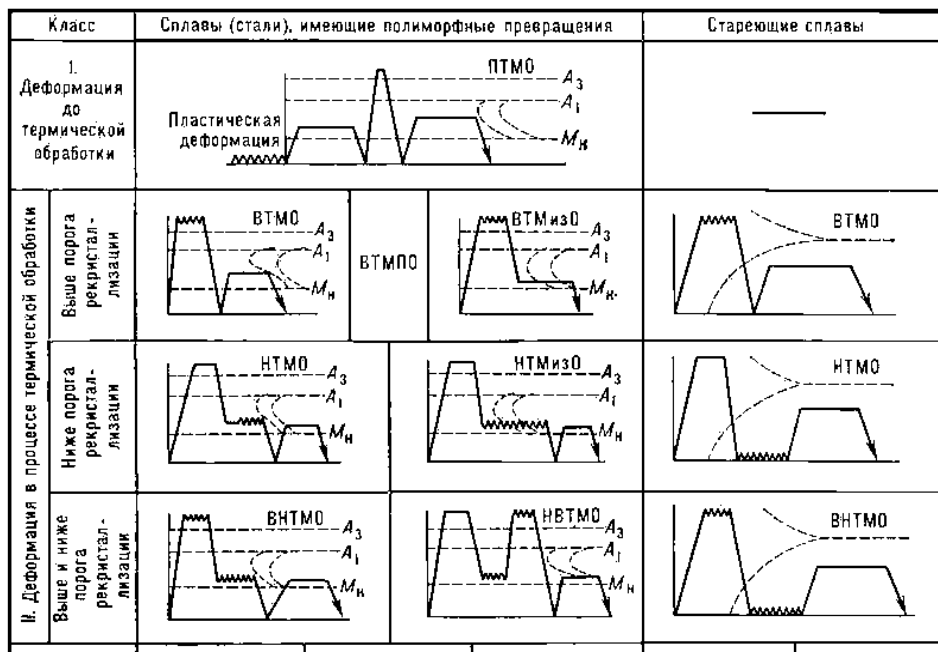


Рисунок 146 - Класифікація видів термомеханічної обробки

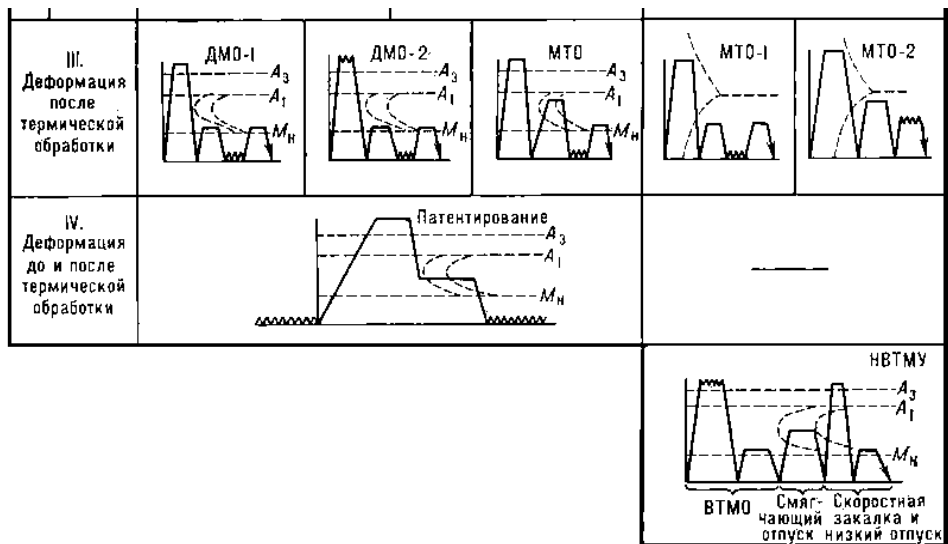


Рисунок 146 – продовження

ПТМО — попередня термомеханічна обробка; ВТМО — високотемпературна термомеханічна обробка; ВТМПО — високотемпературна термомеханічна поверхнева обробка; ВТМіЗО — високотемпературна термомеханічна ізотермічна обробка; НТМО — низькотемпературна термомеханічна обробка; НТМіЗО — низькотемпературна термомеханічна ізотермічна обробка; НВТМО — високо-низькотемпературна термомеханічна обробка; НВТМО — високо-високотемпературна термомеханічна обробка; ДМО-1 — деформація мартенситу з подальшим відпуском; ДМО-2 — деформація мартенситу після ВТМО з подальшим відпуском; МТО — деформація немартенситних структур на майданчику текучості, в тому числі багатократна ММТО; МТО-1 — механіко-термічна обробка деформацією при кімнатній температурі із старінням; МТО-2 — механіко-термічна обробка деформацією при підвищених температурах із старінням; НВТМУ — спадкове високотемпературне термомеханічне зміцнення; A_1 і A_3 — нижня і верхня критичні точки; M_H — температура початку мартенситного перетворення. Термомеханічна обробка I і IV класів заснована на явищі спадковості зміцнення, що зберігається після відповідної термічної обробки

Температура проведення деформації при ВТМО лежить зазвичай вище за верхню критичну точку поліморфного перетворення, тому немінучими є спроби проведення аналогії між ВТМО і термічною обробкою з прокатного (або кування) нагріву.

Принципова відмінність між цими видами обробки полягає в тому, що при ВТМО створюються такі умови

високотемпературної пластичної деформації і подальшого гартування, при яких пригнічується розвиток процесів рекристалізації і створюється особливий структурний стан, який характеризується підвищеною щільністю недосконалостей і особливим їх розподілом з утворенням субструктури полігонізації. Звідси і експериментально спостережувана розвинена мозаїчність будови сталі після ВТМО, підвищена тонка субмікроскопічна неоднорідність будови і складу мартенситу, яка забезпечує після ВТМО унікальне поєднання властивостей, коли разом з підвищенням міцності одночасно збільшуються пластичність, в'язкість і опір крихкому руйнуванню.

У зв'язку з можливим впливом орієнтованості елементів субструктури на кінцеву будову сталі після гартування важливим є вибір оптимального виду деформації при термомеханічній обробці конкретних деталей — питання, якому до цих пір приділяється недостатня увага.

Безперечною перевагою НТМО є досягнення більш високих міцносних властивостей, а перевагою ВТМО — досягнення більш високої пластичності. Проте досить об'єктивно порівняти отримані після ВТМО і НТМО властивості неможливо, оскільки різна методика випробувань і великий розкид отриманих даних, а головне, що дослідження проводилися на різних (непорівнянних) марках сталі і при ступенях обтискання, що сильно розрізняються. Об'єктом НТМО є в основному середньо- і високолеговані сталі, такі, що піддаються обтискуванню на 70—90%, а об'єктом ВТМО — вуглецеві і низьколеговані (в деяких випадках — середньолеговані), деформація яких в більшості випадків складає 25—60%.

Термомеханічна обробка приводить до підвищення механічних властивостей не лише при статичному, але і при знакозмінному навантаженні: істотно зростають втомні характеристики, особливо циклічна міцність в зоні перевантажень (при обмеженій витривалості). В результаті ВТМО значно (у 1,5—3 рази) підвищується ударна витривалість сталі (чого не спостерігається після НТМО). Що стосується ударної в'язкості, то, як вперше було показано у відомих роботах В.Д. Садовського зі співробітниками, в результаті ВТМО (на відміну від НТМО) практично усувається розвиток зворотної відпускної крихкості в небезпечному інтервалі температур відпуску, послабляється безповоротна відпускна крихкість і різко підвищується ударна в'язкість при кімнатній і низьких температурах. Після ВТМО сильно знижується температурний поріг холодноламкості, причому перехід до крихкого руйнування в разі сталі, підданої ВТМО, супроводжується не міжзеренним руйнуванням, а руйнуванням по тілу зерна зі збереженням такого характеру зламу до температур глибокого охолодження (до -196°C).

ВТМО обумовлює підвищення крихкої міцності сталі, а також зменшення чутливості до утворення тріщин при термічній обробці

НТМО не приводить до помітного нівелювання відпускної крихкості сталі, а ВТМО дозволяє різко ослабити прояв крихкості в небезпечному інтервалі температур відпуску. Тому значний інтерес представляє запропонована в нашій країні наступна комбінована схема: ВТМО (для усунення покрихчення сталі) і НТМО (для різкого підвищення міцності).

Зіставляючи НТМО і ВТМО (використовуючи зазвичай як критерій механічних властивостей), відзначають ряд їх переваг і недоліків.

Низькотемпературна термомеханічна обробка, по-перше, забезпечує набуття більш високих властивостей міцності і межі витривалості, ніж ВТМО і, по-друге, у зв'язку з відсутністю небезпеки рекристалізації створює можливість вживання всіляких методів пластичної деформації, у тому числі з малою швидкістю (зазвичай найбільш бажаною для створення оптимальної структури), але в межах стійкості переохолодженого аустеніту. Проте ця обробка:

- а) не знижує схильності сталі до відпускнуї крихкості;
- б) пов'язана з необхідністю підстуджування, що ускладнює технологічну схему і вимагає використання додаткового термічного устаткування;
- в) вимагає вживання вищих (в порівнянні з ВТМО) ступенів обтискування (75 – 95%), причому в умовах підвищеного опору аустеніту пластичній деформації при температурах проміжної області; це обумовлює необхідність створення і вживання нових потужних деформуючих пристроїв;
- г) придатна лише для середньо- і високолегованих сталей з високою стійкістю аустеніту, причому, враховувати, що деформація аустеніту різко зменшує його стійкість в бейнітній області.

Недоліки ВТМО наступні:

- а) процеси типу рекристалізації, які неминуче відбуваються при ВТМО, знижують ефект зміцнення;

б) у зв'язку з можливою інтенсивною рекристалізацією за рахунок внутрішнього тепла ВТМО застосовується лише для виробів певної товщини.

В той же час ВТМО має і ряд переваг:

а) усуває відпускну крихкість;

б) одночасно зі зміцненням визначає істотне (і більше, ніж після НТМО) підвищення властивостей пластичності; вірніше, у зв'язку зі збільшенням пластичності вдається реалізувати високу міцність загартованої сталі після низького відпуску;

в) не вимагає спеціального термічного і, головне, деформуючого устаткування, оскільки обробка може бути здійснена в процесі нормального технологічного циклу гарячої деформації (плющення, штампування і т.ін.), тим більше що вживані обтискування є невеликими, а опір деформації аустеніту при температурах, вищих за критичну точку є невисоким; це, проте, не означає, що можна використовувати звичайні режими деформації, що існують в цехах, наприклад гарячого плющення; необхідне коректування температури нагріву і темпів плющення (останнє – для можливості здійснення подальшого негайного гартівного охолодження);

г) визначає підвищення механічних властивостей вуглецевих, низько- і середньолегованих сталей.

Отже, ВТМО є більш технологічною схемою обробки, ніж НТМО, і її можна без великих труднощів використовувати для здобуття кращого поєднання високих значень міцності і пластичності широко вживаних машинобудівних сталей.

Ефективність конкретного виду термомеханічного зміцнення оцінюється за комплексом механічних властивостей. У інженерному сенсі під підвищенням міцності розуміють підвищення опору деформації і опору руйнуванню в різних напружених станах, у тому числі і такому, яке може викликати утворення крихкої тріщини і передчасне руйнування. Тому разом з традиційними випробуваннями на розтягування, удар, втомі сучасні високоміцні, у тому числі термомеханічно зміцнені сталі повинні оцінюватися за критеріями механіки руйнування, з визначенням енергоємності процесу розвитку тріщини і інших аналогічних параметрів.

Розуміння фізичної суті зміцнення в результаті ТМО виявилось можливим лише після того, як стали виявлятися основні закономірності структурних змін при гарячій деформації. Уявлення про те, що гаряча деформація завжди супроводжується рекристалізацією, виявилось невірним.

При ТМО проводиться негайне і різке охолодження після завершення гарячої деформації, і кінцева структура зміцненої сталі успадковує тонку будову гарячедеформованого аустеніту. Залежно від умов деформації, які визначаються величиною напруги, температурою і швидкістю деформації, структура аустеніту після закінчення гарячої деформації сильно розрізняється. Вона може відповідати:

а) стану гарячого наклепу з неврегульованим розподілом дислокацій, коли при подальшому гартуванні міцність підвищується і одночасно знижується опір крихкому руйнуванню;

б) формуванню субструктури в результаті динамічного повернення і особливо чіткої і стійкої субзеренної будови в результаті динамічної полігонізації — гартування в цьому випадку приведе до оптимального поєднання високих значень міцності і опору крихкому руйнуванню;

в) стану динамічної рекристалізації, коли в одних об'ємах ще збережена підвищена щільність дислокацій, а в інших вона різко знижена — гартування в цьому випадку може привести до здобуття комплексу підвищених механічних властивостей, проте значення їх у зв'язку з неоднорідністю і нестабільністю тонкої будови будуть нестійкими.

Отже, режими гарячої деформації металевих сплавів при здійсненні ТМО необхідно вибирати з таким розрахунком, аби отримати розвинену і стійку субструктуру в результаті динамічної полігонізації. При подальшому гартуванні завдяки зсувному характеру мартенситного перетворення субструктура деформованого аустеніту, сформована на стадії динамічної полігонізації, успадковується мартенситом, що утворюється. Якщо, наприклад, здійснюється схема ТМО, а саме ВТМіЗО (рисунок 131), то завдяки зсувному характеру перетворення при утворенні бейніту останній також успадковує субструктуру гарячедеформованого аустеніту. У всіх випадках присутність в кінцевих фазах (мартенситі і ін.) цієї стійкої субструктури визначає високу дисперсність і мозаїчність цих фаз, а також тонкий розподіл домішок в них — це і приводить до підвищення всіх механічних властивостей, що характеризується одночасним зростанням опору пластичній деформації і опору руйнуванню. Це

спостерігається не лише при «прямій» ТМО, але і при подальшій після ТМО термічній обробці. Широко використовуване у вітчизняній і зарубіжній практиці явище «спадковості» термомеханічного зміцнення базується на тому, що створена при гарячій деформації досконала і стійка субструктура виявляється стійкою при подальшій перекристалізації. В умовах повторної термічної обробки після ТМО перекристалізація протікає за зсувним механізмом, що визначає збереження субструктури і, отже, комплексу високих механічних властивостей, створеного при «прямій» ТМО.

Розвиток ідей «спадковості» термомеханічного зміцнення дозволив створити нову схему — попередню термомеханічну обробку (ПТМО), що знайшла широке коло застосування, а також пояснити високий рівень властивостей в результаті патентування, що є, по суті, різновидом ТМО.

Ще одним способом зміцнення при ТМО є деформаційне старіння мартенситу (ДСМ). При цьому способі сталь спочатку піддають зміцнюючій обробці (гартуванню і відпуску при 250-400°C), деформують в холодному стані при ступені деформації 1-3% і піддають старінню протягом 1-2 годин при температурі приблизно на 100°C нижчій за температуру відпуску. В процесі старіння міцність сталі підвищується до $(2,0-2,5) \cdot 10^3$ МПа. Відношення межі текучості до межі міцності стає рівним С/О. Внаслідок цього деформаційно-зістарені сталі по межі текучості, яка є основною характеристикою міцності матеріалу, наближаються до сталей, зміцнених описаними вище більш складними способами.

Для деформації можна застосувати будь-який спосіб: обтискування, розтягування, кручення, штампування, прокатування. Деталі складної конфігурації доцільно деформувати підвищеним навантаженням такого ж виду, що і робоче навантаження.

Збільшення міцності при деформаційному старінні є результатом спільної дії двох чинників: наклепу (збільшення щільності дислокацій) і подрібнення блоків мартенситу.

Різновидом цього способу є ізотермічне гартування на бейніт з подальшим деформаційним старінням. Застосовують також поєднання деформаційного старіння з НТМО і ВТМО.

7. БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМІЧНО ОБРОБЛЕНИХ СТАЛЕЙ І ЧАВУНІВ

Термічна обробка включає нагрів, витримку і охолодження. При цьому структура і властивості сталі і чавуну змінюються. Отримання потрібних властивостей сталевих і чавунних виробів є метою термічної обробки. Структурні зміни при термічній обробці залежать від характеру зміни температури у часі. На рисунку 147 приведено декілька графіків термічної обробки. На рис. 147, а показані три стадії термічної обробки – нагрів, витримку і наступне охолодження.

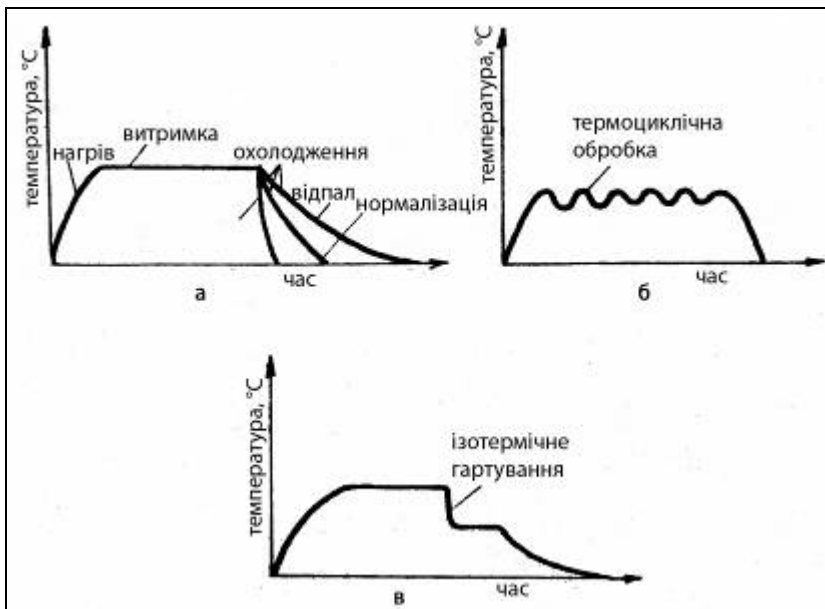


Рисунок 147 – Графіки термічної обробки Fe-C сплавів

Структурні зміни при цьому визначаються, в основному, температурою нагріву, тривалістю витримки і швидкістю наступного охолодження. Якщо після нагріву і витримки вироби охолоджуються повільно (з піччю), обробку

називають відпалом, при охолодженні на повітрі – нормалізацією, при охолодженні у воді або олії – гартуванням. Важливим етапом термічної обробки Fe-C сплавів є аустенітизація, яка відбувається при нагріванні до температур вище евтектоїдної.

Якщо у вихідній структурі є ферит і цементит, зародження аустеніту відбувається, зазвичай, на міжфазній поверхні Ф/Ц (рисунок 148).

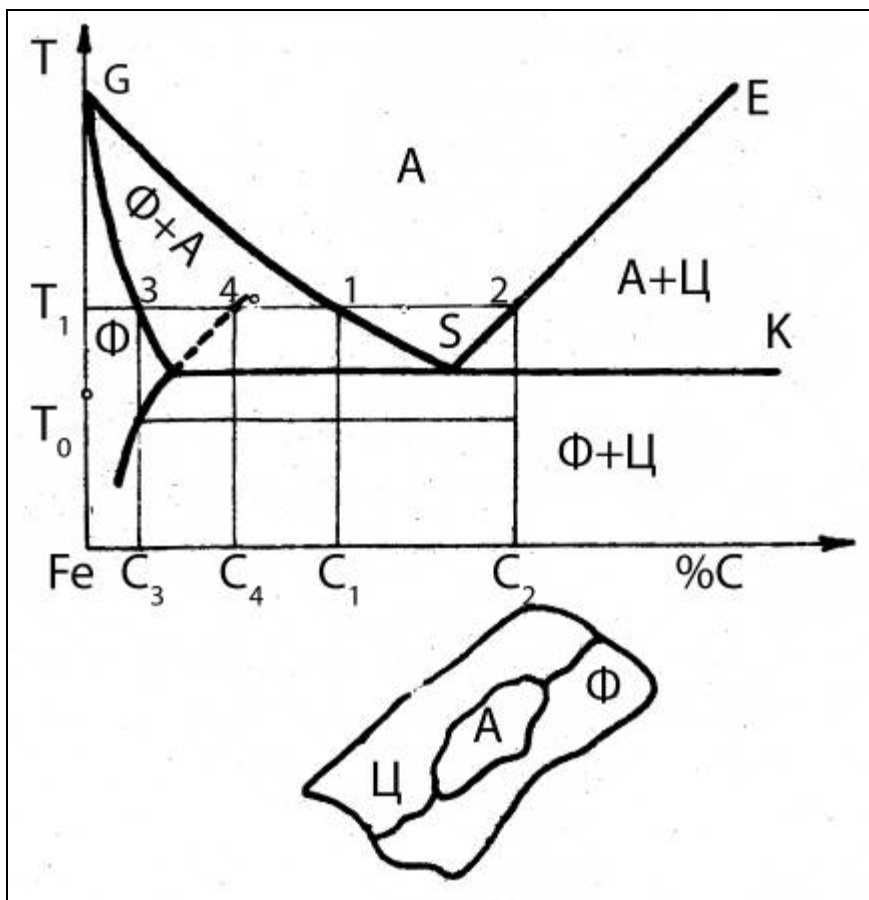


Рисунок 148 – Схема зародження аустеніту на міжфазній поверхні Ф/Ц

При $T=T_1$ склад аустеніту, що з'явився на границі з цементитом, наближається до C_2 , а на границі з феритом –

до C_1 . Таким чином, поблизу цементиту концентрація вуглецю в аустеніті є більшою, ніж поблизу фериту. Тому виникає дифузійний потік вуглецю в аустеніті від цементиту до фериту. Відвід атомів вуглецю від поверхні А/Ц приведе до розчинення цементиту, а приток їх до поверхні А/Ф – до перетворення фериту на аустеніт.

Направлений потік вуглецю виникає і в фериті. Концентрація вуглецю в фериті біля цементиту наближається до C_4 , а біля аустеніту – до C_3 . Вуглець дифундує у фериті від цементиту до аустеніту. Це також приведе до розчинення цементиту і переходу фериту до аустеніту. При завершенні процесу при температурі T_1 встановлюється рівновага. Якщо склад сталі наближається до евтектоїдного, то зникають і ферит і цементит, а структура стає однофазною, аустенітною (рисунок 149, а). В доевтектоїдних сталях у першу чергу зникає цементит, і структура стає ферито-аустенітною (рис. 149, б). В заевтектоїдних сталях спочатку зникає ферит, і структура стає цементито-аустенітною (рис. 149, в).

Отримання аустеніто-феритної або аустеніто-цементитної структури називають неповною або частковою аустенітизацією. Повна аустенітизація до- і заевтектоїдних сталей вимагає подальшого підвищення температури.

Розглянемо процес повної аустенітизації в доевтектоїдній сталі I (рисунок 150).

При $T=T_1$ ферит складу C_1 співіснує з аустенітом складу C_2 . При $T=T_2$ ферит пересичується вуглецем (ступінь пересичення $\Delta C = C_1 - C_3$). Внаслідок цього з'являється термодинамічний стимул для переходу фериту до аустеніту. Ділянки аустеніту розростаються, ферит збіднюється на вуглець, набувається рівноважний склад C_3 .

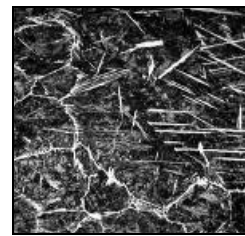
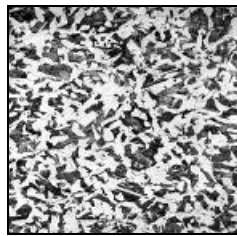
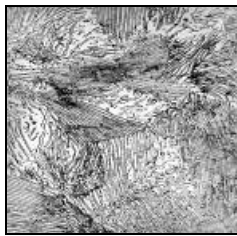
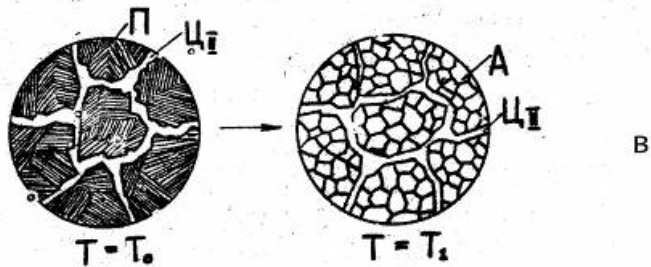
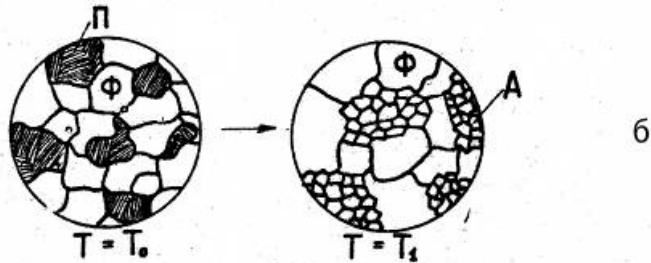
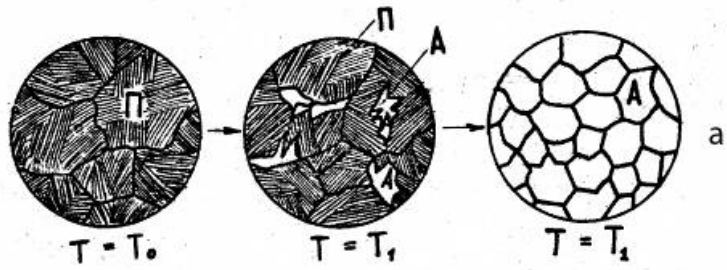


Рисунок 149 – Схема отримання аустеніто-феритної та аустеніто-цементитної структури (часткова аустенітизація)

Відбувається перерозподіл вуглецю і в аустеніті, його склад змінюється від C_2 до C_4 (концентрація вуглецю зменшується). Аустенітизація завершується при $T=T_3$, коли аустеніт набуває складу C_0 .

В заевтектоїдній сталі II при підвищенні температури від T_1 до T_2 розчинність вуглецю в аустеніті збільшується на величину $\Delta C = C_6 - C_5$, що приведе до подальшого розчинення цементиту.

Аустеніт насичується вуглецем і набуває рівноважного складу C_6 . Аустенітизація завершується при $T=T_3$, коли увесь цементит розчиняється і аустеніт набуває складу C_0 . Саме так відбувається аустенітизація при повільному нагріванні. За умови звичайних швидкостей нагріву для здійснення повної аустенітизації за невеликий час, як правило, перегрівають Fe-C сплави на 30-40°C вище за лінію JS I ES.

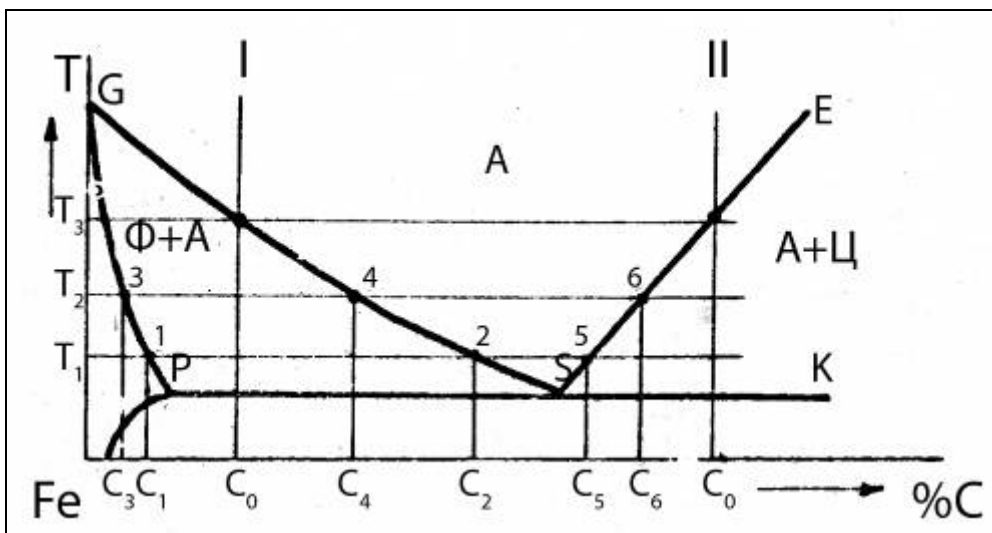


Рисунок 150 – Процес повної аустенітизації в доевтектоїдній сталі (I)

У цьому випадку структура стає повністю аустенітною і без остаточного вирівнювання складу. Таким чином, при аустенітизації є можливим утворення хімічно неоднорідного аустеніту – ділянки, що контактують в процесі аустенітизації

з цементитом, виявляються збагаченими на вуглець, а що контактують з феритом – збідненими на нього.

У процесі аустенізації може створюватися неоднорідність і за вмістом інших компонентів, хімічний потенціал і концентрація яких у фериті, аустеніті і цементиті відрізняються у ідентичних умовах. Особливо велике значення має неоднорідний вміст елементів, що важко дифундують, оскільки у цьому випадку хімічна неоднорідність зберігається значний час і може приводити до структурної неоднорідності.

Відзначимо особливості аустенізації Fe-C сплавів з вихідною ферито-графітною структурою.

Поверхня розділу графіту і фериту не завжди є єдиним місцем для зародження аустеніту при нагріванні сталі і чавуну. Часто аустеніт зароджується при нагріванні від T_0 до T_1 (рисунок 151) і у пересиченому вуглецем фериті (ступінь пересичення $\Delta C = C_3 - C_2$) на границях зерен. У цьому випадку ділянки аустеніту можуть бути відділені від графіту феритом. Кінетика аустенізації у цьому випадку визначається швидкістю переносу вуглецю через ферит від графіту до аустеніту.

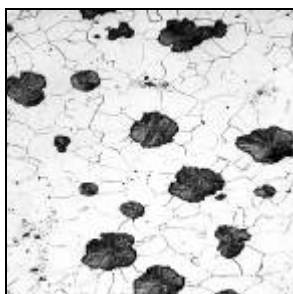
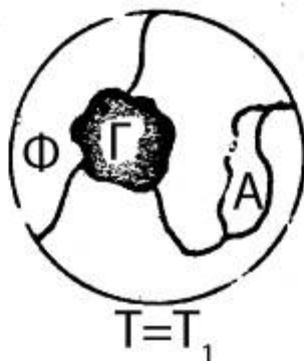
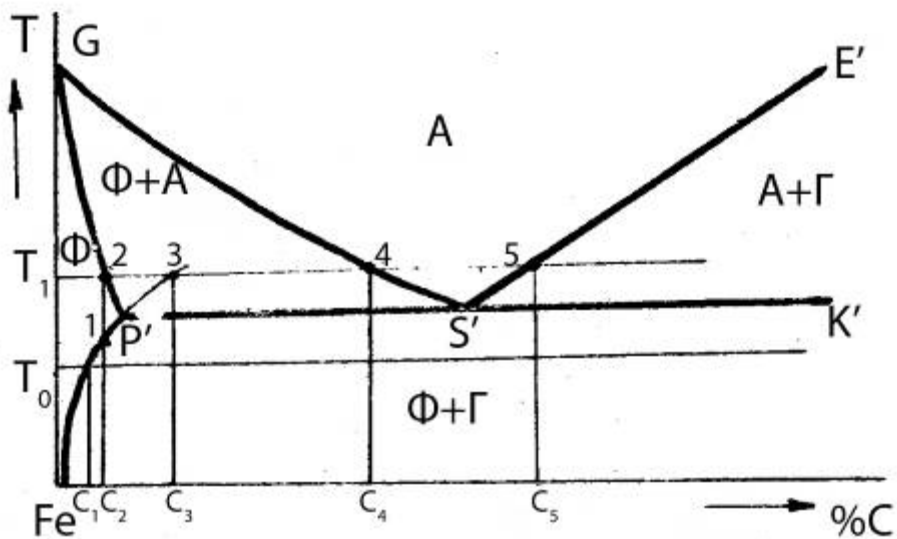


Рисунок 151 – Особливості аустенітизації Fe-C сплавів з вихідною ферито-графітною структурою

При $T=T_1$ ферит поблизу графіту має склад C_3 , а поблизу аустеніту – C_2 . Вуглецю у фериті більше на границі з графітом, ніж на границі з аустенітом. Це приводить до дифузії вуглецю від графіту до аустеніту. Приток вуглецю до поверхні Ф/А буде стимулювати процес перекристалізації фериту у аустеніт.

З багаточисельних видів термообробки розглянемо поперед усього графітуючий відпал. Процес графітації був розглянутий у попередній главі на прикладі ковкого чавуну. Тут розглядається графітуючий відпал сталі. Графітовані сталі, що містять у структурі компактні включення графіту, відносять до спеціальних сталей з особливими властивостями. Це, в основному, антифрикційні властивості, які ці сталі мають завдяки здатності графіту відігравати роль мастила. Графітовані сталі використовують як антифрикційний матеріал для важконавантажених ковзань, натискних гвинтів та гайок, пуансонів та матриць штампів. З цією метою використовують заевтектоїдні та евтектоїдні сталі. Для прискорення графітації їх виплавляють з підвищеним вмістом кремнію (до 1,5%).

З метою прискорення відпалу сталі, що графітують, часто піддають попередній обробці, що полегшує зародження графіту. Це – попереднє гартування, яке сприяє утворенню багаточисельних мікротріщин, у яких легко зароджується графіт: низькотемпературна витримка (300-400°C), при якій також утворюються мікронесуцільності при об'єднанні вакансій і під впливом газоподібних домішок, наприклад, водню.

Попередні обробки збільшують число центрів графітизації від 10^2 до 10^5 мм^{-3} і скорочують час відпалу через зменшення шляхів дифузії.

В залежності від режиму термічної обробки структура матриці графітізованої сталі, як і ковкого чавуну, може бути феритною, ферито-перлітною і перлітною. На рисунку 152 приведені приклади графіків графітізуючого відпалу сталі, який призведе до отримання цих структур.

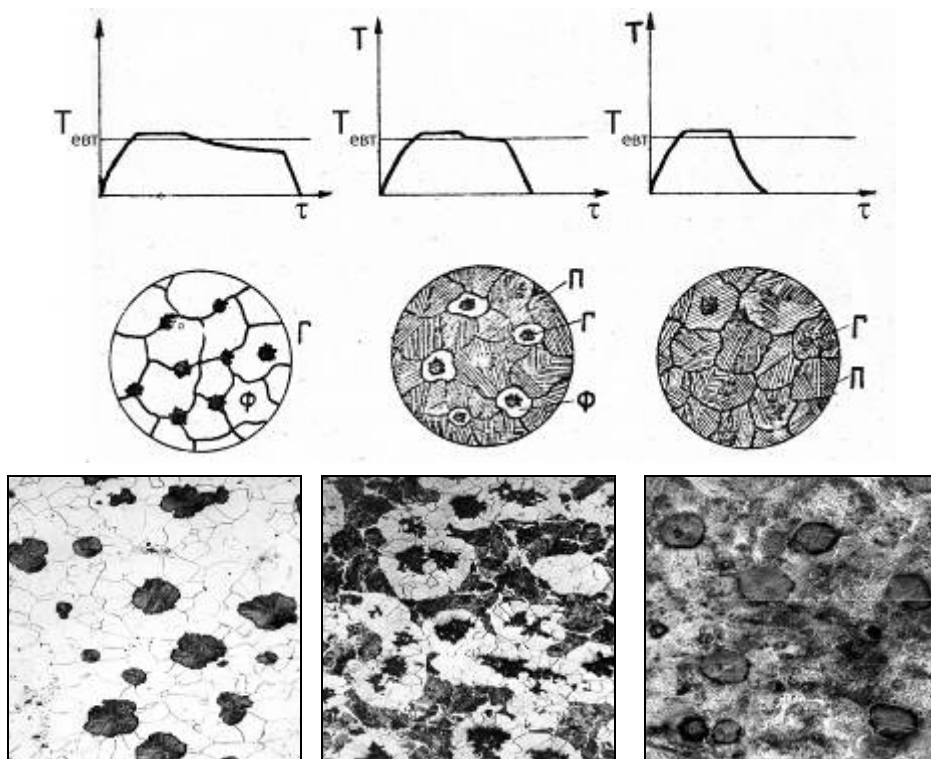


Рисунок 152 – Приклади графіків графітізуючого відпалу сталі та відповідні структури

При нагріванні і витримці Fe-C сплавів спостерігаються структурні зміни, що не супроводжуються фазовими перетвореннями. Це гомогенізація, грануляція і збиральна рекристалізація фериту і аустеніту. Ці процеси інтенсивно проходять при високих температурах. Як

правило, крупнозерниста структура є небажаною, тому намагаються не допускати перегріву, який сприяє росту зерна. Однак, якщо гомогенізація є необхідною, то проводять тривалу високотемпературну витримку. При цьому відбувається дифузійне вирівнювання хімічного складу кристалів і їх одночасний ріст. У зв'язку з цим після дифузійного відпалу часто проводять термічну обробку, що подрібнює структуру.

Велике значення у практиці термічної обробки Fe-C сплавів має сфероїдизація цементиту. Сфероїдизація перлітного цементиту спостерігається у цементитно-феритному стані при нагріванні до субкритичних температур ($\approx 700^\circ\text{C}$).

Вторинний цементит сфероїдується при нагріванні заевтектоїдної сталі до температур в інтервалі A_1 - $A_{ц}$. Термокінетичним стимулом сфероїдизації є зменшення термодинамічного потенціалу у результаті скорочення поверхні розділу $A/\text{Ц}$ або $\text{Ф}/\text{Ц}$.

Сфероїдизація довгих пластин цементиту відбувається після розділення їх на частини (рисунок 153).

Обробку, яка призводить до сфероїдизації цементиту, називають сфероїдизуючим відпалом. Такому відпалу піддають, як правило, інструментальні сталі – евтектоїдні і заевтектоїдні. Розповсюджена ця обробка і як попередня перед холодною деформацією сталі у результаті утворюється структура, що складається з феритної матриці з рівноосними включеннями цементиту (рис. 153). Таку структуру іноді називають структурою зернистого цементиту. Сталь з такою структурою на відміну від сталі з перлітною

структурою і, особливо, перліто-цементитною структурою, має більшу пластичність і в'язкість.

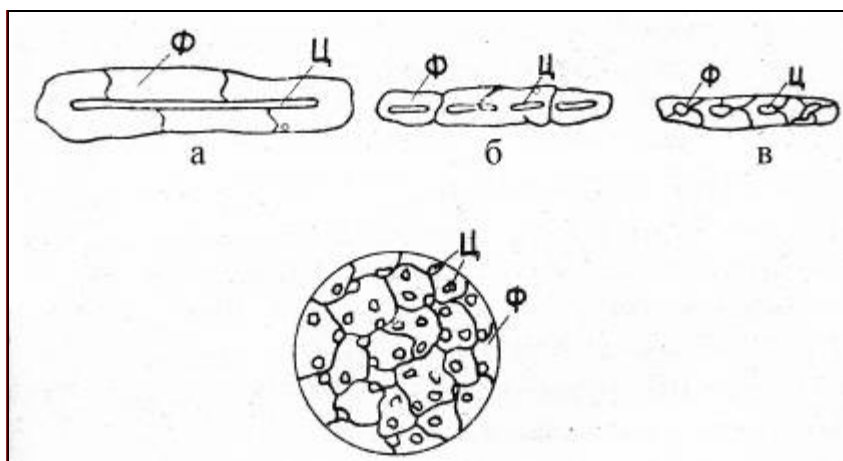


Рисунок 153 – Схема сфероїдизації довгих пластин цементиту

Інтенсифікація процесу сфероїдизації досягається шляхом циклічного відпалу, коли температура сталі коливається навколо критичної A_1 (рисунок 154). При цьому під час нагріву відбувається часткове розчинення пластин цементиту. При наступному охолодженні через наявність залишків цементиту евтектоїдне перетворення, в основному, відбувається абнормально.

Важливим етапом термічної обробки є охолодження.

Структуроутворення у відпалених (охолодження з піччю) або нормалізованих (охолодження на повітрі) сталях відбувається таким самим чином, як і при повільному охолодженні литих сталей.

Докладніше зупинимося на гартуванні. Мета гартування – зміцнення у результаті мартенситного перетворення аустеніту і наступного старіння мартенситу.

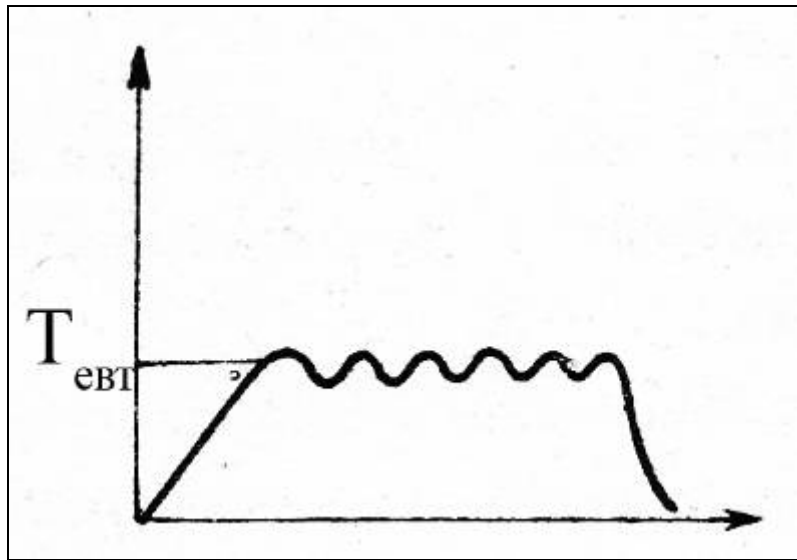


Рисунок 154 – Схема циклічного відпалу для інтенсифікації процесу сфероїдизації

Мартенситне перетворення аустеніту – це фазове перетворення, обумовлене поліморфізмом заліза. Полягає воно у зсувній перебудові кристалічної ґратки з ГЦК на ОЦК. Перебудова відбувається бездифузійно без перерозподілу компонентів між фазами. Пересичений вуглецем α -розчин, що при цьому утворюється, називається мартенситом.

Під впливом надлишку вуглецю кристалічна ґратка α -розчину стає не кубічною, а тетрагональною, причому ступінь тетрагональності є тим більшою, чим вищою є концентрація вуглецю в мартенситі. Завдяки цим викривленням ґратки і великій кількості дислокацій і двійників, що утворюються при гартуванні, мартенсит набуває високої твердості і міцності. В'язкість і пластичність при цьому знижуються.

Термодинамічним стимулом мартенситного перетворення є зменшення термодинамічного потенціалу

при трансформації переохолодженого γ -розчину на α -розчин.

Чим більше вуглецю в аустеніті, тим нижчою буде температура мартенситного перетворення – M_{Γ} . Не увесь аустеніт перетворюється на мартенсит, частина його зберігається. Цей неперетворений аустеніт називають залишковим. Аустеніт тим повніше перетворюється на мартенсит, чим більшим є переохолодження. Температуру, при якій більше 95% аустеніту перетворюється на мартенсит, називають температурою кінця мартенситного перетворення – M_K .

Для того, щоб відбулося мартенситне перетворення аустеніту, необхідно охолодити його до точки M_{Γ} , не допускаючи дифузійного розпаду на ферит і цементит при більш високих температурах. Для цього необхідні високі швидкості охолодження. Мінімально необхідну для цього швидкість охолодження називають критичною.

Мікроструктура загартованої сталі характеризується наявністю пластин або рейок мартенситу, між якими розташовується залишковий аустеніт (рисунок 155, б).

Розмір найбільш крупних кристалів мартенситу залежить від величини зерна аустеніту перед гартуванням – чим воно більш крупне, тим більшими будуть кристали мартенситу. У крупногочастого мартенситу крихкість є більшою, тому при нагріванні сталі перед гартуванням прагнуть не допускати значного росту аустенітного зерна. На схемі (рис. 155, а) показана область температур гартування до- і заевтектоїдних сталей. Доевтектоїдні сталі гартують від температур на 30-40°C вищих за лінію JS, а заевтектоїдні – від температур на 30-40°C вищих за лінію

PSK, тобто від температур двохфазного аустеніто-цементитного стану. З цієї причини структура загартованої заевтектоїдної сталі складається з мартенситу, залишкового аустеніту і включень зернистого цементиту.

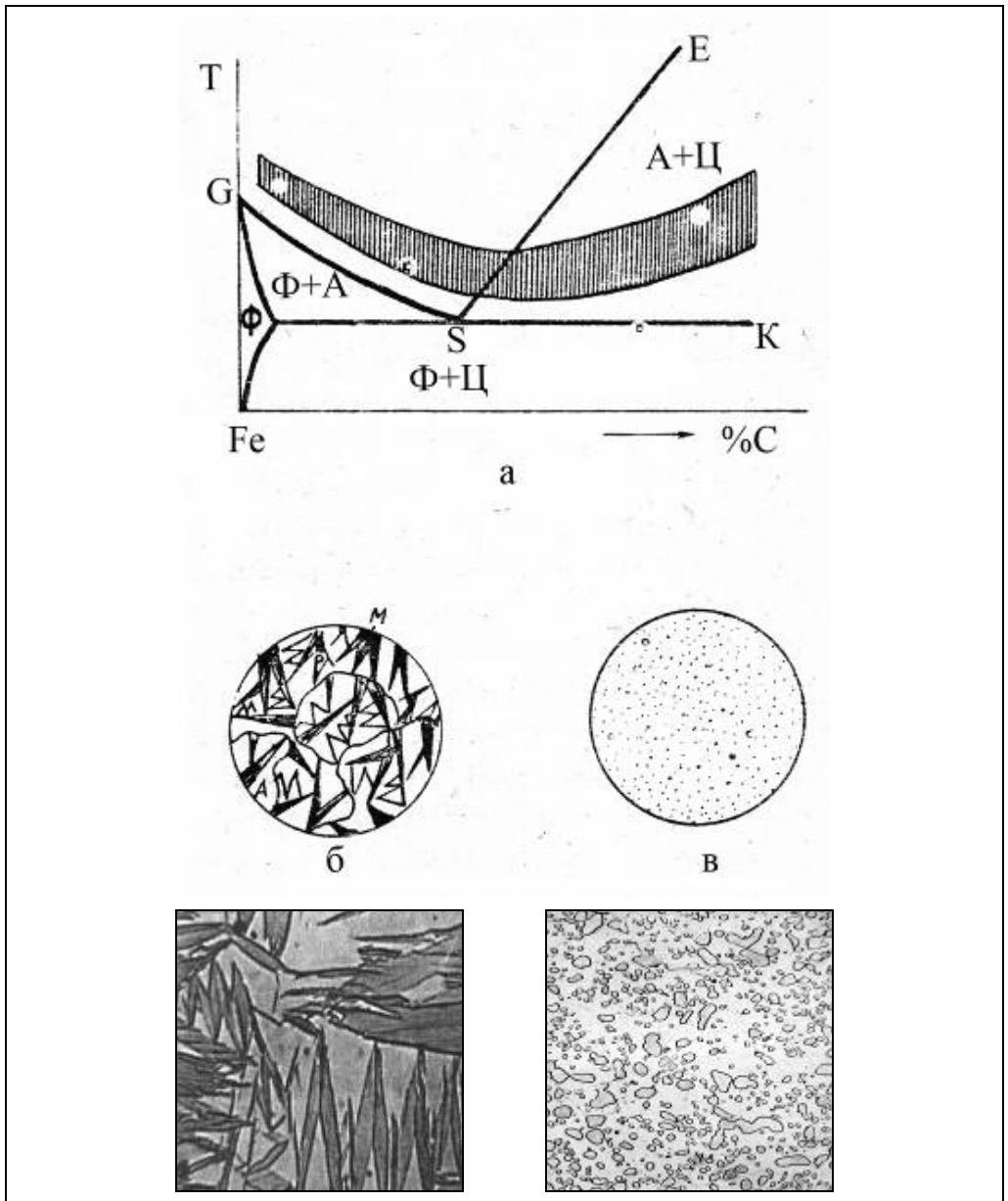


Рисунок 155 – Область температур гартування до- і заевтектоїдних сталей (а) та мікроструктура загартованої сталі (б, в)

Після гартування сталь, як правило, піддають відпуску – нагріву до субкритичних температур. Мета відпуску – зменшення крихкості. Структурні зміни при відпуску загартованої сталі визначаються, головним чином, температурою нагріву. При низькотемпературному відпуску (до 200°C) видимої зміни макроструктури не відбувається.

Рентгенографічні і електронномікроскопічні дослідження показують, що мартенсит частково втрачає вуглець і тетрагональність його ґратки зменшується. З'являються видимі під електронним мікроскопом включення високовуглецевої фази – карбіду – когерентно зв'язані з кристалічною ґраткою мартенситу. Мікроструктурно ці процеси проявляються у вигляді збільшення травимості. Такою фазою, що травиться темно, є мартенсит, який називають відпущеним.

В інтервалі температур 230-280°C відбувається розпад залишкового аустеніту з утворенням ферито-карбідної суміші.

За умови температур відпуску порушується когерентність ґраток карбіду і мартенситу. Мартенсит, втрачаючи вуглець, перетворюється на ферит. У подальшому в феритній матриці відбуваються процеси сфероїдизації і коалесценції карбідів тим сильніше, чим вищою є температура відпуску. На рис. 155 показана схема мікроструктури загартованої сталі після високотемпературного відпуску.

Відпуск загартованої сталі приводить до зменшення твердості і міцності, до тим більшого підвищення в'язкості і пластичності, чим вищою є температура відпуску.

7.1 Структурні зміни при науглецюванні і знеуглецюванні Fe-C сплавів

Взаємодія чавуну і сталі при підвищених температурах із зовнішнім середовищем, що відрізняється величиною хімічного потенціалу вуглецю від Fe-C фаз, приводить до появи направленої потоку вуглецю через зовнішню поверхню, і у приповерхневих шарах виробів утворюється зона з підвищеним або зниженим вмістом вуглецю. Якщо хімічний потенціал вуглецю у середовищі є більшим, ніж у Fe-C фазах, відбувається науглецювання виробів, якщо меншим – знеуглецювання. Ці процеси можуть відбуватися в сплавах у однофазному стані (феритному чи аустенітному) і не супроводжуватися фазовими перетвореннями. У цьому випадку вплив знеуглецювання і науглецювання на структуру проявляється при наступному охолодженні і обумовлений перемінним вмістом вуглецю по перетину. Розглянемо процес науглецювання чистого заліза при температурах, вищих за 911°C , в області стійкості аустенітного стану. Як вже відмічалось, для науглецювання необхідно помістити сплав у середовище, хімічний потенціал вуглецю в якому є вищим, ніж у фазах сплаву. Таке середовище, що науглецює, називається карбюризатором. Воно може бути газоподібним, рідким та твердим.

Спочатку при температурі витримки структура сплаву буде складатися з зерен γ -заліза. З часом атоми вуглецю, які потрапляють через зовнішню поверхню, впроваджуються до кристалічної ґратки γ -заліза, утворюючи γ твердий розчин. Крива розподілу вуглецю поблизу поверхні є звичайною для

процесів, що пов'язані з дифузією. При $\tau=\tau_1$ концентрація вуглецю від поверхні усередину зразка буде змінюватися від C_1 до 0 (рисунок 156).

Якщо такий сплав охолодити, то фазові перетворення у дифузійній зоні будуть проходити по різному в залежності від вмісту вуглецю. Якщо час науглецювання $\tau=\tau_1$ поблизу поверхні структура є подібною до структури технічного заліза і складається із зерен фериту з включеннями третинного цементиту. У більш глибокій зоні структура буде виключно феритною. При $\tau=\tau_2$ концентрація вуглецю поблизу поверхні збільшиться до C_2 . Збільшиться і глибина дифузійної зони (рис. 156).

Структура охолодженого сплаву у поверхні буде перліто-феритною, при віддаленні від поверхні доля перліту у структурі буде зменшуватися, потім у фериті будуть лише включення третинного цементиту, у ще більш глибокій зоні структура буде виключно феритною. Зі збільшенням часу витримки до $\tau=\tau_3$ і $\tau=\tau_4$ відбувається подальше збільшення глибини дифузійної зони і концентрації вуглецю поблизу поверхні до C_3 і C_4 .

Структура охолоджених сплавів буде змінюватися відповідно від перлітної до ферито-перлітної, ферито-цементитної і феритної (рис. 156, в) і від перліто-цементитної до перлітної, ферито-перлітної, ферито-цементитної і феритної (рис. 156, г).

При знеуглецюванні заевтектоїдної сталі спостерігається зворотна картина. При витримці у знеуглецюючому середовищі з близьким до нуля значенням хімічного потенціалу концентрація вуглецю біля поверхні з часом буде зменшуватися.

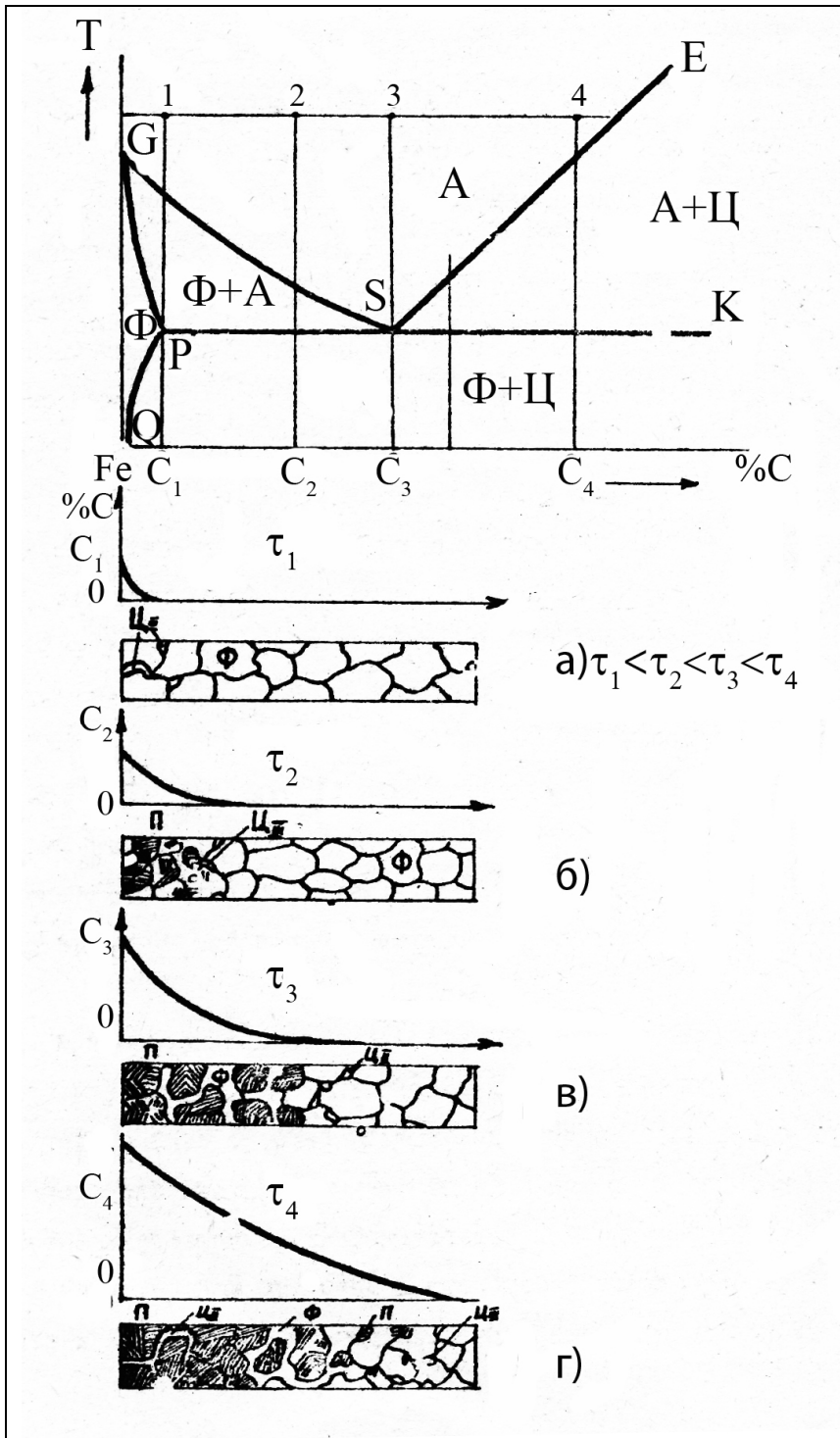


Рисунок 156 – Зміна структури охолоджених сплавів після науглецювання в залежності від складу

Дифузійна зона, що розширюється з часом, буде характеризуватися зростанням концентрації вуглецю від поверхні усередину. Відповідно буде змінюватися і мікроструктура охолодженого сплаву.

При науглецюванні і знеуглецюванні Fe-C сплавів є можливими і фазові перетворення. Наприклад, при знеуглецюванні евтектоїдної сталі у міжкритичному інтервалі температур ($727^{\circ}\text{C} < T < 911^{\circ}\text{C}$) відбувається перекристалізація аустеніту на ферит. Розглянемо цей процес докладніше.

За умови ізотермічного знеуглецювання ($T=T_1$, рис. 157) евтектоїдної сталі складу C_0 спочатку структура складається з однорідного аустеніту. По мірі відведення вуглецю утворюється знеуглецьований шар. Концентрація вуглецю у поверхні зменшується до C_2 .

Після охолодження такої сталі у результаті поліморфного перетворення і евтектоїдного перетворення аустеніту перемінного складу структура сплаву від поверхні усередину змінюється (рис. 157, а) від ферито-перлітної до перлітної як і на початкових стадіях знеуглецювання евтектоїдної сталі за умови надкритичних температур (вищих за 911°C). Якщо продовжувати знеуглецювання, то концентрація вуглецю в аустеніті поблизу поверхні зменшується до C_4 . Аустеніт стає пересиченим залізом (ступінь пересичення аустеніту залізом $\Delta Fe = C_4 - C_2$).

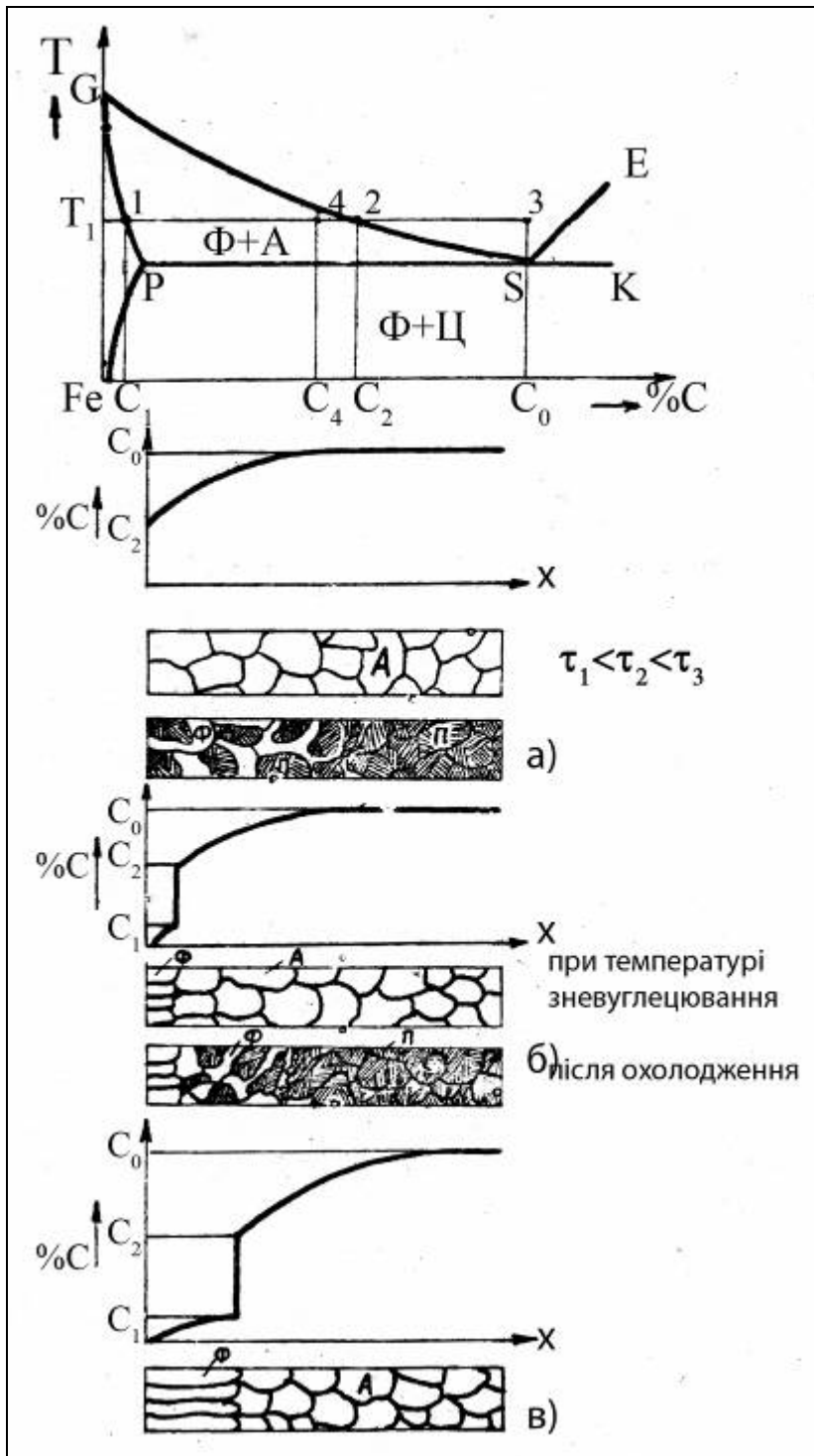


Рисунок 157 – Зміна структури охолоджених сплавів після знеуглецювання в залежності від складу

Це створює термодинамічний стимул для перекристалізації аустеніту на ферит. Перші кристалики фериту з'являються у самої поверхні, утворюючи безперервний шар, що віддалений від аустеніту рівною поверхнею розділу. Аустеніт при цьому збагачується на вуглець і при $\tau = \tau_2$ набуває у контакті з феритом складу C_2 . Ферит у контакті з аустенітом набуває складу C_1 . впродовж часу кристали фериту ростуть усередину сплаву, набуваючи витягнутої стовбчастої форми. Схеми мікроструктур наведені на рис. 157, б, в. Подальше зневуглецювання приведе до росту шару стовбчастих кристалів фериту. Окрім перекристалізації під час навуглецювання або зневуглецювання можуть відбуватися процеси виділення або розчинення. Так при зневуглецюванні білого чавуну в усіх інтервалах температур і сталі за умови субкритичних температур відбуваються процеси розчинення цементиту, при зневуглецюванні сірого чавуну і графітізованої сталі розчиняються графіт.

Є характерним, що розчинення графіту під час зневуглецювання супроводжується утворенням несуцільностей (пор), які успадковують форму включень графіту, оскільки при розчиненні включень графіту перехід атомів вуглецю до твердого розчину не скомпенсований зворотним переходом атомів заліза.

Додаток А

Основні вказівки по вибору марки сталі

При виборі сталей необхідно враховувати їх властивості, умови роботи деталей і конструкцій, характер навантажень і напруги. Призначаючи марку сталі, слід керуватися наступним:

1. По можливості ширше використовувати сталі: вуглецеву звичайної якості Ст3, автоматну А12 і вуглецеві конструкційні 15, 35 і 45. Автоматна сталь добре обробляється, але схильна до червоноламкості, тобто до крихкості при гарячій механічній обробці. Із сталі Ст3 і автоматної сталі виготовляють деталі, для яких не потрібна велика міцність.

2. У зварних конструкціях застосовувати вуглецеві сталі марок Ст0, Ст3, Ст5, Ст6, 15, 35, 45, 50Г. Зварка легованих сталей є дещо ускладненою через схильність до гартування навколошовної зони і утворення в ній крихких структур (потрібна спеціальна технологія зварювання).

3. Марганцевисті сталі у деформованому (прокатаному) стані або після нормалізації мають підвищену міцність і пружність. Вони відносно дешеві і придатні для виготовлення деталей, які повинні мати підвищену міцність, в'язкість та опір зносу.

Основні класифікаційні ознаки вуглецевих сталей

1. **За хімічним складом** розрізняють вуглецеві і леговані сталі.

Вуглецеві сталі – це сплави заліза з вуглецем, що містять до 2,14 % вуглецю (С) при малому вмісті інших елементів. Вони мають високу пластичність і добре деформуються. Вуглець сильно впливає на властивості сталі навіть при незначній зміні його вмісту. Вуглецеві сталі можна класифікувати за декількома параметрами:

за якістю;

за способом розкислення.

2. За якістю

Сталі звичайної якості виготовляють за ГОСТ 380-81. Позначають буквами Ст і умовними номерами від 0 до 6, наприклад: Ст 0, Ст 1 ..., Ст 6. Міру розкислення позначають буквами сп (спокійна сталь), пс (напівспокійна), кп (кипляча), які ставлять в кінці позначення марки сталі.

Залежно від призначення розрізняють три групи сталей звичайної якості: А, Б і В. У марках вказують лише групи Б і В, групу А не вказують.

Сталі групи А поставляють лише за механічними властивостями. Хімічний склад сталей цієї групи не регламентують, його лише вказують в сертифікатах заводу-виробника. Сталі цієї групи зазвичай використовують у виробках в стані постачання без обробки тиском і зварювання. Чим більше цифра умовного номера сталі, тим вищою є її міцність і меншою пластичність (таблиця 1).

Групу Б поставляють лише за хімічним складом, що гарантується (таблиця 2). Чим більше цифра умовного

номера сталі, тим вище вміст вуглецю. Ці сталі надалі можуть піддаватися деформації (куванню, штампуванню і ін.), а в окремих випадках і термічній обробці. При цьому їх первинна структура і механічні властивості не зберігаються. Знання хімічного складу сталі дозволяє визначити температурний режим гарячої обробки тиском і термообробки.

Сталі групи В можуть піддаватися зварюванню. Їх поставляють з гарантованим хімічним складом і гарантованими властивостями (таблиця 3). Сталі цієї групи маркуються буквою В і цифрою, наприклад — В Ст3пс. Ця сталь має механічні властивості, відповідні її номеру по групі А, а хімічний склад — номеру по групі Б з корекцією за способом розкислення. Ударна в'язкість сталі марок ВСт.3пс, ВСт.3сп, ВСт.3Гпс, ВСт.4пс, ВСт.4сп повинна відповідати нормам, приведеним в таблиці 4.

Таблиця А.1 – Механічні властивості сталей звичайної якості (група А)

Марка сталі	$\sigma_B, МПа$	$\sigma_T, МПа$				$\delta, \%$			Вигин на 180°С (для товщини до 20 мм)
		Для товщини, мм				Для товщини, мм			
		До 20	21-40	41-100	>100	До 20	21-40	>40	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ст0	> 300	—	—	—	—	23	22	20	$d = 2a$
Ст1кп	300–390	—	—	—	—	35	34	32	$d = 0,5a$
Ст1пс, Ст1сп	310–410	—	—	—	—	34	33	31	$d = 0,5a$
Ст2кп	320–410	215	205	195	185	33	32	30	$d = a$
Ст2пс, Ст2сп	330–430	225	215	205	195	32	31	29	$d = a$
Ст3кп	360–460	235	225	215	195	27	26	24	$d = a$
Ст3пс, Ст3сп	370–480	245	235	225	205	26	25	23	$d = a$
Ст3Гпс	370–490	245	235	225	205	26	25	23	$d = a$
Ст3Гсп	390–570	—	245	—	—	—	24	—	$d = a$

Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ст4кп	400–510	255	245	235	225	25	24	22	$d = 2a$
Ст4пс, Ст4сп	410–530	265	255	245	235	24	23	21	$d = 2a$
Ст5пс, Ст5сп	490–630	285	275	265	255	20	19	17	$d = 3a$
Ст5Гсп	450–590	285	275	265	255	20	19	17	$d = 3a$
Ст6сп, Ст6сп	> 590	315	305	295	295	15	14	12	—

a — товщина зразка, мм; d — діаметр оправки, мм

Таблиця А.2 – Норми хімічного складу для сталей, що поставляються по групі Б
ГОСТ 380-71

Марка сталі	Вміст елементів в %								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	As
				Не більше					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
БСт.0	≤ 0,23	-	-	0,07	0,06	-	-	-	-
БСт.1кп	0,06-0,12	0,25-0,50	≤ 0,05	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.1пс	0,06-0,12	0,25-0,50	0,05-0,17	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.1сп	0,06-0,12	0,25-0,50	0,12-0,30	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.2кп	0,09-0,15	0,25-0,50	≤0,07	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.2пс	0,09-0,15	0,25-0,50	0,05-0,17	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.2сп	0,09-0,16	0,25-0,50	0,12-0,30	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.3кп	0,14-0,22	0,30-0,60	≤0,07	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.3пс	0,14-0,22	0,40-0,65	0,06-0,17	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08

Продовження табл. А.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
БСт.3сп	0,14-0,22	0,40-0,65	0,12-0,30	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.3Гпс	0,14-0,22	0,80-1,10	$\leq 0,15$	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.4кп	0,18-0,27	0,40-0,70	$\leq 0,07$	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.4пс	0,18-0,27	0,40-0,70	0,05-0,17	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.4сп	0,18-0,27	0,40-0,70	0,12-0,30	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.5пс	0,28-0,37	0,50-0,80	0,05-0,17	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.5сп	0,28-0,37	0,50-0,80	0,15-0,35	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.5Гпс	0,22-0,30	0,80-1,20	$\leq 0,15$	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.6пс	0,38-0,49	0,50-0,80	0,05-0,17	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08
БСт.6сп	0,38-0,49	0,50-0,80	0,15-0,35	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08

Таблиця А.3 – Показники, що нормуються, для сталі групи В

Категорія сталі	Марка сталі усіх ступенів розкислення і з підвищеним вмістом марганцю	Хімічний склад	Часовий опір розриву	Межа текучості	Відносне подовження	Вигин у холодному стані	Ударна в'язкість		
							+20°C	-20°C	Після механічного старіння
1	ВСт1-ВСт5	+	+	-	+	+	-	-	-
2	ВСт2-ВСт5	+	+	+	+	+	-	-	-
3	ВСт3-ВСт4	+	+	+	+	+	+	-	-
4	ВСт3	+	+	+	+	+	-	+	-
5	ВСт3	+	+	+	+	+	-	+	+
6	ВСт3	+	+	+	+	+	-	-	+

Таблиця А.4 – Норми ударної в'язкості вуглецевих сталей при температурі +20 ÷ -20°С і після механічного старіння, що поставляються по ГОСТ 380-71

Марка сталі	Вид прокату	Розташування зразку відносно прокату	Товщина у мм	Ударна в'язкість кГ·м /см ² не менше		
				при температурі, °С		після механічного старіння
				+20	-20	
1	2	3	4	5	6	7
ВСт.3пс, ВСт.3сп	Листова сталь	Поперек	5-9	8	4	4
			10-25	7	3	3
			26-40	5	-	-
	Широкополосна сталь	Вздовж	5-9	10	5	5
			10-25	8	3	3
			26-40	7	-	-
	Сортовий і фасонний прокат	Вздовж	5-9	11	5	5
			10-25	10	3	3
			26-40	9	-	-

Продовження табл. А.4

1	2	3	4	5	6	7
ВСт.3Гпс	Листова сталь	Поперек	5-9	8	4	4
			10-30	7	3	3
			31-40	5	-	-
	Широкополосна сталь	Вздовж	5-9	10	5	5
			10-30	8	3	3
			31-40	7	-	-
	Сортовий і Фасонний прокат	Вздовж	5-9	11	5	5
			10-30	10	3	3
			31-40	9	-	-
ВСт.4пс, ВСт.4сп	Листова сталь	Поперек	5-9	7	-	-
			10-25	6	-	-
			26-40	4	-	-
	Сортовий і фасонний прокат	Вздовж	5-9	10	-	-
			10-25	9	-	-
			26-40	7	-	-

Якісні вуглецеві сталі

Цей клас вуглецевих сталей виготовляють по ГОСТ 1050—84. Якісні сталі поставляють і за хімічним складом, і за механічними властивостями (таблиця 5). До них пред'являють більш жорсткі вимоги за вмістом шкідливих домішок (сірки не більше 0,04 %, фосфору не більше 0,035 %), неметалічних включень і газів, макро- і мікроструктури.

Якісні вуглецеві сталі маркують двозначними цифрами 08, 10, 15, ..., 85, які вказують середній вміст вуглецю в сотих долях відсотку з вказівкою міри розкислення (кп, пс).

Якісні сталі ділять на дві групи: зі звичайним вмістом марганцю (до 0,8 %) і з підвищеним вмістом (до 1,2 %). При позначенні останніх в кінці марки ставиться буква Г, наприклад 60Г. Марганець підвищує прожарюваність і міцнісні властивості, але дещо знижує пластичність і в'язкість сталі.

При позначенні киплячої або напівспокійної сталі в кінці марки вказується міра розкислення: кп, пс. В разі спокійної сталі міра розкислення не вказується.

4. За вмістом вуглецю якісні вуглецеві сталі підрозділяються на:

низковуглецеві (до 0,25 %С)

середньовуглецеві (0,3—0,55 %С)

високовуглецеві (0,6—0,85 %С).

Для виробів відповідального призначення застосовують високоякісні сталі з ще нижчим вмістом сірки і фосфору. Низький вміст шкідливих домішок у високоякісних сталях додатково здорожує і ускладнює їх виробництво. Тому зазвичай високоякісними сталями

бувають не вуглецеві, а леговані сталі. При позначенні високоякісних сталей в кінці марки додається буква А, наприклад сталь У10А.

Вуглецеві сталі, що містять 0,7—1,3 %С, використовують для виготовлення ударного і ріжучого інструменту. Їх маркують У7, У13, де У означає вуглецеву сталь, а цифра — вміст вуглецю в десятих долях відсотка.

5. За способом розкислення

Киплячі. Містять до 0,05% кремнію, розкислюються марганцем. Мають різко виражену хімічну неоднорідність у злитку. Їх переваги – високий вихід придатного продукту (більше 95%), хороша здібність до штампування в холодному стані. Недоліки –підвищений поріг холодноламкості і неможливість широкого використання для територій з холодним кліматом.

Напівспокійні. Містять 0,05- 0,15% кремнію, розкислюються марганцем і алюмінієм, вихід придатного продукту –90-95%.

Спокійні. Містять 0,15-0,35% кремнію, розкислюється кремнієм, марганцем і алюмінієм. Вихід придатного – близько 85%, проте, метал має більш щільну структури і однорідний хімічний склад.

Таблиця А.5 – Механічні властивості вуглецевих якісних сталей за ГОСТ 1050-74

Марка сталі	Властивості після нормалізації				Твердість НВ	Твердість після відпалу або високого відпуску НВ	Ударна в'язкість, a_n , кгс*м/см ²
	$\sigma_B, МПа$	$\sigma_{0,2}, МПа$	$\delta_{0,5}, \%$	$\psi, \%$			
1	2	3	4	5	6	7	8
08	320	200	33	60	131	-	-
10	340	210	31	55	143	-	-
15	380	230	27	55	149	-	-
20	420	250	25	55	163	-	-
25	460	280	23	50	170	-	9
30	500	300	21	50	179	-	8
35	540	320	20	45	207	-	7
40	580	340	19	45	217	187	6
45	610	360	16	40	229	197	5
50	640	380	14	40	241	207	4
55	660	390	13	35	255	217	-
55ПП	-	-	-	-	255	217	-
60	690	410	12	35	255	229	-

Продовження табл. А.5

1	2	3	4	5	6	7	8
65	710	420	10	30	255	229	-
70	730	430	9	30	269	229	-
75	1100	900	7	30	285	241	-
80	1150	950	6	30	205	241	-
85		1000	6	30	302	255	-

Таблиця А.6 – Використання сталей звичайної якості

Марка сталей	Призначення
1	2
Ст. 1	У будівельній промисловості для виготовлення зварювальних будівельних конструкцій невідповідального призначення для кутів, двотаврових і швелерних балок і т.ін. для будівельних потреб, різних поковок.
Ст. 1 Ст. 2 Ст. 3	У будівельній промисловості для виготовлення з профільного прокату шляхом зварювання віконних решіток, арматури залізобетонних споруд і т.ін. В автомобільній і тракторній галузях промисловості для виготовлення деталей кузовів і т.ін. В машинобудівельній промисловості для виготовлення гнутих профілів деталей невідповідального призначення, наприклад, втулок, вкладишів, важелів, болтів, гайок, шайб і т.ін.
Ст. 4	Має таке ж призначення, що й Ст 1, Ст 2 і Ст 3. Окрім того, в машинобудівельній і тракторній промисловості для виготовлення малонагружених деталей. Наприклад, вали, осі, зірочки, болти і т.ін. Деталі використовуються у термічно обробленому стані.

Продовження табл. А.6

1	2
Ст. 5	Має таке ж призначення, що й Ст 4. Окрім того, в машинобудівельній і сільськогосподарській галузях промисловості для виготовлення деталей з використанням спеціальних коробчатих, зетових і інших профілів.
Ст. 6	В машинобудівельній промисловості для виготовлення деталей, що зазнають інтенсивний знос. Наприклад, осі, вали, зуб'я барабанних молотарок, пальці траків, шестерні, пальці поршнів і т.ін. Зазвичай деталі використовують у термічно обробленому стані.
Ст. 7	В машинобудівельній промисловості для виготовлення деталей, що зазнають інтенсивний знос і працюють у важконагруженому стані. Наприклад, осі, валки, вали, шестерні, деталі млинів і т.ін.

Марки зарубіжних аналогів вуглецевої сталі звичайної якості, визначені по збігу значень або інтервалів вмісту основних елементів (C, Si, Mn, P і S), приведені в таблиці 7, а визначені із зіставлення часового опору розриву σ_B і межі текучості σ_T (при цьому розкид значень σ_B і σ_T в межах ± 50 МПа) – в таблиці 8.

Таблиця А.7 – Зіставлення марок сталі типу "Ст." (ГОСТ 380-94) і типу "Fe" (ISO 630-80 і ISO 1052-82)

Марки сталі типів			
"Ст"	"Fe"	"Ст"	"Fe"
Ст0	Fe310-0	Ст4кп	Fe430-A
Ст1кп	-	Ст4пс	Fe430-B
Ст1пс	-	Ст4сп	Fe430-C
Ст1сп	-	-	Fe430-D
Ст2кп	-	Ст5пс	Fe510-B,Fe490
Ст2пс	-	Ст5Гпс	Fe510-B,Fe490
Ст2сп	-	Ст5сп	Fe510-C,Fe490
Ст3кп	Fe360-A		
Ст3пс	Fe360-B	Ст6пс	Fe590
Ст3Гпс	Fe360-B	Ст6сп	Fe590
Ст3сп	Fe360-C	-	Fe690
Ст3Гсп	Fe360-C Fe360-D		

Таблиця А.8 – Марки зарубіжних вуглецевих сталей звичайної якості, близьких по хімічному складу до вітчизняних сталей

Росія (ГОСТ 380-94)	США (ASTM)	Німеччина (DIN)	Японія (JIS)
Ст2сп	-	RSt34-2	-
Ст3Гпс Ст5Гпс	A572/42	St52-3N	SM41B
Ст3Гпс	A131/B A573/58	-	SM41B

Таблиця А.9 – Марки зарубіжних вуглецевих сталей звичайної якості, близьких по хімічному складу до вітчизняних сталей

Росія (ГОСТ 380-94)	США (ASTM)	Німеччина (DIN)	Японія (JIS)
Ст2кп Ст2пс	-	Ust34-2	SS34
Ст3сп	A283/C	RSt37-2	-
Ст3кп ст3пс	A283/C	Ust37-2	-
Ст3Гпс	A572/42	-	SM41B
Ст3Гсп	A131/B	-	SM41B
Ст4сп	A283/A	Ust42-2	SS41
Ст4сп	-	St44-2	SM41A
Ст5сп	-	St50-2	SS50
Ст6сп	-	St60-2	-

Вуглецева якісна конструкційна сталь (ГОСТ 1050-84)

Класифікація. За видами обробки сталь ділять на гарячекатану та ковану; калібровану; круглу зі спеціальною обробкою поверхні – сребрянку.

За вимогами до випробувань механічних властивостей сталь ділять на категорії 1, 2, 3, 4 та 5 (таблиця А.10).

Категорію сталі вказують у замовленні; за умови відсутності таких вказівок поставляють сталь 2-ї категорії.

За станом матеріалу сталь виготовляють: без термічного оброблення, термооброблену – Т; нагартвану – Н (для калібнової сталі і сребрянки).

В залежності від призначення гарячекатану і ковану сталь поділяють на підгрупи:

а – для гарячої обробки тиском; б – для холодної механічної обробки (обточки, строжки, фрезерування і т.ін.) по усій поверхні; в – для холодного волочіння (підкат). Призначення сталі (підгрупу) вказують у замовленні.

У позначенні марки сталі цифри вказують на середній вміст вуглецю у сотих долях відсотка, літера Г – вміст марганцю (біля 1%).

Марки сталі: 08, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 60Г, 65Г, 70Г.

Таблиця А.10 – Категорії сталей

категорія	Вимоги до випробування механічних властивостей	Вид термічної сталі
1	Без випробування на розтягування і ударну в'язкість	Гарячекатана, кована, калібрована і сребрянкка
2	З випробуванням на розтягування та ударну в'язкість на зразках з нормалізованих заготовок розміром 25 мм (діаметр або сторона квадрату)	Теж
3	З випробуванням на розтягування на зразках з нормалізованих заготовок вказаного у замовленні розміру, але не більше 100 мм	Гарячекатана, кована і калібрована
4	З випробуванням на розтягування та ударну в'язкість на зразках з термічно оброблених (гартування+відпуск) заготовок вказаного у замовленні діаметру, але не більше 100 мм.	Теж
5	З випробуванням на розтягування на зразках зі сталей в нагартваному або термічно обробленому станах (відпал або високий відпуск)	Калібрована

Норми механічних властивостей, вказані в таблиці 11, відносяться до сталі діаметром або товщиною 80 мм. для сталі діаметром або товщиною понад 80 мм допускається зниження відносного подовження на 2%.

Для сталей марок 25-80, 60Г, 65Г, 70Г допускається зниження часового опору на 20 МПа у порівнянні з нормами, що вказані в табл. А.11 при одночасному підвищенні норм відносного подовження на 2%.

Норми механічних властивостей сталі 3 та 4-ї категорій встановлюють за узгодженням сторін.

Механічні властивості каліброваної сталі 5-ї категорії приведені в таблиці А.12.

Норми механічних властивостей сталей марок, що не приведені в табл. А.12, встановлюються за узгодженням сторін. Твердості сталей приведені в таблиці А.13.

В залежності від вимог до випробувань механічних властивостей сталь поставляють за категоріями, вказаними у таблиці А.14.

Категорію сталі вказують в замовленні. За відсутності вказівок поставляють сталь 2-ї категорії.

Таблиця А.11 – Механічні властивості сталі 2-ї категорії

Марка сталі	ТО заготовок	σ_B	σ_T	δ_5	ψ	Ударна в'язкість a_n , кгс*м/см ²
		МПа		%		
1	2	3	4	5	6	7
08	Нормалізація	200	330	33	60	-
10	Теж	210	340	31	55	-
15	Теж	230	380	27	55	-
20	Теж	250	420	25	55	-
25	Теж	280	460	23	50	9
30	Теж	300	500	21	50	8
35	Теж	320	540	20	45	7
40	Теж	340	580	19	45	6
45	Теж	360	610	16	40	5
50	Теж	380	640	14	40	4
55	Теж	390	660	13	35	-
60	Теж	410	690	12	35	-
65	Теж	420	710	10	30	-

Продовження табл. А.11

1	2	3	4	5	6	7
70	Теж	430	730	9	30	-
75	Гартування+відпуск	900	1100	7	30	-
80	Теж	950	1100	6	30	-
85	Теж	1000	1115	6	30	-
60Г	Нормалізація	420	710	11	35	-
65Г	Теж	440	750	9	-	-
70Г	Теж	460	800	8	-	-

Таблиця А.12 – Механічні властивості каліброваної сталі 5-ї категорії

Марка сталі	σ_B розриву, МПа	δ	ψ	σ_B розриву, МПа	δ	ψ
		%				
	Нагартowana			Відпалена або високо відпущена		
10	420	8	50	300	26	55
15	450	8	45	350	23	55
20	500	7	40	400	21	50
25	550	7	40	420	19	50
30	570	7	35	450	17	45
35	600	6	35	480	15	45
40	620	6	35	520	14	40
45	650	6	30	550	13	40
50	670	6	30	570	12	40

Таблиця А.13 – Твердість НВ сталей діаметром або товщиною понад 5 мм

Марка сталі	Сталь гарячекатана і кована для холодної механічної обробки (підгрупи Б)		Сталь калібрована	
	без ТО	після відпалу або високого відпуску	нагартowana	відпалена або високовідпущена
	не більше			
1	2	3	4	5
08	131	-	179	131
10	143	-	187	143
15	149	-	197	149
20	163	-	207	163
25	170	-	217	170
30	179	-	229	179
35	207	-	229	187
40	217	187	241	197
45	220	197	241	207
50	241	207	255	217
55	255	217	269	229

Продовження табл. А.13

1	2	3	4	5
60-65	255	229	269	229
70	269	229	269	229
75; 80	285	241	269	241
85	302	255	269	255
60Г	269	229	269	229
65Г-70Г	285	229	269	229

Таблиця А.14 – Категорії поставок в залежності від випробувань механічних властивостей

категорія	Вимоги до випробувань механічних властивостей	Вид обробки сталі
1	Без випробувань механічних властивостей на розтягування і ударну в'язкість	Гарячекатана, кована, калібрована і сребрянкa
2	З випробуваннями механічних властивостей на розтягування та ударну в'язкість	Теж
3	З випробуваннями механічних властивостей на розтягування	Гарячекатана, кована і калібрована
4	З випробуваннями механічних властивостей на розтягування та ударну в'язкість на зразках з термічно оброблених (гартування+відпуск) заготовок вказаного у замовленні розміру, але не більше 100 мм	Теж
5	З випробуваннями механічних властивостей на розтягування на зразках, що виготовлені зі сталей в нагартваному та термічно обробленому стані (відпал або високий відпуск).	Калібрована

Таблиця А.15 – Хімічний склад зарубіжних аналогів вуглецевих сталей за національними стандартами

Країна	Стандарт	Марка сталі	Масова доля елементів %					
			C	Si	Mn	P	S	Інші
Німеччина	DIN	RSt34 - 2	0,15	0,03 - 0,30	0,20 - 0,30	0,05	0,05	0,007N
	17100	St52 – 3N	0,22	0,35	1,60	0,04	0,04	0,009N
США	ASTM A572	Grade 42	0,21	0,40	0,5 - 1,35	0,04	0,05	-
	ASTM A131	Grade B	0,21	0,35	0,8 - 1,1	0,04	0,04	-
	ASTM A573	Grade 58	0,23	0,10 - 0,35	0,6 - 0,9	0,04	0,05	-
Японія	JIS	SM41B	0,22	0,35	0,6 - 1,2	0,04	0,04	-
	G3106							

Таблиця А.16 – Використання вуглецевих якісних конструкційних сталей

Марка сталі	Призначення
1	2
05кп	В машинобудівельній промисловості для виготовлення деталей невідповідального призначення, які виготовляють штамповкою у холодному стані з прутків або тонких листів при глибокій витяжці. Наприклад, прокладки, вушки.
08 08кп	В автомобільній промисловості для виготовлення кузовів автомобілів, а також дрібних деталей, що ціанують. Наприклад, коромисла зчеплення, деталі ціїв, вилки, масляні картери.
10 10кп	В машинобудівній промисловості для виготовлення деталей методами штамповки у холодному стані, зварних деталей, що піддають цементациї і ціануванню. Наприклад, тяги, вилки, прокладки, труби, вушки і т.ін.
15 15кп 20кп	В автомобільній промисловості для виготовлення деталей невідповідального призначення, які виготовляють методами кування та штампування у гарячому стані, штампування (з витягуванням) у холодному стані, деталей, що піддають цементациї. Наприклад, втулки вушок ресор, валики, пальці проміжного важелю, поршневі пальці компресору, валики масляного насосу і т.ін. В станкобудівній промисловості для виготовлення деталей простої форми, що працюють на стирання. Наприклад, втулки, осі, шестерні, гвинти, гайки, шпильки, штифти, упори і т.ін.

Продовження табл. А.16

1	2
20	<p>Має таке ж призначення, що й сталь 15кп, 15, 20кп. У котлобудівній промисловості для виготовлення труб. Наприклад, трубопроводи для котлів, труби для перегрівачів. В авіаційній промисловості для виготовлення зварних та штампованих деталей невисокої міцності. Наприклад, підмоторні рами, фюзеляжі для машин, башмаки, косинки і т.ін. В машинобудівній промисловості для виготовлення деталей, що піддають термічній обробці, а також куванню. Наприклад, осі, вали, муфти, болти, гвинти, шайби і т.ін. Після цианування застосовують для виготовлення деталей, що працюють в умовах тертя. Наприклад, собачки ручного гальма і т.ін.</p>
25	<p>В котлобудівній промисловості для виготовлення виробів, що піддаються термічній обробці та куванню. Наприклад, листи, вали, кріпильні деталі, фланці, збірники і т.ін.</p>
30	<p>В машинобудівній промисловості для виготовлення деталей, які зазнають невеликих напруг, а також для деталей, що піддаються термічній обробці. Наприклад, траверси, осі, тяги, зірочки, диски, ободи, шпинделі, балки, болти, гайки, шайби і т.ін.</p>

1	2
35	Має таке ж призначення, що й сталь 30. Окрім того, використовується в машинобудівній промисловості для виготовлення деталей більш підвищеної міцності. Наприклад, вали, ротори, кріпильні деталі і т.ін.
40	В автотракторобудівній промисловості для виготовлення деталей підвищеної міцності, що піддаються термічній обробці. Наприклад, колінчасті вали дизельних та газових двигунів, шатуни, зубчасті вінці маховиків, шестерні розподілення, розподільні валики і т.ін. В машинобудівній промисловості для виготовлення деталей підвищеної міцності. Наприклад, кріпильні деталі, диски, вали, ободи зубчастих коліс редукторів турбін і т.ін.
45	В станкобудівній промисловості для виготовлення деталей підвищеної міцності, що піддаються термічній обробці, а також, що працюють на стирання. Наприклад, шпинделі, вали, осі, втулки, шліцові вали, шестерні, ходові гвинти, штоки, оправки в т.ін. В автомобільній промисловості для виготовлення деталей підвищеної міцності, що працюють на стирання. Наприклад, колінчасті вали, поршневі пальці, передні осі і т.ін.

Продовження табл. А.16

<p>50 55</p>	<p>В машинобудівній промисловості для виготовлення деталей високої міцності. Наприклад, шестерні, ковані прокатні валки, штоки, бандажі, вінці, стрічкові пружини, зубчасті колеса і т.ін. В авіаційній промисловості для виготовлення стрічкових пружин.</p>
<p>60</p>	<p>В автотракторній і машинобудівній галузях промисловості для виготовлення деталей високої міцності. Наприклад, ковані прокатні валки, ексцентрики, осі, шпинделі, бандажі, пружні кільця, клапанні пружини, пружини амортизаторів, пружини зчеплення, замкові шайби дисків зчеплення, прокладки, що регулюють і т.ін.</p>
<p>65, 70, 75, 80, 85</p>	<p>В машинобудівній промисловості для виготовлення деталей високої міцності і пружності. Наприклад, ресори, пружини, скоби, шайби, деталі, що піддаються абразивному зносу і т.ін.</p>

**Принципи маркування чавунів за ГОСТ, DIN, NF, JIS,
ASTM, BS**

В чавунах використовується приблизно такий самий комплекс легуючих елементів, що і в сталі (хром, нікель, алюміній, молібден, ванадій і т.д.).

Маркіровка легованих чавунів здійснюється за допомогою букв, які означають легуючі елементи (за аналогією зі сталями) і цифр, які вказують їх вміст (у %). Буква Ш наприкінці марки вказує на те, що графіт у чавуні має шаровидну форму; якщо буква Ш відсутня, то графіт пластинчастий. Нелегований чавун не містить інших легуючих компонентів, окрім вуглецю.

Чавуни з пластинчастим графітом для відливок

В основу стандартизації сірого чавуну покладений принцип регламентування мінімально допустимого значення часового опору розриву при розтягненні. У відповідності до цього позначення марки чавуну в стандартах різних країн містить значення мінімально допустимого часового опору розриву, який визначається в стандартній литій заготовці проби діаметром 30 мм.

Оскільки значення міцності чавуну даної марки у відливці залежать від швидкості охолодження, яка визначається товщиною стінки (діаметром) відливки, в стандартах усіх країн, які аналізуються, наводяться мінімальні значення, що отримані в окремо відлитих пробних заготовках інших діаметрів або перетинів з сірого чавуну кожної марки. У стандарті Німеччини, наприклад, є таблиці і номограми, які зв'язують міцність чавуну кожної

марки з перетином пробної заготовки, що дозволяє конструктору вибрати марку чавуну, яка буде забезпечувати потрібну міцність у стінці відливки заданої товщини, або оцінити міцність чавуну, яку слід чекати у цій стінці при заливці чавуном вибраної марки.

Стандарти на сірий чавун (окрім вітчизняного) не регламентують максимально допустиме значення часового опору розриву при розтягненні, але встановлюють для чавуну кожної марки межі допустимого значення твердості. Вітчизняний стандарт оговорює у примітках до основних таблиць, що максимальне значення часового опору розриву при розтягненні не повинно перевищувати мінімально допустиме більше, ніж на 100 МПа. В стандарті Німеччини DIN 1691 відзначено, що у замовленні на відливки повинно бути однозначно вказано, чи є характерною властивістю межа міцності при розтягненні або твердість по Бринеллю, і в залежності від цього наводиться різне маркування. Наприклад:

чавун DIN 1691-GG-25 або чавун DIN 1691-GG-210 HB

Букви GG означають відповідно: "gegossen" – відлито і "gubeisen" – чавун.

У вітчизняному стандарті є три марки чавуну СЧ18, СЧ21 і СЧ25, які допускаються для виготовлення відливок за узгодженням зі споживачем. Стандарт Франції NF A 32-105-65 у дійсний час відмінений.

Таблиця Б.1 – Міцність і хімічний склад (мас. %) чавунів з пластинчастим графітом
(ГОСТ 1412–85)

Марка чавуну	σ_B , МПа	вуглець	кремній	Марганець	Фосфор	Сірка
					не більше	
					% мас.	
СЧ 15	150	3,5–3,7	2,0–2,4	0,5–0,8	0,2	0,15
СЧ 20	200	3,3–3,5	1,4–2,4	0,7–1,0	0,2	0,15
СЧ 25	250	3,2–3,4	1,4–2,2	0,7–1,0	0,2	0,15
СЧ 30	300	3,0–3,2	1,3–1,9	0,7–1,0	0,2	0,12
СЧ 35	350	2,9–3,0	1,2–1,5	0,7–1,1	0,2	0,12

Таблиця Б.2 – Фізичні властивості чавуну з пластинчастим графітом

Марка чавуну	Щільність ρ , (кг/м ³) 10^{-3}	Лінійна усадка ε , %	Модуль пружності при розтягненні E 10^{-2} , МПа	Питома теплоємність (при температурі від 20 до 200°C) C , Дж (кг*град) ⁻¹	Коефіцієнт лінійного розширення (при температурі від 20 до 200 °C) α , град ⁻¹	Теплопровідність (при 20 °C) λ , Вт (м * град) ⁻¹
СЧ 10	6,8	1,0	700–1100	460	$8,0 \cdot 10^{-6}$	60
СЧ 15	7,0	1,1	700–1100	460	$9,0 \cdot 10^{-6}$	59
СЧ 20	7,1	1,2	850–1100	480	$9,5 \cdot 10^{-6}$	54
СЧ 25	7,2	1,2	900–1100	500	$10,0 \cdot 10^{-6}$	50
СЧ 30	7,3	1,3	1200–1450	525	$10,5 \cdot 10^{-6}$	46
СЧ 35	7,4	1,3	1300–1550	545	$11,0 \cdot 10^{-6}$	42

Таблица Б.3 – Хімічний склад (мас. %) високоміцних чавунів, що рекомендується за (ГОСТ 7293–85)

Марка чавуну	C*	Si*	Mn	P	S	Cr	Другие
				не более			
ВЧ 35	3,3–3,8	1,9–2,9	0,2–0,6	0,1	0,02	0,05	–
ВЧ 40	3,3–3,8	1,9–2,9	0,2–0,6	0,1	0,02	0,1	–
ВЧ 45	3,3–3,8	1,9–2,9	0,3–0,7	0,1	0,02	0,1	–
ВЧ 50	3,2–3,7	1,9–2,9	0,3–0,7	0,1	0,02	0,15	–
ВЧ 60	3,2–3,6	2,4–2,6	0,4–0,7	0,1	0,02	0,15	0,3Cu; 0,4 Ni
ВЧ 70	3,2–3,6	2,6–2,9	0,4–0,7	0,1	0,015	0,15	0,4Cu; 0,6 Ni
ВЧ 80	3,2–3,6	2,6–2,9	0,4–0,7	0,1	0,01	0,15	0,6Cu; 0,6 Ni
ВЧ 100	3,2–3,6	3,0–3,8	0,4–0,7	0,1	0,01	0,15	0,6Cu; 0,8 Ni

У більшості марок сірого чавуну непрямим методом обмеження міцності є максимально допустиме значення твердості, підвищення якого призведе до відбілу і пов'язаному з цим погіршенню технологічних властивостей. Твердість сірого чавуну значною мірою залежить від кількісного співвідношення графіту і перліту в структурі чавуну, розмірів включень графіту і дисперсності перліту. Тому термічна обробка цього матеріалу є також досить важливою. Чавун однієї марки може піддаватися декільком видам термообробки: наприклад, високотемпературному відпалу для ліквідації структурно-вільного цементиту, гартування і відпуску. Для отримання марок чавуну від СЧ20 до СЧ35 використовують окрім легування невеликими добавками Cr, Ni, Mo і Si модифікування рідкого металу безпосередньо перед розливанням кремнійвмістними добавками (ферросиліцієм, силікокальцієм, силікобарієм і іншими).

Деталі з чавуну марок СЧ 32-52 та СЧ 21-40, які повинні мати переважну зносостійкість у парі, що треться, рекомендується зіставляти до виробів з чавуну відповідно СЧ 21-40 та СЧ 15-32, за виключенням наступних випадків:

а) коли обидві деталі у парі, що треться, повинні бути у рівній мірі зносостійкими і основною деталлю з яких є верхня;

б) коли умови експлуатації створюють можливість абразивного зносу.

У цих випадках обидві складові пари, що треться, слід виготовляти з чавуну однієї марки.

Таблиця Б.4 – Механічні властивості сірих чавунів ГОСТ 1412-79

Марка чавуну	(при розтягненні)	$\sigma_B, МПа$ (при вигині)	f, мм, при відстані між опорами		НВ	Група міцності чавуну	Використання
			600	300			
1	2	3	4	5	6	7	8
СЧ 10-28	100	280	6	2	143-229	невеликої міцності	Корпуси редукторів і насосів, ступиці, картери, стойки, кришки, супорти, каретки, фланці, пробки, труби водопровідні
СЧ 12-28	120	280	6	2	143-229		
СЧ 15-32	150	320	8	2,5	163-229		
СЧ 18-36	180	360	8	2,5	170-229		
СЧ 20-40	200	400	9	3,0	170-241	підвищеної міцності	Маховики, спеціальні втулки, зубчасті колеса, циліндри парових машин, станіни потужних машин і механізмів, гільзи циліндрів
СЧ 21-40	210	400	9	3,0	170-241		
СЧ 24-44	240	440	9	3,0	170-241		
СЧ 25-46	250	460	9	3,0	180-250		
СЧ 28-48	280	480	9	3,0	170-241		
СЧ 30-50	300	500	9	3,0	181-255		

Продовження табл. Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8
СЧ 32-52	320	520	9	3,0	187-255	високої міцності	Шевронні шестерні, колінчасті вали, поршні, гальмівні барабани, гідроциліндри, корпуса гідронасосів, золотників високого тиску
СЧ 35-55	350	550	9	3,0	197-269		
СЧ 36-56	350	560	9	3,0	197-269		
СЧ 40-60	400	600	10	3,0	207-269		

Таблиця Б.5 – Галузі використання сірого чавуну найбільш розповсюджених марок

Марка чавуну	Вимоги до виробів	Деталі, що виготовляють
СЧ 32-52	<p>Умовні напруги вигину приблизно до 5000 МПа.</p> <p>Умовні питомі тиски між поверхнями, що труться 200 МПа.</p> <p>Висока герметичність.</p>	<p>Станіни ножиць і пресів, блоки і плити багатошпindelьних станків, патрони токарних станків, зубчасті колеса.</p> <p>Направляючі плити, станіни з направляючими револьверних, автоматичних, токарних і інших інтенсивно навантажених станків, муфти, кулачки.</p> <p>Гідроциліндри, корпуси гідронасосів, компресорів і золотників високого тиску.</p>
СЧ 24-44	Жаростійкість і підвищена міцність.	Кокільні форми, вихлопні труби, фітинги.
СЧ 21-40	<p>Умовні напруги вигину приблизно до 3000 МПа.</p> <p>Умовний питомий тиск між поверхнями, що труться, більше, ніж 50 МПа (більше 15 МПа у відливках масою понад 10 т) або схильність до</p>	<p>Станіни довбальних станків, вертикальні стійки фрезерних, стругальних і розточних станків.</p> <p>Станіни з направляючими більшості металорізальних станків, зубчасті колеса, маховики, гальмівні барабани, диски зчеплення.</p>

	поверхневого гартування. Висока герметичність.	Гідроциліндри, гільзи, корпуси насосів, золотників, клапанів середнього тиску (до 800 МПа).
СЧ 18-36	Середня міцність і гарна оброблюваність.	Корпусні деталі.
СЧ 15-32	Умовні напруги приблизно до 1000 МПа. Питомий тиск між поверхнями, що труться, менше за 50 МПа.	Основи більшості станків, ступиці, корпуси клапанів і вентилів і інші деталі складної конфігурації при недопустимості великого короблення і неможливості отримання їх старіння. Тонкостінні відливки з великими габаритними розмірами невеликої маси. Салазки, столи, корпуси задніх бабок, корпуси маточних гайок, зубчасті колеса, кронштейни, люнети, виделки переключення, шківни, планшайби.
СЧ 12-28	Слабонагружені деталі: знос не має великого значення деформації (короблення) повинні бути мінімальними	Корита, кришки, кожухи. Основи з привертними направляючими, плити, стійки, підшипники, втулки.
СЧ 00	Невідповідальні вироби	Грузи, прості опори.

Таблиця Б.6 – Структура, властивості і призначення деяких чавунів

марка	Межа міцності, МПа		Відносне подовження, %	Призначення
	розтягування	вигин		
Сірі чавуни / графіт пластинчастої форми / з металічною основою				
СЧ 12-28	120	280	Феритною	Деталі невідповідального призначення (шківні і т.ін.)
СЧ 15-32	150	320	Ферито-перлітною	Станини станків і механізмів, поршні, циліндри
СЧ 21-40	210	400		
СЧ 18-36	180	360		
СЧ 24-44	240	440	перлітною	Деталі, що працюють на знос, гальмівні барабани, циліндри, шестерні
СЧ 28-48	280	480		
СЧ 32-52	320	520		
Ковкі чавуни / графіт пластівцевої форми / с металічною основою				
КЧ 35-10	350	-	Феритною	Фланці, муфти
			≥ 10	
КЧ 37-12	370	-	≥ 12	
КЧ 45-6	450	-	Ферито-перлітною, ≥ 6	Задній міст, картер автомобілю, ступиці
Високоміцні чавуни / магнієві, графіт шаровидної форми / з металічною основою				
ВЧ 45-5	450	-	Феритною, ≥ 5	Траверси пресів, фланці, циліндри, шестерні

ВЧ 50-2	500	-	Перлітною, 2	Циліндри, поршні
Відбілений чавун / цементит і перліт у поверхневому шарі / HB 300-450				
-	-	-	-	Прокатні валки, робочі частини розмельного обладнання, колеса невідповідального призначення

Таблиця Б.7 – Марки і приблизні склади сірого чавуну для відливок, що використовується у основних галузях машинобудування

Галузь	Призначення відливок	Марка чавуну	Хімічний склад у %						
			C	Si	Mn	P	S (не більш)	Cr	Ni
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Автобудування	Коробки швидкостей, всмоктуючі і вихлопні труби, маховики	СЧ 15-32	3,5-3,6	2,0-2,2	0,6-0,8	≤0,20	0,12	-	-
	Блоки циліндрів	СЧ 18-36 СЧ 24-44	3,2-3,6	1,9-2,4	0,6-0,8	≤0,3	0,12	≤0,35	≤0,35
Транспорт	Голівка циліндра	СЧ 21-40 СЧ 28-48	3,1-3,4	2,0-2,4	0,6-0,9	≤0,20	0,12	-	-

	Гільзи циліндра	СЧ 21-40	3,0-3,4	1,7-2,4	1,0-1,5	≤0,25	0,12	≤0,4	≤0,5
Верстатобудування	Станіни пресів, гідроциліндри	СЧ 32-52	2,9-3,2	1,1-1,7	1,0-1,5	≤0,25	0,12	-	-
	Станіни верстатів, плити, гідроциліндри, клапани	СЧ 21-40	3,0-3,4	1,3-1,9	0,6-1,2	≤0,35	0,12	-	-
	Підставки верстатів, санчата, столи	СЧ 18-36	3,2-3,5	1,4-2,2	0,5-1,0	≤0,45	0,12	-	-
	Корита, краники, підставки, плити	СЧ 10	3,2-3,5	1,8-2,6	0,4-0,8	≤0,50	0,12	-	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Дизелебудування	Дрібні і середні невідповідальні відливки	СЧ 15-32	3,2-3,5	2,2-2,5	0,5-0,8	≤0,4	0,14	≤0,1	≤0,1
	Вихлопні труби, маховики, фундаментальні рами, картери, кришки робочих циліндрів, блоки і інші відповідальні відливки	СЧ 21-40	2,8-3,4	1,5-2,2	0,5-1,1	≤-0,4	0,12	≤0,4	≤0,5
	Поршневі головки, втулки, кришки циліндрів і деталі, що працюють на стирання при підвищених температурах	СЧ 24-44	2,8-3,2	1,15-1,6	0,7-1,1	≤ 0,3	0,12	≤0,4	≤ 0,5

Продовження табл. Б.7

	Найбільш відповідальні деталі з найвищими вимогами	СЧ 32-52	2,8-3,1	1,0-1,5	0,9-1,2	$\leq 0,3$	0,12	-	-
Хімічне машинобудуван ня	Плити, вантажі і т.п.	СЧ 12-28	3,4-3,8	1,6-2,0	0,6-1,0	$\leq 0,4$	0,12	-	-
	Барабани, цапфи, корпуси редукторів і ін.	СЧ 15-32	3,2-3,6	1,7-2,1	0,6-1,0	$\leq 0,4$	0,12	-	-
	Зубчасті колеса, рами редукторів, муфти, зчеплення, парові циліндри і інші середньонавантажнені деталі	СЧ 18-36	3,1-3,5	1,5-2,0	0,7-1,1	$\leq 0,4$	0,12	-	-
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Хімічне машинобудування	Шестерні, шківни, верстати і інші деталі, що несуть значні навантаження	СЧ 21-40	3,1-3,3	1,3-1,9	0,8-1,1	$\leq 0,3$	0,12	-	-
	Казани для плавки каустику, труби, коліна і інші деталі, стійкі до розчинів лугів і розплавлених лугів	СЧ 24-44	2,9-3,3	1,4-2,0	0,8-1,0	$\leq 0,3$	0,12	$\leq 0,8$	$\leq 1,2$
		СЧ 28-48	2,8-3,2	1,4-1,8	0,8-1,0	$\leq 0,3$	0,12	$\leq 0,8$	$\leq 1,8$
	Важконагружені деталі зі значними коливаннями перетинів	СЧ 28-48	3,2-3,4	1,2-1,6	0,8-1,1	$\leq 0,3$	0,12	-	-
		СЧ 32-52	3,0-3,2	1,4-1,8	0,8-1,1	$\leq 0,3$	0,12	0,2	$\leq 0,5$

Продовження табл. Б.7

Металургійна	Ізложниці*:								
	а) великі (для злитків вагою 8-10 т)	-	3,5-3,6	1,6-2,0	0,6-0,8	≤0,15	0,10	-	-
	б) середні (для злитків вагою 3-8 т)	-	3,4-3,5	1,6-1,8	0,8-1,0	≤0,15	0,10	-	-
	в) дрібні (для злитків вагою менше 3т)	-	3,1-3,3	1,6-2,2	0,8-1,2	≤0,15	0,10	-	-
	Валики прокатні напівтверді:								
а) для дрібно -и середньосортового прокату	-	≤3,4	0,4-0,8	0,6-1,0	≤0,2	0,10	-	-	
б) для крупносортового прокату:									
чавун нелегований	-	≤3,4	0,4-0,6	До 1,5	≤0,2	0,10	-	-	
чавун легований	-	≤ 3,2	0,7-1,3	До 0,8	≤0,2	0,10	≤1,5	≤1,0	
С/І машинобуду вання	Маловідповідальні деталі	-	3,2-3,5	2,0-2,5	0,7-0,8	≤0,2	0,12	≤0,15	-
	Найбільш відповідальні деталі, що працюють на знос (виходять інколи модифікуванням з низького чавуну)	СЧ 38-60	2,45-2,75	2,2-2,6	0,5-0,65	≤0,15	0,15	≤0,08	-
Лиття	Емальоване лиття	-	3,4-3,6	2,0-2,4	0,5-0,6	≤0,6	0,08	≤0,2	≤0,2-
	Художнє лиття	-	3,2-4,0	2,0-2,5	0,6-0,9	≤1,2	0,08	-	

Таблиця Б.8 – Порівняння механічних властивостей труб з ВЧШГ і сталі за ГОСТ 10705-80

Параметри	ВЧШГ	Сталь 20
Міцність МПа, не менше	420	353
Поріг пластичності МПа, не менше	300	216
Відносне подовження %, не менше	10	14

Таблиця Б.9 – Високоміцні чавуни (ГОСТ 7293-70)

Чавун	σ_B при розтягненні МПа	δ , %	a_n , кг*см/см ²	Твердість НВ
ВЧ 38-17	380	17	6,0	140-170
ВЧ 42-12	420	12	4,0	140-200
ВЧ 45-5	450	5	3,0	160-220
ВЧ 50-2	500	2	2,0	180-260
ВЧ 60-2	600	2	2,0	200-280
ВЧ 70-3	700	3	3,0	229-275
ВЧ 80-3	800	3	2,0	220-300
ВЧ 100-4	1000	4	3,0	302-369
ВЧ 120-4	1200	4	3,0	302-369

Чавуни ковкі для відливок

В основу стандартизації ковкого чавуну (ГОСТ 1215) покладений принцип регламентування мінімально допустимих значень часового опору розриву при розтягненні, відносного подовження і твердості (НВ). В закордонних стандартах регламентується також мінімально допустиме значення межі текучості. Механічні властивості ковкого чавуну визначають на литих зразках діаметром 16 мм; в залежності від товщини стінки відливок допускається використання зразків діаметром 8 і 12 мм. Стандарти закордонних країн також передбачають використання зразків приблизно таких же розмірів.

В стандарті США ASTM A602 (P 82), наприклад, M7002, буква М означає "malleable" – ковкий, 70 – межу міцності, в кгс/мм², 02 – відносно подовження у %, а в стандарті на відливки з феритного ковкого чавуну ASTM A47 приведені дві марки 22010 і 24018, де 220 і 240 – показники межі текучості в МПа, а 10 і 18 – відносно подовження у %. У стандартах Японії на відливки з ковкого чавуну марки позначають тільки за межею міцності, інших країн – за межею міцності і відносному подовженню, причому, у Німеччині і Великобританії – межа міцності у кгс/мм², а у Японії і Франції – у МПа.

У німецькому стандарті DIN 1692 літери GTS означають відпалений ковкий чавун без зневуглицювання, а GTW – зневуглицюваний відпалений ковкий чавун.

Японський стандарт JIS G5702 регламентує властивості черносердечних ковких чавунів, які позначають літерами FCMB "foundry casting malleable blackheart", JIS G5703 – FCMW, літера W означає "Whiteheart"

(білосердечний, він же зневуглецьований), причому три останні марки доповнені літерою P, що означає "Perlite" (перлітний). І, нарешті, стандарт JIS G5704 - FCMP, де P означає теж саме.

Французький стандарт NF A 32-701 обумовлює марки білосердечного ковкого чавуну, які позначаються літерами MB - "Milleable blanc", а стандарт NF A 32-702 на відливки з ковкого чавуну з кульовидним графітом, феритного і перлітного чавунів, які маркують літерами MN, де N означає "nodulaire" – шаровидний.

У стандарті Великобританії BS 6681 класи ковкого чавуну, які входять у коло розповсюдження даного стандарту, позначаються наступним чином: W – білосердечний (зневуглецьований) ковкий чавун, B – черносердечний (феритний) ковкий чавун, P – перлітний ковкий чавун.

Таблиця Б.10 – Механічні властивості ковкого чавуну для відливок

Чавун	σ_B , МПа	δ %	Твердість НВ не більше
	не менше		
КЧ 30-6	330	6	163
КЧ 33-8	330	8	163
КЧ 35-10	350	10	163
КЧ 37-12	370	12	163
КЧ 45-6	450	6	241
КЧ 50-4	500	4	241
КЧ 56-4	560	4	269
КЧ 60-3	600	3	269
КЧ 63-2	630	2	269

Таблиця Б.11 – Хімічний склад і механічні властивості ковкого чавуну

Марка чавуну	Масова доля елементів, %						Механічні властивості			Структура металічної основи
	C	Si	Mn	P	S	Cr	σ_B , МПа	δ , %	HB	
КЧ 30-6	2.6-3.0	0.9-1.3	0.3-0.6	0.2	0.18	0.08	294	6	100-163	Феритна
КЧ 33-8	2.5-2.9	0.9-1.3	0.3-0.6	0.2	0.18	0.08	323	8	100-163	Ф+П
КЧ 35-10	2.5-2.8	0.9-1.5	0.3-0.5	0.12	0.12	0.06	343	10	100-163	Ф+П
КЧ 37-12	2.4-2.7	1.0-1.4	0.3-0.5	0.12	0.12	0.06	362	12	110-163	Ф+П
КЧ 45-7	2.5-2.8	0.9-1.5	0.3-0.6	0.12	0.12	0.06	441	7	150-207	Перлітна
КЧ 60-3	2.4-2.7	0.9-1.5	0.3-1.2	0.12	0.12	0.08	588	3	200-269	Перлітна
КЧ 80-1,5	2.4-3.0	0.9-1.5	0.3-1.2	0.12	0.12	0.08	784	1.5	270-320	Перлітна

Чавуни антифрикційні для відливок.

ГОСТ 1585 розповсюджується на антифрикційний чавун для відливок, які працюють у вузлах тертя з мастилом, і включає 10 марок. У ГОСТі 1585 приводяться хімічний склад чавунів, твердість і мікроструктура за ГОСТ 3443.

Чавуни марок АЧС-1 - АЧС-6 – сірі з пластинчастим графітом і різною структурою матриці.

Чавуни марок АЧВ-1 і АЧВ-2 – високоміцні, з кульовидним графітом з перлітною (АЧВ-1) і перліто-феритною (АЧВ-2) металевою основою.

Чавуни марок АЧК-1 і АЧК-2 – ковкі з компактним графітом: чавун АЧК-1 легований міддю, перлітний, АЧК-2 - перліто-феритний.

Масова доля марганцю змінюється у вказаних у марці АЧС-5 межах в залежності від товщини стінки.

У зарубіжних країнах немає стандарту, який об'єднує марки антифрикційних чавунів.

Кількість включень графіту оцінюється середнім відсотком площі, зайнятої на мікрошліфі. Наприклад, Г2 - до 3 % площі, зайнятої графітом.

Розподіл включень графіту оцінюється за шкалою 3 ГОСТ 3443. Кількість перліту або фериту оцінюється середнім відсотком площі, зайнятої цими структурними складовими на шліфі. Наприклад: П92 – площа, зайнята перлітом понад 90 до 94%.

Дисперсність пластинчастого перліту визначається за середньою відстанню між пластинами цементиту.

Наприклад: Пд 0,5 – відстань між пластинами цементиту від 0,3 до 0,5 мкм.

Фосфидна евтектика оцінюється середньою площею ізолюваних включень. Наприклад: Φ_r - діаметр комірок понад ... до

Відливки з антифрикційного сірого чавуну призначені для роботи у підшипникових вузлах тертя. У випадку використання антифрикційного чавуну у підшипниках потрібне дотримання наступних умов: а) ретельного монтажу (точне спряження поверхонь, що труться, і відсутність перекосів); б) безперевного гарного мастила; в) збільшення зазорів на 15-30% (а за наявності значного нагріву підшипника у роботі – до 50%) порівняно з встановленими для бронзи; припрацювання на холостому ході і постійні підвищення навантаження до розрахункового; г) неприпустимість викривлення; д) твердість поверхні шипа (цапфи, шийки) вище за твердість вкладки на 20-30 НВ.

Для деяких марок антифрикційного чавуну приводять два граничні значення для P і для v (таблиця 26), які вказують допустимі сполучення значень кожного з цих показників.

Для проміжних значень, не вказаних в таблиці, допустимі $P \cdot v$ визначають інтерполяцією; наприклад, для вкладки з чавуну МАЧВ-1 при $v=3$ м/с

$$Pv = 25 + \frac{120 - 25}{4} \times 2 \approx 72 \text{ кгс} \cdot \text{м} / (\text{см}^2 \cdot \text{с}) \text{ або } 720 \text{ МПа} \cdot \text{м} / \text{с}$$

$$P = \frac{720}{3} = 240 \text{ МПа}$$

Значення P , v та Pv , що приводяться у табл. Б.12. Є найзагальнішими і не відносяться до режиму рідкого тертя.

Таблиця Б.12 – Марки антифрикційного чавуну (ГОСТ 1585-70) і граничні режими роботи деталей у вузлах тертя

Марка чавуну	Твердість відливки НВ	Основна характеристика і призначення	Питомий тиск, Р, МПа	Окружна швидкість, v, м/с	Р*v, МПа*м/с
			не більше		
сірий чавун					
АЧС-1	180-262	Легований хромом і міддю, призначений для роботи у парі з загартованим або нормалізованим валом	250	5	125
			900	0,2	18
АЧС-2	180-229	Легований хромом, нікелем, титаном і міддю, призначений для роботи у парі з загартованим або нормалізованим валом	900	0,2	18
			10	3	3
АЧС-3	160-190	Легований титаном і міддю, призначений для роботи у парі з незагартованим валом	600	0,75	45

Продовження табл. Б.12

1	2	3	4	5	6
високоміцний чавун					
АЧВ-1	210-260	З кульовидним графітом (оброблений магнієм), призначений для роботи у парі з загартованим або нормалізованим валом	10 200	8 1	80 200
АЧВ-2	167-197	Теж, але для роботи з незагартованим валом.	5 120	5 1	25 120

Чавуни з кульовидним графітом для відливок

У ГОСТ 7293 "Чавун з кульовидним графітом для відливок" є вісім марок чавуну з кульовидним графітом. Марка ЧШГ визначається показниками часового опору розриву при розтягненні і умовної межі текучості. Умовне позначення марки включає літери ВЧ – високоміцний чавун і цифрове позначення мінімального значення межі міцності, у МПа*10⁻¹.

Механічні властивості ЧШГ забезпечуються у литому стані або після термічної обробки. Показники відносного подовження, твердості і ударної в'язкості визначають тільки за наявності вимог у нормативно-технічній документації, і вони повинні відповідати вимогам дійсного ГОСТу.

У стандарті США ASTM A536 у маркуванні чавуну перше і друге числа також визначають показник межі міцності при розриві, перше – у фунтах/кв.дюйм*10³, а друге – заокруглена величина цього показника у МПа*10⁻¹. Третє число визначає мінімальне значення відносного подовження у %. Наприклад, марка 80-50-06 має наступні мінімальні показники механічних властивостей:

- межа міцності – 80000 фунт/дюйм² або 552 МПа;
- умовна межа текучості – 55000 фунт/дюйм² або 379 МПа;
- відносне подовження – 6,0%.

У стандарті Німеччини DIN 1693-506-50 у назві марки літери означають: G - "gegosen" (відлито), G - "gubeisen" (чавун), G - "globular" (шаровидний), 50 – мінімальне значення межі міцності в МПа*10⁻¹ (наприклад, GGG-50). У стандарті Великобританії BS 2789 літерні позначення не використовуються.

Таблиця Б.13 – Механічні властивості високоміцного чавуну з кулевидним графітом (по ГОСТ 7293-54)

Марка чавуну	показники (не менше)						
	Обов'язкові		Факультативні				
	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{виг}}$, МПа	f мм t=300мм	a_n , кГ/см ²	НВ
ВЧ 45-0	450	Не регламентується	360	700	4,0	Не регламентується	187-255
ВЧ 45-5	450	5	330	700	5,0	2,5	170-207
ВЧ 40-10	400	10	300	700	30,0	4,0	156-197
ВЧ 50-1,5	500	1,5	380	900	5,0	1,5	187-255
ВЧ 60-2	600	2	420	1100	5,0	2,0	197-269

У французькому стандарті NF A 32-201 літери FGS означають: "fonte" (лиття), "graphite" (графіт) і "sferoidal" (шаровидний). У позначеннях стандартів Франції і Великобританії окрім межі міцності при розтягненні у МПа вказується і відносне подовження у %.

В випадку, коли випробування на розтягування виконуються не на окремих, а на сумісних з відливкою зразках, вказане позначення доповнюється літерою A. У випадку, коли відливки повинні мати особливу ударну в'язкість за умови низької температури, вказані позначення доповнюються літерою L, яка супроводжується числом, що відповідає температурі випробування. Символи L і A можуть поєднуватися. Наприклад, FGS 350-22AL40.

У більшості національних стандартів на високоміцні чавуни, які регламентують механічні властивості, хімічний склад чавунів не обумовлюється. Обов'язковими для контролю є межа міцності при розтягненні, межа текучості і відносне подовження. В стандартах усіх країн, за виключенням стандартів Німеччини і США, приводяться межі величин твердості, що контролюються.

Інші параметри чавунів, у тому числі мікроструктура, можуть контролюватися за вимогами замовника. Кількість графіту переважно шаровидної форми, що оговорюється у більшості національних стандартів, коливається у широких межах від 70 % у стандарті Японії до 90 % у стандарті США ASTM A395. В тому ж стандарті приводиться єдина марка феритного чавуну ЧШГ з контролем хімічного складу за основними елементами і твердості. Визначення межі міцності і текучості і відносного подовження у більшості стандартів відбувається на окремо відлитих і спеціально

виточених зразках діаметром 14 мм із заготовок великих розмірів (до 75 мм). Якщо з технічних причин необхідно використовувати зразок іншого діаметру, він повинен обов'язково задовольняти наступному співвідношенню:

$$L_0 = 5,65 \cdot S_0 = 5d,$$

де L_0 – початкова довжина між мітками на дослідному зразку; S_0 – початковий перетин зразка; d – діаметр каліброваного перетину зразка.

Відливки замовнику поставляються у вихідному або термообробленому вигляді. Термообробка для зняття напруги не чинить впливу на мікроструктуру чавуну відливок, інші види термообробки проводяться з метою зміни структури і приведення властивостей у відповідність з вимогами стандарту.

Стандарт Японії JIS G 5502 включає 7 марок чавуну з кульовидним графітом. FCD 370 і FCD 400 - феритні, FCD 450 і FCD 500 - ферито-перлітні і FCD 600, FCD 700 і FCD 800 – перлітні чавуни. Стандарт JIS G 5503 містить три марки чавуну з кульовидним графітом: FCD 900 - ферито-бейнітного класу з підвищеною ударною в'язкістю, FCD 1000 – зі структурою матриці "відпущений мартенсит" – підвищеної міцності і FCD 1200 чавун мартенситного класу з підвищеною твердістю, який використовують для відливок, що працюють на знос.

Останні три марки отримують тільки термічною обробкою з нагрівом до області аустенітного перетворення.

Таблиця Б.14 – Деякі вітчизняні марки і механічні властивості високоміцного чавуну

Марка чавуну	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	a_n , Дж/см ²	НВ
	не менше				
ВЧ 38-17	380	240	17	6	140-170
ВЧ 42-12	420	280	12	4	140-200
ВЧ 45-5	450	330	5	3	160-220
ВЧ 50-2	500	380	2	2	180-260
ВЧ 60-2	600	400	2	2	200-280
ВЧ 70-3	700	400	3	3	229-275
ВЧ 80-3	800	500	3	3	220-300
ВЧ 100-4	1000	700	4	3	302-369
ВЧ 120-4	1200	900	4	3	302-369

Чавуни з вермикулярним графітом для відливок

ГОСТ 28394 містить марки чавуну для відливок, що має в структурі графіт вермикулярної форми і не більше 40 % шаровидного графіту.

Для відливок використовують чавуни наступних марок: ЧВГ30, ЧВГ35, ЧВГ40, ЧВГ45. Марка чавуну визначається часовим опором розриву при розтягненні і умовною межею текучості. Умовне позначення марки включає літери ЧВГ – чавун з вермикулярним графітом і цифру, яка позначає мінімальне значення часового опору розриву при розтягненні у МПа*10⁻¹. Відносне подовження і твердість по Бринеллю визначають за наявності спеціальних вимог у нормативно-технічній документації. За вимогами споживача допускається встановлювати інші значення твердості.

Механічні властивості визначають на одному зразку діаметром 14 мм, що виготовлений із заготовки товщиною або діаметром 25 мм.

У Румунії стандартизовані три марки ЧВГ. В марках Росії і Румунії цифрове позначення марки відповідає мініимальному значенню показника межі міцності при розтягненні у МПа, який вимагається. Стандартні марки чавуну з вермикулярним графітом (США) приведені за даними проекту стандарту, розробленого у січні 1982 р. ("Standard specification for Compacted Graphite Iron Casting"), за яким визначені умови приймання і контролю якості деталей из ЧВГ.

Фірма Великобританії "International Machinite Metal" використовує галузевий стандарт, що обумовлює тільки дві марки чавуну з вермикулярним графітом. FC 275 - феритний чавун і FC 400 – перлитний чавун.

Незважаючи на порівняно невисокі показники механічних властивостей, чавун з вермикулярним графітом отримав у останній час досить велике розповсюдження завдяки гарним технологічним і теплофізичним властивостям.

Чавуни леговані для відливок зі спеціальними властивостями

ГОСТ 7769 розповсюджений на чавуни для відливок з підвищеною зносостійкістю, корозійною стійкістю, жаростійкістю та жароміцністю. Через те, що багато з них сполучають у собі декілька вказаних властивостей, маркування здійснюється переважно за легуванням. Низьколеговані чавуни усіх видів, а також високолеговані марганцеві та нікелеві (за виключенням марок ЧН2Х, ЧХЗТ, ЧГ7Х4, ЧН4Х2), модифікують графітизуючими присадками. В хромистих чавунах і в чавунах з кульовидним графітом допускається масова доля нікелю до 1,0 % або міді до 1,5 %, які вводять з шихтою: природно-легованими чавунами, легованим сталевим ломом або магнієвмісними лігатурами. У відливках з легованого чавуну з кульовидним графітом не менше 80% включень повинні бути шаровидної форми. Відливки з високолегованих хромистих і кремністих чавунів для зняття внутрішніх напруг піддаються термічній обробці. У відповідності до ГОСТ 7769 в усіх марках чавунів контролюється межа міцності при розтягненні і твердість (НВ), в чавунах з кульовидним графітом відносно подовження (δ), у інших – межа міцності на вигин ($\sigma_{\text{Виг}}$). Відливки з жаростійкого чавуну повинні мати опір окалино утворенню: не більше 0,5 т/(м·год) збільшення маси і росту

не більше 0,2 % при температурі експлуатації впродовж 150 год.

ГОСТ 7769 включає наступні марки зносостійких чавунів: низьколегований хромистий ЧХЗТ і два нікелевих ЧН2Х і ЧН4Х2, високолеговані хромисті ЧХ9Н5, ЧХ16, ЧХ16М2, ЧХ22, ЧХ28Д2, ЧХ32 і високолеговані марганцовисті ЧГ7ХЧ, ЧГ6С3Ш і ЧГ8Д3.

В стандарті США ASTM A532 "Зносостійкі сірі чавуни" ("Abrasion resistant cast irons") є десять марок чавуну трьох класів. До класу I відносяться низькохромисті зносостійкі чавуни, до класу II - високохромисті і до класу III – з вмістом хрому 23-28 %. Тип чавуну А, В, С і т.д. визначає масові доли інших елементів, що входять до складу чавуну. У позначенні марки ("designation") чавуну HC і LC відповідно підвищений і знижений вміст вуглецю.

Відмінною рисою маркування десяти чавунів у стандарті Німеччини (DIN 1695) є величина середньої масової доли вуглецю ($C \cdot 10^2$), яка проставляється літерами, що означають легуючі елементи.

9 марок стандарту Франції NF A32-401 у позначенні мають найменування легуючих елементів із зазначенням їх масової доли. При цьому марки FBA і FBO відносяться до нелегованих білих чавунів, а інші – до легованих. У стандарті Великобританії BS 4844 "Зносостійкий білий чавун" ("Abrasion resisting white cast iron") нелеговані і низьколеговані білі зносостійкі чавуни позначаються цифрою I і відповідною літерою. Типи IA і IB відрізняються один від одного вмістом фосфору, а IC – вуглецю.

Білі нікель-хромисті чавуни поділяють на п'ять класів, які позначаються цифрою 2 і відповідною літерою. Чавуни

різних сортів даного класу відрізняються, головним чином, вмістом вуглецю.

Білі високохромисті чавуни (7 класів) істотно різняться за складом, головним чином, за вмістом хрому; вони позначаються цифрою 3 і відповідною літерою.

Корозійностійкі чавуни (II марок) згідно ГОСТ 7769 можна поділити на три основні групи: високохромисті ЧХ22С, ЧХ28 і ЧХ28П, висококремністі ЧС13, ЧС15, ЧС15М4, ЧС17 і ЧС17М3 і низьколеговані нікелеві ЧНХТ, ЧНХМД и ЧНМШ. Перша і третя групи мають аналоги у закордонних стандартах зносостійких чавунів, що мають, як було викладено раніше, і певною корозійною стійкістю.

Стандарт США ASTM A518 "Відливки з корозійностійкого висококремністого чавуну" ("Corrosion-resistant high-silicon iron castings") включає три марки: grade 1, grade 2 и grade 3. Вони різняться вмістом хрому і молібдену. Масова доля кремнію в усіх трьох марках є однаковою. Відливки, що виготовляють з цього чавуну для роботи в рідких корозійних середовищах під тиском повинні витримувати не менше 275 ГПа.

У стандарті Великобританії BS 1591 ("Corrosion resisting high-silicon iron castings") передбачено чотири марки чавуну Si10, Si14, SiCr144 і Si16, які різняться вмістом кремнію і хрому.

Товстостінні відливки при литті цих марок чавунів повинні охолоджуватися у формі до 150-200°C. Дрібні відливки вибивають з форми при 800-850°C і містять у піч при 750-850°C. Витримують при температурі 730-740°C впродовж 3-4 год, потім охолоджують з піччю до 100-200°C.

Жаростійкі чавуни за ГОСТ 7769 ділять на три основні групи: алюмінієві (від 0,6 до 32 % Al) ЧЮХШ, ЧЮ6С5, ЧЮ7Х2, ЧЮ22Ш і ЧЮ30, низьколеговані хромом ЧХ1, ЧХ2 і ЧХ3 і кремністі низьколеговані чавуни ЧС5 і ЧС5Ш.

Алюмінієві чавуни є у національних стандартах Болгарії, Румунії і колишній ДРН. Національні стандарти колишньої Чехословаччини регламентують дві марки алюмінієвого чавуну, а Польщі – вісім марок.

Основною вимогою до чавуну кожної марки є хімічний склад, який визначає мікроструктуру і основні експлуатаційні властивості: жаростійкість, зносостійкість.

Низькохромисті чавуни містять від 0,4 до 3,0% Cr і характеризуються більш високою жаростійкістю, ніж звичайні сірі чавуни. Для запобігання утворення структурно-вільного цементиту зі збільшенням вмісту хрому в чавунах збільшується вміст вуглецю і кремнію, і чавун модифікується.

В стандарті США ASTM A319 (R 1985) приведені три класи чавуну з підвищеним вмістом хрому. Вміст його від одного типу до іншого зростає (від А до D), при цьому вуглецевий еквівалент на відміну від чавуну ГОСТ 7769 зменшується, а вміст фосфору збільшується вдвічі.

Дві марки жаростійкого кремністого чавуну ЧС5 і ЧС5Ш за ГОСТ 7769 мають такі ж аналоги у стандарті Польщі. Хімічний склад цих марок практично однаковий, чавун марки ЧС5Ш відрізняється лише наявністю глобуляризуючих елементів – магнію або церію і, відповідно, кульовидною формою графіту.

До жароміцних чавунів відносяться високо нікелеві чавуни з пластинчастим і кульовидним графітом з

аустенітною або аустеніто-карбідною матрицею, які мають підвищений опір повзучості і межу міцності.

У ГОСТ 7769 приведена одна марка аустенітного чавуну з пластинчастим графітом ЧН15Д7 і чотири марки аустенітного чавуну з кульовидним графітом ЧН11Г7Ш, ЧН15Д3Ш, ЧН19Х3Ш і ЧН20Д2Ш, де Н, Д, Г і Х означають наявність легуючих елементів: нікелю, міді, марганцю і хрому відповідно, середнє значення яких визначається числом, яке знаходиться після літери. Літера "Ш" вказує на шаровидну форму графіту. Відповідно до ГОСТ 7769 для цих чавунів здійснюють контроль: межі міцності при розтягненні, відносного подовження і твердості. Для марки ЧН15Д7 контролюється ще й межа міцності на вигин.

Стандарт США ASTM A436 включає 8 марок аустенітного чавуну з пластинчастим графітом, які різняться за легуванням нікелем, марганцем, міддю, хромом і кремнієм. Окрім хімічного складу в цих марках чавуну контролюється межа міцності при розтягненні і допустима межа твердості. Позначення марок є умовним, наприклад, "Type 2в" - 18-20 % нікелю, 3-6 % хрому.

Стандартом США ASTM A439 передбачено 9 марок аустенітного чавуну з кульовидною формою графіту. Позначення марок є також умовним. Окрім межі міцності при розтягненні обов'язковим для контролю у цих марках є межа текучості, відносне подовження і твердість. Контроль механічних властивостей здійснюється на зразках, що виготовлені зі спеціально відлитих окремо заготовок.

Стандартом США ASTM A571 передбачено виготовлення марки аустенітного чавуну з кульовидною формою графіту (Type D2M, Class 1 and 2), яка відрізняється

підвищеним вмістом марганцю. Для цієї марки чавуну обов'язковим є контроль ударної в'язкості.

Стандартом Німеччини DIN 1694 передбачено 8 марок аустенітного чавуну з пластинчастим графітом і 14 марок аустенітного чавуну з кульовидною формою графіту. Маркування цих двох видів чавуну таке: GGL - чавун с пластинчастим графітом і GGG - з кульовидним. В маркуванні позначені основні легуючі елементи і відповідна до них середня масова доля. Наприклад, NiSiCr2052 – чавун з кульовидним графітом з середнім вмістом нікелю 20,0 %, кремнію – 5,0 % і хрому – 2,0 %.

Стандарт Японії JIS G 5510 включає 9 марок аустенітного чавуну з пластинчастим графітом і 14 марок – з кульовидним графітом. Усі марки позначаються аналогічно стандарту Німеччини. Додатково введена марка FCA-Ni35 - аустенітний чавун з пластинчастим графітом з середнім вмістом нікелю 35,0 %.

В стандарті Франції NF A32-301 на аустенітні чавуни їх маркування є аналогічним стандартам Німеччини і Японії. Наприклад:

L-NUC 1563

где L - пластинчаста форма графіту; N – середня масова доля нікелю - 15,0 %; U – середня масова доля міді - 6,0 %; C – середня масова доля хрому - 3,0 %,

S-NSC 2052

где S – шаровидна форма графіту; N – середня масова доля нікелю - 20,0 %; S – середня масова доля кремнію - 5,0 %; C – середня масова доля хрому – 3,0 %.

Стандарт Великобританії BS 3468 визначає три марки чавуну з пластинчастим графітом (F1, F2 и F3) і вісім марок - з кульовидним S2, S2W, S5S, S2B, S2C, S2M, S3, S6. Марки представляються у двох групах: перша F1, F2, S2, S2W, S5S – промислові марки, які використовуються у тому випадку, коли вимагається корозійна стійкість і термостійкість, а друга F3, S2B, S2C, S3, S6 – це марки спеціального призначення в криогенних пристроях, а також які мають низьку магнітну проникливість або інші специфічні властивості.

Таблиця Б.15 – Сірий чавун (СЧ) – звичайний чавун

Японія	Німеччина		Великобри- танія	Франція	Італія	Іспанія	Швеція	США	Китай
JIS	W.-nr.	DIN	BS	AFNOR	UNI	UNE	SS	AISI/SAE	GB
Japan	Germany		U. K.	France	Italy	Spain	Sweden	USA	China
FC100 (FC 10)	–	GG 10	–	Ft 10 D	–	–	0110	No 20 B	–
FC150 (FC 15)	0.6015	GG 15	Grade 150	Ft 15 D	G15	FG15	0115	No 25 B	HT150
FC200 (FC 20)	0.6020	GG 20	Grade 220	Ft 20 D	G20	–	0120	No 30 B	HT200
FC250 (FC 25)	0.6025	GG 25	Grade 260	Ft 25 D	G25	FG25	0125	No 35 B	HT250
FC300 (FC 30)	0.6030	GG 30	Grade 300	Ft 30 D	G30	FG30	0130	No 45 B	HT300
FC350 (FC 35)	0.6035	GG 35	Grade 350	Ft 35 D	G35	FG35	0135	No 50 B	HT350
–	0.6040	GG 40	Grade 400	Ft 40 D	–	–	0140	No 55 B	HT400
–	0.6660	GGL NiCr202	L-NiCuCr202	L-NC 202	–	–	0523	A436 Type 2	–

Таблиця Б.16 – Високоміцний чавун з кульовидним графітом (ВЧШГ) + леговані високоміцні чавуни

Японія	Німеччина		Великобританія	Франція	Італія	Іспанія	Швеція	США	Китай
JIS	W.-nr.	DIN	BS	AFNOR	UNI	UNE	SS	AISI/SAE	GB
Japan	Germany		U. K.	France	Italy	Spain	Sweden	USA	China
FCD400 (FCD 40)	0.7040	GGG 40	SNG 420/12	FCS 400-12	GS 370-17	FGE 38-17	07 17-02	60-40-18	QT400-18
–	–	GGG 40.3	SNG 370/17	FGS 370-17	–	–	07 17-12	–	–
–	0.7033	GGG 35.3	–	–	–	–	07 17-15	–	–
FCD500 (FCD 50)	0.7050	GGG 50	SNG 500/7	FGS 500-7	GS 500	FGE 50-7	07 27-02	80-55-06	QT500-7
–	0.7660	GGG NiCr202	Grade S6	S-NC202	–	–	07 76	A43D2	–
–	–	GGG NiMn137	L-NiMn 137	L-MN 137	–	–	07 72	–	–
FCD600 (FCD 60)	–	GGG 60	SNG 600/3	FGS 600-3	–	–	07 32-03	–	QT600-3
FCD700 (FCD 70)	0.7070	GGG 70	SNG 700/2	FGS 700-2	GS 700-2	FGS 70-2	07 37-01	100-70-03	QT700-18

Таблиця Б.17 – Ковкий чавун

Японія	Німеччина		Велико- британія	Франція	Італія	Іспанія	Швеція	США	Китай
JIS	W.-nr.	DIN	BS	AFNOR	UNI	UNE	SS	AISI/SAE	GB
Japan	Germany		U. K.	France	Italy	Spain	Sweden	USA	China
FCMB310	–	–	8 290/3	MN 32-8	–	–	08 14	–	–
FCMW330	–	GTS-35	B 340/12	MN 35-10	–	–	08 15	32510	–
FCMW370	0.8145	GTS-45	P 440/7	Mn 450	GMN45	–	08 52	40010	–
FCMP490	0.8155	GTS-55	P 510/4	MP 50-5	GMN55	–	08 54	50005	–
FCMP540	–	GTS-65	P 570/3	MP 60-3	–	–	08 58	70003	–
FCMP590	0.8165	GTS-65-02	P 570/3	Mn 650-3	GMN 65	–	08 56	A220-70003	–
FCMP690	–	GTS-70-02	P 690/2	Mn 700-2	GMN 70	–	08 62	A 220-80002	–

ЛІТЕРАТУРА

1. Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др. Материаловедение. Учебник для высших технических учебных заведений. – 2-е изд. испр. и доп. – М.: Машиностроение. – 1986. – 384 с.
2. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Metallurgy. – 1978. – 568 с.
3. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. М.: Metallurgy. – 1985. – 252 с.
4. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Metallurgy. – 1983. – 232 с.
Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Metallurgy. – 1978. – 391 с.
5. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение. – 1980. – 493 с.
6. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Metallurgy. – 1999. – 415 с.
7. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. т. 2. – М.: Metallurgy. – 1987. – 1172 с.
8. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Metallurgy. – 1986. – 480 с.
9. Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография. – М.: МИСиС. – 1994. – 479 с.
10. Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др. Металловедение / Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2001. – 648 с.

11. Металловедение и термическая обработка стали. Справочник в трех томах / Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия. – 1991.
12. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МИСиС, 1999. 408с.
13. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов: Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МИСиС, 1998. 399 с.
14. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
15. Материаловедение: Учебник для вузов / Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др. Под общ. ред. Арзамасова Б.Н., Мухина Г.Г. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 648 с.
16. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Войткун Ф. Материаловедение: Учебник для вузов. / Под ред. Солнцева Ю.П. М.: Изд-во МИСиС, 1999. 600 с.
17. Гуляев А.П. Металловедение: Учебник для вузов. 5-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1978. 647 с.
18. Гуляев А.П. Структура и свойства стали после термической обработки. М.: Машиностроение, 1972. 42 с.
19. Основы материаловедения. Учебник для вузов. Под ред. Сидорина И.И. М.: Машиностроение, 1976. 436 с.

Навчальне видання

Мазур Владислав Іустинович
Куцова Валентина Зиновіївна
Ковзель Максим Анатолійович
Носко Ольга Анатоліївна

СПЛАВИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Підручник

Тем. план 2012, поз. 261

Підписано до друку 17.10.2012. Формат 60x84_{1/16}. Папір
друк. Друк плоский. Облік. – вид. арк. 20,11. Умов. друк. арк.
20,16. Тираж 500 пр. Замовлення № 100

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ